



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

**TİYOSEMİKARBAZİD TÜREVLERİNİN
KOROZYON İNHİBİSYONU İÇİN TEORİK VE
DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Abdelhakim Ali Toumi ALRJAIBI

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

II. DANIŞMAN Doç. Dr. Emel BAYOL

KASTAMONU 2019

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOSEMİKARBAZİD TÜREVLERİNİN KOROZYON
İNİHİBSYONU İÇİN TEORİK VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Abdelhakim Ali Toumi ALRJAIBI

**Danışman
II. Danışman
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ
Doç. Dr. Emel BAYOL
Doç. Dr. Aybaba HANÇERLİOĞULLARI
Dr. Öğr. Üyesi Nuray EMİN
Doç. Dr. Meryem EVECEN
Doç. Dr. Emine ALDIRMAZ**

**DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU-2019

TEZ ONAYI

Abdelhakim Ali Toumi ALRJAIBI tarafından sunulan "**Tiyosemikarbazid Türevlerinin Korozyon İnhibisyonu için Teorik ve Deneysel Çalışmalar**" adlı tez çalışması, aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve oybirliği 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

Doç. Dr. Aybaba HANÇERLİOĞULLARI
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Nuray EMİN
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Meryem EVECEN
Amasya Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Emine ALDIRMAZ
Amasya Üniversitesi



12/04/2019

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Hasbi YAPRAK



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.

Abdelhakim Ali Toumi ALRJAIBI



ÖZET

Doktora Tezi

TİYOSEMİKARBAZİD TÜREVLERİNİN KOROZYON İNHİBİSYONU İÇİN TEORİK VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Abdelhakim Ali Toumi ALRJAIBI
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

II. Danışman: Doç. Dr. Emel BAYOL

4-(2-Feniletıl)-3-tiyosemikarbazid, 4-(2-Bromofenil)-3-tiyosemikarbazid, 4-(4-Bromofenil)-3-tiyosemikarbazid, ekzo-2-Norboril-3-tiyosemikarbazid, 4-(Sikloheksil)-3-tiyosemikarbazid, 4-(2-Metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid, 4-Fenil-3-tiyosemikarbazid, 4-Benzil-3-tiyosemikarbazid ve 4-(3-Metoksifenil) -3-tiyosemikarbazid, hidrazin hidrat ve isotiyosiyanat türevlerinin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen tiyosemikarbazid (TSC) türevlerinin 1,0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyon davranışına inhibitör etkileri potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve lineer polarizasyon direnci teknikleri kullanılarak 293 K'de araştırılmıştır. Çalışılan tüm TSC türevlerinin inhibisyon etkinliği inhibitörün derişiminin artmasıyla artmıştır. Ayrıca 4-(sikloheksil)-3-tiyosemikarbazidin asidik ortamdaki inhibisyon etkisi 293 K'de ağırlık kaybı yöntemiyle ve 293 K–303 K'de elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Tiyosemikarbazit türevleri karma tip inhibitör olarak davranmıştır. Çalışılan tüm inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyindeki adsorpsiyon izotermi ve ayrıca 4-(sikloheksil)-3-tiyosemikarbazidin termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. TSC türevi inhibitör molekülleri elektrot yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplanmıştır. 4-(sikloheksil)-3-tiyosemikarbazide ait termodinamik parametre sonuçlarına göre inhibitör molekölünün, yumuşak çelik yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığı anlaşılmıştır. Kuantum kimyasal parametreler B3LYP/6-311++G(2d,2p) ve B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanmıştır. E_{HOMO} , E_{LUMO} , enerji boşluğu (ΔE), elektronegativite (χ), sertlik (η), yumuşaklık (σ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofilitite (ω), elektrofugalite (ΔE_e) ve nukleofugalite (ΔE_n) hesaplanan parametrelerdir. TSC türevlerinin kuantum kimyasal hesaplamaları ve deneysel inhibisyon aktivitesi arasındaki ilişki değerlendirilmiştir. B3LYP/6-311++G(2d,2p) ve B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan parametreler ile bağımlı değişken olan impedans arasındaki ilişki incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, İnhibitör, Tiyosemikarbazid, Yumuşak çelik, DFT

2019, 110 Sayfa
Bilim Kodu: 91

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES FOR CORROSION INHIBITION OF THIOSEMICARBAZIDE DERIVATIVES

Abdelhakim Ali Toumi ALRJAIBI
Kastamonu University
Institute of Science
Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

Co-Supervisor: Prof. Dr. Emel BAYOL

4-(2-Phenylethyl)-3-thiosemicarbazide, 4-(2-Bromophenyl)-3-thiosemicarbazide, 4-(4-Bromophenyl)-3-thiosemicarbazide, Exo-2-Norbornyl-3-thiosemicarbazide, 4-(Cyclohexyl)-3-thiosemicarbazide, 4-(2-Methoxyphenyl)-3-thiosemicarbazide, 4-Phenyl-3-thiosemicarbazide, 4-Benzyl-3-thiosemicarbazide and 4-(3-methoxyphenyl)-3-thiosemicarbazide (TSC) were synthesized by the reaction of hydrazine hydrate and isothiocyanate derivatives. The inhibitory effects of the synthesized thiosemicarbazide derivatives on the corrosion behavior of mild steel in 1.0 M HCl were investigated in 293 K by using potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization resistance techniques. The inhibitory activity of all studied TSC derivatives increased with increasing concentration of inhibitor. In addition, the inhibition effect of 4-(Cyclohexyl)-3-thiosemicarbazide in acidic environment was investigated by weight loss method and at 293 K -303 K by electrochemical methods. Thiosemicarbazide derivatives acted as mixed-type inhibitors. The adsorption isotherm on the mild steel surface of all the inhibitory molecules studied and the thermodynamic parameters of the 4-(Cyclohexyl)-3-thiosemicarbazide were calculated. TSC derivative inhibitor molecules were adsorbed on the electrode surface according to the Langmuir adsorption isotherm. The thermodynamic parameters of 4-(Cyclohexyl)-3-thiosemicarbazide showed that the inhibitor molecule was adsorbed physically to the surface of the mild steel. Quantum chemical parameters were calculated by B3LYP/6-311++G (2d,2p) and B3LYP/6-311G (d,p) method. The calculated parameters are energy of the highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}), the lowest unoccupied molecular orbital energy (E_{LUMO}), the energy gap between E_{LUMO} and E_{HOMO} (ΔE), Chemical Potential (μ), hardness (η), softness (σ), electronegativity (χ), global electrophilicity (ω), nucleofugality (ΔE_n) and electrofugality (ΔE_e). The relationship between the parameters calculated by B3LYP/6-311++G(2d,2p) and B3LYP/6-311G(d,p) method and the dependent variable impedance were examined.

Key Words: Corrosion, Inhibitors, Thiosemicarbazide, Mild steel, DFT

2019, 110 Pages

Science Code: 91

TEŞEKKÜR

Öncelikle, Allah'a ve O'nun müthiş gücüne ve zaferine olan minnettarlığımı ifade etmek istiyorum.

Daha sonra, danışmanım Prof. Dr. Fatma Kandemirli ve eş danışmanım Doç. Dr. Emel Bayol'a minnettarlığımı belirtmek istiyorum.

Tez Komitesi üyelerine, çalışmalarımın doğru bir şekilde tamamlanabilmesi için görüş ve öneri verdikleri için teşekkür ediyorum. Ayrıca çalışmalarımda bana yardımcı olan Ersin Kamberli'ye de teşekkür ediyorum.

Son olarak aileme katkıları ve fedakarlıkları için, ayrıca çalışmanın her aşamasında teşvik, sabır ve motivasyonları için teşekkür etmek istiyorum.

Abdelhakim Ali Toumi ALRJAIBI
Kastamonu, Nisan, 2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAYI.....	ii
TAAHÜTNAME.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi.....	1
1.2. Korozyon Önleme Yöntemleri	3
1.2.1. Katodik Koruma	3
1.2.2. Anodik Koruma.....	3
1.2.3. Organik ve İnorganik Kaplama	4
1.2.4. İnhibitörlerle Koruma.....	4
1.3. Korozyon Hızı Ölçüm Yöntemleri	5
1.3.1. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	6
1.3.2. Polarizasyon Direnci Yöntemi	7
1.3.3. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemi	9
2. HESAPLAMALI ÇALIŞMA	14
2.1. Hesaplamalı Kimya	14
2.2. Çalışmada Kullanılan Tanımlayıcılar.....	16
2.2.1. Sertlik	16
2.2.2. Yumuşaklık	17
2.2.3. HOMO-LUMO Etkileşimi	18
3. LİTERATÜR TARAMASI.....	20
4. MATERYAL VE YÖNTEM	26
4.1. Materyaller	26

4.1.1. Tiyosemikarbazit Türevlerinin Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
4.1.2. Kullanılan Çözücüler.....	27
4.1.3. Elektrotlar	27
4.1.4. Kullanılan Cihazlar	28
4.2. Yöntemler	29
4.2.1. Tiyosemikarbazid Türevlerinin Sentezi	29
4.2.2. Ağırlık Kaybı Deneyleri.....	29
4.2.3. Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri.....	30
4.2.3.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi	30
4.2.3.2. Lineer polarizasyon direnci	30
4.2.3.3. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	30
4.2.3.4. Daldırma zamanı testi.....	30
4.2.4. Yüzey Morfoloji Çalışmaları	31
4.2.5. Kuantum Kimyasal Çalışmalar	31
5. TARTIŞMA	32
5.1. Tiyosemikarbazid Türevlerinin Sentezi	32
5.2. Gravimetrik Ölçüm.....	33
5.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri	36
5.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	44
5.4. Bekleme Süresinin Etkisinin İmpedans Ölçümleriyle Belirlenmesi	55
5.5. Sıcaklığın Ektisi	59
5.5.1. İmpedans Ölçümleri	59
5.5.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri	64
5.6. Adsorpsiyon İzotermi	67
5.7. Kinetik ve Termodinamik Hesaplamalar	70
5.8. Yüzey Morfolojisi Çalışmaları	73
6. TEORİK ÇALIŞMALAR	74
6.1. Teorik Bölüm	74
6.2. İstatiksel Analiz.....	92
6.2.1. B3LYP/6-311++G(2d,2p) Metodu ile Hesaplanan Parametrelerin İstatistiksel Çalışması	92
6.2.2. B3LYP/6-311G(d,p) Metodu ile Hesaplanan Parametrelerin İstatistiksel Çalışması.....	95
7. SONUÇ	98

KAYNAKLAR	100
EKLER.....	108
EK-1. TSC Türevleri İçin FT-IR Spektrometresi Sonucu	108
ÖZGEÇMİŞ	109



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AC	Alternative current (Alternatif Akım)
AFM	Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
CPE	Constant Phase Element (Sabit faz elementi)
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi)
HCl(aq)	Hydrochloride acide (Hidroklorik asit)
HF	Hartree Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Elektronca Dolu Enerjisi En Yüksel Moleküler Orbital)
IE	Inhibition Efficiency (yüzde inhibisyon etkinliği)
LPR	Linear Polarization Resistance (Lineer polarizasyon direnci)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Elektronca Boş Enerjisi En Düşük Moleküler Orbital)
MD	Molecular Dynamics (Moleküler Dinamik)
MS	Mild Steel (Yumuşak Çelik)
OHP	Outer Helmholtz Plane (Dış Helmholtz Katmanı)
PDP	Potentiodynamic Polarization (Potansiyo Dinamik Polarizasyon)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TSC	Thiosemicarbazide (Tiyosemikarbazid)

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Demir korozyonunun elektrokimyasal reaksiyonu	1
Şekil 1.2. Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi	5
Şekil 1.3. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesi.....	7
Şekil 1.4. Polarizasyon direncini belirlemek için potansiyel akım eğrisinin çizimi.....	8
Şekil 1.5. (a) Metal / Lugün kılcal prob arasındaki dirençler (b) metal / çözelti arayüzeyi için eşdeğer devre (c) Ölçülen polarizasyon direnci ile yük transer direncinin karşılaştırması	10
Şekil 1.6. Sinüzoidal dalga.....	11
Şekil 1.7. Eşdeğer devre modeli	12
Şekil 1.8. Devrenin İmpedans Nyquist grafiği.....	13
Şekil 2.1. Bazı atomların sertliği ve yumuşaklığı	17
Şekil 2.2. HOMO-LUMO etkileşimi	18
Şekil 2.3. HOMO-LUMO etkileşimi ve Lewis baz-asit	19
Şekil 2.4. Temel ve uyarılmış durumdaki HOMO-LUMO etkileşimi	19
Şekil 4.1. Çalışılan tiyosemikarbazid türevleri	27
Şekil 4.2. Elektrokimyasal iş istasyonu	28
Şekil 4.3. Mekanik parlatma cihazı.....	28
Şekil 4.4. Su haznesi ve su çeketi genel görünümü	29
Şekil 5.1. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-BrTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	37
Şekil 5.2. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-BrTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in otansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	38
Şekil 5.3. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-PhenTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in otansiyodinamik polarizasyon eğrileri	39
Şekil 5.4. 1,0 M HCl (●) ve 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-BenzTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon Eğrileri.....	39

Şekil 5.5. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	40
Şekil 5.6. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-PhenTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	41
Şekil 5.7. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) Exo-2borTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	41
Şekil 5.8. 1,0 M HCl (●) ve 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 3-MethTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	42
Şekil 5.9. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-MthTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	43
Şekil 5.10. İmpedans spektralarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modeli	44
Şekil 5.11. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-BrTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri	46
Şekil 5.12. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-BrTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri	47
Şekil 5.13. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-PhenTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri	48
Şekil 5.14. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-BenzTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri	49
Şekil 5.15. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri	50
Şekil 5.16. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-PhenTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri	51
Şekil 5.17. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) Exo-2borTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri	52
Şekil 5.18. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 3-MethTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri	53

Şekil 5.19. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-MethTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri	54
Şekil 5.20. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 24 saat bekleme süresi sonunda elde edilen MS'in Nyquist eğrileri	56
Şekil 5.21. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 48 saat bekleme süresi sonunda elde edilen MS'in Nyquist eğrileri	57
Şekil 5.22. Farklı daldırma sürelerinden sonra farklı derişimlerde 4-SiklTSC içeren 1,0 M HCl ortamlarında MS için inhibisyon etkinliği.....	58
Şekil 5.23. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 293 K'de elde edilen MS'in Nyquist eğrileri	60
Şekil 5.24. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 303 K'de elde edilen MS'in Nyquist eğrileri	61
Şekil 5.25. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 313 K'de elde edilen MS'in Nyquist eğrileri	62
Şekil 5.26. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 323 K'de elde edilen MS'in Nyquist eğrileri	63
Şekil 5.27. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 293 K'de elde edilen MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	65
Şekil 5.28. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 303 K'de elde edilen MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	65
Şekil 5.29. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 313 K'de elde edilen MS'in potansiyodinami polarizasyon eğrileri.....	66
Şekil 5.30. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 323 K'de elde edilen MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	66
Şekil 5.31. TSC türevlerinin Langmuir adsorpsiyon izotermleri.....	68
Şekil 5.32. Farklı sıcaklıklarda 1,0 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çelik yüzey üzerinde 4-SiklTSC 'nin Langmuir adsorpsiyonu.....	70
Şekil 5.33. 1,0 M HCl (✱) ve 1×10^{-5} M (▲), 1×10^{-4} M (●), 1×10^{-3} M (■) ve 1×10^{-2} M (◆) 4-SiklTSC içeren ortamlarda çizilen Arrhenius eğrileri	71

Şekil 5.34. 1,0 M HCl (✱) ve 1×10^{-5} M (▲), 1×10^{-4} M (●), 1×10^{-3} M (■) ve 1×10^{-2} M (◊) 4-SiklTSC içeren ortamlarda çizilen $\ln i_{\text{corr}}/T - 1/T$ eğrileri.	72
Şekil 5.35. (a) 1,0 M HCl (b) 1×10^{-2} M 4-SiklTSC içeren 1,0 M HCl'de yumuşak çelik yüzeyinin SEM görüntüleri	73
Şekil 6.1. Çalışılan bileşiklerin HOMO, LUMO ve elektron yoğunluğu	74
Şekil 6.2. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış formu) 2-PhenTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	76
Şekil 6.3. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 2-BrTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	76
Şekil 6.4. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-BrTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	77
Şekil 6.5. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) Exo-2borTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	77
Şekil 6.6. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-SiklTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	78
Şekil 6.7. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 2-MethTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	79
Şekil 6.8. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-PhenTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	79
Şekil 6.9. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-BenzTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	80
Şekil 6.10. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 3-MethTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	81
Şekil 6.11. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-BenzTSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	82
Şekil 6.12. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-SiklTSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	82
Şekil 6.13. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-PhenTSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	83

Şekil 6.14. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 2-PhenTSC için B3LYP/ 6-311++G (2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	83
Şekil 6.15. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 2-BrTSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.....	84
Şekil 6.16. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-BrTSC için B3LYP/ 6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.....	84
Şekil 6.17. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) Exo-2borTSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	85
Şekil 6.18. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 2-MethTSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.....	85
Şekil 6.19. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 3-MethTSC için B3LYP/ 6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.....	86
Şekil 6.20. B3LYP/6-311++G(2d,2p)ile hesaplanan tanımlayıcıların karekök değerleri.....	92
Şekil 6.21. B3LYP/6-311G(d,p)ile hesaplanan tanımlayıcıların karekök değerleri	95

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Sert ve Yumuşak Asitlerin ve Bazların Sınıflandırılması.....	16
Tablo 5.1. TSC türevlerinin FT-IR spektrum bulguları	34
Tablo 5.2. 293 K'de değişik derişimlerde 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamında farklı bekleme süreleri sonunda ağırlık kaybı yöntemiyle belirlenen korozyon parametreleri.....	35
Tablo 5.3. Çeşitli derişimlerde tiyosemikarbazid türevleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamlarında MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	36
Tablo 5.4. TSC türevlerini içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'de MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	45
Tablo 5.5. 293 K'de (24 saat, 48 saat ve 72 saat) 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'de MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	56
Tablo 5.6. Farklı sıcaklıklarda 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamlarında MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	59
Tablo 5.7. Farklı sıcaklıklarda 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamlarında MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	64
Tablo 5.8. TSC türevlerini içeren 1,0M HCl'de MS için korozyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izotermi parametreleri.....	69
Tablo 5.9. Farklı sıcaklıklarda 4-SiklTSC içeren 1,0M HCl'de MS için korozyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izotermi parametreleri	70
Tablo 5.10. Yumuşak çeliğin çeşitli derişimlerde 4-SiklTSC içeren 1,0 M HCl çözeltisinde termodinamik aktivasyon parametreleri.....	71
Tablo 6.1. B3LYP/6-311G (d,p) yöntemi kullanılarak gaz ve çözücü faz bileşikleri için hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri.....	87
Tablo 6.2. B3LYP/6-311++G (2d, 2p) yöntemi kullanılarak gaz ve çözücü fazdaki bileşiklerin protonlanmamış formları için hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri	88
Tablo 6.3. Kuantum kimyasal hesaplamalar ve dokuz farklı TSC türevi maddenin inhibisyon aktivitesi arasındaki ilişki	89
Tablo 6.4. B3LYP/6-311++G(2d,2p)ile hesaplanan tanımlayıcılar arasında faktör değerleri	93
Tablo 6.5. Her alt küme için modeller	93
Tablo 6.6. 27 molekül için iki küme	94

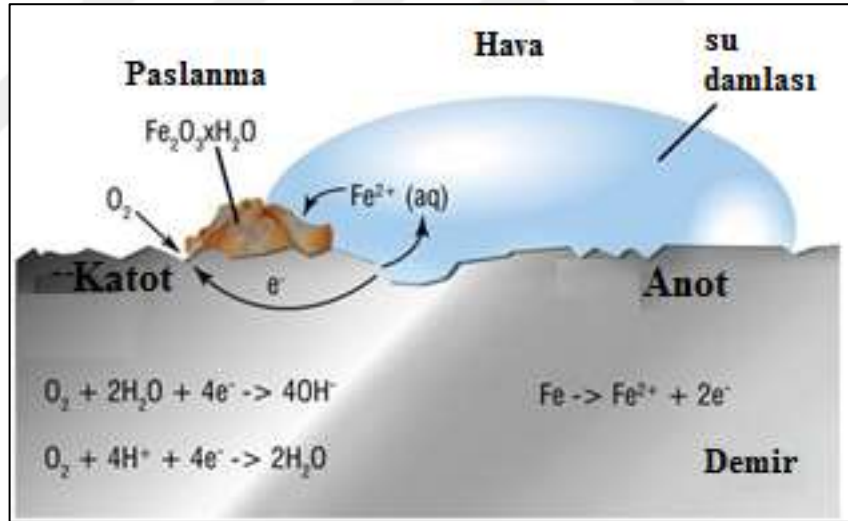
Tablo 6.7. 19 molekül ve 9 molekülün sonuçları.....	95
Tablo 6.8. B3LYP/6-311G (d,p)ile hesaplanan ile hesaplanan tanımlayıcılar arasında faktör değerleri	96
Tablo 6.9. Her alt küme için regresyon ve ikinci dereceden polinom regresyon modelleri.....	97
Tablo 6.10. 27 molekül için iki küme	97
Tablo 6.11. 19 molekül ve 9 molekülün sonuçları.....	97



1. GİRİŞ

1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi

Korozyon, metallerin ve alaşımların termodinamik olarak kimyasal veya elektrokimyasal olarak kararlı hale gelme eğilimidir. Bu durum çevresiyle etkileşime giren metal ve alaşımların fazla enerjisini giderdiği, entropisini azalttığı ve doğada kararlı olan bileşiklerine dönüştüğü doğal bir olgudur. Korrozif ortamda doğal bir elektrokimyasal reaksiyon vardır. Herhangi bir elektrokimyasal reaksiyonda indirgenmenin olduğu elektroda katot ve yükseltgenmenin olduğu elektroda anot denir (Erbil 1985; Üneri 1998). Demirin korozyonunda Şekil 1.1 deki elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir (URL-1, 2019) ve reaksiyonun ayrıntılı basamakları Denklem 1.1 –Denklem 1.5’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Demir korozyonunun elektrokimyasal reaksiyonu

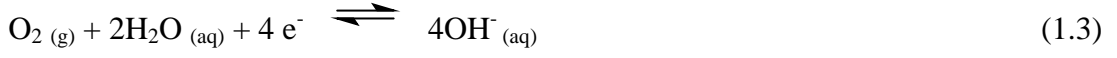
Anodik reaksiyon:



Oksijensiz koşullar altındaki katodik reaksiyon:



Nötr veya oksijen içeren bir ortamda katodik reaksiyon:



OH-Fe^{2+} iyonları ile reaksiyonundan demir (II) hidroksit oluşur.



Demir (II) hidroksidin su ile reaksiyonundan



Demir(III)hidroksit pas olarak bilinen hidratlı demir(III)oksit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) dönüşür. Bununla birlikte, pratikte demir korozyonu basit değildir. Sulu çözeltilerde demirin korozyonu sonucu Fe^{2+} , HFeO^{2-} , Fe^{3+} , FeOH^+ , FeO^{4-} çözümlü iyonları ve FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe} (\text{OH})_2$, $\text{Fe} (\text{OH})_3$ katı bileşikler verildiği bilinmektedir. Üç açıdan korozyon araştırması çok önemlidir:

Ekonomik açıdan: Korozyonla kaybolan ve işe yaramaz hale gelen metallerin, bir başka deyişle kazanılmış malzemenin ömrünü uzatarak daha verimli olarak kullanılması sağlanır.

Güvenlik açısından: Çalışan bir sistemde, düşük korozyon direnci, sistemin bozulmasına ve ciddi kazalara neden olabilir. Örnek olarak nükleer santrallerin, enerji merkezlerinin ve nükleer atıkların depolanması ve taşınması verilebilir. Güvenlik çok önemlidir. Korozyon ve kazalardan kaynaklanan kusurlar telafi edilemez sonuçlar doğurabilir.

Kaynakları korumak açısından: Sınırlı dünya rezervleri nedeniyle boşa harcanan tüm emek ve enerjiye ek olarak, gelecekteki metalik malzemelerin stokları verimsizce kullanılmış olacaktır. Bu noktada, daha iyi değerlendirilebilecek insan emeği de göz ardı edilmemelidir.

Çevresel koşullara bağlı olarak, farklı metaller çeşitli şekillerde korozyona maruz kalabilirler.

Temel korozyon türleri; Genel korozyon, galvanik korozyon, çatlak korozyonu, oyuk korozyonu, taneler arası korozyon, seçici korozyon, erozyon korozyonu, aşınma korozyonu, gerilme korozyonu, yorulma korozyonu, hidrojen kırılabilirliği, mikrobiyolojik korozyon, yüksek sıcaklık korozyonu olarak sayılabilir.

1.2. Korozyon Önleme Yöntemleri

1.2.1. Katodik Koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir uygulamadır. Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmalarını sağlamak üzere uygulanan “katodik koruma potansiyeli” iki yoldan sağlanır:

- 1) Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulayarak katodik koruma: Bu amaçla bir elektroliz devresi kurulur. Devrede korunacak metal katot olacak şekilde bağlantı yapılır. Anot olarak dayanıklı bir metal ya da alaşım seçilir. Değişken bir direnç aracılığı ile belirli bir miktar akım uygulayarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi ve potansiyelin orada kalması sağlanır.
- 2) Kurban anot ile katodik koruma: Korunacak metalden daha aktif olan bir başka metal ya da alaşım, korunacak metale bağlanır. Aktif metal, çiftin anodu olduğundan korunacak metal katot olur ve korozyona karşı korunmuş olur.

1.2.2. Anodik Koruma

Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir. Bu yöntemin uygulanabilmesi metalin pasifleşmesi ile bağlantılıdır. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, metalin daha fazla aşınmasını önler. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyini kapatır ve pasif bir tabaka oluşturur. Uygulanan anodik potansiyelde oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Bu yöntemle çalışılırken

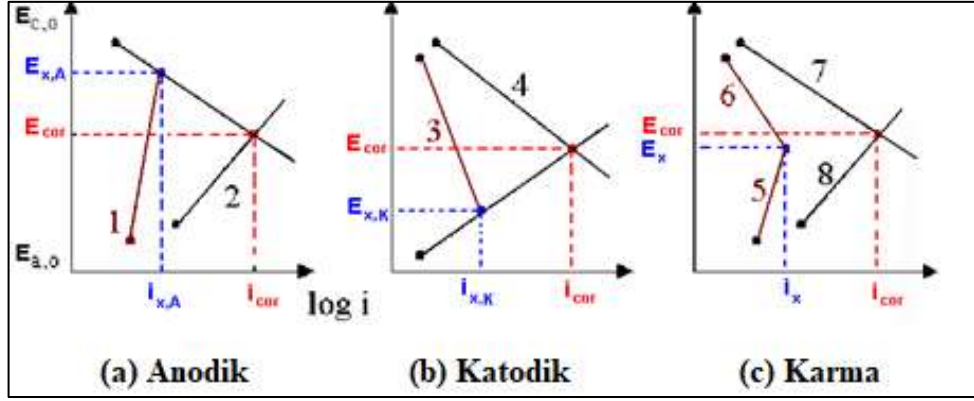
koşulların çok iyi araştırılması gerekmektedir. Yapılacak bir hata korozyonu daha da hızlandırabilir.

1.2.3. Organik ve İnorganik Kaplama

Metalin yüzeyini kaplayarak korozif ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Kaplamalar organik boyalarla veya metalik boyalarla yapılabilir. Kaplamanın iyi yapılabilmesi için kaplama yapılacak metalin yüzeyinin temiz ve kuru olması gerekmektedir. Kaplama iyi yapılmazsa kaplanmamış yüzeylerde korozyon daha hızlanır ve kaplanmamış halinden daha hızlı korozyon devam eder. Organik kaplamalar metal yüzeyinin kapatılmasında en çok uygulanan kaplamadır. Organik kaplamalar çeşitli boyalar, laklar, polimer maddeler kullanılarak yapılabilir. Organik boyalardan başka metalin yüzeyini kaplamada polivinilklorür (PVC), politetrafloretilen (teflon), epoksi reçineler, polistrenbutadien (Buna S) gibi termoplastik, termoset ve plastikler kullanılmaktadır. Metalik kaplamalarda, kaplama metali, kaplanacak malzemeden daha soy ise bu tür kaplama katodik kaplamadır. Kaplamanın çok sıkı olması ve yüzeyinin iyi kapanması gerekir. Çelik üzerine elektrolitik Ni kaplama katodik kaplamalar için çok iyi bir örnektir. Kaplama metali kaplanacak malzemeden daha az soy ise kaplama anodik kaplamadır. Kaplama metali kurban anot gibi etkir. Bu tür kaplamalarda yüzeyin kapatıcı olması şart değildir. İnorganik metalik olmayan kaplamalarda yüzey camsı maddelerle kaplanabilir veya yüzey uygun bir oksitle kaplanarak korozyona karşı bir koruma sağlanabilir (Bayol, 2005).

1.2.4. İnhibitörlerle Koruma

İnhibitör korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan veya durduran maddelerdir. Anodik ve / veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar. Etkidikleri elektrokimyasal tepkime türüne göre inhibitörler Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi

Toplam korozyon tepkimesinin anodik dalını yavaşlatan inhibitörler anodik inhibitörler, katodik dalını yavaşlatanlar katodik inhibitörler, her iki dalı birlikte yavaşlatanlar ise karma inhibitörler olarak adlandırılmıştır. Bir inhibitör sadece anodik tepkimeyi önlüyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeni ile metal iyonlarının çözeltiye geçişi zorlaşmakta ya da elektrodun pasifleşmesi sonucu korozyon tepkimesinin süreceği aktif alan azalmaktadır. Anodik inhibitörlerin tersine katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler.

Metallerin sulu çözeltilerde korozyonu, çok çeşitli organik maddeler, özellikle azot, fosfor, oksijen ve kükürt gibi V ve VI grup elementleri içerenler tarafından inhibe edilebilir. Bir organik bileşiğin etkinliği, metal yüzeyinde adsorbe olma yeteneğine bağlıdır. Bu bileşiklerin adsorpsiyonu, inhibe edici moleküllerin elektronik yapısından, aromatik yapıdan ve donör bölgesindeki elektron yoğunluğundan, fonksiyonel grubun varlığından ve inhibitör molekülün moleküler alanından ve moleküler ağırlığından etkilenir. Organik moleküller yapılarında heteroatom grupları dışında ikili ya da üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler (Özkır vd., 2013).

1.3. Korozyon Hızı Ölçüm Yöntemleri

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin özü akım-potansiyel ölçmesidir. Akım ya da

potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğzerinin değişimi kaydedilir. Korozyon hızının belirleneceği yöntemle göre akım-potansiyel eğrisinde çalışılacak potansiyel aralığı seçilir. Bu amaca yönelik başlıca iki elektrokimyasal yöntem bilinmektedir.

1.3.1. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Aşırı gerilim (η) korozyona uğrayan elektrot için dışardan uygulanan bir potansiyelle korozyon potansiyelinden sapmadır. Butler-Volmer yöntemine göre, bu tür korozyon reaksiyonu aktivasyon kontrolüdür ve elektrotlar arasındaki akım (i) ile aşırı gerilim arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$$i = i_0 [e^{\alpha F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) F \eta / RT}] \quad (1.6)$$

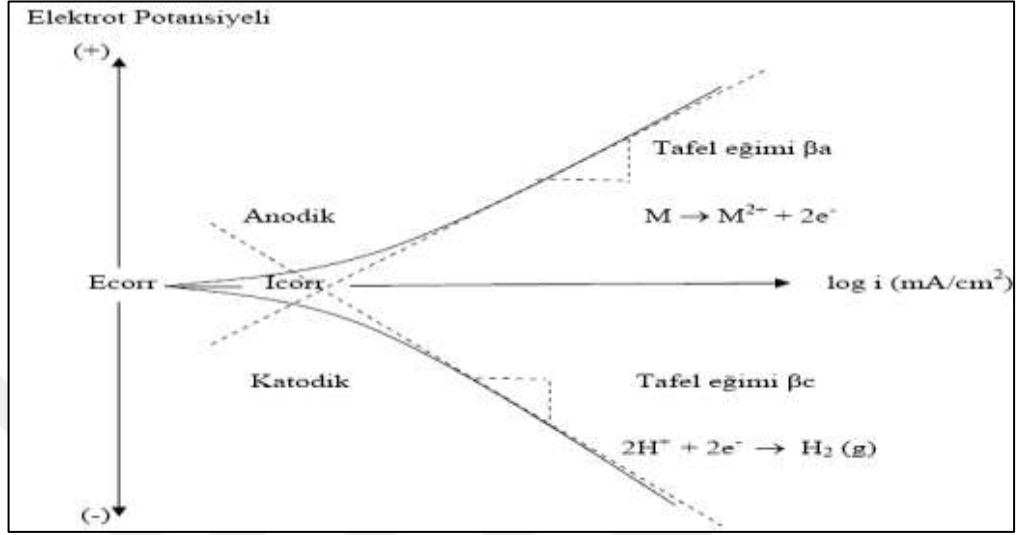
Burada; i_0 yük değişim akım yoğunluğudur, (η) tersinir elektrot potansiyelinden sapmadır (aşırı gerilim) ve α yük transfer katsayısıdır. Korozyon potansiyelinden itibaren yeterince yüksek anodik ya da katodik aşırı gerilimlerde, Tafel denklemi olarak bilinen denklemi uygulanabilir.

$$\eta = \mp a \mp b \log i \quad (1.7)$$

Bu ilişkiye göre, $\eta = 0$ ve $i = i_{\text{corr}}$. Tafel denklemine göre, anot potansiyeli arttıkça akım yoğunluğu artmaya devam etmelidir. Bununla birlikte, metalin pasivasyon potansiyelinden sonra, akım azalır ve anot akımı pasif bir akıma ulaşır. Başka bir deyişle, Tafel bağıntısı pasivasyondan sonra artık geçerli değildir.

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmesi gerekir (Şekil 1.3). Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu

içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkısını en aza indirmek içindir.



Şekil 1.3. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesi

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir (Erbil vd., 1984).

1.3.2. Polarizasyon Direnci Yöntemi

Korozyon hızının belirlenmesinde elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan polarizasyon direnci yöntemi laboratuarda ve sahada kolayca uygulanabilir.

Stern ve Geary'e göre akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolay çizgiseldir. Çizgisel olan ± 10 mV'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır:

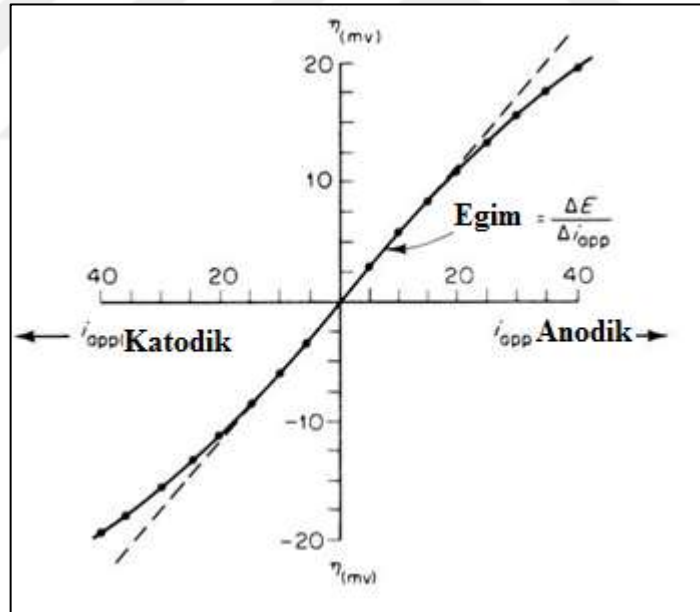
$$\Delta E / \Delta i = (1/i_{\text{corr}}) [(\beta_a \cdot \beta_c) / 2,3 (\beta_a + \beta_c)] \quad (1.8)$$

$$B = (\beta_a \cdot \beta_c) / 2,3(\beta_a + \beta_c) \quad (1.9)$$

$$R_p = (1/i_{\text{corr}}) \cdot B \quad (1.10)$$

$$i_{\text{corr}} = B \cdot R_p^{-1} \quad (1.11)$$

Bu bağıntıda, R_p , Polarizasyon direnci, B ise anodik (β_a) ve katodik (β_c) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. $\Delta E/\Delta i =$ akım-potansiyel eğrisinin eğimidir ve "polarizasyon direnci: R_p " olarak adlandırılır (x eksenini = i , y eksenini = E). Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Polarizasyon direncini belirlemek için potansiyel akım eğrisinin çizimi

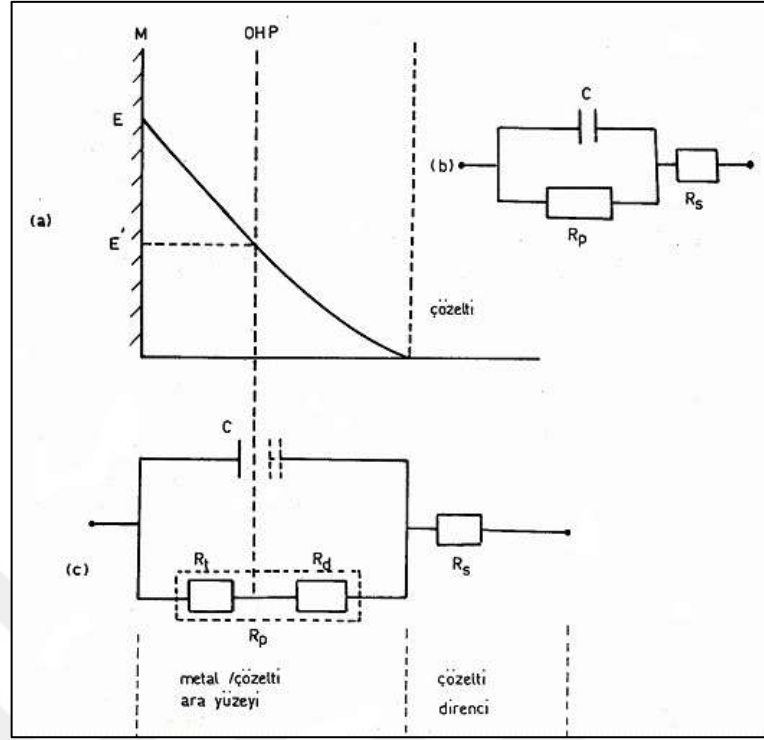
Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşıt elektrot arasında belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı

kaydedilir. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta daha belirlenirse hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur (Erbil, 1985).

1.3.3. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemi

Korozyon hızı belirleme yöntemlerinden biri olan alternatif akım (AC) impedans yöntemi elektrot yüzeyini bozmayan elektrokimyasal bir tekniktir. Bu teknikle yüksek dirençli ortamlarda ölçüm yapılabilmesi diğer yöntemlere göre üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal-çözelti arayüzeyinde oluşturulan çift tabakanın uygulanan AC impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Değişik frekans aralığında küçük genlikte alternatif akım elektrot yüzeyine belli sürelerde uygulanmaktadır (Erbil 1987 ve Erbil 2002).

AC yöntemi kullanılarak farklı ortamlarda elde edilen kompleks diyagramlar incelenirken genellikle yarım daireden sapan koniler görülmektedir. Sapmalar, düşey eksen boyunca gösterilen karmaşık impedansta daha yoğunlaşmaktadır. Yapay elektronik eşdeğer devreler yardımıyla elde edilen karmaşık diyagramlar teoriden beklenen yarım daire şekline tam uymakta ve alüminyum ile elde edilen diyagramlar ise yarım daireye çok yakın olmaktadır. Gerçek kondansatörler yapay hücrelerde kullanılmakta ve alüminyum yüzeyinde oluşan ince oksit filmi de gerçek kondansatöre yakın özellik göstermektedir. Alüminyum yüzeyindeki ince oksit filmi dışında kalan poröz oksit ve difüz tabakanın toplam kapasitansa katkısı önemsiz kalmaktadır. Oysa herhangi bir basit sistemde, örneğin Fe/çözelti sisteminde difüz tabakanın etkisi önemli olmakta ve metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır. Gerçek bir kondansatör plakalarında yükler elektron hareketleriyle kontrol edilirken, metal/çözelti ara yüzeyinde; metal kısmı elektronlar çözelti kısmını iyonlar kontrol etmektedir. Elektron ve iyonların, büyüklükleri ve hareketlilikleri farklı olduğundan, teoriden beklenen değerlerde sapmalar gözlenmektedir (Erbil, 1987).

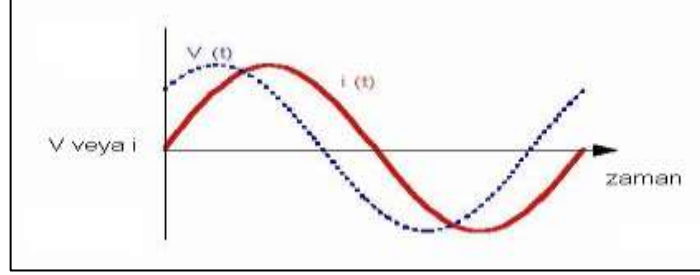


Şekil 1.5. (a) Metal / Lugin kılcal prob arasındaki dirençler (b) metal / çözelti arayüzeyi için eşdeğer devre (c) Ölçülen polarizasyon direnci ile yük transer direncinin karşılaştırması

$R_p = R_t + R_d + R_a + R_s$, R_p : polarizasyon direnci; R_t :yük transfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci; R_a : akümülayon (birikinti) direnci; R_s : çözelti direncidir.

Nyquist diyagramlarındaki düşük frekans ve yüksek frekans arasındaki reel impedans farkı yük transer direncidir. Çift tabakanın yapısına bağlı olarak, iyonik kısımda metal yüzeye adsorbe olan iyonlar ve metal yüzeyden çözelteye doğru en az 10^{-9} ile 10^{-8} m uzaklıkta Dış Helmholtz Katmanı (OHP) tasarlanabilir. Lugin kapilerinin metal yüzeyinden en fazla 10^{-4} m uzakta olduğu varsayıldığında, Lugin kapileri ve OHP arasında önemli bir mesafe vardır (OHP'nin kalınlığından $10^4 - 10^5$ kat daha fazla uzağında). Difüz katmanda adsorbe edilmiş türler ve çözelti bölgesine karşılık gelen her bir katkı ölçülen dirençte dikkate alınmalıdır Şekil (1.5). Direnç, metal/OHP arasında R_t 'ye eşit olmalıdır. Diğer bütün dirençler akımın küçük dirençleri olarak düşünölmelidir (Erbil, 2002).

AC impedans spektroskopisi ölçümlerine ait alternatif akımın sinüzoidal bir dalgası Şekil 1.6'da gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası)

Voltaj $V(f)$ 'nin akım $I(t)$ 'ye oranı, frekansa bağlı impedans $Z(f)$ olarak tanımlanır. $Z(f)$ kompleks bir sayıdır. İki bölümden oluşur: gerçek impedans (Z_r) ve sanal impedans (Z_i):

$$Z(f) = Z_r(f) + iZ_i(f) \quad (1.12)$$

$|Z|$ impedans modülü aşağıdaki şekilde tanımlanır:

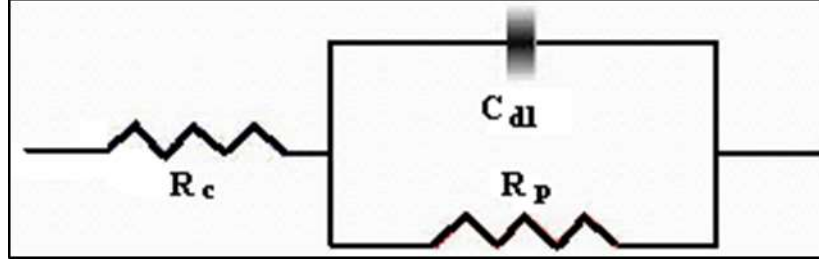
$$|Z|^2 = (Z_r)^2 + (Z_i)^2 \quad (1.13)$$

$Z_r(f)$ ve $Z_i(f)$, akımın faz açısıyla $\phi(f)$ ifade edilirse;

$$Z_r(f) = |Z| \cos(\phi(f)) \quad (1.14)$$

$$Z_i(f) = |Z| \sin(\phi(f)) \quad (1.15)$$

AC impedans uygulamalarında, polarizasyon direnci, metal yüzey ile çözeltinin iç yüzeyi arasındaki elektrik direncinden oluşan "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak belirlenir. Şekil 1.7, korozyon sistemindeki metal elektrolit arayüzünde oluşturulan çift tabakayı göstermektedir. Çift tabaka kapasitesi C olan bir kondansatöre eşdeğer kabul edilmektedir. Bu impedans spektrumunun temelini oluşturur.



Şekil 1.7. Eğdeğer devre modeli

R_s : çözültü direnci, R_p : polarizasyon direnci, C_{dl} : çift tabakanın kapasite eşdeğeri

Devrenin impedansı:

$$Z_r + iZ_i = R_c + \frac{R_p}{1+i\omega R_p C_{dl}} \quad (1.16)$$

Burada;

$$\omega = 2\pi f, \quad i = \sqrt{-1}$$

Denklem (1.17)'nin son teriminin pay ve paydası $1-i\omega R_p C_{dl}$ değeri ile çarpılır.

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.17)$$

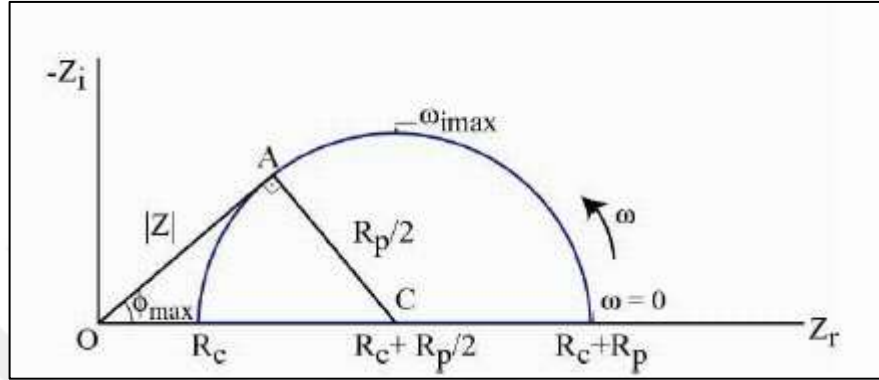
(1.17) ve (1.18) denklemlerini karşılaştırsak, Z_r ve Z_i 'nin aşağıdaki denkleme eşit olduğunu görmek kolaydır.

$$Z_r = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.18)$$

$$Z_i = R_c - \frac{i\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.19)$$

$$\left[Z_r - \left[R_c + \frac{R_p}{2} \right] \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (1.20)$$

Denklem (1.21), merkezi $(R_c+R_p/2,0)$ ve yarıçapı $R_p/2$ olan bir çember denklemdir. Bu denklemin grafiğinde Z_r yatay eksen ve Z_i dikey eksen üzerinde gösterilerek bir grafik çizilirse Şekil 1.8’de verilen Nyquist diyagramı elde edilir. Şekil 1.8’de görüldüğü gibi Nyquist diyagramları, iki bölümden oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde diyagram yarım daireseldir ve $1/2R_p$, Z_{imax} ’a eşittir.



Şekil 1.8. Devrenin impedans Nyquist grafiği

Burada:

$$\omega_{imax} = \sqrt{\frac{1}{R_p C_{dl}}} \quad (1.21)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right) \quad (1.22)$$

$$\sin \phi_{max} = \frac{R_p/2}{R_c + R_p/2} \text{ dur} \quad (1.23)$$

Genel olarak, diğer tekniklerle ölçülen korozyon hızları AC impedans teknikleri ile ölçülenlerden daha düşüktür. Başka bir deyişle, gerçek polarizasyon direnci, AC impedans teknikleri ile ölçülen polarizasyon direncinin altında olmalıdır. AC impedans tekniklerinin uygulanması kolay olduğundan, kullanımı son yıllarda artmaktadır.

Çalışmalarda kullanılan cihazın özelliğinden dolayı bulgular ve tartışma bölümünde verilen diyagramlarda Z_r yerine Z' , Z_i yerine Z'' kullanılmıştır (Tüken vd., 2000; Gürten 2002; Bayol 2005).

2. HESAPLAMALI ÇALIŞMA

2.1. Hesaplamalı Kimya

Korozyon inhibitörü olarak kullanılmak üzere seçilen bileşiklerin moleküler özelliklerini incelemek için yarı-ampirik kuantum kimyası yöntemlerinden yarı deneysel olan PM6, Hartree Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi farklı hesaplama yöntemleri vardır. Yarı deneysel metotlar, Hartree-Fock metoduyla elde edilen bazı parametreleri kullanır. MNDO, AM1, PM3 ve yakın zamanda geliştirilmiş PDDG ve PM6 yöntemler gibi, integral diferansiyel atom örtüşmesi (NDDO) integral yaklaşımının ihmaline dayanmaktadır.

Hartree-Fock yönteminde, varyasyon prensibi olarak adlandırılan bir temel durum dalga fonksiyonu olarak tek bir Slater determinantı kurulur. Elektronik-elektronik dışlama işleminin ortalaması alınır ve elektron etkileşimi dikkate alınmaz. DFT korelasyonun bir parçası olarak kabul edilir ve molekülün yapısını tanımlamak için oldukça iyi sonuçlar sağladığı bilinmektedir. Bu çalışmada, B3LYP fonksiyoneli, Becke'in gradyan değişim düzeltmesini temsil etmektedir (Becke vd., 1988).

Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyonlarını (Lee vd., 1988) ve Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon fonksiyonlarını (Vosko vd., 1980) kullanan DFT, inhibitör metal yüzey mekanizmalarını karakterize etmek için kullanılmıştır. Mevcut hesaplama olanaklarının yanı sıra, yapılacak hesaplama türü ve çalışılacak sistemin boyutu tercih edilen yöntemi etkilemektedir.

En düşük baz setleri her bir atomu tanımlamak için gereken en az sayıdaki atomik orbital baz fonksiyonlarını içerirler.

STO-3G (Slater türü atomik orbitaller) en düşük baz setine bir örnektir. (CH₄:H(1s); C(1s,2s,2p_x, 2p_y, 2p_z))

Split valans baz setlerinde her bir valans atomik orbitale fazladan baz fonksiyonları eklenir (örnek 3-21G CH₄: H(1s,1s'), C(1s,2s,2s',2p_x,2p_y,2p_z,2p_x',2p_y',2p_z')). (6-311G CH₄: H(1s,1s',1s''), C(1s,2s,2s',2s'',2p_x,2p_y,2p_z, 2p_x',2p_y',2p_z',2p_x'',2p_y'',2p_z''))

Polarize baz setlerinde ise baz setlerine, atom çekirdeğinden düzensiz yük değişmelerinin uzaklaşmasına ve böylece kimyasal bağın türünün düzeltilmesine imkân tanıyan polarizasyon fonksiyonları eklenebilir (6-31G(d,p) –ağır atomlara d fonksiyonları, H atomlarına p fonksiyonları ilave edilir.

Difüz baz setleri: Çekirdek merkezlerinden en uzaktaki zayıf bağlı elektronları hesaba katan difüz fonksiyonlarına ihtiyaç duyarlar. Hidrojen harici atomlara s ve p-tipi gaussian fonksiyonların eklenmesi bir artı isareti ile gösterilir. Hem hidrojene hem de büyük atomlara difüz fonksiyonlarının eklenmesi ise bir çift artı ile gösterilir (6-31++G –Ağır Atomlara ve H atomuna difüz fonksiyonları ilave edilir)

Bu çalışmada, B3LYP seviyesi 6-311++G(2d,2p) baz seti kullanılarak, kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Komple Baz Set (CBS) yöntemi, elemanları CBS-4M, CBS-QB3 ve CBS-APNO olan bir dizi bileşik yöntemdir ve doğruluğu artırmaktadır. CBS yöntemi, George Petersson ve arkadaşları tarafından, birçok enerji noktasını kesin enerjiye göre ileri sürerek geliştirilmiştir (Petersson vd., 2001). Buna karşılık, Gaussian-n yöntemleri, yaklaşımlarını gerçekleştirmek için ek düzeltmeler kullanmışlardır. Geliştirilmiş Gaussian-2 G2 (+) yöntemine benzer şekilde, CBS-QB3, CBS-QB3 (+) sağlamak üzere geometrik optimizasyon adımı bir difüzyon fonksiyonu dahil edilerek modifiye edilmiştir (Parthiban vd., 2001). CBS ailesi yaklaşımı Gaussian 09W program paketindeki anahtar kelimelerle elde edilebilir (Frisch vd., 2010). Yüksek hassasiyetli CBS yöntemi, prosedürünün bir parçası olarak çok büyük bir baz set ile tek noktalı HF (HF sonrası yerine) seviye hesaplamasını kullanır ve HF ve sonraki aşamalardaki her ikisinde de büyük baz setlerle - HF geometrik optimizasyon gerçekleştirir. Oksiren sistemleri çalışmasında teorik ve deneysel zorluklarla baş etmektedir (Dewar vd., 1969).

2.2. Çalışmada Kullanılan Tanımlayıcılar

2.2.1. Sertlik

Lewis'in 1963'te yaptığı çalışması asitleri ve alkalileri içermektedir. Ralph Pearson ise iyonları ve molekülleri dört kategoride sınıflandırır: sert asit, sert alkali, yumuşak asit ve yumuşak alkali.

- Yumuşak bazlar: Yüksek polarize edilebilirliğe, düşük elektronegatifliğe, kolay oksidasyona ve boş düşük yörüngeye sahip bir atom.
- Sert bazlar: Düşük polarize edilebilir, yüksek elektronegatiflik, oksitlenmesi zor, yüksek enerjili boş yörüngelere sahip atomlar.
- Yumuşak asit: Dış elektronlarını uarması kolay olan, düşük pozitif yüklü büyük boyutlu alıcı atom.
- Sert asit: Küçük boyutlu, dış elektronları kolayca uyarılmayan yüksek pozitif yüke sahip alıcı atom. Tablo 2.1'de bu sınıflamaya ilişkin bazı örnekler gösterilmektedir.

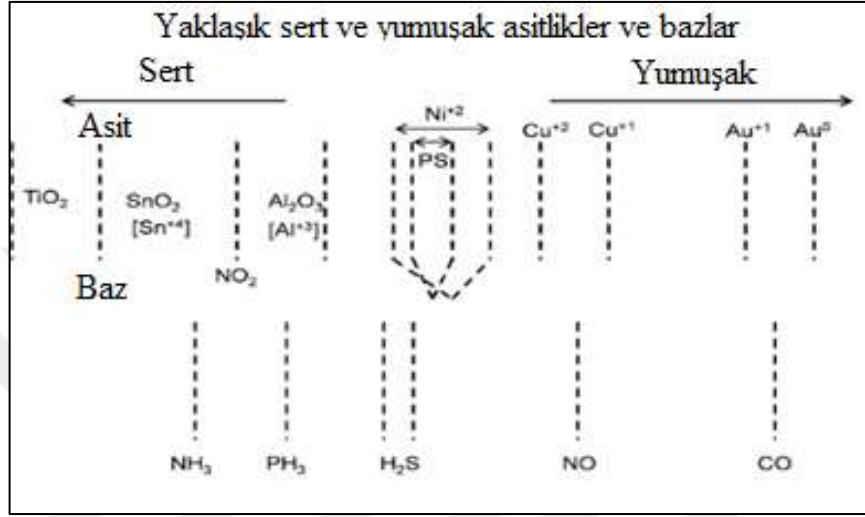
Sertlik değerleri, en yüksek dolu moleküler orbital (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital (E_{LUMO}) enerji terimleri kullanılarak Eşitlik 2.1 deki gibi hesaplanabilir (Buckingham 1967; McLean vd., 1967; Lin ve., 2000; Hinchliffe vd., 2004).

$$\eta = \left(\frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \right) \quad (2.1)$$

Tablo 2.1. Sert ve yumuşak asitlerin ve bazların sınıflandırılması

Asit/Baz Türü	Örnekler
Sert Asitler	$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ir}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{VO}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}, \text{BeMe}_2, \text{BF}_3, \text{BCl}_3, \text{B(OR)}_3, \text{AlMe}_3.$
Yumuşak asitler	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Hg}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}.$
Sert Bazlar	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{ROH}, \text{RO}^-, \text{R}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{N}_2\text{H}_4.$
Yumuşak Bazlar	$\text{RSH}, \text{RS}^-, \text{R}_2\text{S}, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}, \text{(RO)}_3\text{P}, \text{RNC}, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{R}^-, \text{H}^-.$

Şekil 2.1, bazı atomların sertlik ve yumuşaklık değerlerini göstermektedir. Sert asitler yumuşak bazlarla değil sert bazlarla reaksiyona girmeyi tercih eder. Tersine, yumuşak asitler sert bazlardan ziyade yumuşak bazlarla bağlanmayı tercih eder. Bu ilke, HSAB ilkesi olarak bilinir, HSAB kısaltması Sert ve Yumuşak Asitler ve Bazlar anlamına gelmektedir (Yang vd., 1985).



Şekil 2.1. Bazı atomların sertliği ve yumuşaklığı

1962'de John Edwards, nükleofilik reaktivite üzerine bir makale yayınlamıştır. Bazı substratlar, OH⁻ gibi kuvvetli bazik nükleofiller ile hızlı bir şekilde reaksiyona girer, ancak I⁻ veya tiyoüre gibi polarize edilebilir nükleofiller ile reaksiyona girmez. Örnekler asil halojenürler veya fosfat esterleri olabilir. Hidrojen peroksit veya Pt (II) kompleksleri gibi diğer substratlar, I⁻ veya tiyoüre ile hızlı bir şekilde reaksiyona girer, ancak OH⁻ ile çok yavaş bir şekilde reaksiyona girer (Pearson, 2005).

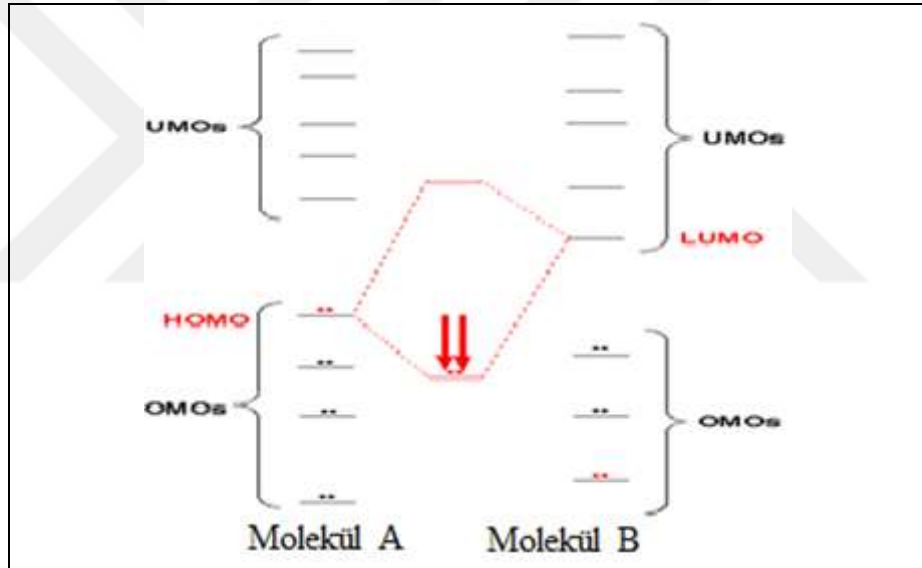
2.2.2. Yumuşaklık

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine (DFT) göre, bir moleküler sistemin özellikleri tam elektron yoğunluğuyla belirlenir, ancak elektron yoğunluğunun kendisi yapısal hatalara duyarlı ve değişikliklere cevap veren tüm kimyasal olayları ifade edemez. Dış koşullar daha önemli ifadelerdir, reaktivitenin elde edildiği sistemin kimyasal reaktivitesi, elektron yoğunluğu indeksinden türetilir. (HSAB) kuralı kimyasal potansiyel ve yumuşaklık konuları ile ilgilidir (Chandra vd., 2002). Sertliğin tersi global yumuşaklık olarak ifade edilir. (σ),

$$\sigma = \left(\frac{1}{\eta}\right) \quad (2.2)$$

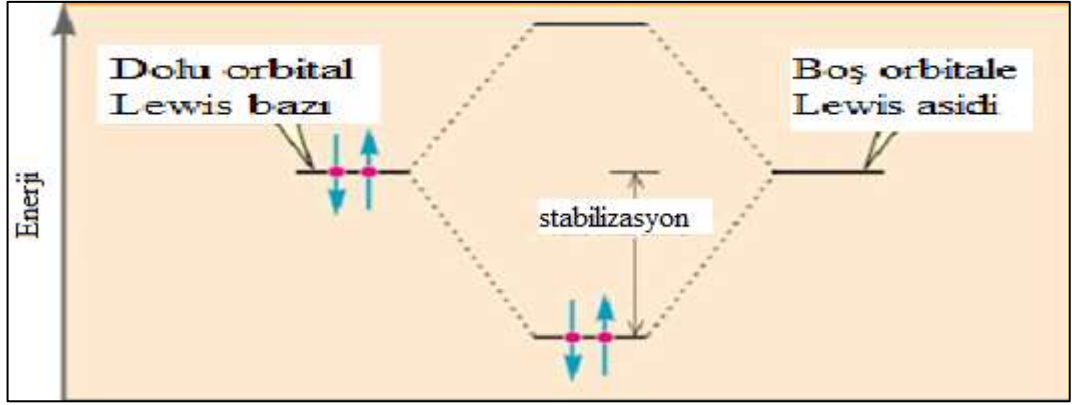
2.2.3. HOMO-LUMO Etkileşimi

Atomlar veya moleküller gibi iki kimyasal madde bir araya geldiğinde, ayrı türlerin orbitaline (ve enerjisine) dayanan yeni moleküler orbitaller (ve enerjisini) oluşur. Bir türün orbitalinin başka bir türün orbitali ile etkileşimi, biri bağ yapan moleküler orbital diğeri bağa karşı moleküler orbital olmak üzere iki yeni orbital oluşturur. Bağ yapan ve bağa karşı moleküler orbitallerin enerjisi örtüşen orbitallerin enerjisine bağlıdır. Her molekül en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) sahiptir (Şekil 2.2).



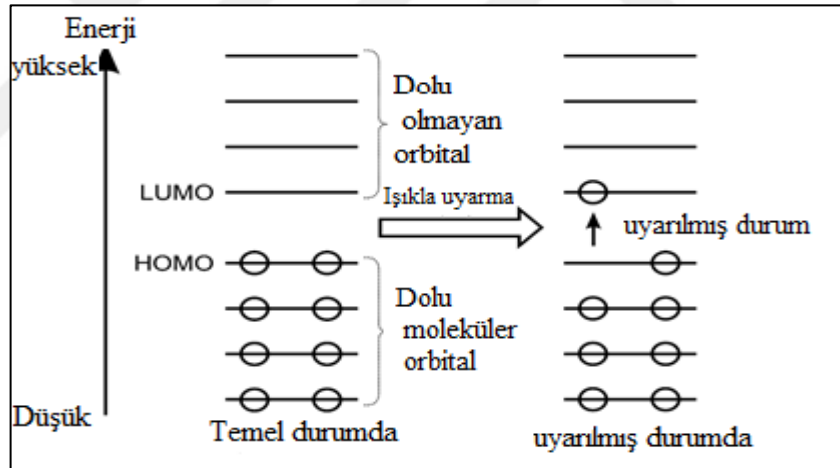
Şekil 2.2. HOMO-LUMO etkileşimi

HOMO ile LUMO arasında makul bir enerji uyumu olduğundan, HOMO ile LUMO orbitalinin etkileşiminden enerjisi düşük yeni moleküler orbitaller, yeni reaksiyonlar meydana gelir (Şekil 2.3) (URL-2, 2016).



Şekil 2.3. HOMO-LUMO etkileşimi ve Lewis baz-asit

HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkına HOMO-LUMO aralığı denir. HOMO ve LUMO bazen sınır orbitalleri olarak da adlandırılır. Bu iki sınır orbitali arasındaki enerji farkı, geçiş metali komplekslerinin gücünü ve kararlılığını ve ayrıca çözelti içinde ürettikleri rengi tahmin etmek için kullanılabilir (Griffith vd., 1957).



Şekil 2.4. Temel ve uyarılmış durumdaki HOMO-LUMO etkileşimi

Şekil 2.4'te molekülün HOMO ve LUMO'ları gösterilmektedir. Her daire yörüngedeki elektronları temsil eder. HOMO'daki elektronlar yeterince yüksek frekanstaki ışığı emdiğinde LUMO'ya atlar.

3. LİTERATÜR TARAMASI

Organik fonksiyonelleştirilmiş kitosan makromolekülleri, kitosan-tiyosemikarbazid (CS-TS) ve kitosan-tiyokarbohidrazid (CS-TCH) sentezlenmiş ve 1 M HCl çözeltisi içinde düşük karbonlu çeliğin korozyonuna etkisi araştırılmıştır. Bileşiklerin yapısı FT-IR ve ¹H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ağırlık kaybı yöntemi, elektrokimyasal ölçümler, yüzey morfolojisi (AFM), kuantum kimyasal inceleme ve moleküler dinamik simülasyon yöntemleri kullanmışlardır. Konsantrasyon 200 mg.L⁻¹ olduğunda en yüksek inhibisyon etkinliği % 92 olmuştur. İnhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sergilediği tespit edilmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) sonuçları, polarizasyon direncindeki artışın, yumuşak çelik yüzeyindeki inhibitörlerin adsorpsiyonunu desteklediğini göstermektedir (Chauhan vd., 2018).

Dört yeni tip katyonik yüzey aktif madde [3-oxa-1,5-pentamethylene-bis(N-alkyl-N,Ndimethylammonium chloride) (12-O-12, R = C₁₂H₂₅; 18-O-18, R = C₁₈H₃₇) ve 3-oxa-1,5-pentamethylene-bis(N-alkyl-N-hydroxyethylN-methylammonium chloride) (12-MOH-O-MOH-12, R=C₁₂H₂₅; 18-MOH-O-MOH-18, R = C₁₈H₃₇)] sentezlenmiştir. Yüzeyle oksijen atomları ile işlevselleştirmiş yapılar, FT-IR ve ¹H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve 3 M HCl çözeltisinde paslanmaz çelik korozyon önleyicileri olarak test edilmiştir. Korozyon önleme etkinliğini belirlemek için potansiyostatik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır. Sonuçlar, her inhibitörün kritik misel konsantrasyonu (CMC) değeri etrafında en yüksek inhibisyon etkinliğinin elde edildiğini göstermektedir. Alkil zincirinde on iki karbon atomuna sahip olan ve pozitif yüklü azot atomuna bağlı hidroksietil grubuna sahip olan bileşik, 3 mM konsantrasyonunda % 98 oranında etkili inhibitör olduğu raporlanmıştır (Kaczerewska vd., 2018).

Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki korelasyon yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) analizine dayanmaktadır (Kaczerewska vd. 2018). Önceki çalışmalarda, melamin (triazin) ve glisokal, 2,2-bis (4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-ilamino) asetaldehit (ME-1) ve (N², N^{2'E}, N²) , N^{2'E}) -N²,N^{2'} (etan-1,2-diliden)-bis-(1,3,5-

triazin-2,4,6-triamin) (ME-2) asidik çözelti (1 M HCl) içinde korozyon önleyici olarak kullanılmıştır. ME-1 ve ME-2'nin inhibe edici etkinleri, konsantrasyonları arttıkça artmaktadır. Metal yüzeyde ME-1 ve ME-2'nin adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Polarizasyon çalışmaları, ME-1 ve ME-2'nin karma tip inhibitörler olduğunu göstermiştir. E_{HOMO} ve E_{LUMO} , ΔE , η , $\chi \mu$ ve ΔN gibi DFT parametreleri, ME-1 ve ME-2 molekülleri için türetilmiş ve deneysel sonuçlarla ilişkilendirilmiştir. Asidik ortamda organik inhibitörlerin hetero-atomlarının protonlanma kolaylığı göz önünde bulundurularak protonlanmış veya katyonik inhibitör molekülleri üzerinde DFT çalışmaları yapılmıştır. DFT çalışmaları ayrıca, asidik ortamdaki organik inhibitörlerin hetero-atomlarının protonlanmaya eğilimli olduğunu, deneylerin ve yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) çalışmalarının (nötr ve protonlu) çok tutarlı olduğunu göz önüne alarak protonlanmış veya katyonik inhibitör molekülleri üzerinde de yapılmıştır (Verma vd., 2018).

N-fenil-benzamid türevlerinin (BNA) (N- (4-nitro Fenil) benzamid, (BNA-1; -NO₂), N-fenilbenzamid (BNA-2; -H) ve N- (4-metoksifenil) benzen formamid (BNA-3; -OCH₃) moleküllerinin) elektron çekici ve elektron verici gruplarının etkisinin araştırılmasıdır. Hesaplamalı ve deneysel çalışmaların sonuçlarına göre metoksi (-OCH₃) süstituentleri inhibisyon etkinliğini arttırırken, nitro grubunun (-NO₂) inhibisyon etkinliğini düşürdüğü rapor edilmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları, BNA'ların arayüzey korozyon inhibitörleri olarak etki ettiğini ve polarizasyon çalışmaları inhibitörlerin katodik korozyon inhibitörleri olarak etki ettiklerini göstermiştir. BNA-1 ve BNA-2'nin en yüksek etkinliklerinin sırasıyla % 89,56, % 93,91 ve BNA-3 için ise % 96,52 olduğunu göstermiştir. İnhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Metal elektrolit arayüzünde adsorbe olan BNA'nın K_{ads} değeri yüksektir ve negatif ΔG° değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. AFM ve SEM analizi kullanılarak yapılan yumuşak çelik yüzeylerin yüzey çalışmaları, BNA'nın yüzeyde adsorbe olduğunu göstermektedir. Ayrıca E_a (aktivasyon enerjisi) değerlerinin yüksek olması korozyon için gerekli enerji bariyerini arttırdığını göstermiştir. 3-21G, 6-31G ve 6-311G baz setlerini kullanarak yapılan DFT çalışmaları, deneysel verimlilik sekansı için önemli bir destek sağlamıştır (Mishra vd., 2018).

Üç farklı 1,3,4-oksadiazol türevi 5-((2-metil-1H-benzo[d]imidazol-1-il)metil)-1,3,4-oksadiazol kullanmışlardır. 2-Metiltiyol(MBIMOT), ((2-Etil-1H-benzo[d]imidazol-1-il)metil)-1,3,4-oksadiazol-2-tiyol(EBIMOT)ve5-((2-propil-1H-benzo[d]imidazol-1-il)metil) -1,3,4-oksadiazol-2-tiol (PBIMOT)'ün düşük karbonlu çeliğin sülfürik asitte korozyonunu inhibe etme özelliklerini değerlendirmek için gravimetrik ve elektrokimyasal yöntemler ile SEM ve hesaplama yöntemleri kullanılmıştır. EIS ölçümlerine göre, inhibitör konsantrasyonu arttıkça yük transfer direncinin arttığını, polarizasyon çalışmasından ise bu inhibitörlerin karma tip inhibitör davranışı gösterdiğini bulmuşlardır. Langmuir adsorpsiyon izotermi, termodinamik ve kinetik parametreler düşük karbonlu çelik yüzeyine inhibitörlerin fiziksel ve kimyasal adsorplandığını göstermiştir (Ammal vd., 2018).

Oda sıcaklığında yeni bir azometin bileşiğinden çevre dostu 3-(2-amino-4,5-dimetilfeniliminometil)benzaldehiti (ADMB) sentezlemişlerdir. 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde yumuşak çelik (MS) korozyonunu değişik konsantrasyonlarda (1mM - 0,001mM) inhibitör içeren ortamlarda yüzey karakterizasyon teknikleri ve elektrokimyasal yöntemler ile test etmişlerdir. Adsorpsiyon olayını değerlendirmek için çeşitli adsorpsiyon ve aktivasyon parametreleri kullanmışlardır. ATR-FT-IR, SEM, AFM ve EDS gibi yüzey özellik çalışmaları ile MS numunelerinde koruyucu bir ADMB tabakası oluşumunu göstermişlerdir. ADMB'nin yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) işlemi, HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu (ΔE) belirlenmiş ve önemli ölçüde yüksek inhibisyon etkinliği sağladığı rapor edilmiştir. Bu sonuçlar ADMB'nin H₂SO₄ çözeltisinde MS'nin korozyonunu inhibe edici etkisi olduğunu göstermiştir. Deneysel ölçümlerde öngörülen inhibe edici verimlilik, teorik olarak değerlendirilen parametrelerin ve spektroskopik tekniklerin sonuçları ile tutarlıdır (Kumar vd., 2018).

Bu çalışmada iki sentetik kinolin türevi incelenmiştir: 6-benzilkinolin (BQ) ve 6-(kinolin-6-ilmetil) benzen-1,2,3,4,5-pentasülfonik asit (QBPA). 1 M HCl'de yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitörlerin etkisi ağırlık kaybı, elektrokimyasal ölçümler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile değerlendirilmiştir. Tüm deneysel sonuçlar, BQ ve QBPA'nın çeliklerin korozyon direncini büyük ölçüde artırdığını ve QBPA'nın BQ'dan daha iyi önleme performansı gösterdiğini ortaya koymuştur. Potansiyodinamik polarizasyonun sonuçları, BQ ve

QBPA'nın karma tip inhibitörler olarak davrandığını göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermi, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarıyla düşük karbonlu çelik yüzeyindeki BQ ve QBPA'nın adsorpsiyonu için uygundur. Kuantum kimyasal hesaplamalar ve moleküler dinamik simülasyonları, BQ ve QBPA'nın benzen halkalarının, farklı gradyan yönleriyle metal yüzeye adsorbe edildiğini gösterirken BQ ve QBPA'nın kinolin halkaları, çelik yüzeye neredeyse paralel olarak adsorbe edilmektedir (Jiang vd., 2018).

Triazin türevleri 4-((2-(5,6-Dipenil-1,2,4-triazin-3-il)hidrazono)metil)-N,N-dimetilanilin (HT-1), 3-(2-(4-metoksibenziliden)hidrazino)-5,6-difenil-1,2,4-triazin (HT-2) ve 2-(2-(5,6-difenil-1,2,4-triazin (HT-3)'ün inhibitör etkisi elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), potansiyodinamik polarizasyon, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile araştırılmıştır ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemleri ile teorik olarak incelenmiştir. Optimal konsantrasyonlarda (80 mg/L) inhibisyon verimi % 98,6 (HT-1), % 97,1 (HT-2) ve % 94,3 (HT-3) şeklinde bulunmuştur. Artan sıcaklıkla inhibisyon etkinliği azaldığı tespit edilmiştir (Singh vd., 2018).

1-(4-nitrofenil-imino)-1-(fenilhidrazono)-propan-2-on (NO₂AM) 1 M HCl çözeltisindeki inhibisyon etkisi, ağırlık kaybı, polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), elektron mikroskobu (SEM) ve UV-görünür spektroskopi ile çalışılmıştır. İnhibitör etkisinin artan inhibitör konsantrasyonu ile arttığı ve sıcaklık arttıkça azaldığı bulunmuştur. Korozyon inhibitörünün düşük karbonlu çelik yüzey üzerindeki adsorpsiyonu, Langmuir sorpsiyon izotermine uygundur. Korozyon inhibitörlerinin düşük karbon çeliği yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplandığını belirlemişlerdir. Polarizasyon çalışmalarından inhibitörlerin karma tip inhibitör davranışı sergilediğini bulmuşlardır. Teorik hesaplamalar için Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) kullanılmış, deneysel ölçüm sonuçları teorik hesaplamalar ile iyi bir uyum sergilemiştir (Hamani vd., 2017).

6-amino-3-metil-4-(p-tolil)-2,4-dihidropirano [2,3,C] pirazol-5-karboksilat etil eter (EPP-1), (fenil)-2,4-dihidro-pirano [2,3,C] pirazol-5-karboksilik asit etil ester (EPP-2), 6-amino-3-metil-4-nitrofenil)-2,4-dihidro-pirano [2,3,C] pirazol-5-karboksilik

asit etil ester (EPP-3) bileşikleri üç yeni korozyon inhibitörü olarak kullanılmıştır. Düşük karbonlu çelik üzerindeki korozyon önleme performanslarını (EIS) incelemek için gravimetrik analiz, potansiyometrik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) yumuşak çeliğin yüzey morfolojisini incelemek için kullanılmıştır. EPP-1, 100 mg/L'de en yüksek % 98.8 etkinlik göstermiştir, AFM ve SEM çalışmaları, metal yüzeylerde adsorpsiyon filmlerinin oluşumunu doğrulamıştır. İnhibitörlerle metaller arasındaki donör-reseptör ilişkisini anlamak için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılmıştır. İnhibitör moleküllerinin oryantasyonunu ve bağlanma enerjisini incelemek için moleküler dinamik simülasyon (MD) kullanılmıştır. Teori ve deneysel sonuçlar arasında iyi bir ilişki ortaya çıkmıştır (Dohare vd., 2017).

(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metanol (BTM) ve (1-(piridin-4-ilmetil)-1H-1,2,3-triazol-4-Metil alkol (PTM), 1,0 M HCl'de düşük karbonlu çelik için bir korozyon inhibitörü olarak çalışılmıştır. PTM'nin, 1,0 – 0,2 mM konsantrasyon aralığında, BTM'den daha güçlü bir inhibitör olarak etki ettiği bulunmuştur. Hesaplamalı kimya çalışmaları, triazol türevlerinin N atomunun ortaklanmamış elektron çiftini demir atomu ile paylaşarak veya demir yüzeyinden elektronları kabul ederek yumuşak çelik yüzeyinde, sulu sistemlerdeki düşük karbonlu çeliklerin yüzeyi ile güçlü etkileşimi nedeniyle adsorbe edilebileceğini göstermiştir. Piridin parçaları PTM'nin yüksek inhibisyon etkinliğinin nedeni olmalıdır (Ma vd., 2017).

Yeni bir organik bileşik olan 5-((2-etil-1-H-benzo-[d]-imidazol-1-il)-metil)-1,4,3-oksadiazol-2-tiol (EBIMOT) sentezlemişlerdir. Düşük karbonlu çeliklerde korozyon inhibisyonunda verimlilik çalışması, 0,5 M HCl'de üç farklı sıcaklıkta ağırlık kaybı teknikleri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon (PDP) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. EBIMOT adsorpsiyonla yüksek inhibe edici aktivite göstermiştir ve adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Kinetik parametreler de deneysel veriler kullanılarak elde edilmiş ve inhibitör etkinliğini moleküler yapı ile ilişkilendirmek için kuantum kimyasal DFT çalışmaları kullanılmıştır (Ammal vd., 2018).

Yeni bir tiyosemikarbazon bazlı tiyosemikarbazid türevi [(Z)-N-metil-2(2-okso-1-pentilindolin-3-iliden)-N-fenilhidrazinkarbotiyoamid ((PITSc)] inhibitör etkinliği incelenmiştir. 1 M HCl'de sentezlenen PITSc'nin inhibisyon etkinliği ağırlık kaybı metodu, potansiyodinamik polarizasyon metodu ve elektrokimyasal impedans tekniği ile değerlendirilmiştir. DFT yöntemi, PITSc'nin optimize edilmiş yapısı üzerinde kuantum kimyasal hesaplamaları yapmak için kullanılmıştır. PITSc'nin, 1 M HCl'de metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. PITSc'nin moleküler yapısını doğrulamak için tek bir kristal X ışını kristalografisi yöntemi kullanılmıştır. UV-görünür, FT-IR gibi çeşitli spektroskopik teknikler ve SEM-EDS gibi yüzey morfolojisi yöntemler inhibe edici özellikleri anlamak için kullanılmıştır (Muralisankar vd., 2017). Düşük karbonlu çeliğin (C38) 1 M HCl ortamındaki korozyonu piridazin'den türetilen heterosiklik organik bileşik olan etil(6-metil-3-okso-piridazin-2-il)asetat (GK2) ile ağırlık kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak çalışılmıştır. Ağırlık ölçümü deneylerinden inhibisyon etkinliği 10^{-3} M'da % 83.1 bulunmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları inhibitörün katodik tip inhibitör olduğunu göstermiştir (Ghazoui vd., 2017). İki oksazin türevi, 6-fenil-3(2H)-piridazinon (P1) ve 3-kloro-6-fenilpirazin (P2)'nin 0,5 M HCl ortamında düşük karbonlu çeliğin korozyon davranışına etkisi incelenmiştir. Tafel polarizasyonu, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), yüzey morfolojisi, FT-IR ve UV-vis teknikleri kullanılmıştır. Deney sonuçlarını doğrulamak için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. P1'in düşük konsantrasyonlarda korozyonu hızlandırdığı, ancak 1,25 mM'de % 61 inhibisyon etkinliği sağladığı, daha yüksek konsantrasyonlarda inhibisyon etki gösterdiği bulunmuştur. EIS ölçüm sonuçlarından, konsantrasyonun 0,1 mM'de % 88'den 1,25 mM'de % 96'ya yükselmesiyle P2'nin inhibe edici etkisinin arttığı bulunmuştur. Her iki bileşik de karma tip inhibitörlerdir. P2'nin yumuşak çelik yüzeyde adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygundur ve rekabetçi fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarına sahiptir. Kuantum kimyasal parametreleri, P2'nin P1'e kıyasla daha yüksek inhibisyon verimliliğinin P2'nin daha iyi elektron kabul edilebilirliği ile ilişkili olabileceği rapor edilmiştir (Olasunkanmi vd., 2017).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyaller

4.1.1. Tiyosemikarbazit Türevlerinin Sentezinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich Chemical firmasından satın alınmıştır

Hidrazin hidrat; tiyosemikarbazitlerin eldesinde kullanıldı.

2-Feniletıl izosiyanat; 4-(2-Feniletıl)-3-tiyosemikarbazidin eldesinde kullanılmıştır.

2-Bromofenil izosiyanat; 4-(2-Bromofenil)-3-tiyosemikarbazidin eldesinde kullanılmıştır.

4-Bromofenil izosiyanat; 4-(4-Bromofenil)-3-tiyosemikarbazidin eldesinde kullanılmıştır.

Exo-2-Norbornil- izosiyanat; Exo-2-Norbornil-3-tiyosemikarbazidin eldesinde kullanılmıştır.

Sikloheksil izosiyanat; 4-(Sikloheksil)-3-tiyosemikarbazidin eldesinde kullanılmıştır.

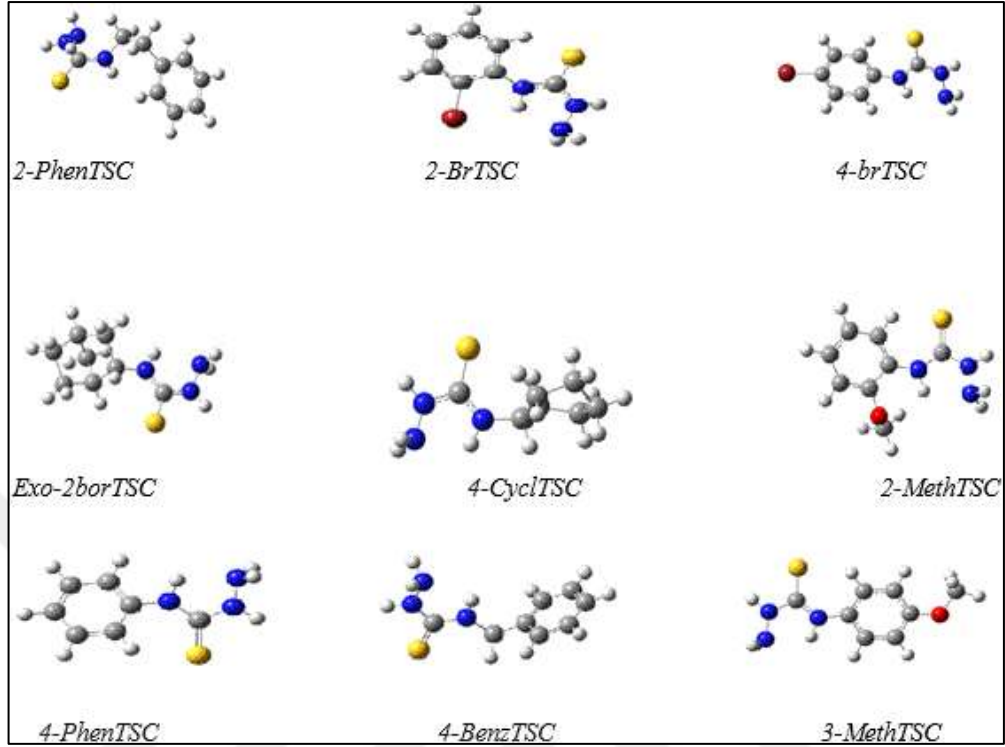
2-Metoksifenil izosiyanat; 4-(2-Metoksifenil)-3-tiyosemikarbazidin eldesinde kullanılmıştır.

Fenil- izosiyanat, 4-Fenil-3-tiyosemikarbazidin eldesinde kullanılmıştır.

4-Benzil- izosiyanat; 4-Benzil-3-tiyosemikarbazidin eldesinde kullanılmıştır.

3-Metoksifenil izosiyanat; 4-(3-Metoksifenil)-3-tiyosemikarbazidin eldesinde kullanılmıştır.

Çalışılan tiyosemikarbazid türevlerinin yapısı Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Çalışılan tiyosemikarbazid türevleri

4.1.2. Kullanılan Çözücüler

Etanol: Tiyosemikarbazit, bileşiklerinin eldesinde kullanılmıştır.

Aseton: Kuponların ve elektrodların temizlenmesinde kullanılmıştır

4.1.3. Elektrotlar

Elektrokimyasal deneyleri yapmak için; çalışma elektrotu olarak bileşimi % 0,11 Si, % 1,01 Cr, % 0,99 Mn ve % 97,89 Fe olan yumuşak çelik, karşıt elektrot olarak 1x1 cm platin elektrot ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3.0 M KCl) elektrottan oluşan üç elektrotlu bir hücre düzeneği kullanılmıştır. Silindirik çalışma elektrotlarının elektriksel iletkenliği bir bakır tel ile sağlanmıştır. Poliester içine gömülen yumuşak çelik elektrotların korozif ortam ile temas halinde tutulan bölümü 0,6359 cm² yüzey alanına sahiptir. Her bir deneyden önce, yumuşak çeliğin yüzeyleri farklı kalınlıklarda zımpara kağıtları ile (150 grit, 600 grit, 1000 grit) mekanik

parlatma cihazında parlatılmış, aseton ile temizlenmiş, distile suyla yıkanmış ve hücreye yerleştirilmiştir.

4.1.4. Kullanılan Cihazlar

1. Kızılötesi spektrumlar, Perkin-Elmer 843 spektrometresi ile belirlenmiştir..
2. Elektrokimyasal deneyler, bilgisayar kontrolü altında CHI 660B model elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Elektrokimyasal iş istasyonu (CHI 660B)

3. Yumuşak çelik elektrotların yüzeyini temizlemek için zımpara cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Mekanik parlatma cihazı

4. Sabit sıcaklıkta çalışmak için NUVE BM 302 model su banyosu kullanılmıştır. Tüm deneyler, çift cidarlı bir çalışma hücresi su sirkülatörüne bağlanarak yapılmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Su haznesi ve su ceketini genel görünümü

5. Kuponların kurutulması için NUVE FN 400 model etüv kullanılmıştır.
6. Taramalı elektron Mikroskop (SEM) ölçümleri Carl Zeiss EVO 40XVP model SEM ile gerçekleştirilmiştir.

4.2. Yöntemler

4.2.1. Tiyosemikarbazid Türevlerinin Sentezi

Etanol (30 mL) içindeki fenil izotiyosiyanat türevleri (R) (0.1 mol) ve hidrazin hidrat (0.1 mol) karışımı buz banyosunda 4 saat karıştırılmış ve sonra süzölmüştür. Kalıntı, etanolden kristalleştirilmiştir (R=2-Feniletıl izosiyanat, 2-Bromofenil izosiyanat, 4-Bromofenil izosiyanat, Exo-2-Norbornil-izosiyanat, Sikloheksil izosiyanat, 2-Metoksifenil izosiyanat, Fenil-izosiyanat, 4-Benzil-izosiyanat; 3-Metoksifenil izosiyanat) (Karalı vd., 2007).

4.2.2. Ağırlık Kaybı Deneyleri

Uzunluğu 4,00 cm, genişliği 1,90 cm ve kalınlığı 0,03 cm ve toplam yüzey alanı 15,554 cm² olan dikdörtgen şeklindeki karbon çelik kuponlar kullanılmıştır. Kuponlar bir dizi zımpara kağıdı ile temizlenmiş, daha sonra distile su ile yıkanmış ve aseton ile silindikten sonra etüvde kurutulup tartılmıştır. Ağırlığı belirlenen kuponlar, 4-SikITSC içeren ve içermeyen 100 mL 1 M HCl çözeltisine daldırılmış 24 saat, 48 saat ve 72 saat süreyle çözeltilerde bekletildikten sonra çıkarılmış ve distile su ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuş, tartılmış ve korozyon hızı belirlenmiştir.

4.2.3. Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri

Deneyle, 1×10^{-5} - 1×10^{-2} M TSC türevleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler bir saatlik bekleme süresinin sonunda açık devre korozyon potansiyeli (E_{corr}) belirlendikten sonra yapılmıştır.

4.2.3.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

EIS ölçümleri korozyon potansiyelinde 5 mV genlikte uygulanarak 10^5 ila 10^{-2} Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.2. Lineer polarizasyon direnci (LPR)

0,1 mV/s'lik tarama hızında korozyon potansiyeline göre ± 10 mV potansiyel aralığında akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden lineer polarizasyon direnci (R_{lp}) değerleri hesaplanmıştır.

4.2.3.3. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, korozyon potansiyelinden -0,300 V katodik potansiyelde ve + 0,300 V anodik potansiyelde 1,0 mV/s tarama hızında potansiyodinamik teknik kullanılarak elde edilmiştir. Korozyon akım yoğunluğu değerleri katodik akım potansiyel eğrilerinin Tafel ekstrapolasyon metodu ile belirlenmiştir.

4.2.3.4. Daldırma zamanı testi

Farklı derişimlerde 4-SikITSC içeren 1,0 M HCl çözeltilisinde yumuşak çeliğin korozyon davranışı 24, 48 ve 72 saat bekleme süreleri sonunda elektrokimyasal impedans ölçüleri yöntemiyle araştırılmıştır.

4.2.4. Yüzey Morfoloji Çalışmaları

Yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojisi, 293 K'de $1,0 \times 10^{-2}$ M 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 72 saat bekletilmiş elektrotların yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

4.2.5. Kuantum Kimyasal Çalışmalar

Gaussian G09W: Sentezlenen tiyosemikarbazid türevlerinin bilgisayar ortamında moleküler modellenmesinde kullanılmıştır.

GaussView 5.0: Görsel verilerin eldesinde kullanılmıştır

5. TARTIŞMA

5.1. Tiyosemikarbazid Türevlerinin Sentezi

İnhibitör olarak kullanılan tiyosemikarbazid türevleri sentezlenmiştir. FT-IR spektrumları Ek 1 ve veriler Tablo 5.1' de verilmiştir. Ek 1 de verilen Spektrumlar ilgili literatürler göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir. IR spektrumunda 2-BrTSC için 3332, 3257, 3201 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, 4-BrTSC için 3289, 3241, 3179 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, 2-MethTSC için 3312, 3281, 3332 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, 2-PhenTSC için 3300, 3200 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, 3-MethTSC için 3268, 3181 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, 4-BenzTSC için, 3317, 3303, 3188 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, 4-SiklTSC için 3333, 3294, 3134 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, 4-PhenTSC için 3300, 3101 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, Exo-2borTSC için 3327, 3261, 318 cm^{-1} 'de gözlenen pikler N-H ve NH₂ titreşimlerine aittir (Sardari vd., 2017). 1645'e yakın ve 1620 cm^{-1} 'deki bantlar, NH₂ 'ye bağlı absorpsiyon pikleridir (Wiles ve Suprunchuk, 1968). spektrumunda Bu pik 2-BrTSC için 1650 cm^{-1} 'de, 4-BrTSC için 1611 cm^{-1} 'de, 2-MethTSC için 1621 cm^{-1} 'de, 2-PhenTSC için 1631 cm^{-1} 'de, 3-MethTSC için 1630 cm^{-1} 'de, 4-BenzTSC için 1612 cm^{-1} 'de, 4-SiklTSC için 1622 cm^{-1} 'de 4-PhenTSC için 1632 cm^{-1} 'de, Exo-2borTSC için 1623 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $\nu(\text{C}=\text{S})$ & $\delta(\text{C}=\text{S})$ bandları 2-BrTSC için 1249, 857 cm^{-1} 'de, 4-BrTSC için 1264, 809 cm^{-1} 'de, 2-MethTSC için 1271, 844 cm^{-1} 'de, 2-PhenTSC için 1249, 830 cm^{-1} 'de, 3-MethTSC için 1313, 823 cm^{-1} 'de, 4-BenzTSC için 1223, 790 cm^{-1} 'de, 4-SiklTSC için 1232, 813 cm^{-1} 'de 4-PhenTSC için 1281, 839 cm^{-1} 'de, Exo-2borTSC için 1245, 842 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1288 cm^{-1} ve 823 cm^{-1} de gözlenen kuvvetli pikler $\nu(\text{C}=\text{S})$ & $\delta(\text{C}=\text{S})$ nedeniyledir (Tada vd., 2011).

Metalik malzemelerin asidik çözeltilerde aşınması büyük hasarlara neden olur. Yumuşak çelik, depolama tanklarının imalatında, sanayideki reaksiyon kaplarının üretiminde kullanılmaktadır ve bu tür malzemelerin temizlenmesi işleminde asit çözeltileri yaygın olarak kullanıldığından dolayı (Tizpar vd., 2006; Jeyaprabha vd., 2005; Amar vd., 2003) korozyonun önlenmesi için korozyonu koruma yöntemlerinden biri ortama metalin çözünme hızını azaltan inhibitörlerin

eklenmesidir. Çalışmamızın amacı, 1,0 M HCl ortamlarında yumuşak çeliğin korozyonuna tiyosemikarbazid türevlerinin etkisini araştırmaktır

5.2. Gravimetrik Ölçüm

Asidik çözeltiler farklı endüstrilerde metal yüzeyini temizleme işlemlerinde kullanılır. Demir ve alaşımlarının maliyetinin düşük olması ve mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı petrol üretimi ve rafinesi, inşaat ve metal işleme ekipmanları, denizcilik uygulamaları, nükleer ve fosil yakıt enerji santralleri, ulaştırma, kimyasal işleme sistemleri, boru hatları, madencilik ve inşaat gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Ancak asidik ortamda bu malzemelerin kullanımını kısıtlayan en önemli sorun korozyondur. Asidik ortamda korozyonu önleme yöntemlerinden olan inhibitörlerle korumada dokuz farklı inhibitor molekülünün etkileri deneysel ve teorik olarak araştırılmıştır.

Farklı konsantrasyonlarda 4-SikITSC'nin 293 K'de 1,0 M HCl'de yumuşak çeliğin korozyonu üzerindeki etkileri 24 saat, 48 saat ve 72 saat daldırma süresi sonunda ağırlık kaybı yöntemiyle incelenmiştir. Yumuşak çeliklerin korozyon hızı (C_R), aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir (Zakaria vd., 2016).

Tablo 5.1. TSC türevlerinin FT-IR spektrum bulguları

	2-BrTSC	4-BrTSC	2-MethTSC	2-PhenTSC	3-MethTSC	4-BenzTSC	4-SiklTSC	4-PhenTSC	Exo-2borTSC
N-H1°	3332,27	3289	3312	3300		3317	3334	3301	3327
1N-H2°	3258	3241	3281		3268	3303	3295		3261
2N-H2°	3202	3179	3257 3193	3200	3182	3188	3134	3102	3182
C-H2			2960 2936			3059 2973 2912	2926	2938	2949
N-H-bending	1650	1612	2834 1621 1598	2862 1632	2839 1630	1613	2853 1622	1632	2866 1623
N-H -bending	1550	1543	1538	1539	1592	1537		1594	1525
	1467	1446	1456	1494	1486	1451	1495	1446	1493
C-S	1249	1264	1357 1271	1452 1249	1466 1313	1305 1223	1447 1232	1488 1281	1245
			1238	1207				1216	
		1200	1199	1192					
	1113		1167 1114	1103					
		1044	1021	1059	1028	1076		1068	1072
C-H	902		970 902	934 905	897	953	932	964	
C-S	857	809	844	830	823	790	813	839	842

$$C_R = \frac{\Delta m}{St} \quad (5.1)$$

Burada Δm ; elektrotların kütle kaybı, S; kuponun yüzey alanı $15,554 \text{ cm}^2$ ve t; daldırma süresidir (24 saat, 48 saat ve 72 saat). Korozyon inhibitörünün inhibisyon etkinliği (% IE) aşağıdaki ifade ile tanımlanır (Shihab vd., 2014).

$$IE(\%) = \frac{C_{R_0} - C_R}{C_{R_0}} \times 100 \quad (5.2)$$

Burada; C_{R_0} ve C_R sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda korozyon hızıdır.

Yumuşak çeliğin korozyon hızı, yüzey kaplama kesri ve inhibisyon etkinliği değerleri Tablo 5.2'de verilmektedir.

Tablo 5.2. 293 K'de değişik derişimlerde 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamında farklı bekleme süreleri sonunda ağırlık kaybı yöntemiyle belirlenen korozyon parametreleri

24h/Con	C_R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	IE%
1,0 M HCl	0,2946	-	-
1×10^{-5}	0,0498	0,83	83
1×10^{-4}	0,0272	0,90	90
1×10^{-3}	0,0169	0,94	94
1×10^{-2}	0,0102	0,96	96
48h/Con			
1,0 M HCl	0,4090	-	-
1×10^{-5}	0,0420	0,90	90
1×10^{-4}	0,0200	0,95	95
1×10^{-3}	0,0090	0,98	98
1×10^{-2}	0,0060	0,99	99
72h/Con			
1,0 M HCl	0,3171	-	-
1×10^{-5}	0,0550	0,82	82
1×10^{-4}	0,0247	0,92	92
1×10^{-3}	0,0089	0,97	97
1×10^{-2}	0,0043	0,98	98

İnhibitör içeren asidik ortamlarda inhibitör derişiminin ve bekleme süresinin artmasıyla korozyon hızı değerleri azalmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin, inhibitör derişiminin artmasıyla arttığı görülmektedir. İnhibisyon etkinliği değerleri, 1×10^{-5} M 4-SiklTSC çözeltisinde 24 saatin sonuna kadar artmıştır. 48 saatde inhibisyon etkinliği değerinin azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M ve 1×10^{-2} M inhibitör içeren çözeltilerinde inhibisyon etkinliği değerleri 24

saate kadar yükselmiş ve daha fazla değişmemiştir (Tablo 5.2). Bu sonuçlar, inhibitör moleküllerinin çelik yüzeyinde adsorbe olduğunu ve korozyonu inhibe ettiğini göstermektedir (Saxena vd., 2018).

5.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri

Tiyosemikarbazid türevlerinin (4-BrTSC, 2-BrTSC, 2-PhenTSC, 4-BenzTSC, 4-SiklTSC ,4-PhenTSC, Exo-2borTSC, 3-MethTSC ve 2-MethTSC) varlığında ve yokluğunda 1,0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin anodik ve katodik polarizasyon eğrileri 293 K'de çalışılmıştır. Elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.1 - Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akımı yoğunluğu (i_{corr}) ve katodik Tafel sabiti (β_c), yüzey kaplama kesri (θ) ve yüzde inhibisyon etkinliği (% IE) gibi potansiyodinamik polarizasyon parametreleri Tablo 5.3'de verilmiştir. Yüzey kaplama kesri (θ) ve yüzde inhibisyon etkinliği (% IE) değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır (Saranya vd., 2016).

$$\theta = \frac{i_{corr}^o - i_{corr}}{i_{corr}^o} \quad (5.3)$$

$$\%IE = \theta \times 100 \quad (5.4)$$

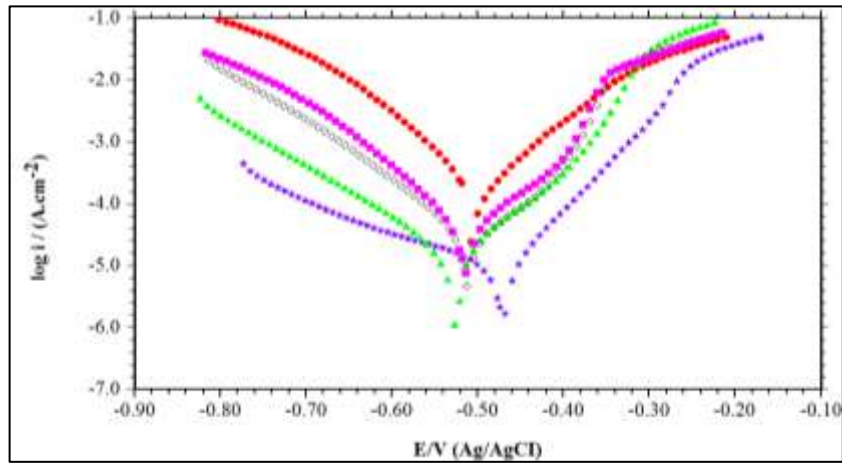
Burada i_{corr}^o ve i_{corr} sırasıyla inhibitör içermeyen ve içeren ortamlarda korozyon akım yoğunluğudur.

Tablo 5.3. Çeşitli derişimlerde tiyosemikarbazid türevleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamlarında MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

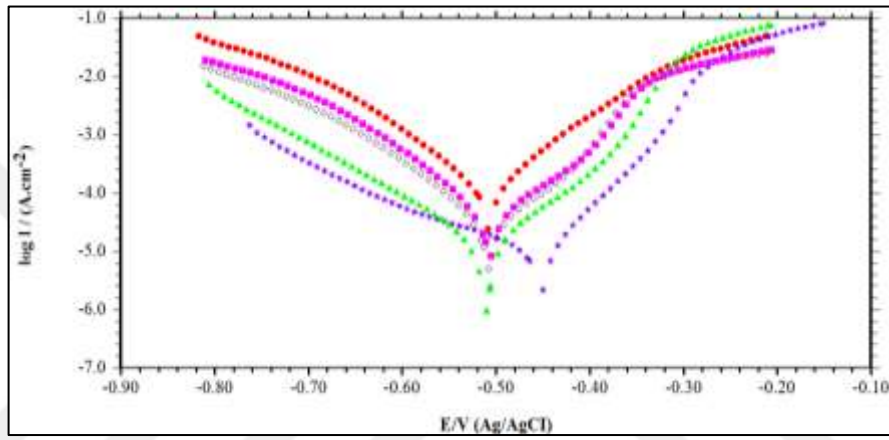
C (M)	E_{cor} (V/Ag/AgCl)	i_{corr} (μ A/cm ²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	IE (%)	θ
Blank	-0,518	158,78	93	-	-
4-BrTSC					
1×10^{-5}	-0,518	46,84	87	71	0,71
1×10^{-4}	-0,515	21,46	98	86	0,86
1×10^{-3}	-0,524	13,38	117	92	0,92
1×10^{-2}	-0,468	8,10	151	95	0,95
2-BrTSC					
1×10^{-5}	-0,511	53,72	89	66	0,66
1×10^{-4}	-0,513	39,83	92	75	0,75
1×10^{-3}	-0,507	12,30	108	92	0,92
1×10^{-2}	-0,464	9,16	163	94	0,94

Tablo 5.3. 'ün devamı

C (M)	E_{cor} (V/Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$-\beta_c$ (mV/dec)	IE (%)	θ
4PhenTSC					
1×10^{-5}	-0,515	47,66	95	70	0,70
1×10^{-4}	-0,501	24,89	109	84	0,84
1×10^{-3}	-0,488	11,03	133	93	0,93
1×10^{-2}	-0,479	6,16	164	96	0,96
4-BenzTSC					
1×10^{-5}	-0,501	35,54	89	78	0,78
1×10^{-4}	-0,514	25,77	101	84	0,84
1×10^{-3}	-0,492	8,44	104	95	0,95
1×10^{-2}	-0,487	6,79	128	96	0,96
2-PhenTSC					
1×10^{-5}	-0,519	59,96	90	62	0,62
1×10^{-4}	-0,514	34,68	90	78	0,78
1×10^{-3}	-0,514	19,11	96	88	0,88
1×10^{-2}	-0,504	12,01	103	92	0,92
Exo-2borTSC					
1×10^{-5}	-0,505	46,75	91	71	0,71
1×10^{-4}	-0,505	32,47	93	80	0,80
1×10^{-3}	-0,506	17,13	105	89	0,89
1×10^{-2}	-0,520	13,89	116	91	0,91
4-SiklTSC					
1×10^{-5}	-0,511	47,27	91	70	0,70
1×10^{-4}	-0,515	31,95	90	80	0,80
1×10^{-3}	-0,513	16,57	94	90	0,90
1×10^{-2}	-0,513	10,07	135	94	0,94
3-MethTSC					
1×10^{-5}	-0,504	39,39	85	75	0,75
1×10^{-4}	-0,505	34,33	102	78	0,78
1×10^{-3}	-0,502	16,15	109	90	0,90
1×10^{-2}	-0,466	8,12	146	95	0,95
2-MethTSC					
1×10^{-5}	-0,503	50,67	85	68	0,68
1×10^{-4}	-0,508	31,70	99	80	0,80
1×10^{-3}	-0,493	13,56	101	91	0,91
1×10^{-2}	-0,496	15,64	158	90	0,90

Şekil 5.1. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-BrTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitör içermeyen çözeltide E_{corr} değeri -0,518 V iken, inhibitör içeren ortamlarda derişimin artmasıyla pozitif yöne değişmiştir. Şekil 5.1'den anodik ve katodik bölgelerin akım yoğunluğunun 1,0 M HCl çözeltisine kıyasla daha düşük olduğu görölmektedir. i_{corr} değeri, inhibitor içermeyen çözeltide $158,78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ iken 1×10^{-2} M konsantrasyonda 4-BrTSC içeren asidik ortamda $8,10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ olmuştur. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça, korozyon akımı yoğunluğu değerleri azalmış, tüm çözeltelerde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri % 71–95 arasında değişmiştir.



Şekil 5.2. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-BrTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

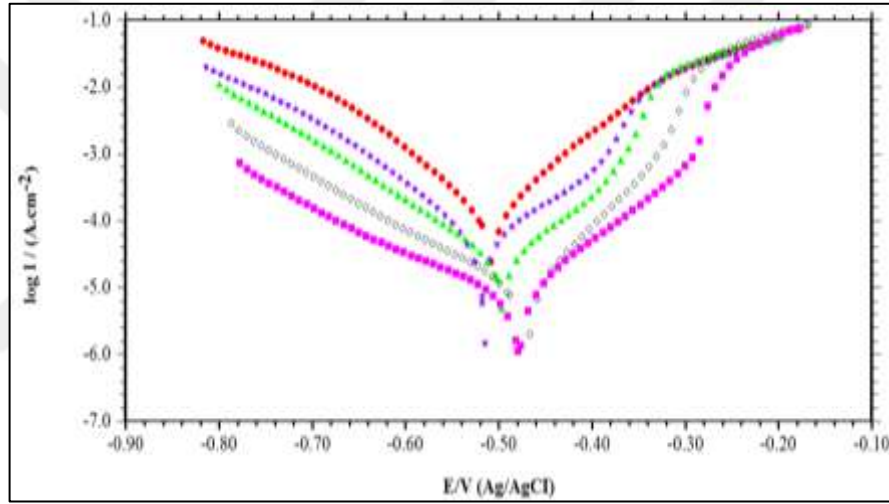
İnhibitör içermeyen çözeltide E_{corr} değeri -0,518 V iken, inhibitör konsantrasyonunda artışla birlikte pozitif yöne değişim olmuştur. Şekil 5.2'den anodik ve katodik bölgelerin akım yoğunluğunun 1,0 M HCl çözeltisine kıyasla daha düşük olduğu açıktır. i_{corr} değeri, inhibitör içermeyen çözeltide $158,78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve 1×10^{-2} M 2-BrTSC içeren ortamda $9,16 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ olmuştur. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça, korozyon akımı yoğunluğu değerleri azalmış, tüm çözeltelerde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerleri % 66 - 94 arasında değişmiştir.

İnhibitör içermeyen ortamda

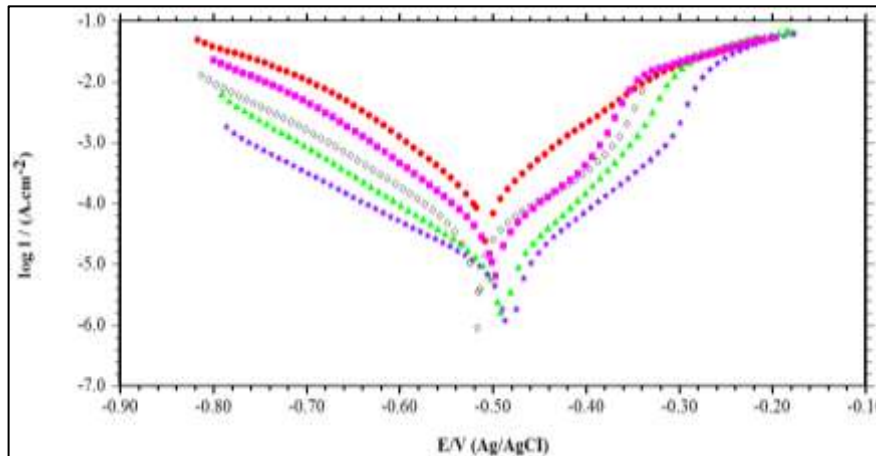
E_{corr} değeri -0,518 V iken, inhibitör derişiminin artmasıyla pozitif yönde değişmiştir. Şekil 5.3'den anodik ve katodik bölgelerin akım yoğunluğunun 1,0 M HCl çözeltisine kıyasla daha düşük olduğu açıktır. i_{corr} değeri, inhibitör içermeyen çözeltide $158,78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve 1×10^{-2} M 4-PhenTSC içeren ortamda $6,16 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

olmuştur. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça, korozyon akımı yoğunluk değerleri azalmış, tüm çözeltilerde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri % 70-96 arasında değişmiştir.

İnhibitör içermeyen çözeltide E_{corr} değeri -0,518 V iken, inhibitör derişiminin artışıyla birlikte pozitif yönde değişim olmuştur. Şekil 5.4'ten inhibitör içeren ortamlarda anodik ve katodik bölgelerin akım yoğunluğunun 1,0 M HCl çözeltisine kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. i_{corr} değeri, inhibitör eklenmemiş çözeltide $158,78 \mu A.cm^{-2}$ ve 1×10^{-2} M derişimde 4-BenzTSC içeren ortamda $6,79 \mu A.cm^{-2}$ olmuştur.



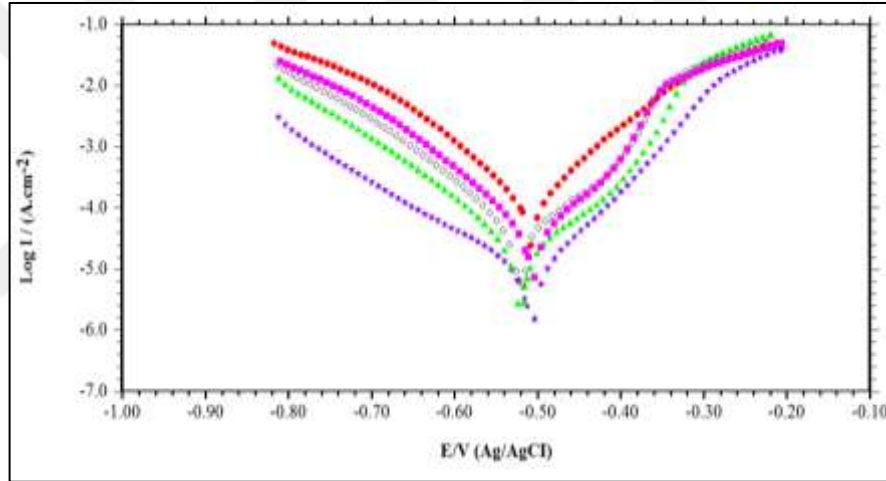
Şekil 5.3. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-PhenTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.4. 1,0 M HCl (●) ve 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-BenzTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon Eğrileri

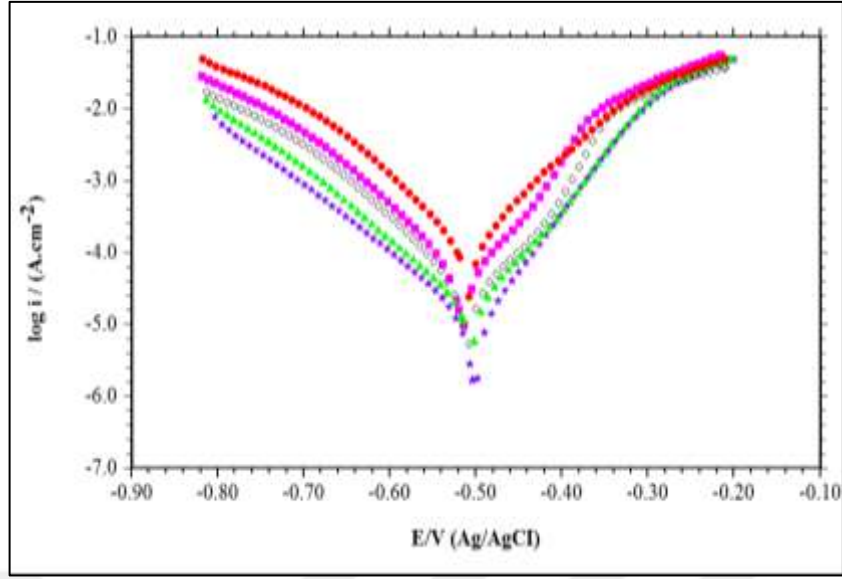
İnhibitör konsantrasyonu arttıkça, korozyon akım yoğunluğu değerleri azalmış, tüm çözeltilerde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri % 78-96 arasında değişmiştir.

İnhibitör içermeyen çözeltide E_{corr} değeri -0,518 V iken, inhibitör derişiminin artmasıyla değişim olmamıştır. Şekil 5.5'ten anodik ve katodik bölgelerin akım yoğunluğunun 1,0 M HCl çözeltilisine kıyasla daha düşük olduğu görölmektedir. i_{corr} değeri, 1 M HCl çözeltilisinde $158,78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve 1×10^{-2} M 4-SiklTSC içeren asidik ortamda $10,07 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bulunmuştur. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça, korozyon akımı yoğunluğu değerleri azalmış, tüm çözeltilerde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri % 70-94 arasında değişmiştir.



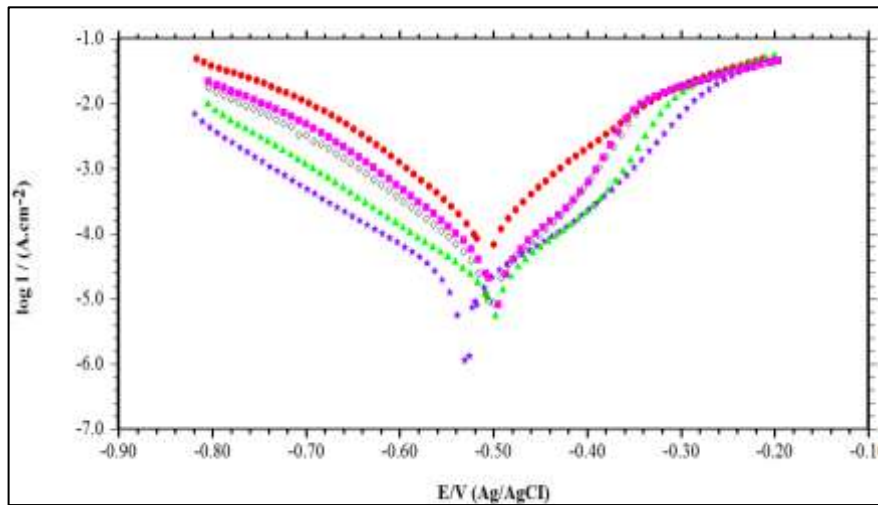
Şekil 5.5. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitör içermeyen ortamda E_{corr} değeri -0,518 V iken, inhibitör derişiminin artmasıyla değişim olmamıştır. Şekil 5.6'dan göröldüğü gibi anodik ve katodik bölgelerin akım yoğunluğu 1,0 M HCl çözeltilisine göre daha düşük olduğu görölmektedir. i_{corr} değeri, inhibitör eklenmemiş çözeltide $158,78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve 1×10^{-2} M 2-PhenTSC'de $12,01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bulunmuştur. İnhibitör derişimi arttıkça, korozyon akım yoğunluğu değerleri azalmış, tüm çözeltilerde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Yüzde olarak inhibisyon etkinliği değerleri % 62–92 arasında değişmiştir.



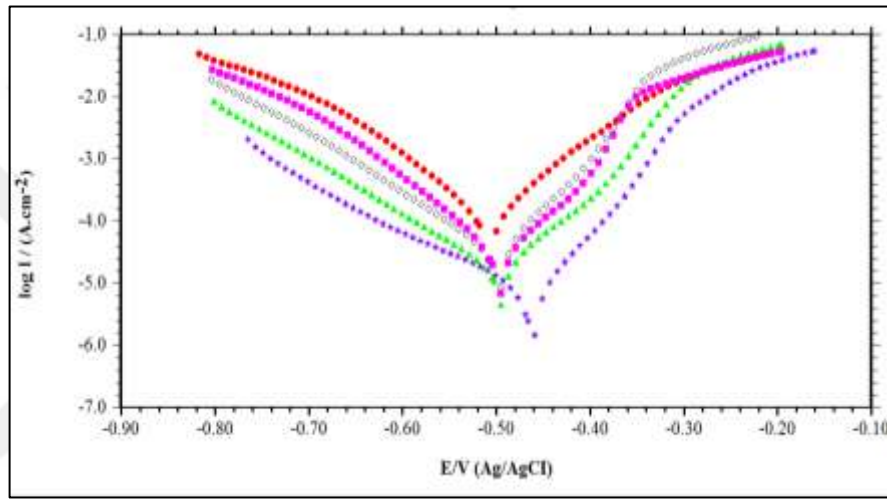
Şekil 5.6. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-PhenTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitör içermeyen ortamda E_{corr} değeri -0,518 V iken, inhibitör derişiminin artmasıyla negatif yönde değişim olmuştur. Şekil 5.7'den anodik ve katodik bölgelerin akım yoğunluğunun 1,0 M HCl çözeltisine kıyasla daha düşük olduğu açıktır. i_{corr} değeri, inhibitör eklenmemiş çözeltide $158,78 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ve 1×10^{-2} M Exo-2borTSC içeren asidik ortamda $13,89 \mu\text{A.cm}^{-2}$ olmuştur. İnhibitör konsantrasyonu arttığında, korozyon akımı yoğunluğu değerleri azalmış, tüm çözeltelerde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Yüzde olarak inhibisyon etkinliği değerleri % 71–91 arasında değişmiştir.



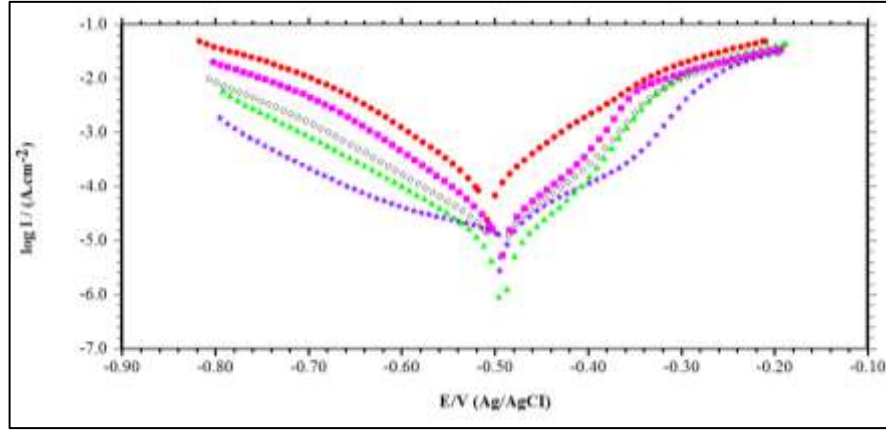
Şekil 5.7. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) Exo-2borTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitör içermeyen çözeltide E_{corr} değeri -0,518 V iken, inhibitör içeren ortamlarda inhibitör derişiminde artışla birlikte pozitif yönde değişim olmuştur. Şekil 5.8'den anodik ve katodik bölgelerin akım yoğunluğunun 1,0 M HCl çözeltisine kıyasla daha düşük olduğu görölmektedir. i_{corr} değeri, inhibitör içermeyen çözeltide $158,78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve 1×10^{-2} M derişimde 3-MethTSC içeren ortamda $8,12 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ olmuştur. İnhibitör konsantrasyonu arttığında, korozyon akımı yoğunluk değerleri azalmış, tüm çözeltelerde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri % 75–95 arasında değişmiştir.



Şekil 5.8. 1,0 M HCl (●) ve 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 3-MethTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitör içermeyen çözeltide E_{corr} değeri -0,518 V iken, inhibitör derişiminde artışla birlikte biraz pozitif yöne kaymıştır. Şekil 5.9'dan anodik ve katodik bölgelerin akım yoğunluğunun 1,0 M HCl çözeltisine göre daha düşük olduğu açıktır. i_{corr} değeri, inhibitör eklenmemiş çözeltide $158,78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve 1×10^{-2} M derişimde 2-MethTSC içeren ortamda $15,64 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ olmuştur. İnhibitör konsantrasyonu arttığında, korozyon akımı yoğunluk değerleri azalmış, tüm çözeltelerde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri % 68–90 arasında değişmiştir.



Şekil 5.9. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-MthTSC içeren ortamlarda 293K'de MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Polarizasyon eğrilerinden, inhibitörleri içeren asidik ortamlarda akım yoğunluğunun inhibitör içermeyen asidik ortamdan daha düşük olduğu bulunmuştur. Asidik çözeltiye TSC türevleri eklendiğinde, hem anodik metal çözünmesi hem de katodik hidrojen indirgenmesi reaksiyonları yavaşlatılmıştır. TSC'nin türevleri, yumuşak çeliğin yüzeyinde adsorbe olarak koruyucu bir film oluşturmuş, böylece korozyonu yavaşlatmıştır. Tablo 2'den görülebileceği gibi, E_{corr} değeri maksimum 54 mV değişmiştir. E_{corr} değerindeki maksimum değişiklik 85 mV'tan az olduğu için, inhibitörlerin karma tip inhibitör olarak davrandığı görülmektedir (Kumar vd., 2014; Momin vd., 2016; Hu vd., 2016).

Katodik Tafel sabiti (β_c) değerlerinin inhibitör varlığında arttığı bulunmuştur. Tafel sabiti değerindeki değişimler inhibitörlerin varlığında hidrojen indirgenme reaksiyonunun kinetiğini etkilediğini göstermektedir. Bu sonuçlar proton indirgenmesi için enerji bariyerinde bir artış olduğunu ve bunun sonucunda gaz oluşumunun azaldığını işaret etmektedir. Ayrıca katodik polarizasyonun eğrilerinin paralel olduğu görülmektedir. Bu durum inhibitör ilavesinin, hidrojen indirgenme mekanizmasını değiştirmedeğini ve yumuşak çelik yüzeyindeki hidrojen iyonlarının indirgenmesinin esas olarak yük aktarım mekanizması vasıtasıyla meydana geldiğini göstermektedir. Bu şekilde H^+ iyonları için mevcut yüzey alanı azalmakta, gerçek reaksiyon mekanizması ise etkilenmemektedir (Aouniti vd., 2016; Zhang vd., 2016).

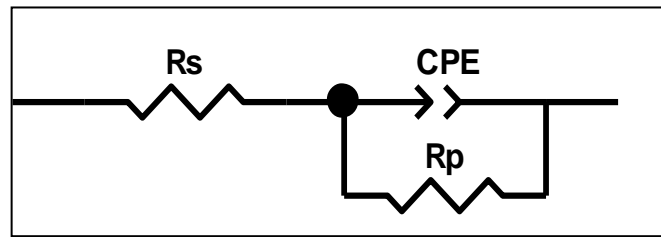
Anodik bölgede, -350 mV'den yüksek potansiyellerde düşük derişimde inhibitör içeren ortamlarda akım yoğunluğu değeri inhibitörsüz ortamdaki kadar olmuştur. Bu

potansiyel, desorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanabilir. Bu durumda, inhibitörün desorpsiyon oranı, adsorpsiyon oranından daha yüksektir. Bu sonuçlar, TSC türevlerinin inhibisyon modunun elektrot potansiyeline bağlı olduğunu göstermektedir (Liao vd., 2016; Bayol vd., 2007).

5.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), organik olarak kaplanmış metallerin özelliklerini değerlendirmek için yüzeyi bozmayan, hızlı ve kullanışlı bir tekniktir. Ayrıca organik inhibitörlerin metali koruma özelliklerinin çalışılmasında yaygın olarak kullanılır. Bu teknik, metal çözelti arayüzündeki çift tabakaya önemli ölçüde zarar vermediği için güvenilir sonuçlar verir. Ayrıca EIS elektrokimyasal sistem özellikleri hakkında kinetik ve mekanik bilgi sağlayabilir (Singh vd., 2016; Singh vd., 2016; Kowsari vd., 2016).

İmpedans verilerinin analizinde, metal çözelti arayüzünde meydana gelen fiziksel olayları modellemek için Ziew programı kullanılmıştır. Şekil 5.10'da verilen eşdeğer devre modelleri, inhibitörlerin yokluğunda ve varlığında yumuşak çeliğin korozif ortamda aşınmasına yönelik deneysel impedans verilerini simüle etmek için kullanılmıştır.



Şekil 5.10. İmpedans spektralarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modeli

$R_p^\circ = R_{ct} + R_d$ ve $R_p = R_{ct} + R_d + R_a + R_f$ inhibitor içermeyen ve içeren çözeltiler için R_s : çözelti direnci, R_{ct} : yük transfer direnci, R_d : difüz tabaka direnci, R_a : Metal / çözelti arayüzünde birikmiş türlerin direnci, R_f : film direnci, R_{por} : gözenek direnci, CPE : Sabit faz elementidir (Yıldız 2015; Solmaz 2014).

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (5.5)$$

Burada, Y_0 orantılı faktör, $j^2 = -1$ sanal sayı, ve ω impedansın sanal bölümünün açılmal frekansdır ($\omega = 2\pi f_{\max}$, f_{\max} impedansın sanal bileşeninin maksimum olduğu frekanstır), CPE, sabit faz elementi ve n, homojen olmayan yüzeyin faz kaymasıdır (Solmaz, 2010).

İnhibisyon etkinliği yüzdesi % IE, aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmıştır (Olasunkanmi vd., 2016).

$$\% IE = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \quad (5.6)$$

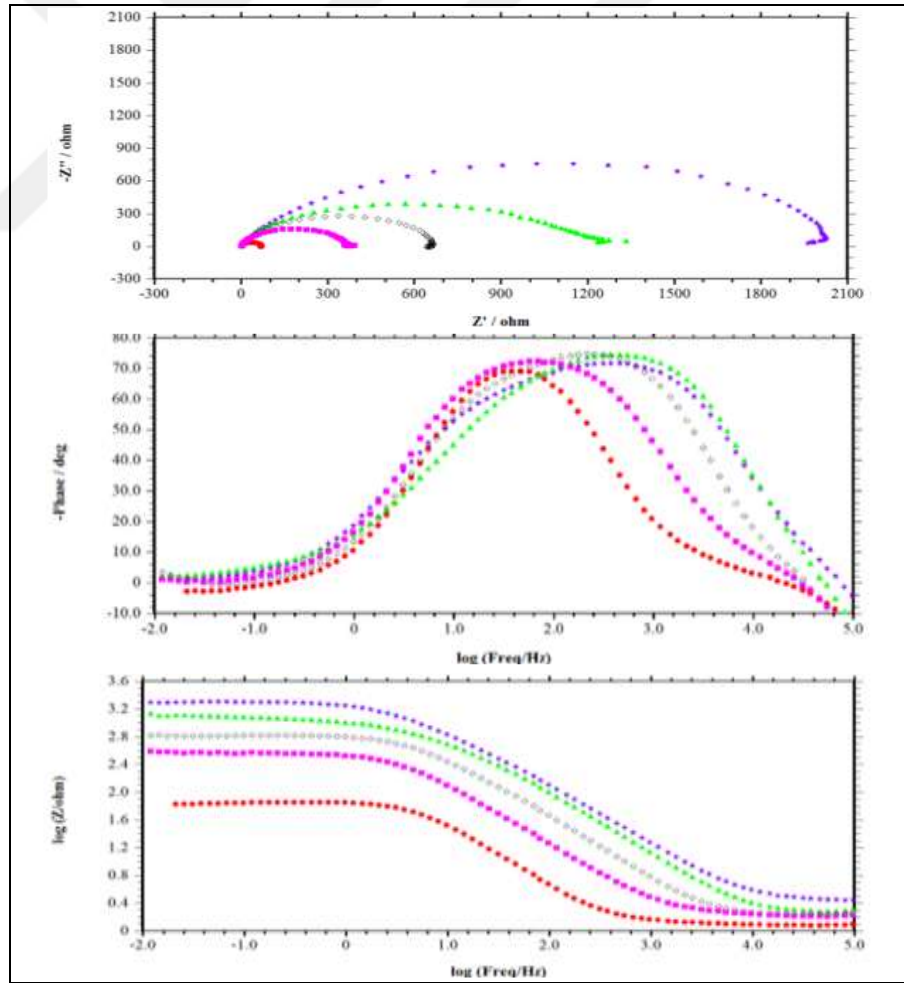
Burada R_p ve R_p^0 sırasıyla inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda polarizasyon dirençleridir. Tablo 5.4'de 1,0 M HCl'de MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri verilmiştir. Şekil 5.11 - 5.19 impedans grafiklerinin (a) Nyquist, (b) Bode ve (c) faz açısı çizimlerini göstermektedir.

Tablo 5.4. TSC türevlerini içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'de MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

C(M)	E_{corr} (V)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE		IE (%)	R_{ip} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	IE (%)
				($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	(n)			
1,0 M HCl	-0,520	2	110	348	0,94	-	102	-
<u>4-BrTSC</u>								
1×10^{-5}	-0,516	1,1	357	278	0,89	69	454	78
1×10^{-4}	-0,513	1,7	656	68	0,90	83	795	87
1×10^{-3}	-0,511	1,8	1122	42	0,87	90	1272	92
1×10^{-2}	-0,471	2,7	2006	36	0,84	95	2119	95
<u>2-BrTSC</u>								
1×10^{-5}	-0,509	3,1	336	241	0,89	67	353	71
1×10^{-4}	-0,504	4,4	431	181	0,89	74	489	79
1×10^{-3}	-0,502	1,6	939	63	0,87	88	1059	90
1×10^{-2}	-0,461	1,9	1805	36	0,89	94	1590	94
<u>4-PhenTSC</u>								
1×10^{-5}	-0,512	2,2	380	215	0,83	71	421	76
1×10^{-4}	-0,507	1,3	544	146	0,87	80	574	82
1×10^{-3}	-0,489	1,7	667	68	0,84	84	703	85
1×10^{-2}	-0,587	1,4	1010	39	0,86	89	1053	90
<u>4-BenzTSC</u>								
1×10^{-5}	-0,504	2,0	403	186	0,89	73	454	75
1×10^{-4}	-0,515	1,8	538	113	0,84	80	636	84
1×10^{-3}	-0,493	2,0	1293	53	0,90	91	1590	94
1×10^{-2}	-0,478	1,9	1834	38	0,88	94	2119	95
<u>2-PhenTSC</u>								
1×10^{-5}	-0,520	2,0	278	190	0,88	60	303	66
1×10^{-4}	-0,505	3,1	515	165	0,88	79	578	82
1×10^{-3}	-0,505	2,3	600	104	0,88	82	636	84
1×10^{-2}	-0,505	1,8	954	60	0,89	88	1059	90

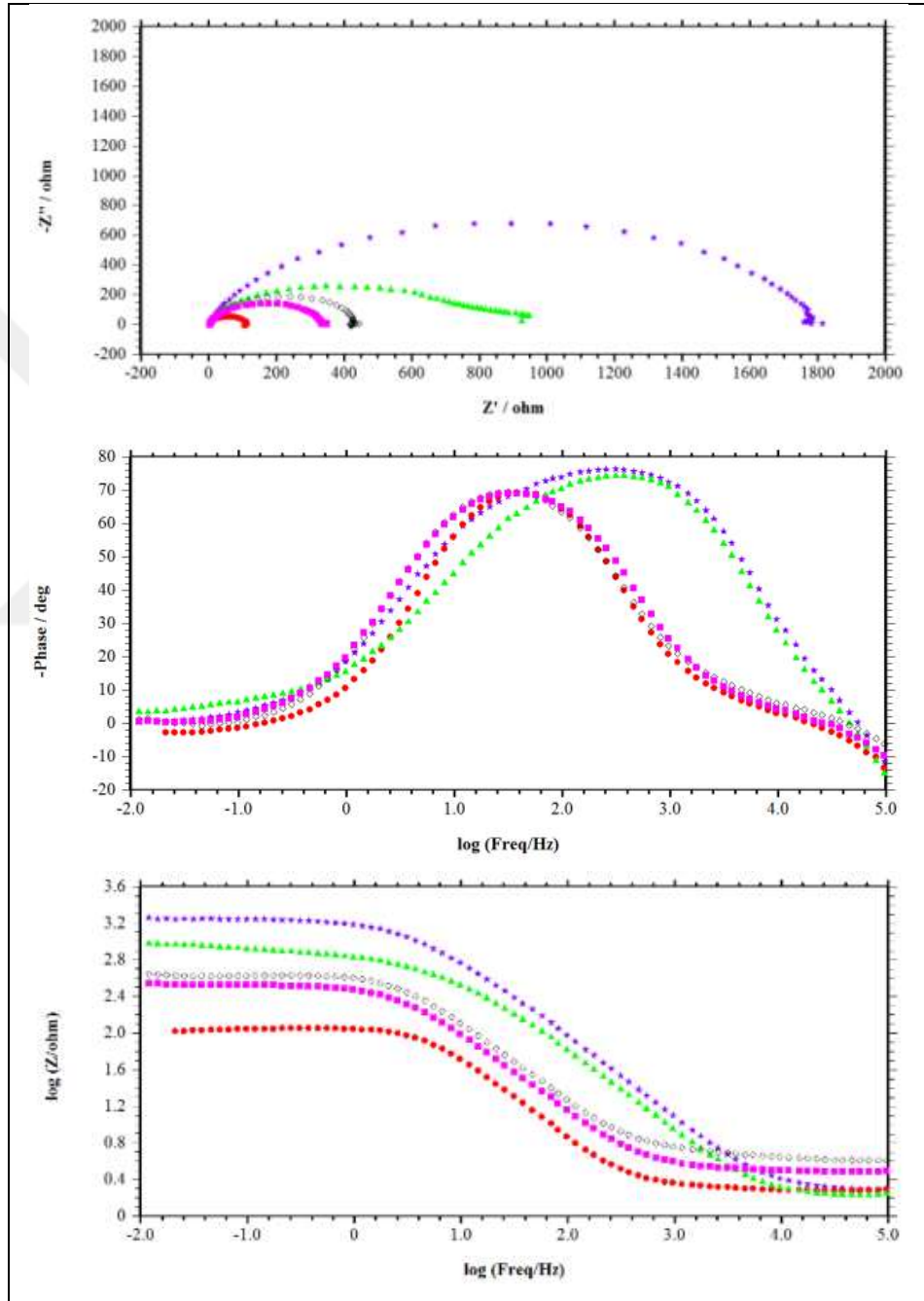
Tablo 5.4. 'ün devamı

C(M)	E_{corr} (V)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE ($\mu F \cdot cm^2$) (n)		IE (%)	R_{ip} ($\Omega \cdot cm^2$)	IE (%)
Exo-2borTSC								
1×10^{-5}	-0,504	2,6	366	242	0,89	70	424	76
1×10^{-4}	-0,508	2,9	401	153	0,89	73	489	79
1×10^{-3}	-0,503	2,2	649	85	0,87	83	706	86
1×10^{-2}	-0,518	1,9	1040	49	0,88	89	1059	90
4-SikITSC								
1×10^{-5}	-0,513	2,2	352	220	0,89	69	397	74
1×10^{-4}	-0,516	1,8	368	149	0,89	70	424	76
1×10^{-3}	-0,508	1,5	759	75	0,89	86	908	89
1×10^{-2}	-0,508	2,5	1518	36	0,88	93	1590	94
3-MethTSC								
1×10^{-5}	-0,505	1,3	367	310	0,91	70	397	74
1×10^{-4}	-0,505	1,5	516	159	0,84	79	636	84
1×10^{-3}	-0,498	1,8	714	86	0,86	85	908	89
1×10^{-2}	-0,489	2,4	1753	49	0,88	94	2119	95
2-MethTSC								
1×10^{-5}	-0,505	2,1	315	310	0,91	65	318	68
1×10^{-4}	-0,501	2,5	534	159	0,87	79	578	82
1×10^{-3}	-0,485	1,8	790	75	0,87	86	1059	90
1×10^{-2}	-0,519	1,8	896	15	0,82	88	1059	90



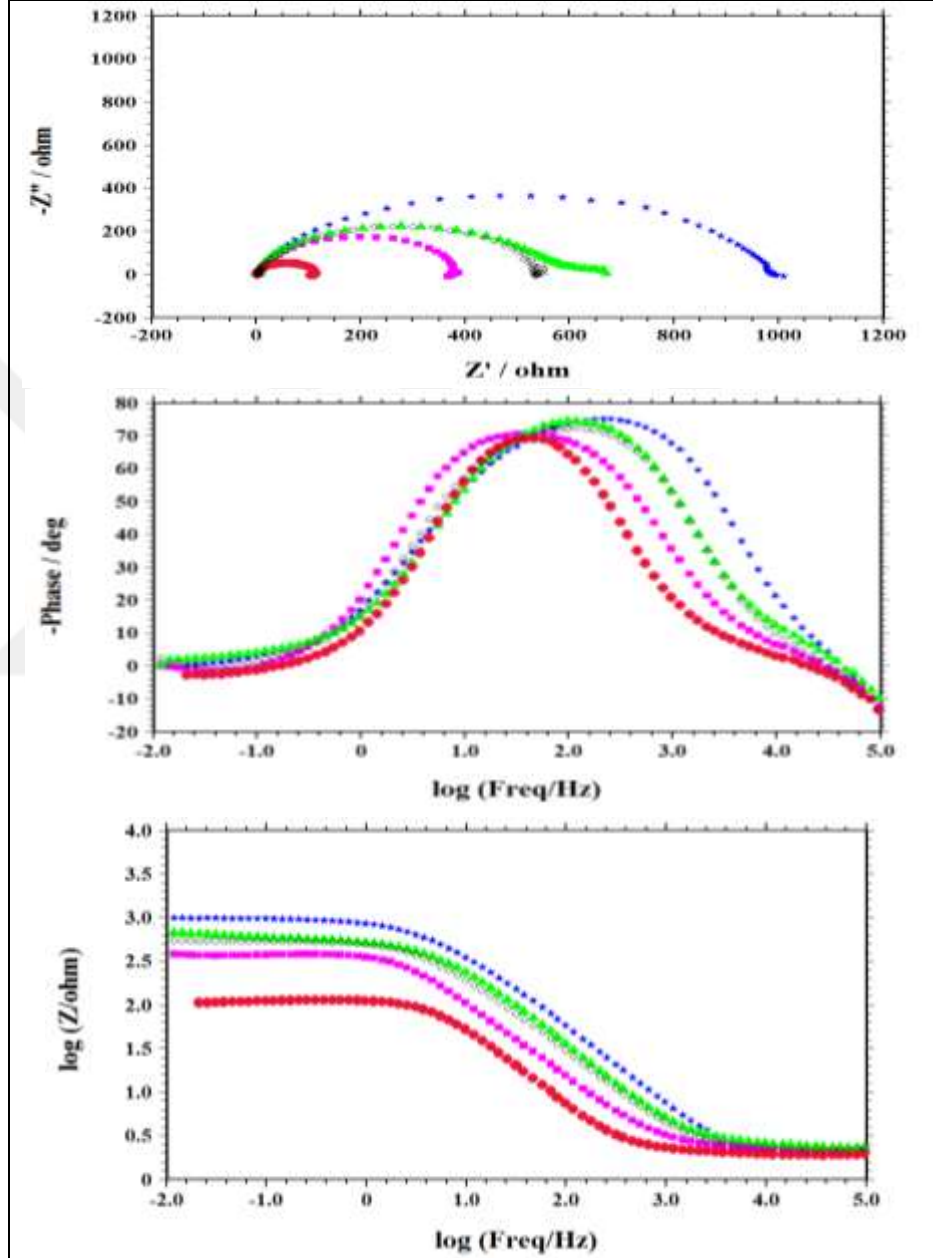
Şekil 5.11. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-BrTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri

Tablo 5.4'den görülebileceği gibi, inhibitörsüz ortamda (1 M HCl) R_p değeri $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 4-BrTSC içeren asidik ortamlarda $2006 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 348 ve $36 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ve n değerleri $0,94$ ve $0,84$ bulunmuştur.



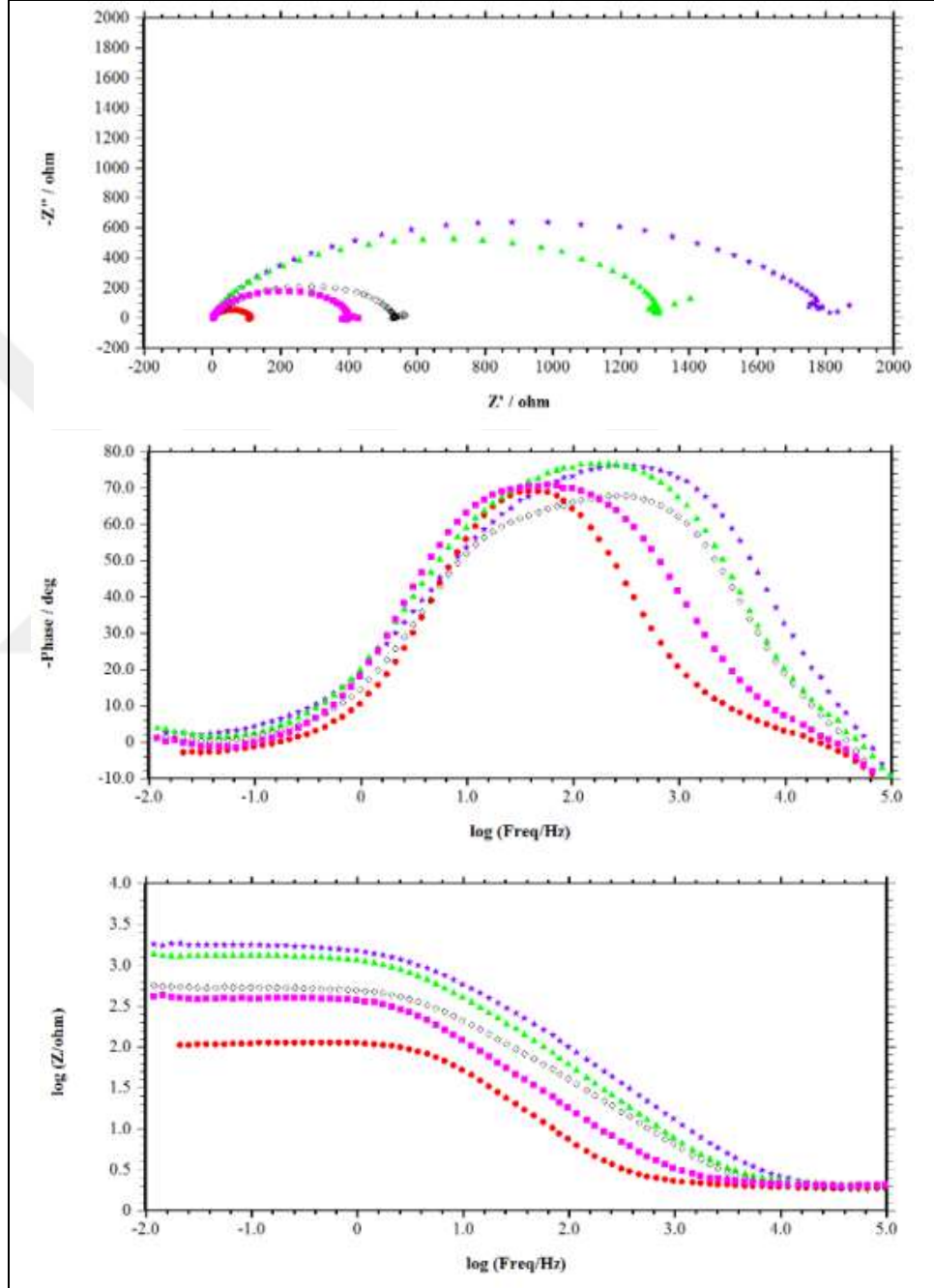
Şekil 5.12. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-BrTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri

Tablo 5.3'ten görülebileceği gibi, 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 2-BrTSC içeren asidik ortamlarda $1805 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 348 ve $36 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ve n değerleri $0,94$ ve $0,89$ bulunmuştur.



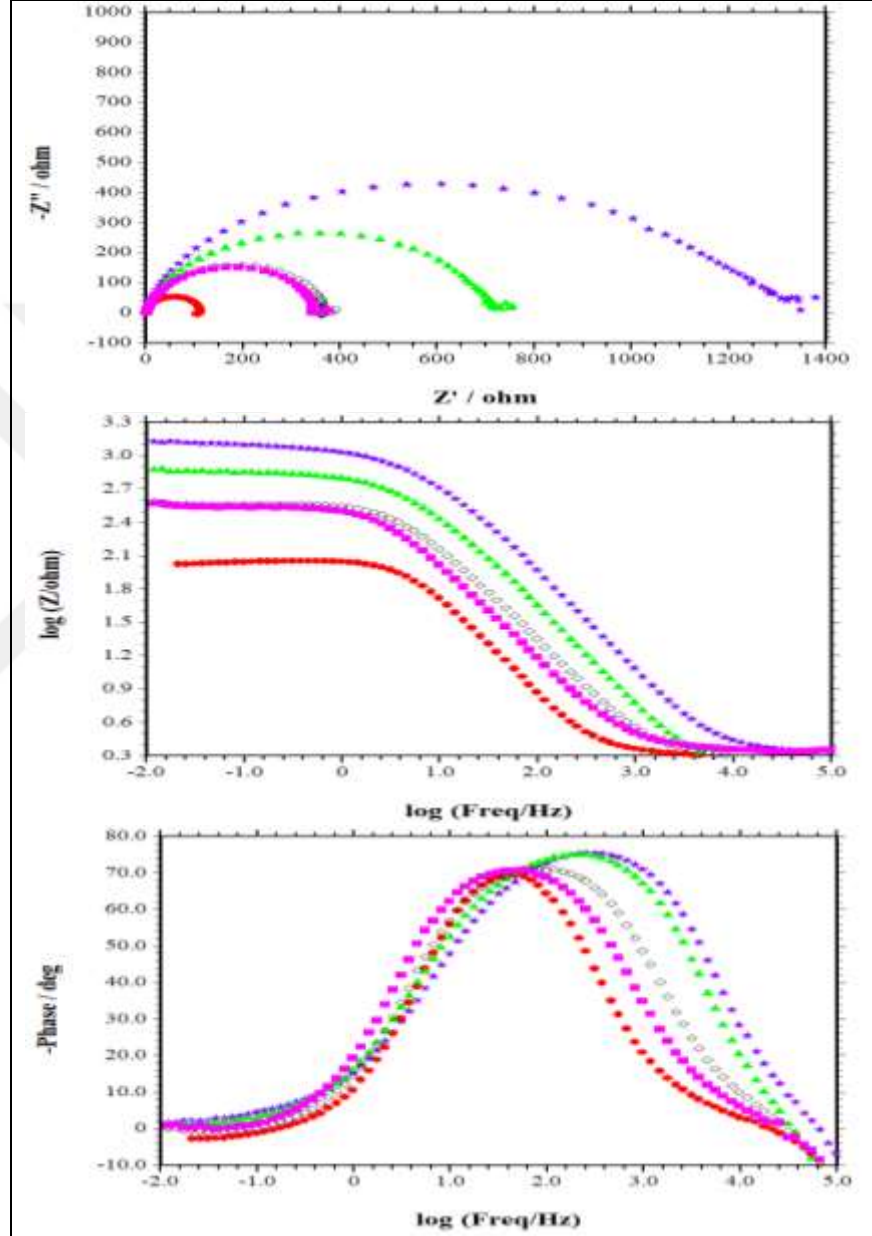
Şekil 5.13. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-PhenTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve $\log Z$ - $\log f$ eğrileri

Tablo 5.3'ten görülebileceği gibi, 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 4-PhenTSC içeren asidik ortamlarda $1010 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 348 ve $39 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ve n değerleri $0,94$ ve $0,86$ bulunmuştur.



Şekil 5.14. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-BenzTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve $\log Z$ - $\log f$ eğrileri

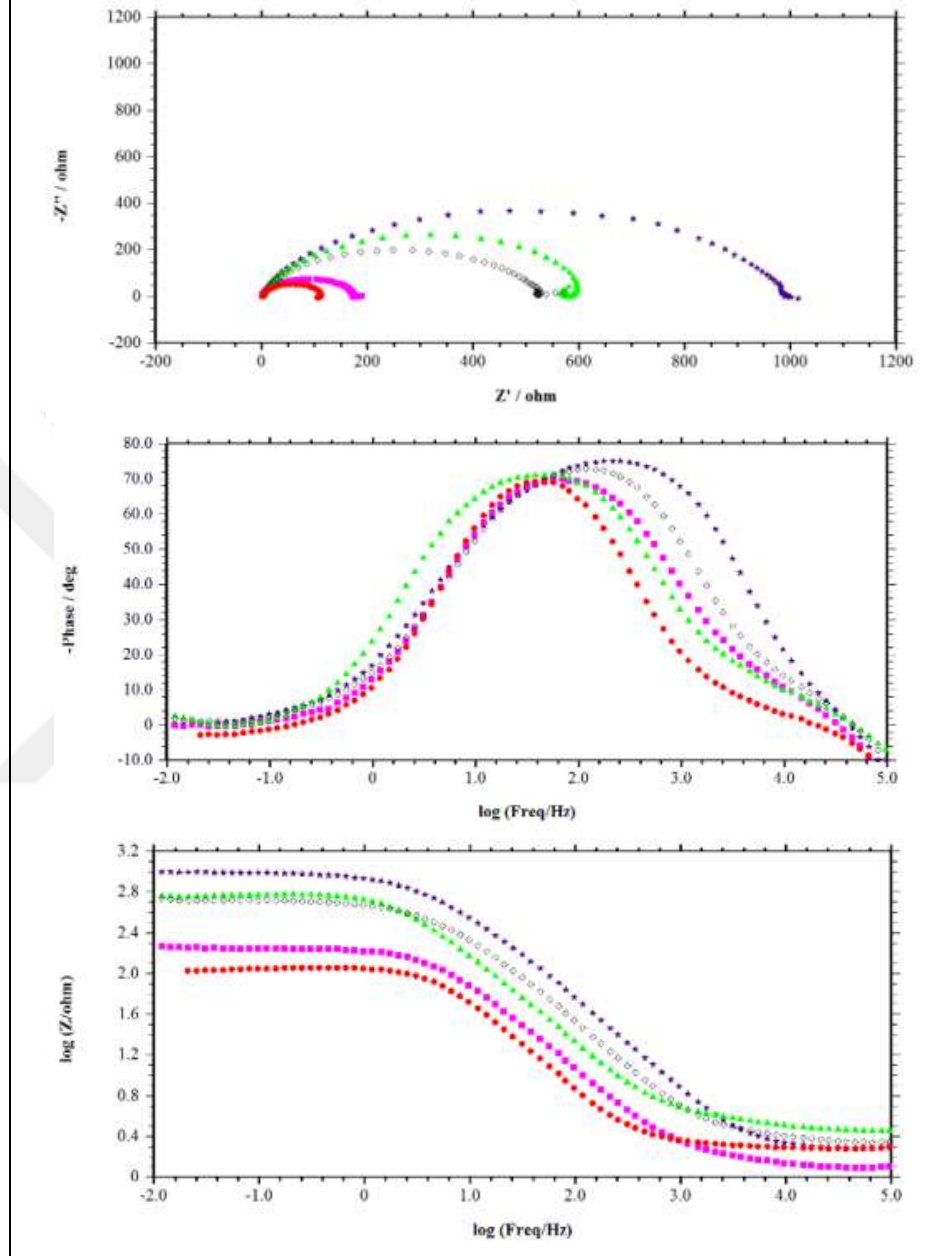
Tablo 5.3'ten görülebileceği gibi, inhibitörsüz ortamda R_p değeri $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 4-BenzTSC içeren asidik ortamlarda $1834 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 348 ve $38 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ve n değerleri $0,94$ ve $0,88$ bulunmuştur.



Şekil 5.15. $1,0 \text{ M HCl}$ (●), $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (■), $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (◇), $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (▲) ve $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ (★) 4-SiklTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve $\log Z$ - $\log f$ eğrileri

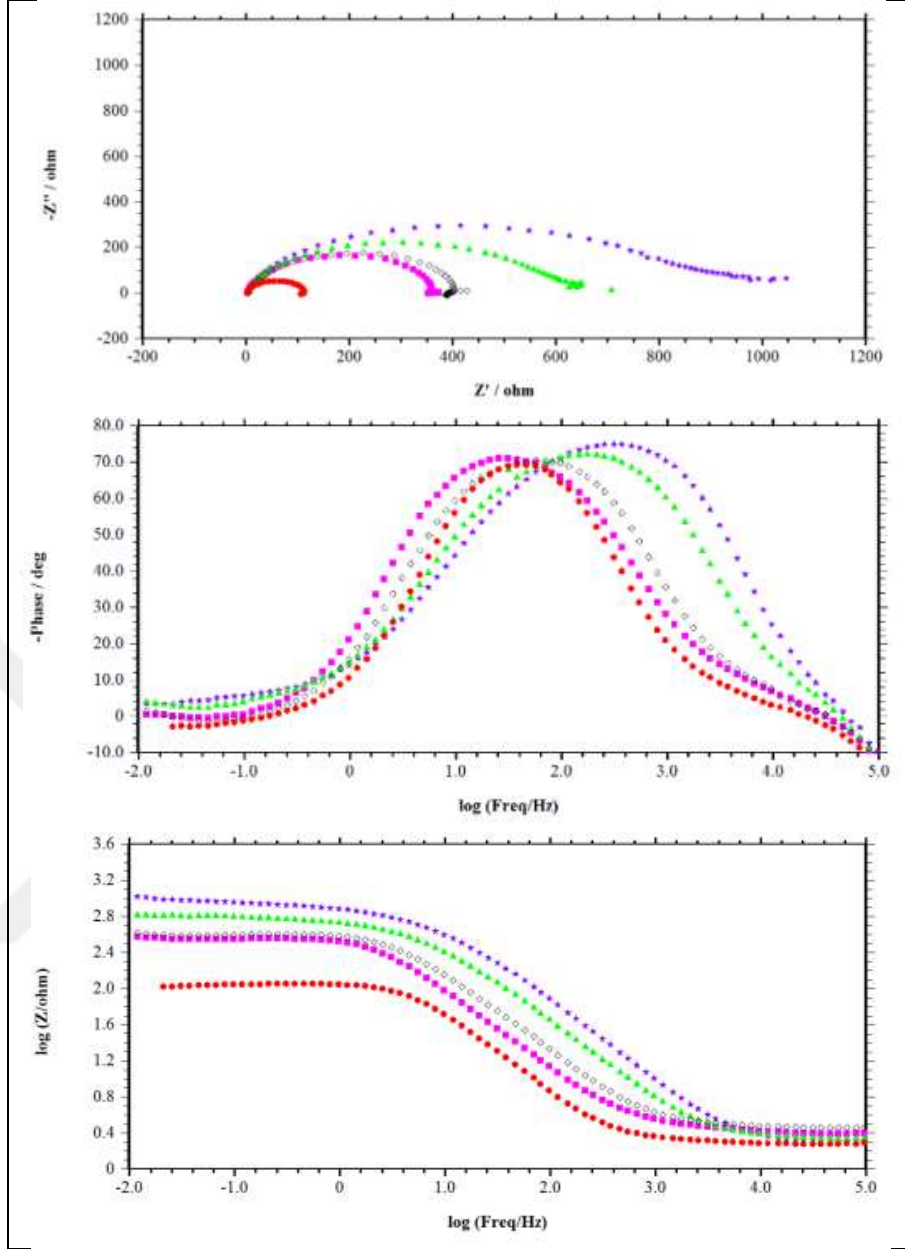
Tablo 5.4'den görülebileceği gibi, 1 M HCl çözeltilinde R_p değeri $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 4-SiklTSC içeren asidik ortamlarda $1518 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz

ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 348 ve 36 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$, ve n değerleri 0,94 ve 0,88 bulunmuştur.



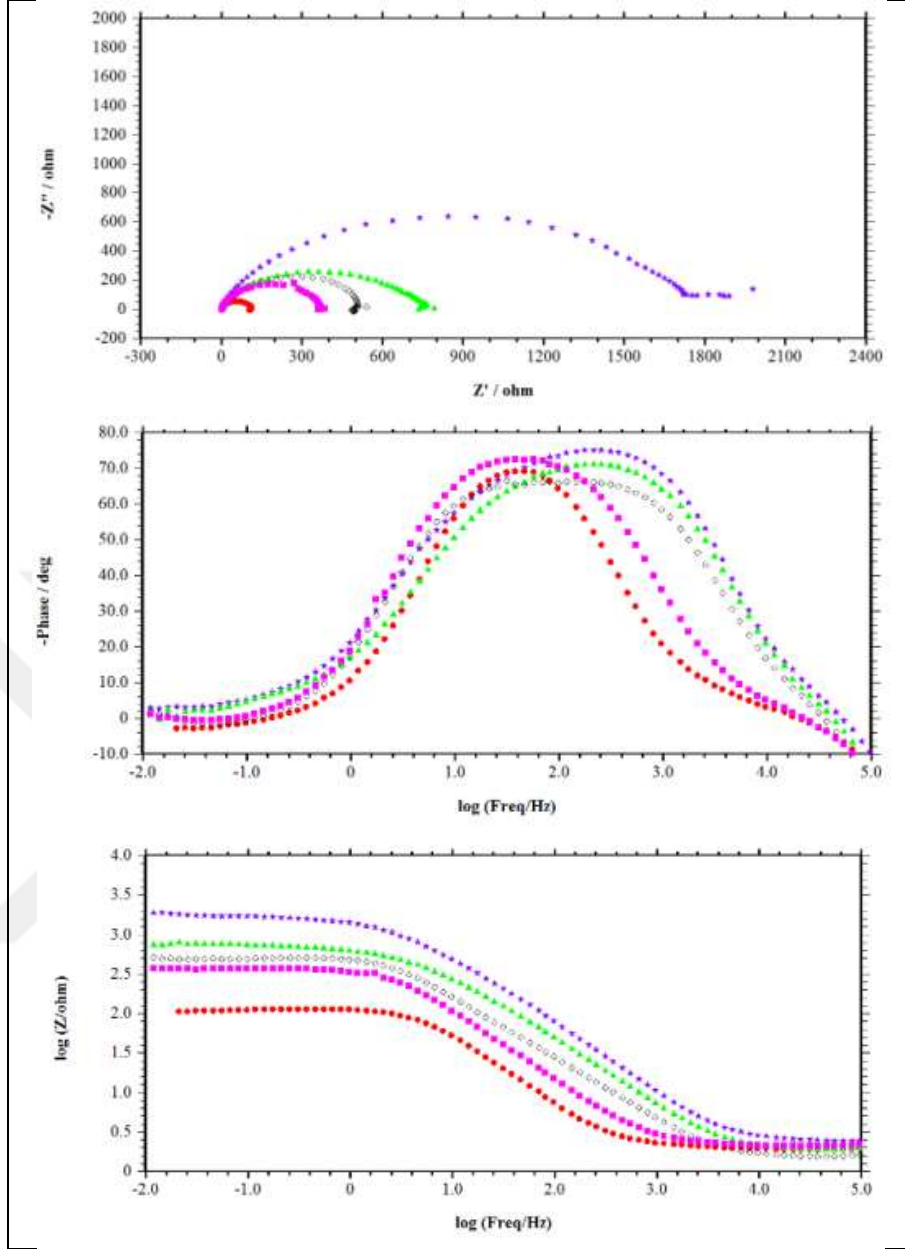
Şekil 5.16. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-PhenTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve $\log Z$ - $\log f$ eğrileri

Tablo 5.4'den görülebileceği gibi, 1 M HCl çözeltilisinde R_p değeri $110 \Omega\cdot\text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 2-PhenTSC içeren asidik ortamlarda $954 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 348 ve $60 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$, n değerleri 0,94 ve 0,89 bulunmuştur.



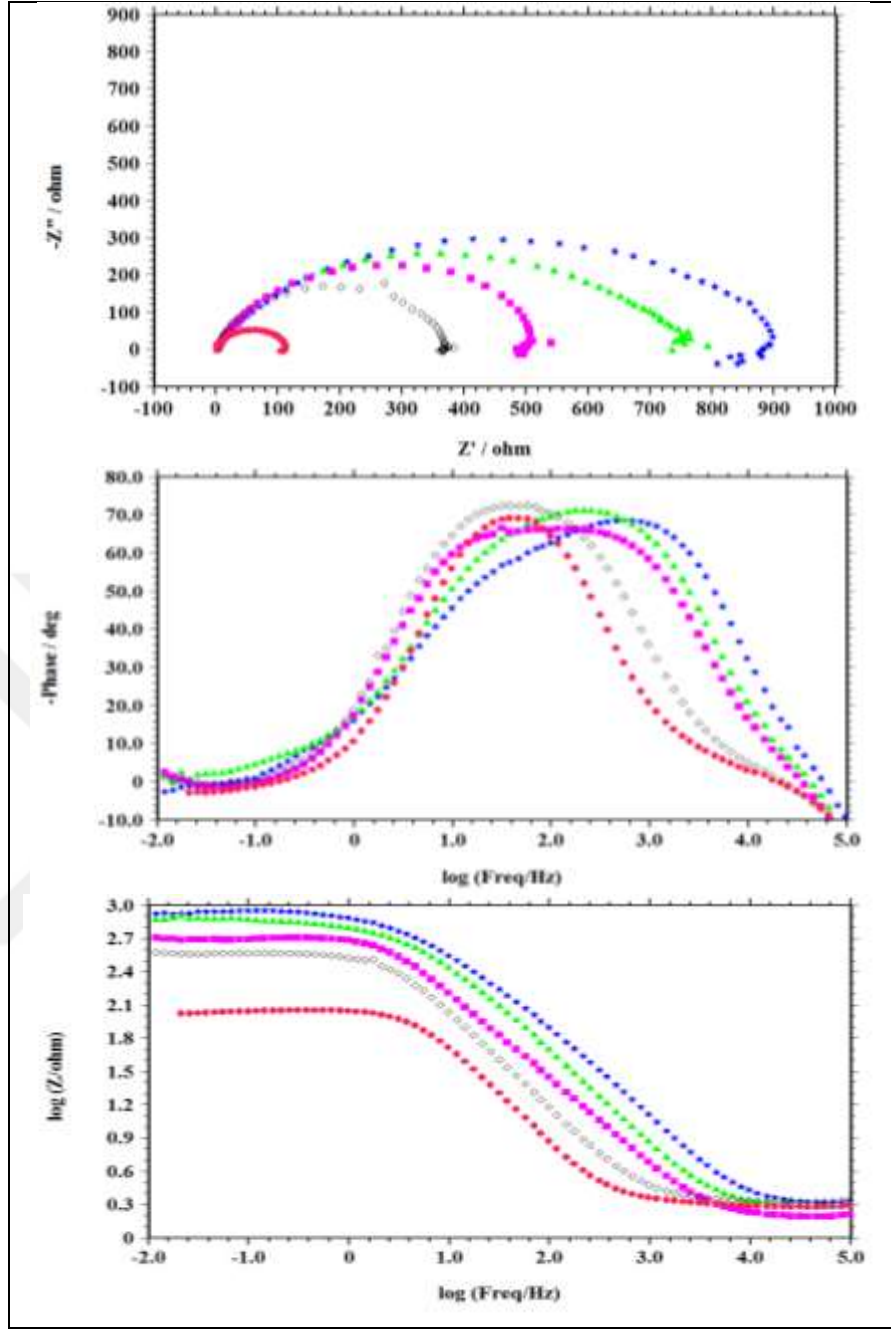
Şekil 5.17. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) Exo-2borTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri

Tablo 5.4'den görülebileceği gibi, 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde Exo-2borTSC içeren asidik ortamlarda $1040 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 348 ve $49 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, n değerleri 0,94 ve 0,88 bulunmuştur.



Şekil 5.18. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 3-MethTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri

Tablo 5.4'den görülebileceği gibi, 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 3-MethTSC içeren asidik ortamlarda $1753 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 348 ve $49 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, n değerleri $0,94$ ve $0,88$ bulunmuştur.



Şekil 5.19. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 2-MethTSC çözeltilerinde MS'in Nyquist, Bode ve logZ-logf eğrileri

Tablo 5.4'den görülebileceği gibi, 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 2-MethTSC içeren asidik ortamlarda $896 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 348 ve $15 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, n değerleri $0,94$ ve $0,82$ bulunmuştur.

Lokal dielektrik sabitinin azalması ve/veya metal/çözelti ara yüzeyinin artan kalınlığı nedeniyle inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla R_p değerleri artar, CPE ve n değerleri azalır (Verma vd., 2018). Her durumda Nyquist spektrumunun, Bode modülünde tek bir zaman sabiti ile tutarlı bir düşük kapasitif yarım daire oluşturduğu açıkça görülmektedir (Yadav vd., 2015). Nyquist çizimlerinin şekli, inhibitörün yokluğunda ve varlığında aynı çıkmıştır, bu, korozyon işleminin mekanizmasında bir değişiklik olmadığını göstermektedir (Prabakaran vd., 2014). Korozif ortamda inhibitör konsantrasyonu arttıkça, mutlak Bode modülünün değerinin düşük frekans bölgesinde daha yüksek değerlere ulaştığı, yine daha yüksek inhibitör konsantrasyonunun düşük seviyedekine göre daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Yarım dairelerin basık olması, yüzey pürüzlülüğü ve homojen olmayan katı elektrot yüzeylerindeki çeşitli fiziksel olaylarla ilişkilendirilen frekans dağılımından kaynaklanmaktadır (Srivastava vd., 2017). Faz açısı, TSC türevlerinin eklenmesiyle artmakta, MS yüzeyinin inhibitör molekülleri tarafından yüzey kaplamasından kaynaklanan adsorpsiyon özelliğinin geliştiğine işaret etmektedir. Sonuçlar ayrıca, artan inhibitör konsantrasyonunun, MS yüzeyindeki inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonunu arttırdığını ve faz açısının daha büyük bir değer ile sonuçlandığını ve metal yüzeyinde bir koruyucu tabakanın oluşumunu ortaya çıkarmıştır (Lgaz vd., 2017; Yadav vd., 2015).

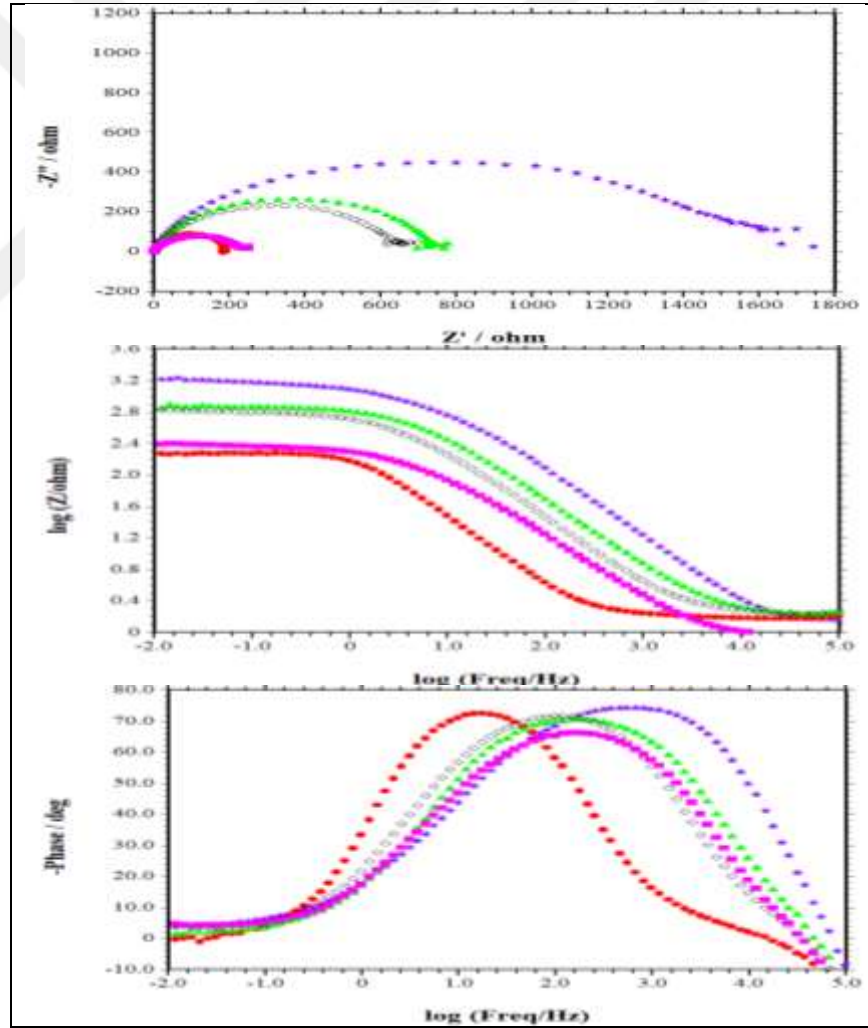
İnhibitörsüz ortamda ve en yüksek derişimlerde 4-BrTSC, 2-BrTSC, 2-PhenTSC, 4-BenzTSC, 4-SiklTSC, 4-PhenTSC, Exo-2borTSC, 3-MethTSC, 2-MethTSC çözeltilerinde LPR yöntemi ile elde edilen polarizasyon direnci (R_p) değerleri $102 \Omega.cm^2$ den $2119 \Omega.cm^2$, $1590 \Omega.cm^2$, $2119 \Omega.cm^2$, $2119 \Omega.cm^2$, $1590 \Omega.cm^2$, $1059 \Omega.cm^2$, $1059 \Omega.cm^2$, $2119 \Omega.cm^2$ ve $1059 \Omega.cm^2$ 'dir (Tablo 5.3). EIS ve LPR sonuçları uyumlu bulunmuştur.

5.4. Bekleme Süresinin Etkisinin İmpedans Ölçümleriyle Belirlenmesi

Çeşitli zaman aralıklarında (24, 48 ve 72 saat) farklı 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çelik için Nyquist diyagramları Şekil 5.20 - Şekil 5.22'de verilmiştir. Hesaplanan EIS parametreleri Tablo 5.5'te gösterilmektedir.

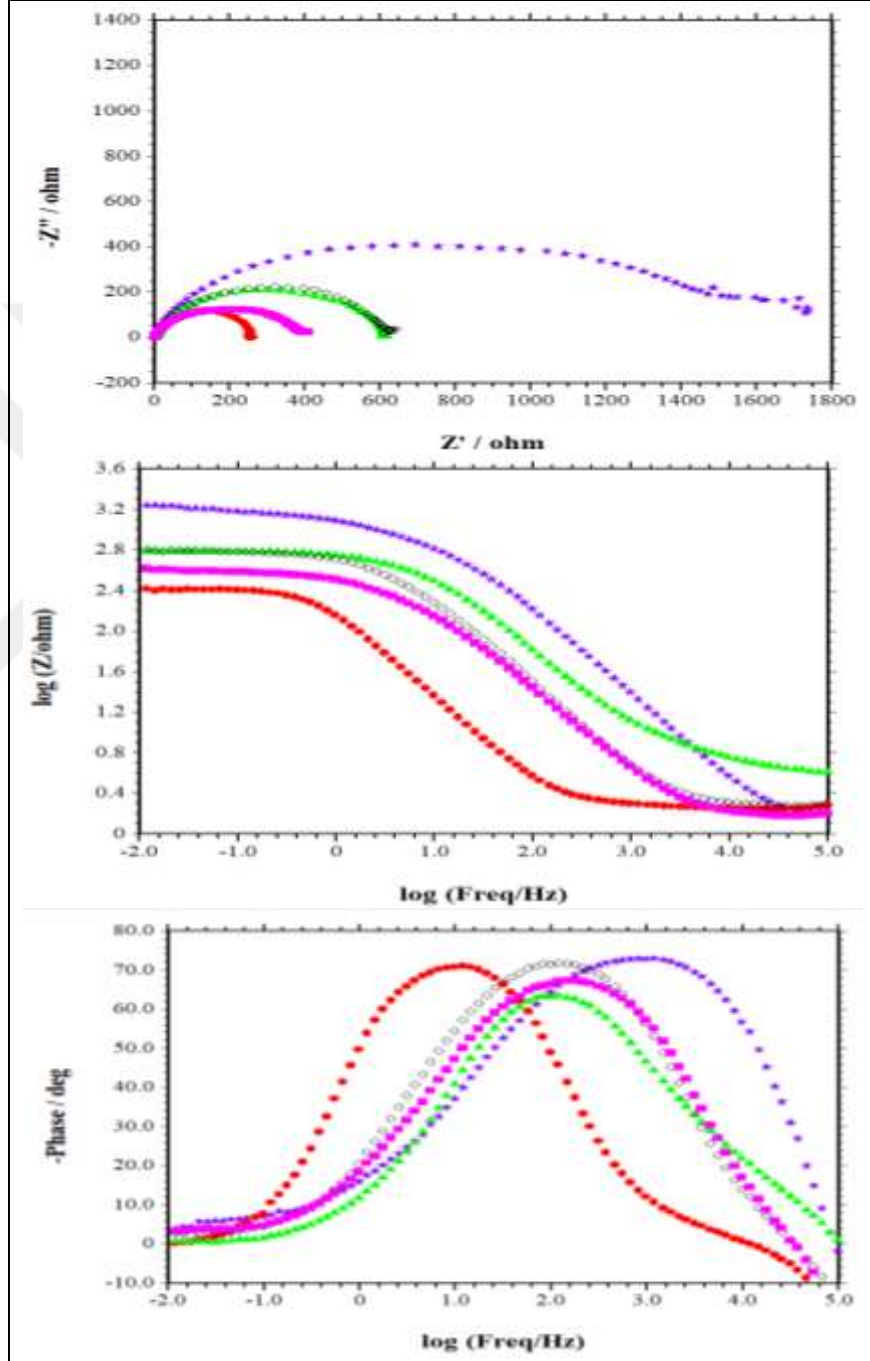
Tablo 5.5. 293 K'de (24 saat, 48 saat ve 72 saat) 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'de MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

C(M) /Zaman	E_{cor} (V)	$R_s(\Omega.cm^{-2})$	$R_p(\Omega.cm^{-2})$	CPE		IE (%)
				$(\mu F.cm^{-2})$	(n)	
24 h						
1,0 M HCl	-0,450	1,5	191	725	0,92	-
1×10^{-5}	-0,483	1,3	362	208	0,81	47
1×10^{-4}	-0,459	1,7	630	146	0,86	70
1×10^{-3}	-0,495	1,7	722	90	0,85	74
1×10^{-2}	-0,482	1,5	1623	33	0,85	88
48 h						
1,0 M HCl	-0,437	1,8	262	1076	0,90	-
1×10^{-5}	-0,485	1,5	375	195	0,82	30
1×10^{-4}	-0,476	1,9	601	132	0,86	56
1×10^{-3}	-0,546	4,8	614	93	0,79	57
1×10^{-2}	-0,497	1,6	1689	27	0,83	85
72 h						
1,0 M HCl	-0,447	2,0	294	1272	0,87	-
1×10^{-5}	-0,495	1,5	369	187	0,83	20
1×10^{-4}	-0,500	2,0	565	123	0,82	48
1×10^{-3}	-0,541	1,6	441	77	0,82	33
1×10^{-2}	-0,498	1,6	1510	28	0,82	81



Şekil 5.20. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 24 saat bekleme süresi sonunda elde edilen MS'in Nyquist eğrileri

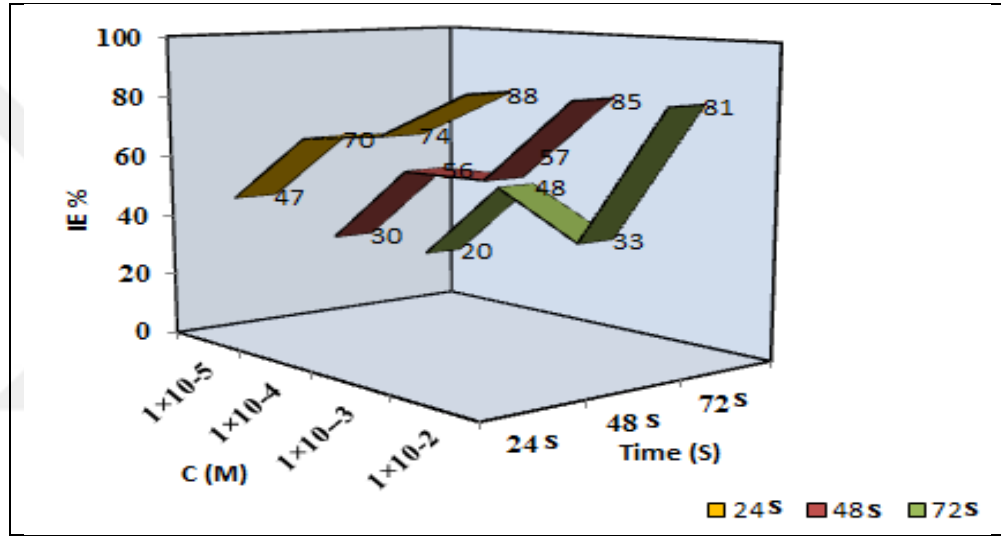
Tablo 5.5'ten görülebileceği gibi, 24 saat sonunda 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri 191 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 4-SiklTSC içeren asidik ortamlarda 1623 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamdaki CPE değerleri 725 ve 33 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, n değerleri 0,92 ve 0,85 bulunmuştur.



Şekil 5.21. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 48 saat bekleme süresi sonunda elde edilen MS'in Nyquist eğrileri

Tablo 5.5'ten görülebileceği gibi, 48 saat sonunda 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri 262 $\Omega.cm^2$ iken en yüksek derişimde 4-SiklTSC içeren asidik ortamlarda 1689 $\Omega.cm^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamdaki CPE değerleri 1076 ve 27 $\mu F.cm^2$, n değerleri 0,90 ve 0,83 bulunmuştur.

Tablo 5.5'ten görülebileceği gibi, 72 saat sonunda 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri 294 $\Omega.cm^2$ iken en yüksek derişimde 4-SiklTSC içeren asidik ortamlarda 1510 $\Omega.cm^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamdaki CPE değerleri 1272 ve 28 $\mu F.cm^2$, n değerleri 0,87 ve 0,82 bulunmuştur.



Şekil 5.22. Farklı daldırma sürelerinden sonra farklı derişimlerde 4-SiklTSC içeren 1,0 M HCl ortamlarında MS için inhibisyon etkinliği

Tablo 5.5'ten, elektrotun çözeltiliye daldırma süresinin artmasıyla belirlenen polarizasyon direnci değerlerinin, bir saat sonunda belirlenen değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Farklı 4-SiklTSC konsantrasyonlarında inhibisyon etkinliği zamanla azalmıştır. Bu davranış, adsorptif filmin, çelik yüzeyine daldırma süresinin artmasıyla zayıfladığı fiziksel adsorbsiyon ile ilişkilendirilebilir (Bokati vd., 2018; Gurudatt vd., 2015).

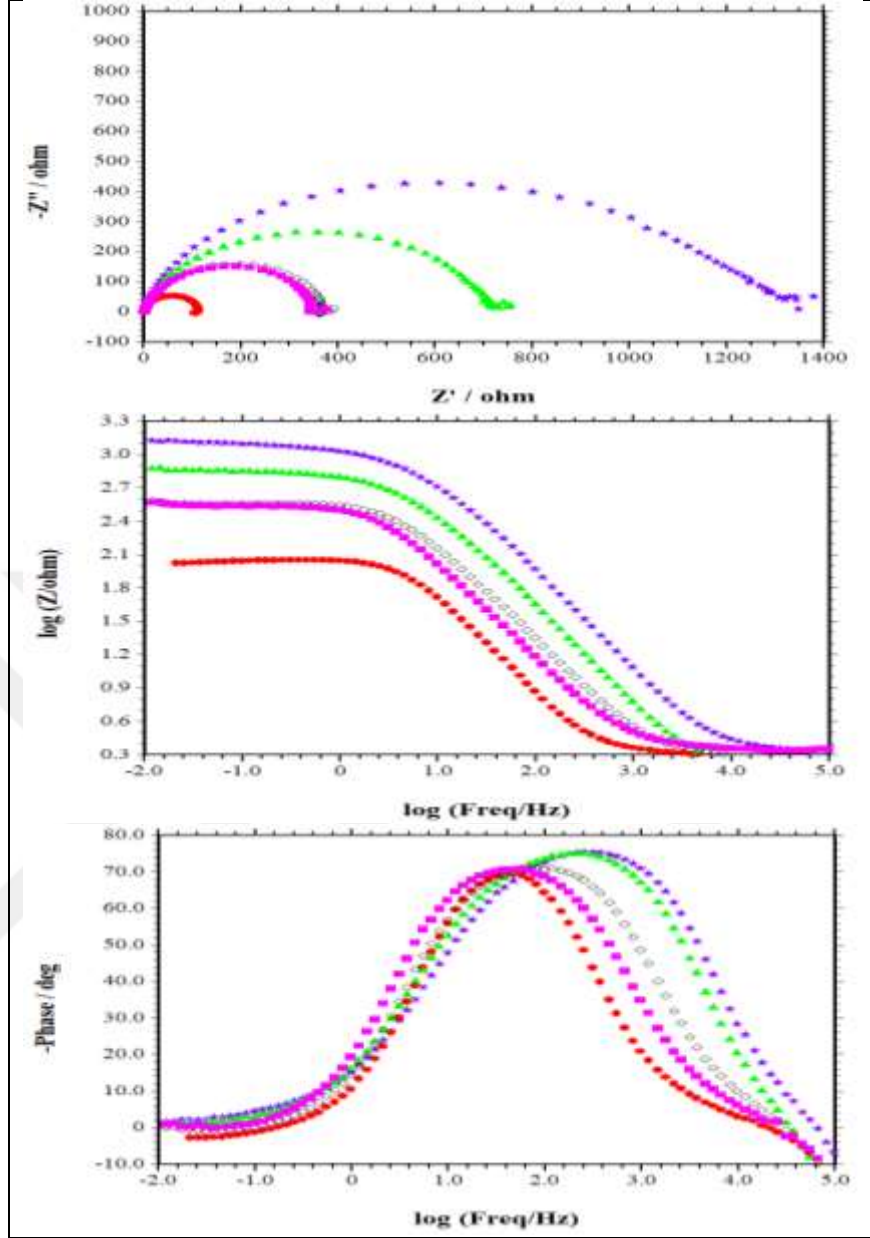
5.5. Sıcaklığın Ektisi

5.5.1. İmpedans Ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda (293 K, 303 K, 313 K ve 323 K) farklı konsantrasyonlarda inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisindeki MS için Nyquist diyagramları Şekil 5.24 - Şekil 5.27'de verilmiştir. Tablo 5.6'da değişik sıcaklıklarda impedans ölçümleriyle belirlenen farklı inhibitör konsantrasyonlarında yumuşak çeliğin korozyon parametreleri değerleri özetlenmektedir.

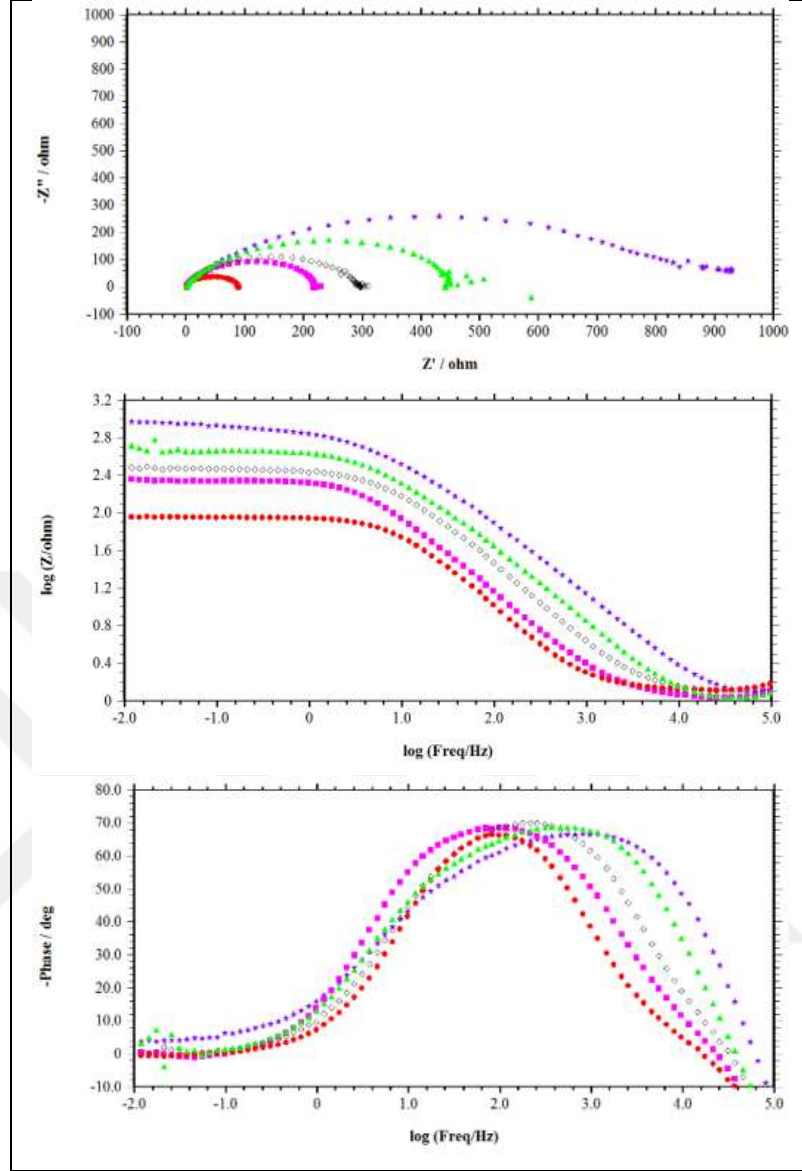
Tablo 5.6. Farklı sıcaklıklarda 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamlarında MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

C(M) / Sıcaklık	E _{cor} (V)	R _s (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	CPE		IE (%)	R _{ip} (Ω.cm ²)	IE (%)
				(μF.cm ²)	(n)			
293K								
1,0 M HCl	-0,520	2	110	348	0,94	-	102	-
1×10 ⁻⁵	-0,513	2,2	352	220	0,89	69	397	74
1×10 ⁻⁴	-0,516	1,8	368	149	0,89	70	424	76
1×10 ⁻³	-0,508	1,5	689	75	0,89	84	908	89
1×10 ⁻²	-0,508	2,5	1391	36	0,88	92	1590	94
303K								
1,0 M HCl	-0,512	1,3	88	308	0,90	-	88	-
1×10 ⁻⁵	-0,496	1,1	221	266	0,87	60	227	58
1×10 ⁻⁴	-0,509	1,2	289	131	0,87	69	318	70
1×10 ⁻³	-0,493	1,0	450	109	0,84	80	489	80
1×10 ⁻²	-0,507	1,1	816	82	0,79	89	1059	91
313K								
1,0 M HCl	-0,454	1,4	61	368	0,87	-	88	-
1×10 ⁻⁵	-0,449	1,0	108	261	0,86	43	164	42
1×10 ⁻⁴	-0,448	1,3	173	137	0,86	64	267	66
1×10 ⁻³	-0,498	1,1	342	94	0,86	82	512	87
1×10 ⁻²	-0,496	1,4	522	126	0,80	88	794	89
323K								
1,0 M HCl	-0,452	1,0	39	359	0,85	-	63	-
1×10 ⁻⁵	-0,453	1,1	57	281	0,85	30	85	35
1×10 ⁻⁴	-0,459	1,0	68	168	0,86	42	103	46
1×10 ⁻³	-0,459	1,0	129	127	0,85	69	189	75
1×10 ⁻²	-0,472	1,1	198	99	0,82	80	292	81



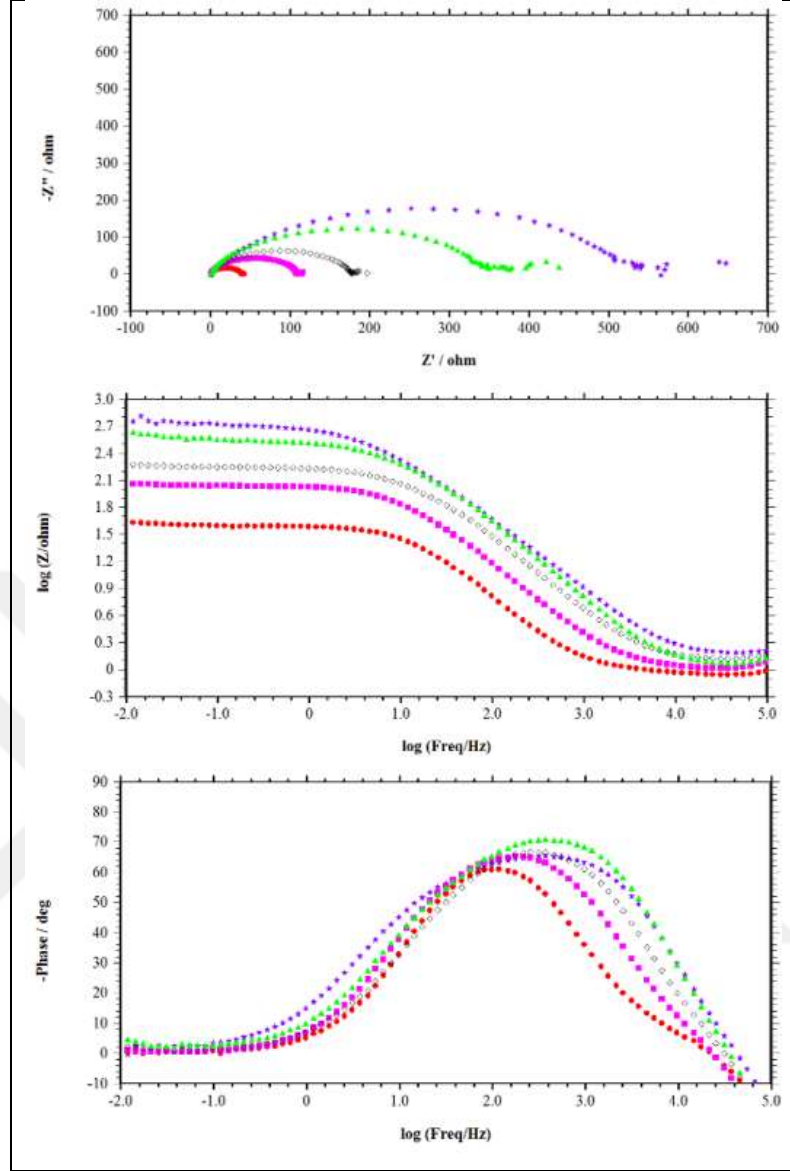
Şekil 5.23. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SikITSC içeren ortamlarda 293 K'de elde edilen MS'in Nyquist eğrileri

293 K'de 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 4-SikITSC içeren asidik ortamlarda $1391 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 348 ve $36 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, n değerleri 0,94 ve 0,88 bulunmuştur (Tablo 5.6).



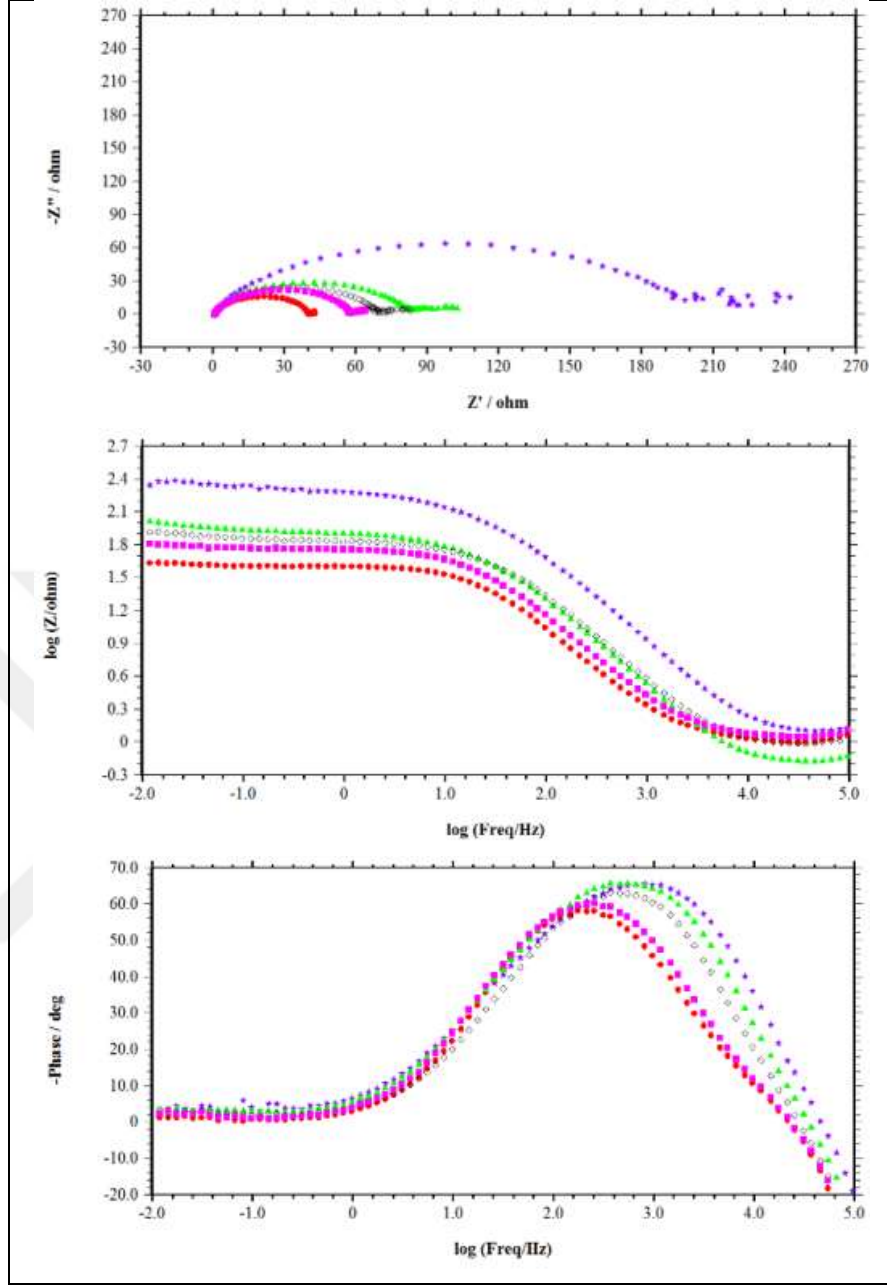
Şekil 5.24. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiKTSC içeren ortamlarda 303 K'de elde edilen MS'in Nyquist eğrileri

303 K'de 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri $88 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 4-SiKTSC içeren asidik ortamlarda $816 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 308 ve $82 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, n değerleri 0,90 ve 0,79 bulunmuştur (Tablo 5.6).



Şekil 5.25. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiKTSC içeren ortamlarda 313 K’de elde edilen MS’in Nyquist eğrileri

313 K’de 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri $61 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 4-SiKTSC içeren asidik ortamlarda $522 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ’dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 368 ve $126 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, n değerleri 0,87 ve 0,80 bulunmuştur (Tablo 5.6).



Şekil 5.26. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 323 K'de elde edilen MS'in Nyquist eğrileri

323 K'de 1 M HCl çözeltisinde R_p değeri $39 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken en yüksek derişimde 4-SiklTSC içeren asidik ortamlarda $198 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamdaki CPE değerleri 359 ve $99 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$, n değerleri $0,85$ ve $0,82$ bulunmuştur (Tablo 5.6).

Polarizasyon direnci değerleri sıcaklık 293 K'den 323 K'e arttıkça azlamaktadır, bu durum 4-SiklTSC molekülünün metal yüzeyden desorpsiyonundan

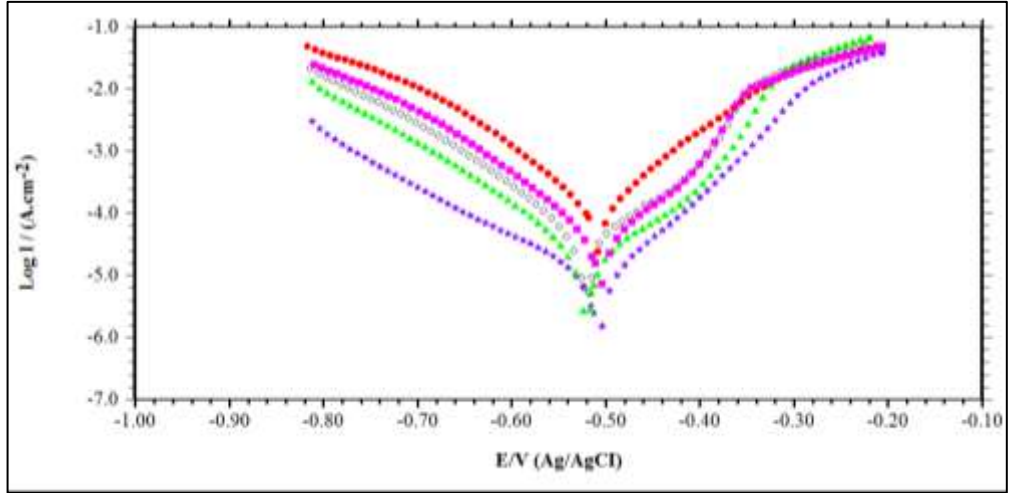
kaynaklanmaktadır. Sıcaklıktaki artış elektrolit içindeki moleküllerin hareket etmesini kolaylaştırır. Bu nedenle, inhibitör metalden desorbe olur ve korozyonun olduğu aktif alan artar, bu da korozyon hızının artmasına yol açar (Ramya vd., 2017; Chaitra vd., 2016). Benzer polarizasyon direnci değerleri lineer polarizasyon direnci değerlerinin belirlenmesi yönteminde bulunmuştur. EIS ve LPR değerleri uyumludur.

5.5.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda (293 K, 303 K, 313 K ve 323 K) farklı konsantrasyonlarda 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisindeki MS için polarizasyon eğrileri Şekil 5.27 - Şekil 5.30'da verilmiştir. Tablo 5.7'de değişik sıcaklıklarda potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen farklı inhibitör konsantrasyonlarında yumuşak çeliğin korozyon parametreleri değerlerini özetlemektedir.

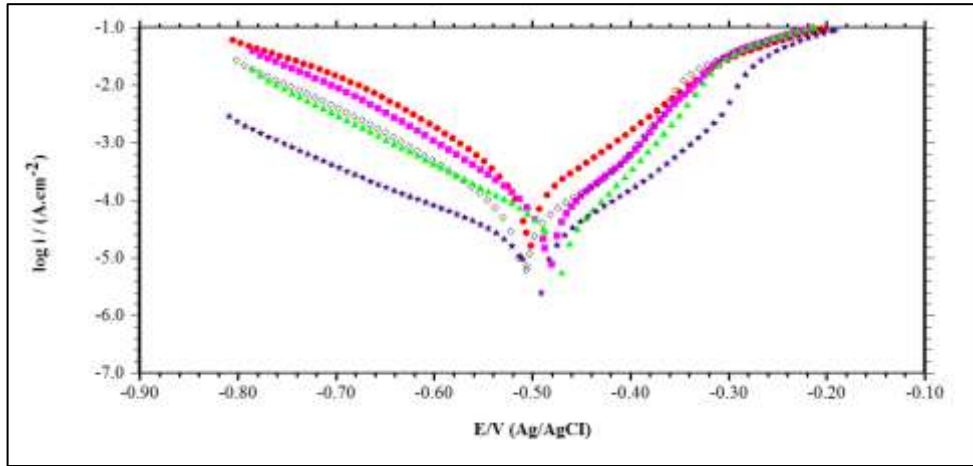
Tablo 5.7. Farklı sıcaklıklarda 4-SiklTSC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamlarında MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

Sıcaklık	C_{inh} (M)	E_{cor} (V/Ag/AgCl)	I_{cor} ($\mu A/cm^2$)	β_c (mV/dec)	IE (%)	θ
293 K	1,0 M HCl	-0,518	158,78	93	-	-
	1×10^{-5}	-0,511	47,27	91	70	0,70
	1×10^{-4}	-0,515	31,95	90	80	0,80
	1×10^{-3}	-0,513	16,57	94	90	0,90
	1×10^{-2}	-0,513	10,07	135	94	0,94
303 K	1,0 M HCl	-0,506	187,53	95	-	-
	1×10^{-5}	-0,486	67,60	95	64	0,64
	1×10^{-4}	-0,503	40,84	92	78	0,78
	1×10^{-3}	-0,486	27,49	116	85	0,85
	1×10^{-2}	-0,510	20,41	150	89	0,89
313 K	1,0 M HCl	-0,455	353,83	107	-	-
	1×10^{-5}	-0,45	158,11	97	55	0,55
	1×10^{-4}	-0,446	108,43	110	69	0,69
	1×10^{-3}	-0,490	32,03	110	91	0,91
	1×10^{-2}	-0,489	26,62	118	92	0,92
323 K	1,0 M HCl	-0,453	684,22	118	-	-
	1×10^{-5}	-0,445	355,09	113	48	0,48
	1×10^{-4}	-0,457	238,45	110	65	0,65
	1×10^{-3}	-0,464	126,99	111	81	0,81
	1×10^{-2}	-0,469	116,70	128	83	0,83



Şekil 5.27. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiKlTSC içeren ortamlarda 293 K'de elde edilen MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

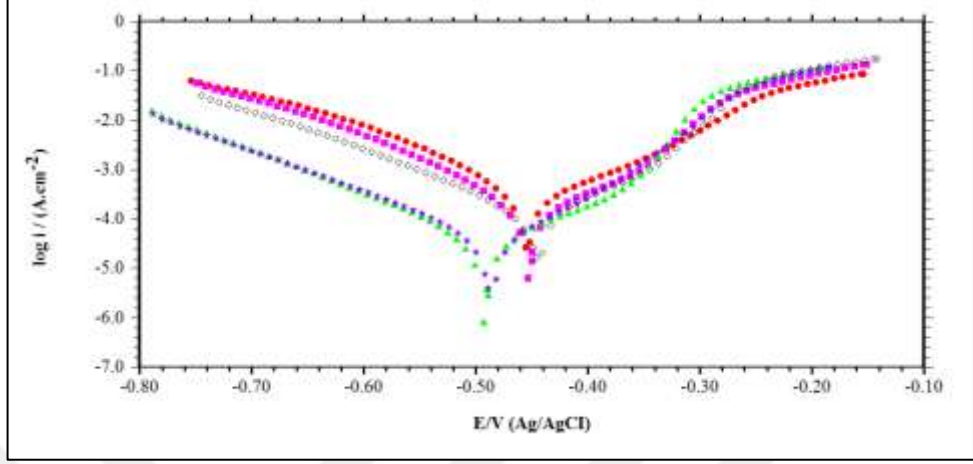
293 K'de yapılan deneylerde asidik ortama ilave edilen 4-SiKlTSC 'nin derişiminin artmasıyla katodik ve anodik akım yoğunlukları azalmış ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamda % inhibisyon etkinliği 94 olmuştur. 4-SiKlTSC derişimin artmasıyla i_{corr} değerleri azalmıştır. Tafel sabiti (β_c) değerleri, 4-SiKlTSC konsantrasyonunun artmasıyla hafifçe artmaktadır (Şekil 5.28 ve Tablo 5.6).



Şekil 5.28. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiKlTSC içeren ortamlarda 303 K'de elde edilen MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

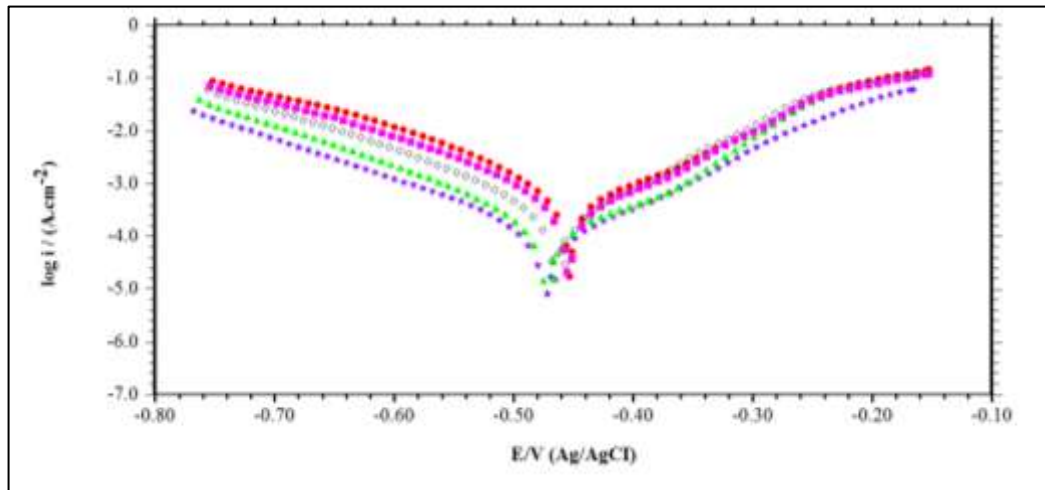
303 K'de yapılan deneylerde asidik ortama ilave edilen 4-SiKlTSC 'nin derişiminin artmasıyla katodik ve anodik akım yoğunlukları azalmış ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamda % inhibisyon etkinliği 89 olmuştur. 4-SiKlTSC derişimin

artmasıyla i_{corr} değerleri azalmıştır. Tafel sabiti (β_c) değerleri, 4-SiklTSC konsantrasyonunun artmasıyla hafifçe artmaktadır (Şekil 5.29 ve Tablo 5.6).



Şekil 5.29. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 313 K'de elde edilen MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

313 K'de yapılan deneylerde asidik ortama ilave edilen 4-SiklTSC 'nin derişiminin artmasıyla katodik ve anodik akım yoğunlukları azalmış ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamda % inhibisyon etkinliği 92 olmuştur. 4-SiklTSC derişimin artmasıyla i_{corr} değerleri azalmıştır. Tafel sabiti (β_c) değerleri, 4-SiklTSC konsantrasyonunun artmasıyla hafifçe artmaktadır (Şekil 5.30 ve Tablo 5.6).



Şekil 5.30. 1,0 M HCl (●), 1×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (◇), 1×10^{-3} M (▲) ve 1×10^{-2} M (★) 4-SiklTSC içeren ortamlarda 323 K'de elde edilen MS'in potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

323 K'de yapılan deneylerde asidik ortama ilave edilen 4-SiklTSC 'nin derişiminin artmasıyla katodik ve anodik akım yoğunlukları azalmış ve en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamda % inhibisyon etkinliği 83 olmuştur. 4-SiklTSC derişimin artmasıyla i_{corr} değerleri azalmıştır. Tafel sabiti (β_c) değerleri, 4-SiklTSC konsantrasyonunun artmasıyla hafifçe artmaktadır (şekil 5.31 ve Tablo 5.7).

Korozyon akım yoğunluğu değerleri inhibitör içeren ve içermeyen 1 M HCl çözeltisinde sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. Bu, korozyon reaksiyon hızının sıcaklıktaki artışla arttığına bağlanabilir. Bununla birlikte, inhibitörlü çözeltideki korozyon hızı, inhibitörsüz çözeltiden daha düşüktür. Sıcaklık artışı, inhibisyon etkinliğindeki bir azalmaya yani fiziksel bir adsorpsiyon mekanizmasına işaret etmekte ve bu durum koruyucu filmin ve herhangi bir reaksiyon üründünün çözünürlüğünün artmasından kaynaklanabilmektedir (Ramya vd., 2014).

5.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, inhibitör ve yumuşak elik yüzey arasındaki etkileşimi tanımlar. Metal yüzey üzerindeki inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu, adsorbe edilmiş su moleküllerinin organik moleküllerle değiştirildiği bir işlemdir. Elde edilen deneysel verilerle değişik adsorpsiyon izotermi denemiş ve Langmuir izotermi ile en iyi sonuç elde edilmiştir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi, Denklem 5.6'da gösterildiği gibi C ile C/Θ arasında çizilen grafikten elde edilir (Palanisamy vd., 2017).

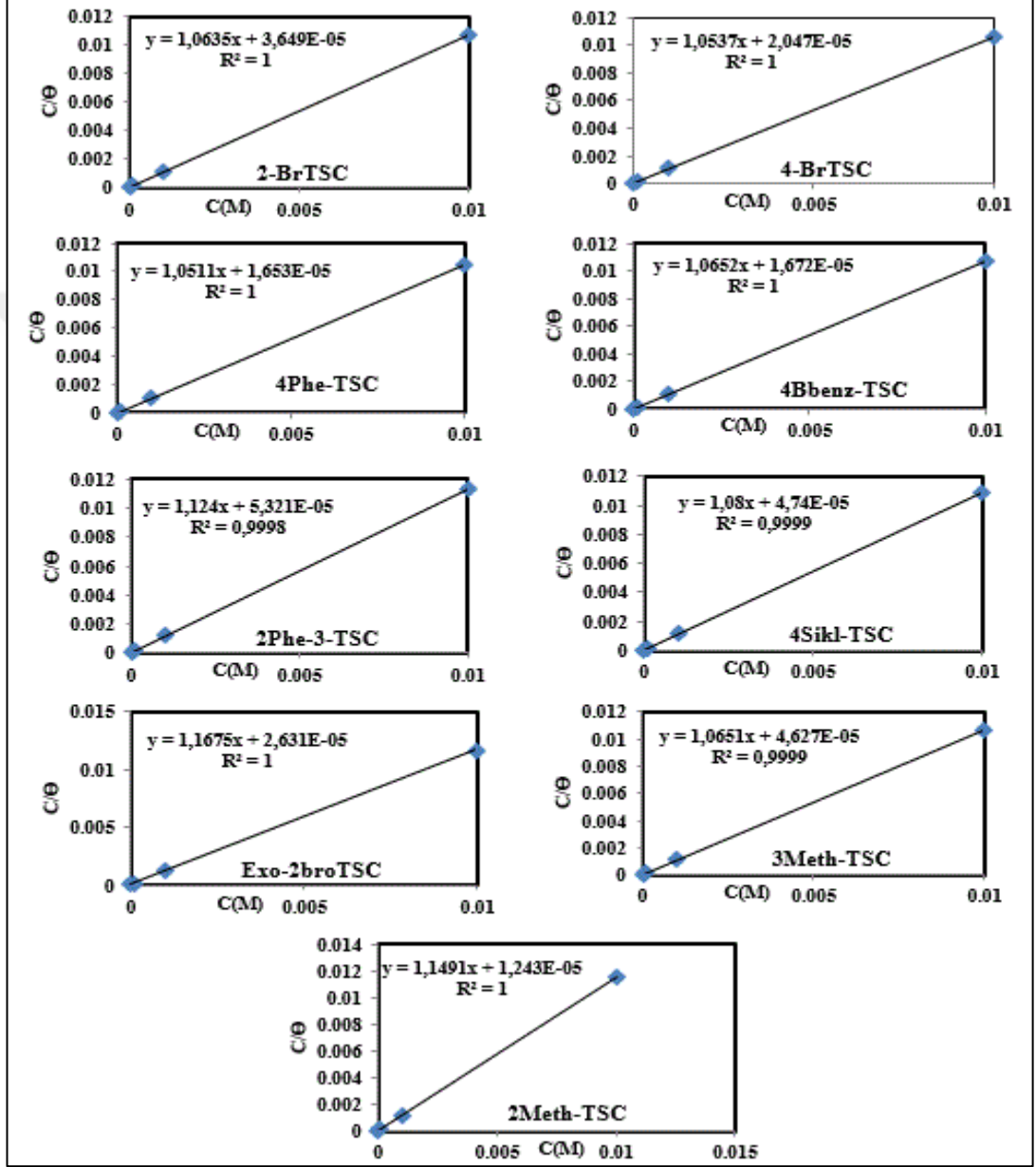
$$C/\Theta = 1/K_{ads} + C \quad (5.7)$$

Burada, K_{ads} adsorpsiyonun denge sabitini, C inhibitör konsantrasyonunu ve Θ yüzey kaplama kesrini göstermektedir.

Ayrıca, standart serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}) denklem (5.8) 'den hesaplanabilir (Palanisamy vd., 2017).

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (5.8)$$

TSC türevlerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi, Şekil 5.32'de gösterilmektedir.



Şekil 5.31. TSC türevlerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

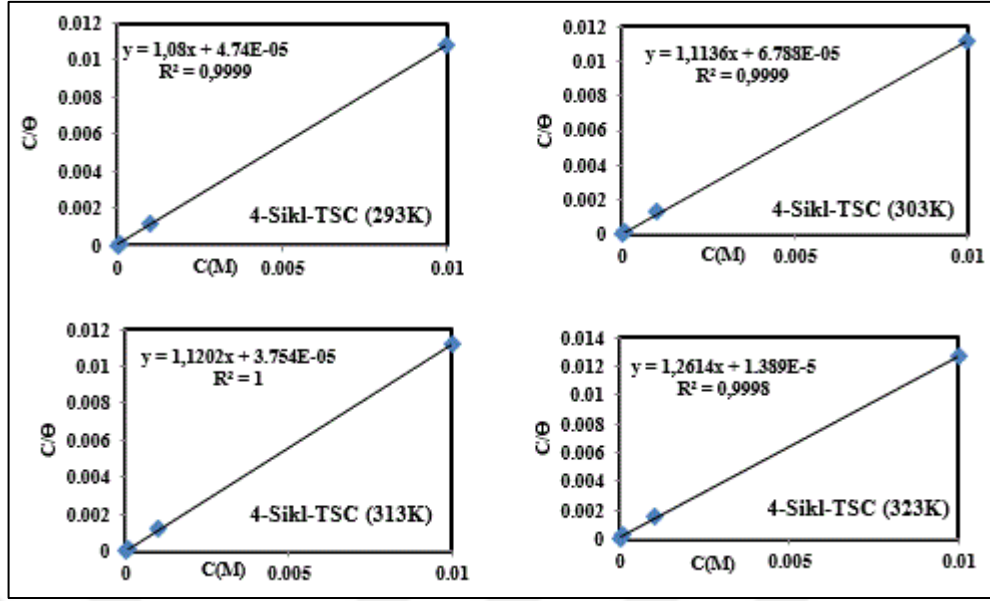
K_{ads} ve negatif ΔG°_{ads} değerleri Tablo 5.8'de listelenmiştir.

Tablo 5.8. TSC türevlerini içeren 1,0M HCl'de MS için korozyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izotermi parametreleri

Bileşikler	K_{ads}	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)
4-BrTSC	48852	36,084
2-BrTSC	27404	34,676
2-PhenTSC	60496	36,605
4-BenzTSC	59808	36,577
4-SiklTSC	21097	34,038
4-PhenTSC	18793	33,757
3-MethTSC	21612	34,097
Exo-2borTSC	38008	35,472
2-MethTSC	80450	37,299

İncelenen inhibitörler için yüksek K_{ads} değerleri, 293 K'da 1,0 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çelik yüzeylerde daha kuvvetli bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Bu, bu moleküllerin metal yüzeylerini en iyi şekilde kaplayabileceğine ve korozyona karşı en etkili korumayı sağlayabildiğine işaret etmektedir. Standart serbest adsorpsiyon enerjisinin negatif olması, moleküllerin yumuşak çelik yüzey üzerinde kendiliğinden adsorpsiyonu ve inhibitör molekül ile metal yüzey arasında kuvvetli bir etkileşimin olduğu anlamına gelir. Genel olarak, serbest enerjinin standart değerlerinin -20 kJ.mol^{-1} veya daha az negatif olması, yüklü moleküller ve yüklü metal yüzeyi arasında fiziksel adsorpsiyonun olduğunu ve serbest enerjinin standart değerlerinin -40 kJ.mol^{-1} veya daha çok negatif olması yük paylaşımını veya inhibitör molekülleri ile metal yüzeyi arasında koordine kovalent bir bağ olduğunu (kimyasal adsorpsiyon) gösterir (Ech-chihbi vd., 2017; Chidiebere vd., 2015). Elde edilen sonuçlarda $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ değeri (Tablo 5.8'de), TSC türevleri için $33,757 - 37,299 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir, bu inhibitörlerin adsorpsiyonunun kuvvetli fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir (Yıldız vd., 2014; Murulana vd., 2016).

Farklı sıcaklıklarda 1,0 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çelik yüzey üzerinde 4-SiklTSC 'nin Langmuir adsorpsiyon eğrileri Şekil 5.33'te verilmiştir.



Şekil 5.32. Farklı sıcaklıklarda 1,0 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çelik yüzey üzerinde 4-SiklTSC 'nin Langmuir adsorpsiyonu

Tablo 5.9. Farklı sıcaklıklarda 4-SiklTSC içeren 1,0M HCl'de MS için korozyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izotermi parametreleri

T (K)	K_{ads}	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ mol ⁻¹)
293	21097	34,038
303	14731	34,295
313	26638	36,969
323	71994	40,820

Sıcaklık arttıkça K_{ads} değerleri artmakta $-\Delta G^{\circ}_{ads}$ biraz negatif değerlere kaymaktadır. Bu sonuçlar, sıcaklık arttıkça demir atomları ve inhibitör molekülleri arasındaki etkileşimin arttığını göstermektedir (Tablo 5.9).

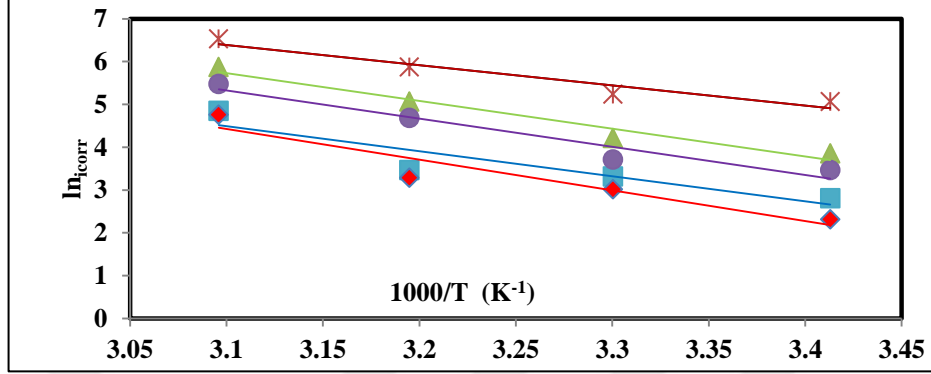
5.7. Kinetik ve Termodinamik Hesaplamalar

Arrhenius denklemiyle korozyon önleme mekanizmasının kinetiği ve aktivasyon enerji değerleri (E_a) hakkında daha fazla bilgi edinilebilir (Luo vd., 2017).

$$i_{corr} = A \exp^{-E_a/RT}$$

$$\ln i_{corr} = -E_a/RT + \ln A$$

Burada E_a aktivasyon enerji değerini, R evrensel gaz sabitini, A stsel faktörü ve i_{corr} korozyon hızını temsil etmektedir. $\ln i_{corr}$ ve $1/T$ arasındaki ilişki doğrusaldır ve bu doğrunun eğiminden E_a/R bulunur. Arrhenius eğrileri Şekil 5.33'te verilmiştir.



Şekil 5.33. 1,0 M HCl (✱) ve 1×10^{-5} M (▲), 1×10^{-4} M (●), 1×10^{-3} M (■) ve 1×10^{-2} M (◆) 4-SiklTSC içeren ortamlarda çizilen Arrhenius eğrileri

Hesaplanan E_a değerleri Tablo 5.10'da listelenmiştir.

Tablo 5.10. Yumuşak eliğin çeşitli derişimlerde 4-SiklTSC içeren 1,0 M HCl çözeltisinde termodinamik aktivasyon parametreleri

Konsantrasyon (M)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)
1 M HCl	39,20	36,64	-20,61
1×10^{-5}	54,02	51,46	19,06
1×10^{-4}	54,81	52,26	18,17
1×10^{-3}	48,80	46,25	-7,40
1×10^{-2}	59,49	56,94	25,15

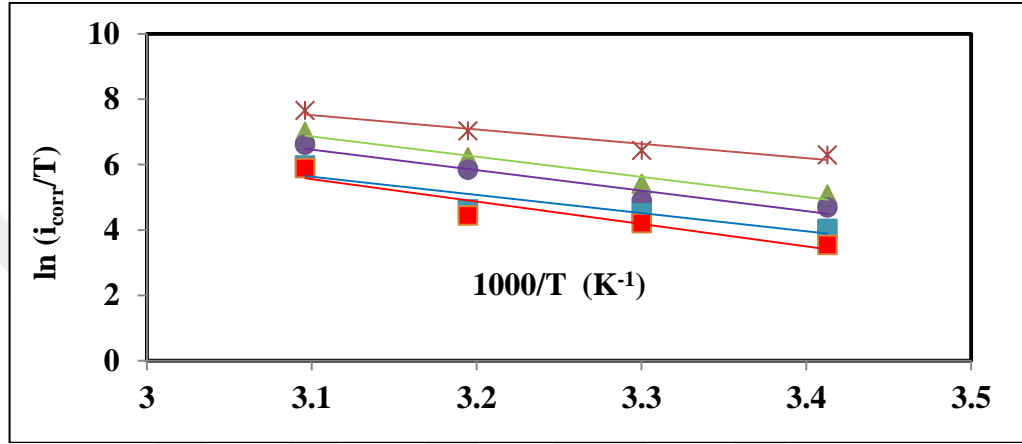
Tablo 5.10'da listelenen değerlerden inhibitör içeren ortamlarda aktivasyon enerji değerinin inhibitörsüz ortamdaki değerden daha yüksek olduğu görülebilir. Ayrıca, inhibisyon etkinliği değerleri, çözeltinin sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Bu sonuçlar MS yüzeyinde 4-SiklTSC moleküllerinin fiziksel adsorpsiyon yoluyla adsorpsiyonundan kaynaklanabilir (Gowraraju vd., 2017).

Aktivasyon entalpisi, ΔH ve aktivasyon entropisi, ΔS gibi asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonu için aktivasyon parametreleri geçiş durumu denklemi ile elde edilmiştir.

$$i_{corr} = RT/Nh \exp (\Delta S/R) \exp (-\Delta H/RT) \quad (5.9)$$

$$\ln i_{\text{corr}} = (\Delta S/R) + \ln RT/Nh - \Delta H/RT \quad (5.10)$$

Burada N Avogadro sayısı, h Planck sabiti, ΔS aktivasyon entropisi ve ΔH aktivasyon entalpisidir. $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinde, eğim $-\Delta H/R$ verir ve kesim noktası $\ln R/Nh+(S/R)$ 'yi verir (Şekil 5.34). Bu eğrilerden hesaplanan ΔH ve ΔS aktivasyon parametreleri Tablo 5.10'da verilmiştir.



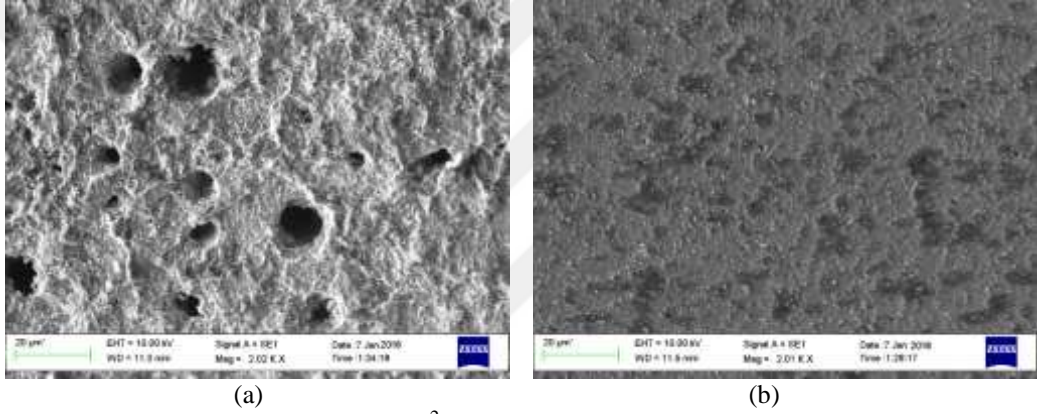
Şekil 5.34. 1,0 M HCl (x) ve 1×10^{-5} M (\blacktriangle), 1×10^{-4} M (\bullet), 1×10^{-3} M (\blacksquare) ve 1×10^{-2} M (\blacklozenge) 4-SiklTSC içeren ortamlarda çizilen $\ln i_{\text{corr}}/T - 1/T$ eğrileri

Aktivasyon entalpisinin pozitif değerleri, metal çözünme işleminin endotermik olduğunu göstermektedir. İnhibitör varlığında, ΔH değerleri artmakta, bu da korozyon reaksiyonunun enerji bariyerinde bir artış olduğunu göstermektedir, bu yumuşak çeliğin çözünmesinin zor olduğu anlamına gelmektedir.

İnhibitör varlığında ΔS , $19,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $18,17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $-740 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve $25,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ iken, yokluğunda $-20,61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir. İnhibitör varlığında ΔS 'nin daha pozitif değerlere değişimi vardır, bu nedenle düzensizliğin artışı, inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunun önündeki engellerin üstesinden gelebilecek bir itici güçtür. İnhibitör varlığında ΔS değerlerinde meydana gelen bu artış, muhtemelen inhibitör moleküllerinin asidik çözeltiden yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonundan dolayı, reaktanttan aktifleşmiş kompleksin artan rastlantısallığına atfedilir. Bu işlem, sulu fazdaki inhibitör moleküller ile yumuşak çelik yüzeyinde bulunan su molekülleri arasında yalancı (sözde) sübstitüsyon olarak tanımlanabilir. İnhibitör moleküllerinin adsorpsiyonuna, su moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyinden desorpsiyonu eşlik etmektedir (Zhou vd., 2018; Yadav vd., 2016).

5.8. Yüzey Morfolojisi Çalışmaları

Yüzey filminin özellikleri en yüksek derişimde (1×10^{-2} M) 4-SiklTSC içeren ve içermeyen ortamda asidik ortamlarda 72 saat daldırma işleminden sonra SEM analizi ile incelenmiştir. Yumuşak çeliğin yüksek çözünme hızına bağlı olarak 1,0 M HCl çözeltisinde büyük deliklerin olduğu pürüzlü bir yüzey gözlemlenmiştir (Şekil 5.36.a). İnhibitörün eklenmesiyle, pürüzlülüğün önemli ölçüde azaldığı ve deliklerin oluşmadığı görülmektedir (Şekil 5.36.b). Bu görüntüler 4-SiklTSC yumuşak çeliğin yüzeyine adsorbe olduğunu ve böylece yüzeyi aşındırıcı asidik ortamdan koruduğunu göstermektedir (Singh vd., 2016; Singh vd., 2018).



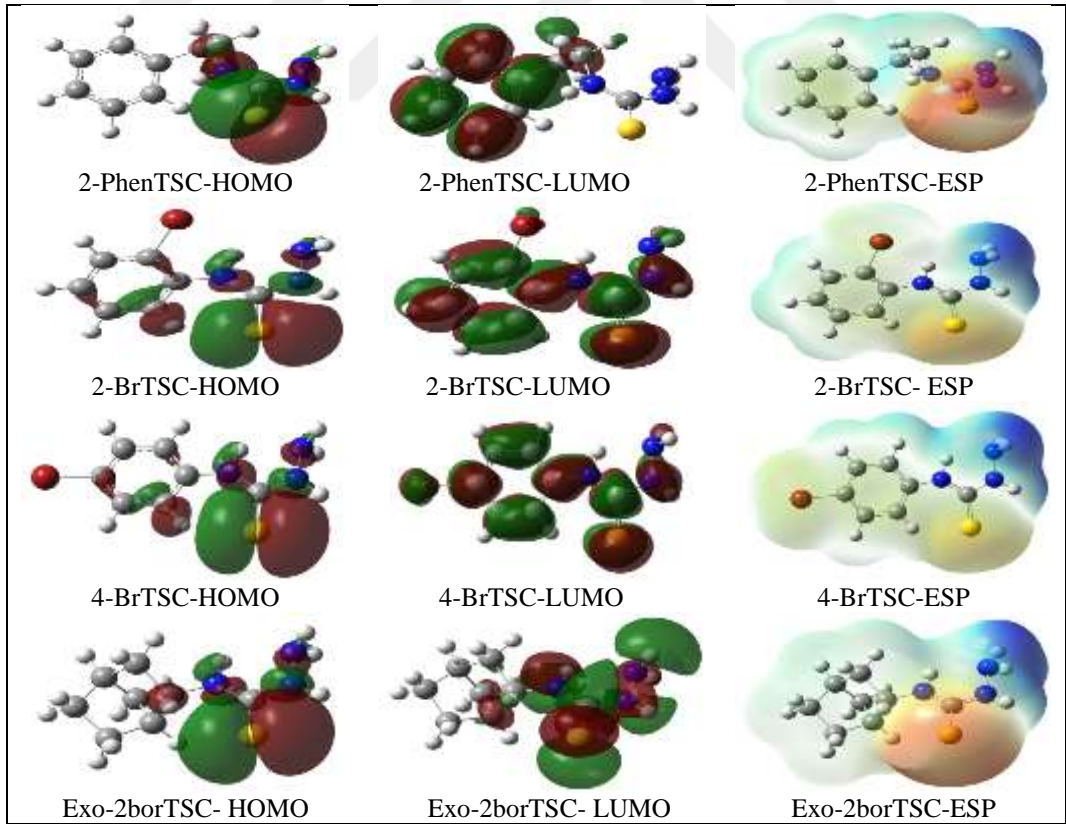
Şekil 5.35. (a) 1,0 M HCl (b) 1×10^{-2} M 4-SiklTSC içeren 1,0 M HCl'de yumuşak çelik yüzeyinin SEM görüntüleri

6. TEORİK ÇALIŞMALAR

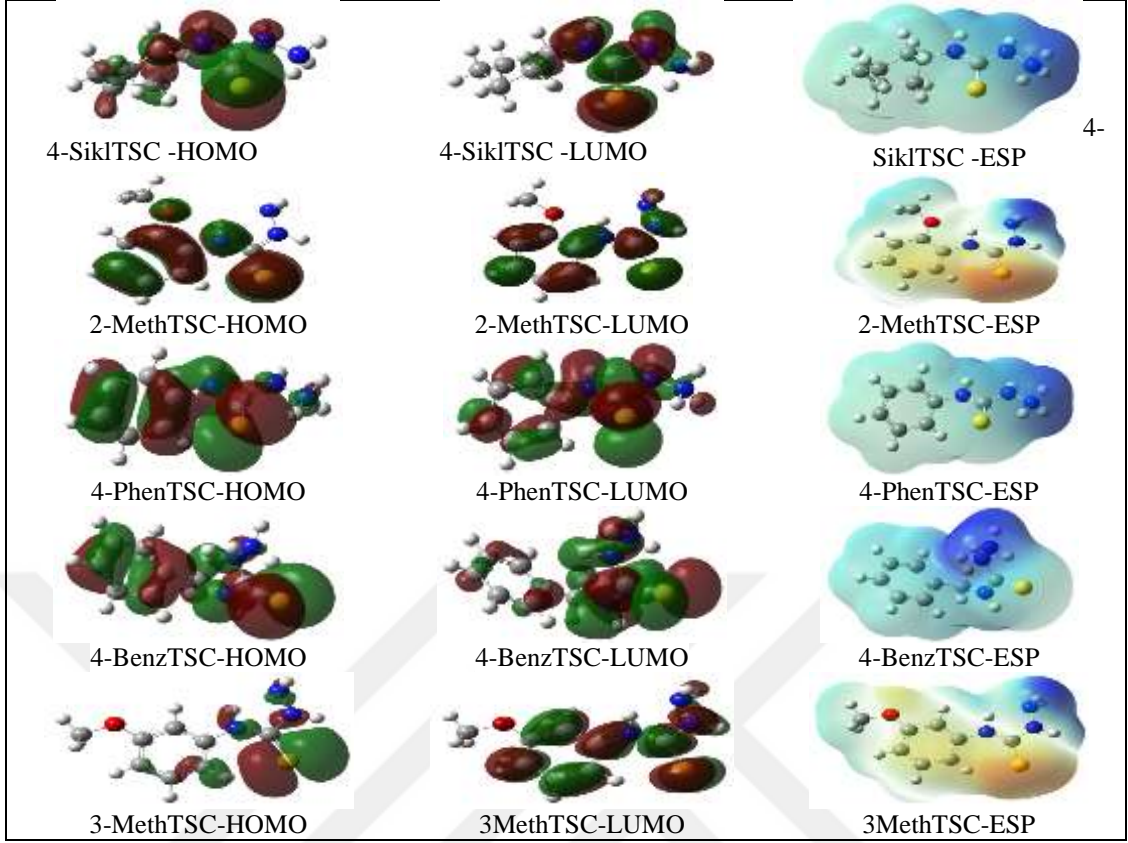
6.1. Teorik Bölüm

Dokuz molekülün yapısı 2-PhenTSC, 2-BrTSC, 4-BrTSC, Exo-2-borTSC, 4-SiklTSC, 2-MethTSC, 4-PhenTSC, 4-BenzTSC, 4-3-MethTSC B3LYP fonksiyoneli (Becke, 1996, 1988, 1988). ve 6-311G(d,p), 6-311++G(2d,2p) baz setleri kullanılarak G09W programı (Frisch vd., 2010) ile optimize edilmiş ve hesaplanan parametrelerle inhibisyon etkinlikleri teorik olarak incelenmiştir.

B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan molekülün optimize yapısı, HOMO, LUMO ve elektron yoğunluğu Şekil 6.1'de verilmiştir. Bir inhibitörde olası adsorpsiyon merkezlerini bulmak için elektronik yoğunluğunun uzaysal dağılımının bilinmesi gereklidir (Özcan, 2005).

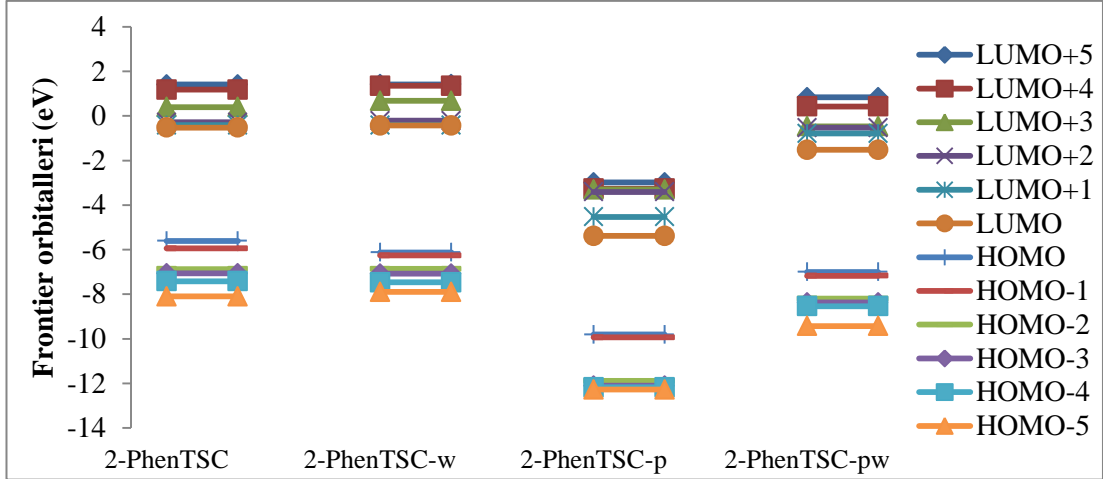


Şekil 6.1. Çalışılan bileşiklerin HOMO, LUMO ve elektron yoğunluğu



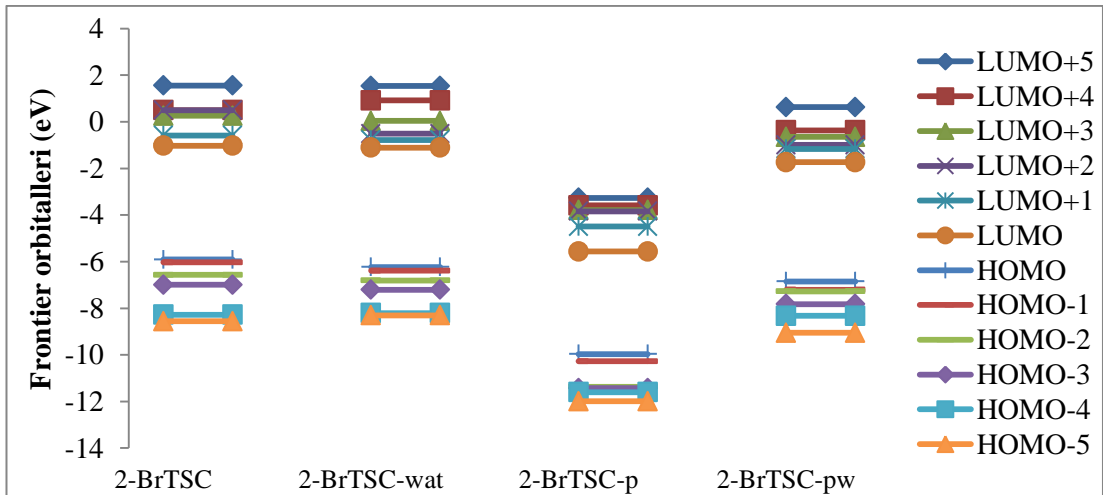
Şekil 6.1'in devamı

Kuantum kimyasal yöntemler ve moleküler modelleme teknikleri, molekülleri reaktif ve bağlanma özellikleri açısından karakterize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. İyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, elektronca dolu enerjisi en yüksek moleküler orbital (E_{HOMO}), elektronca boş enerjisi en düşük moleküler orbital (E_{LUMO}), kimyasal sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik, elektrofiliklik ve nükleofiliklik gibi kuantum kimyasal parametreler, inhibitör moleküllerin inhibisyon etkinliğini teorik olarak tahmin etmeyi sağlar. E_{HOMO} ve E_{LUMO} sırasıyla moleküllerin elektron verme ve alma kabiliyeti ile ilişkili kuantum kimyasal parametreleridir. HOMO ve LUMO orbitalleri sınır orbitalleri olarak adlandırılır ve moleküler orbitallerin enerjisi, moleküler reaktivite veya stabilitelelerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. HOMO, yüksek enerjili elektronları içerir ve elektron donör olarak davranır, diğer yandan, LUMO bir elektron alıcı orbitali olarak görev yapar. Moleküllerin korozyon önleme özellikleri yukarıda belirtilen orbitallerin enerjisinden tahmin edilebilmektedir. Sınır moleküler orbital teorisi, yüksek E_{HOMO} değerlerine sahip moleküllerin metal yüzeyine elektronlar sağlayarak iyi korozyon önleyicileri olarak hareket ettiğini belirtmektedir. E_{LUMO} ise bir molekülün elektronu kabul etme kabiliyeti ile ilgilidir ve E_{LUMO} değerinin yüksek olduğu bir molekül iyi bir korozyon önleyici olarak kullanılamaz ve metal bir yüzeyin korozyonuna karşı etkisizdir.



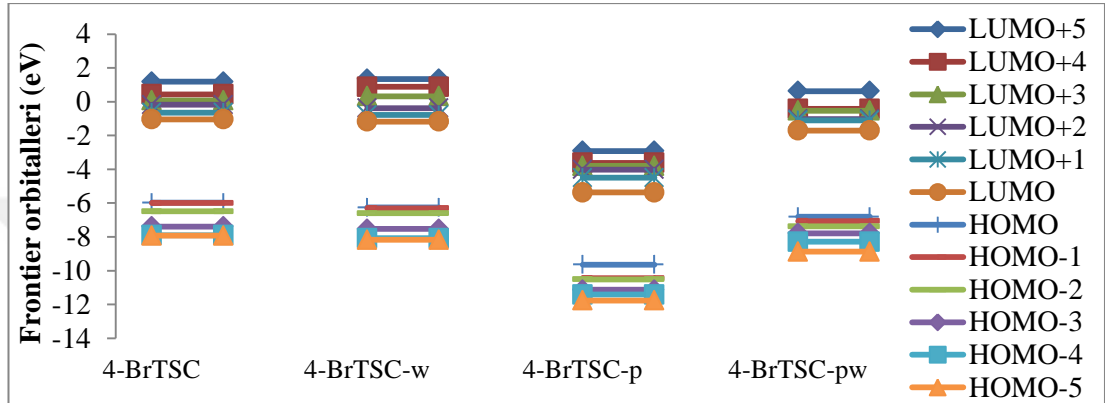
Şekil 6.2. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış formu) 2-PhenTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri

Dört durumda (2-PhenTSC, 2-PhenTSC-w, 2-PhenTSC-pw, 2-PhenTSC-p) B3LYP/6-311g(d,p) ile hesaplanan 2-PhenTSC'nin sınır orbital enerjisi 2-PhenTSC-p), Şekil 6.2'de verilmiştir. 2-PhenTSC için B3LYP/6-311g(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan E_{HOMO} değerleri sırasıyla -5,608 eV, -6,121 eV, -7,000 eV ve -9,810 eV'dir. Dört durumda 2-PhenTSC için, B3LYP/6-311G(d,p) baz setleri kullanılarak hesaplanan E_{LUMO} değerleri sırasıyla -0,431 eV, -0,523 eV, -1,519 eV, -5,382 eV dir. Bu sonuçlar sırasıyla Şekil 6.2'de 2-PhenTSC-w, 2-PhenTSC, 2-PhenTSC-pw ve 2-PhenTSC-p moleküllerinde gözlenmiştir.



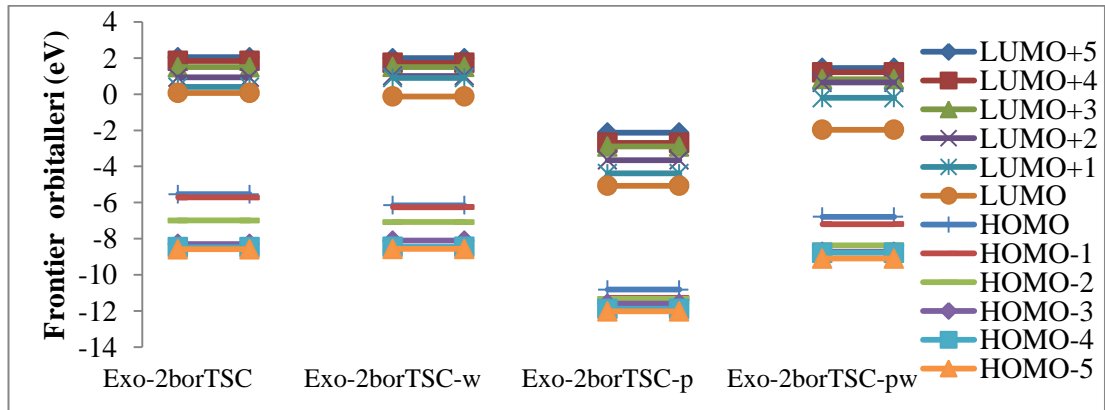
Şekil 6.3. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 2-BrTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri

Dört durumda 2-BrTSC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) baz setleri ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri 2-BrTSC, 2-BrTSC-w, 2-BrTSC-pw ve 2-BrTSC-p molekülleri için sırasıyla -5,906 eV, -6,231 eV, -6,848, eV ve -9,964eV olarak hesaplanmıştır. 2-BrTSC, 2-BrTSC-w, 2-BrTSC-pw ve 2-BrTSC-p molekülleri için, B3LYP/6-311G(d,p) baz setleri ile yapılan hesaplamada E_{LUMO} değerleri sırasıyla -1,023 eV, -1,111 eV, -1,702 eV ve -5,565 eV olarak gözlenmiştir (Şekil 6.3).



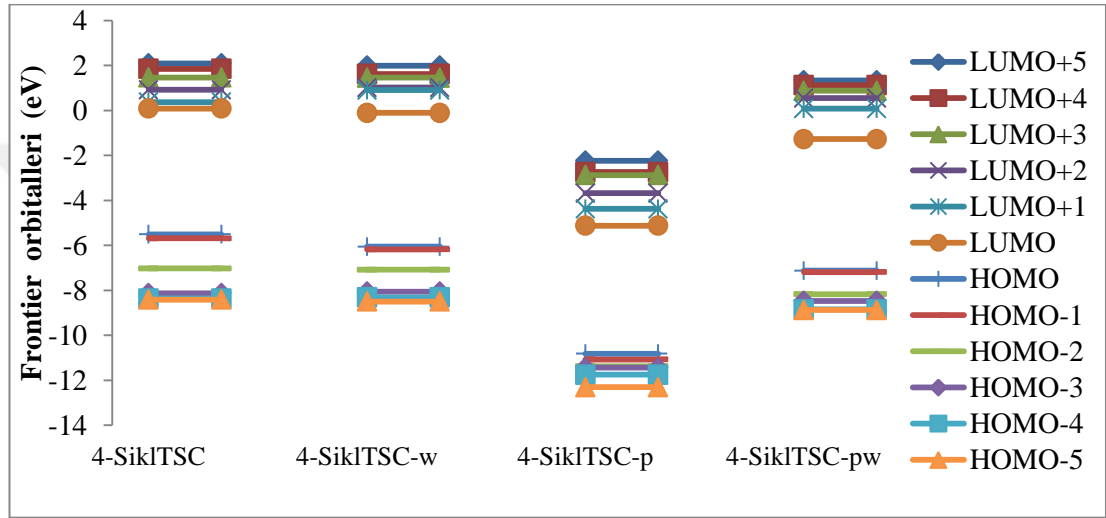
Şekil 6.4. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-BrTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri

4-BrTSC, 4-BrTSC-w, 4-BrTSC-pw ve 4-BrTSC-p molekülleri için B3LYP/6-311G(d,p) baz setleriyle hesaplanan E_{HOMO} değerleri sırasıyla - 5,974 eV, -6,257 eV, - 6,807 eV ve -9,642 eV'dır. Dört durumda 4-BrTSC molekülünün (4-BrTSC, 4-BrTSC-w, 4-BrTSC-pw ve 4-BrTSC-p) B3LYP/6-311G(d,p) baz setleriyle ile hesaplanan E_{LUMO} değeri sırasıyla -1,041 eV, -1,177 eV, -1,730eV ve -5,369 eV'dır (Şekil 6.4).



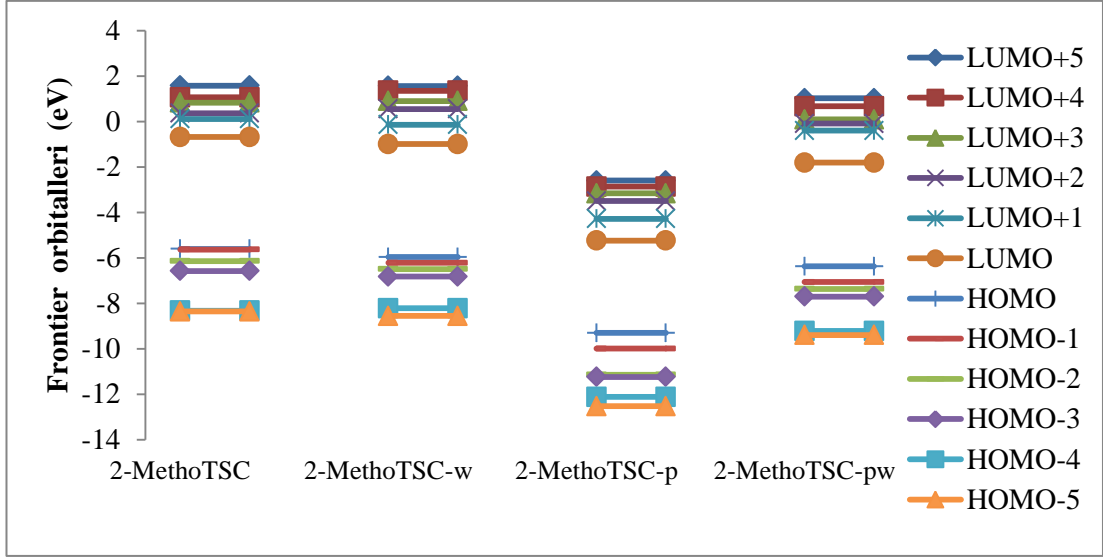
Şekil 6.5. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) Exo-2borTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri

Dört durumda Exo-2borTSC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) setleri ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri Exo-2borTSC, Exo-2borTSC-w, Exo-2borTSC-pw ve Exo-2borTSC-p molekülleri için sırasıyla -5,534 eV, -6,150 eV, -6,785 eV ve -10,815 eV olarak tespit edilmiştir. Exo-2borTSC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) setleri ile hesaplanan E_{LUMO} değerleri Exo-2borTSC-w, Exo-2borTSC-pw ve Exo-2borTSC-p molekülleri için sırasıyla 0,072 eV, -0,124 eV, -1,967 eV ve -5,065 eV olarak gözlenmiştir (Şekil 6.5).



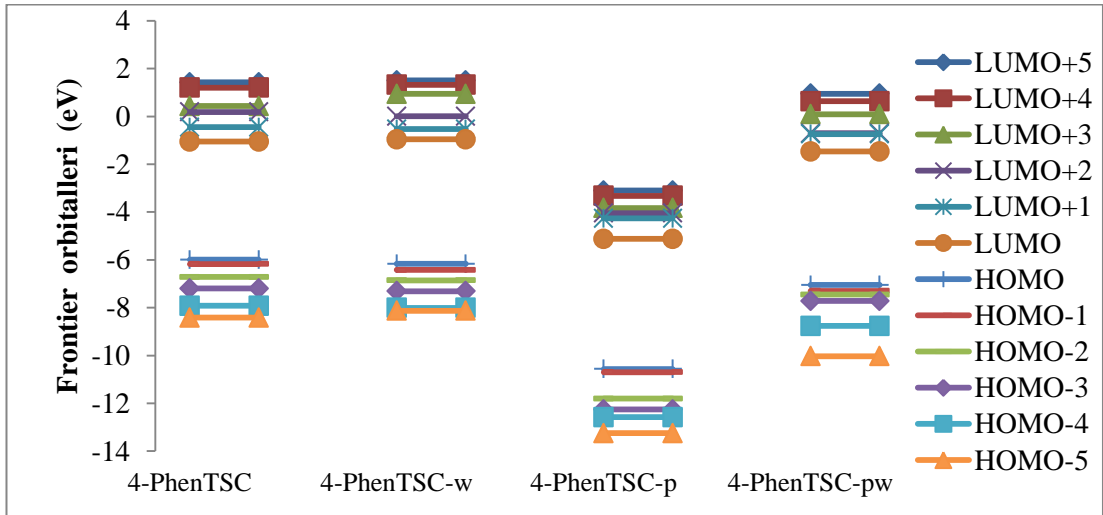
Şekil 6.6. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-SiklTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri

Dört durumda 4-SiklTSC molekülünde B3LYP/6-311G(d,p) baz setleri ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri 4-SiklTSC, 4-SiklTSC-w, 4-SiklTSC-pw ve 4-SiklTSC-p molekülleri için sırasıyla -5,510 eV; -6,058 eV; -7,124 eV ve -10,818 eV olarak tespit edilmiştir. Dört durumda 4-SiklTSC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) baz setleri ile hesaplanan E_{LUMO} değerleri 4-SiklTSC-w, 4-SiklTSC-pw ve 4-SiklTSC-p molekülleri için sırasıyla 0,085 eV; -0,110 eV; -1,274 eV ve -5,127 eV olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.6).



Şekil 6.7. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 2-MethTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri

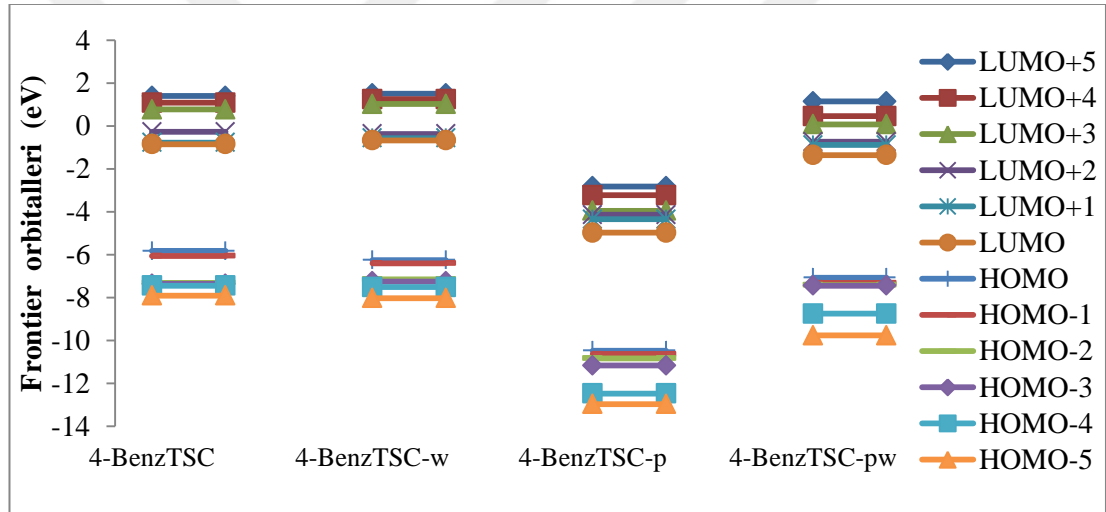
2-MethTSC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) baz setleri ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri 2-MethTSC, 2-MethTSC-w, 2-MethTSC-pw ve 2-MethTSC-p için sırasıyla -5,606 eV, -5,965 eV, -6,379 eV ve -9,307 eV olarak hesaplanmıştır. E_{LUMO} değerleri ise 2-MethTSC, 2-MethTSC-w, 2-MethTSC-pw ve 2-MethTSC-p molekülleri için sırasıyla -0,684 eV, -0,995 eV, -1,815 eV ve -5,245 eV olarak gözlenmiştir (Şekil 6.7).



Şekil 6.8. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-PhenTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri

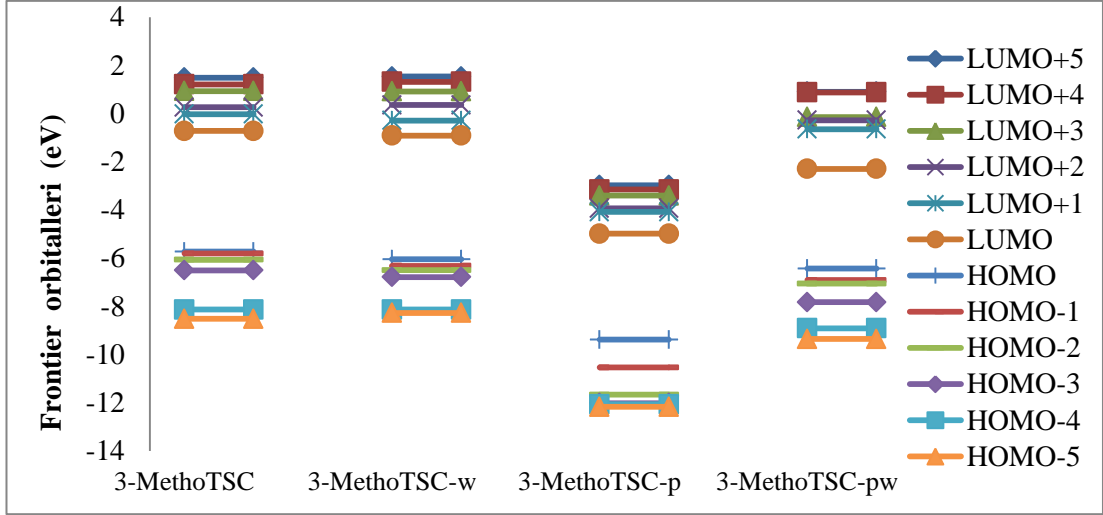
4-PhenTSC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) baz setleri ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri 4-PhenTSC, 4-PhenTSC-w, 4-PhenTSC-pw ve 4-PhenTSC-p molekülleri için sırasıyla -5,995 eV, -6,165 eV, -7049 eV ve -10,565 eV E_{LUMO} değerleri ise, 4-PhenTSC-w, 4-PhenTSC-, 4-PhenTSC-pw ve 4-PhenTSC-p molekülleri için sırasıyla -0,957 eV, -1,053 eV, -1,467 eV ve -5,121 eV olarak gözlenmiştir (Şekil 6.8).

4-BenzTSC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) baz setleri ile E_{HOMO} değerleri 4-BenzTSC, 4-BenzTSC-w, 4-BenzTSC-pw ve 4-BenzTSC-p molekülleri için sırasıyla -5,820 eV, -6,245 eV, -7,067 eV ve -10,471 eV, E_{LUMO} değerleri 4-BenzTSC-w, 4-BenzTSC, 4-BenzTSC-pw ve 4-BenzTSC-p molekülleri için sırasıyla -0,666 eV, -0,841 eV, -1,348 eV ve -4,973 eV olarak bulunmuştur (Şekil 6.9).



Şekil 6.9. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-BenzTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri

3-MethTSC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) baz setleriyle yapılan hesaplamalarda E_{HOMO} değerleri 3-MethTSC, 3-MethTSC-w, 3-MethTSC-pw ve 3-MethTSC-p için sırasıyla -5,731 eV, -6,051 eV, -6,437 eV ve -9,387 eV olarak E_{LUMO} değerleri 3-MethTSC-w, 3-MethTSC, 3-MethTSC-pw ve 3-MethTSC-p molekülleri için sırasıyla -0,724 eV, -0,919 eV, -2,296 eV ve -4,987 eV olarak bulunmuştur (Şekil 6.10).

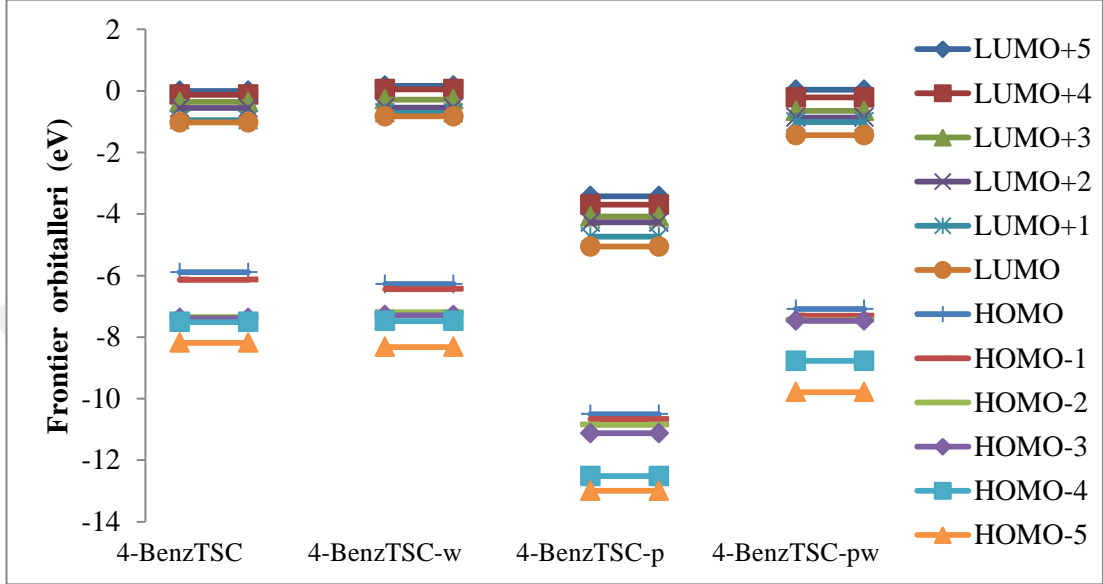


Şekil 6.10. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 3-MethoTSC için B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri

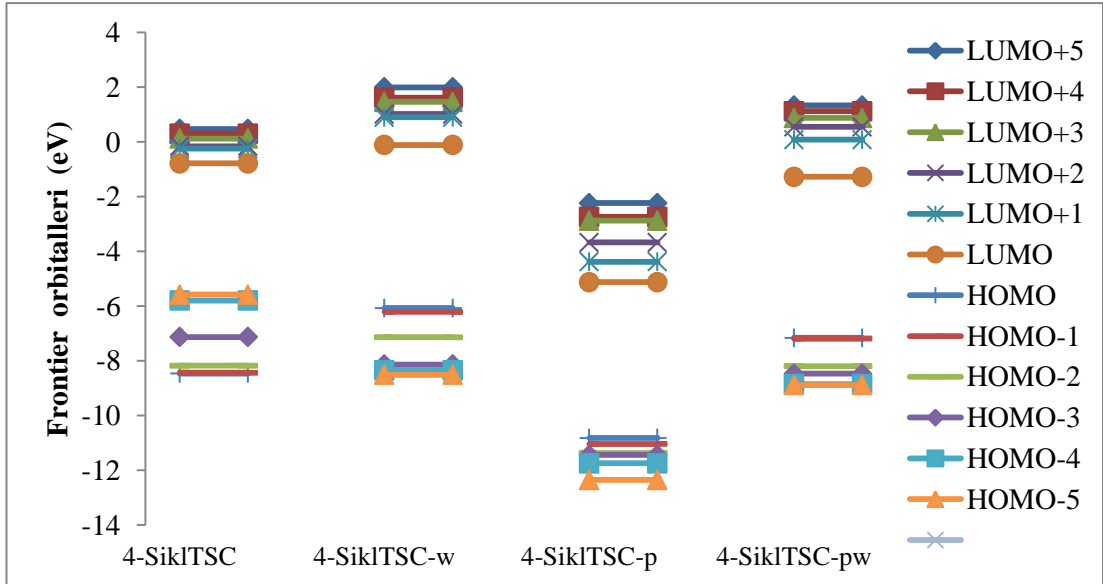
B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz setleri ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri için su fazında, gaz fazında, ve protonlanmış moleküllerin su ve gaz fazlarında 4-BenzTSC için sırasıyla -5,892 eV, -6,279 eV, -7,092 eV ve -10,505 eV; 4-SiklTSC için -5,580 eV, -6,071 eV, -7,159 eV ve -10,825 eV; 4-PhenTSC-p molekülleri için sırasıyla -6,058 eV, -6,198 eV, -7,035 eV ve -10,161 eV; 2-PhenTSC molekülü için sırasıyla 6,136 eV, -6,660 eV, -7,056 eV ve -9,878 eV; 2-BrTSC molekülü için sırasıyla -5,952 eV, -6,242 eV, -6,855 eV ve -10,004 eV; 4-BrTSC molekülü için sırasıyla -6,033 eV, -6,293 eV, -6,812 eV ve -9,649 eV; Exo-2borTSC molekülü için sırasıyla -5,601 eV, -6,163 eV, -6,778 eV ve -10,825 eV; ve 2-MethTSC molekülü için sırasıyla -5,606 eV, -5,965 eV, -6,379 eV ve -9,307 eV; 3-MethTSC molekülü için sırasıyla -5,797 eV, -6,080 eV, -6,467 eV ve -9,175 eV olarak bulunmuştur (Şekil 6.11- Şekil 6.19).

B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz setleri ile hesaplanan E_{LUMO} değerleri için su fazında, gaz fazında ve protonlanmış moleküllerin su ve gaz fazlarında 4-BenzTSC için sırasıyla -0,827 eV, -1,026 eV, -1,438 eV ve -5,059 eV; 4-SiklTSC molekülleri için sırasıyla -0,329 eV, -0,782 eV, -1,409 eV ve -5,233 eV; 4-PhenTSC molekülleri için -1,099 eV, -1,204 eV, -1,658 eV ve -5,433 eV; 2-PhenTSC molekülü için sırasıyla -0,608 eV, -0,885 eV, -1,599 eV ve -5,440 eV; 2-BrTSC molekülü için sırasıyla -1,174 eV, -1,196 eV, -1,813 eV ve -5,618 eV; 4-BrTSC molekülü için sırasıyla -1,210 eV, -1,265 eV, -2,383 eV ve -5,527 eV; Exo-2borTSC molekülü için sırasıyla 0,072 eV, -0,124 eV, -1,967 eV ve -5,065 eV; 2-MethTSC molekülü için sırasıyla -0,684

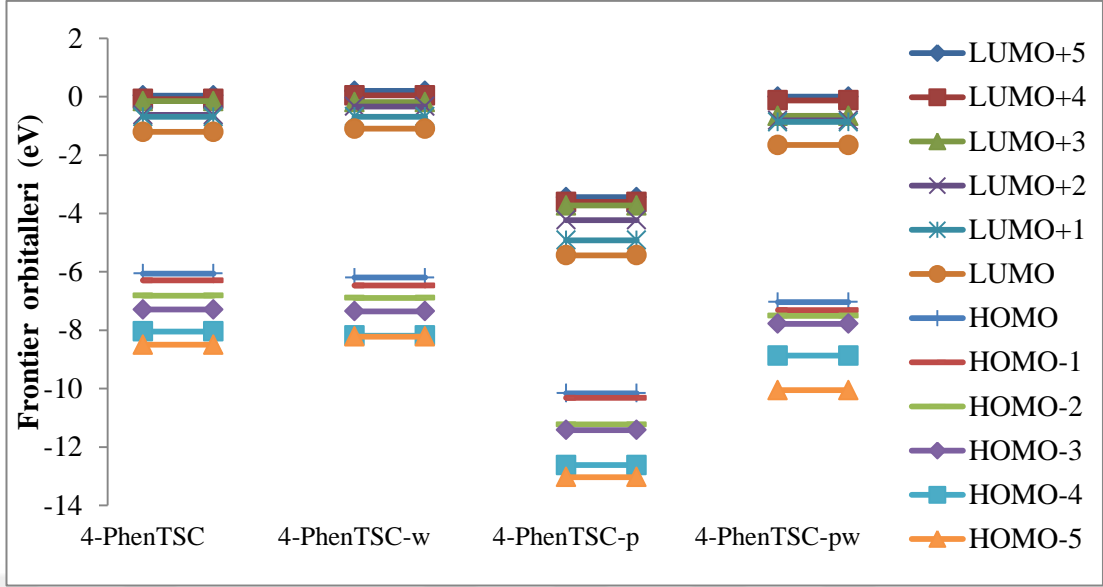
eV, -0,995 eV, -1,815 eV ve -5,245 eV; 3-MethTSC-p molekü için sırasıyla -0,931 eV, -1,024 eV, -2,334 eV ve -5,324 eV olarak gözlenmiştir (Şekil 6.11- Şekil 6.19). Bie molekülün elektron alabilme yeteneği ne kadar yüksekse ELUMO değeri o kadar düşüktür (Lukovits vd., 1997).



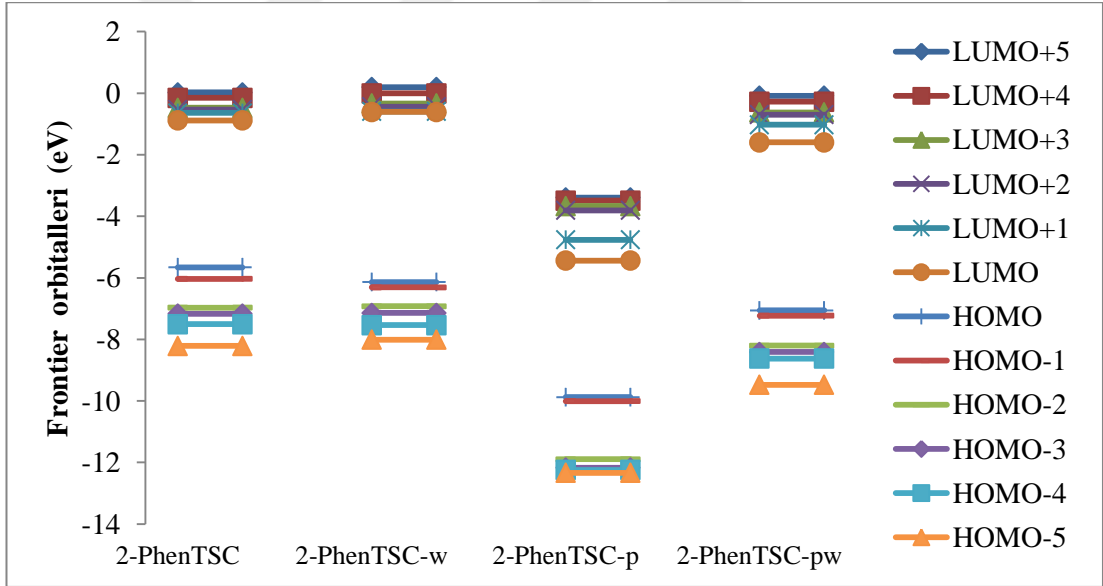
Şekil 6.11. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-BenzTSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri



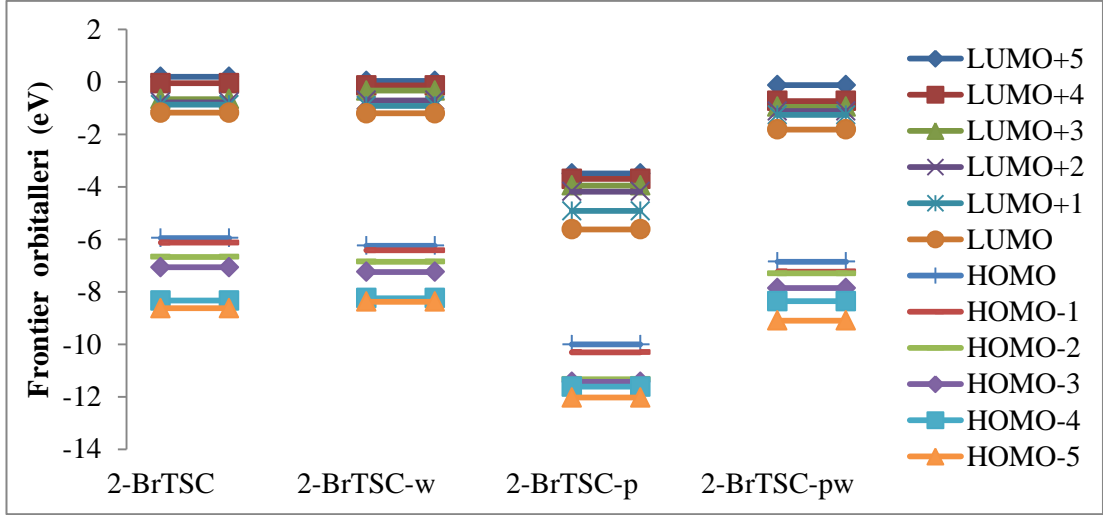
Şekil 6.12. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-SikITSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri



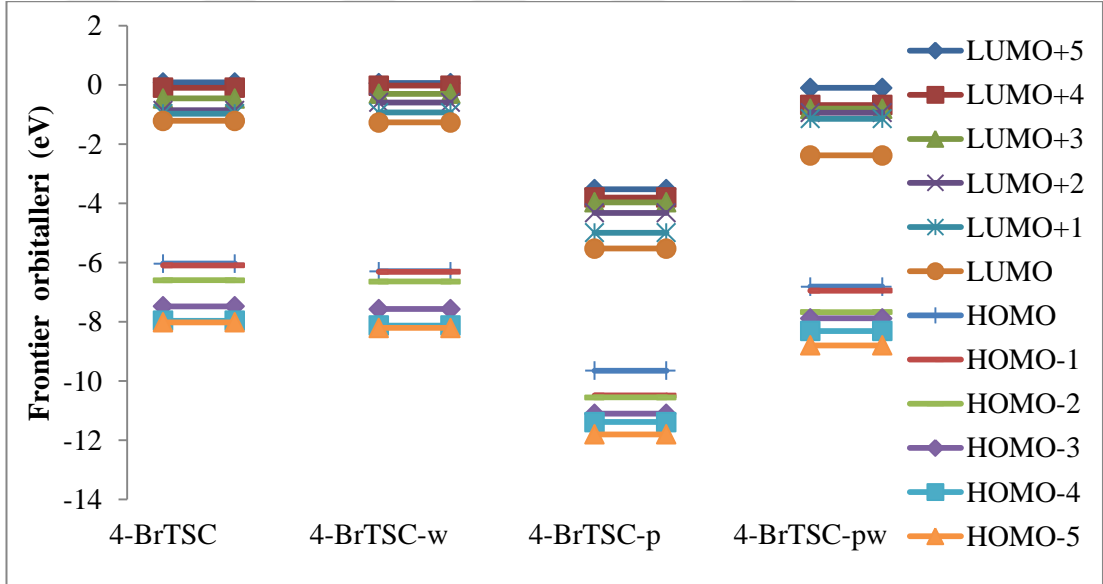
Şekil 6.13. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-PhenTSC için B3LYP/ 6-311++G (2d,2p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri



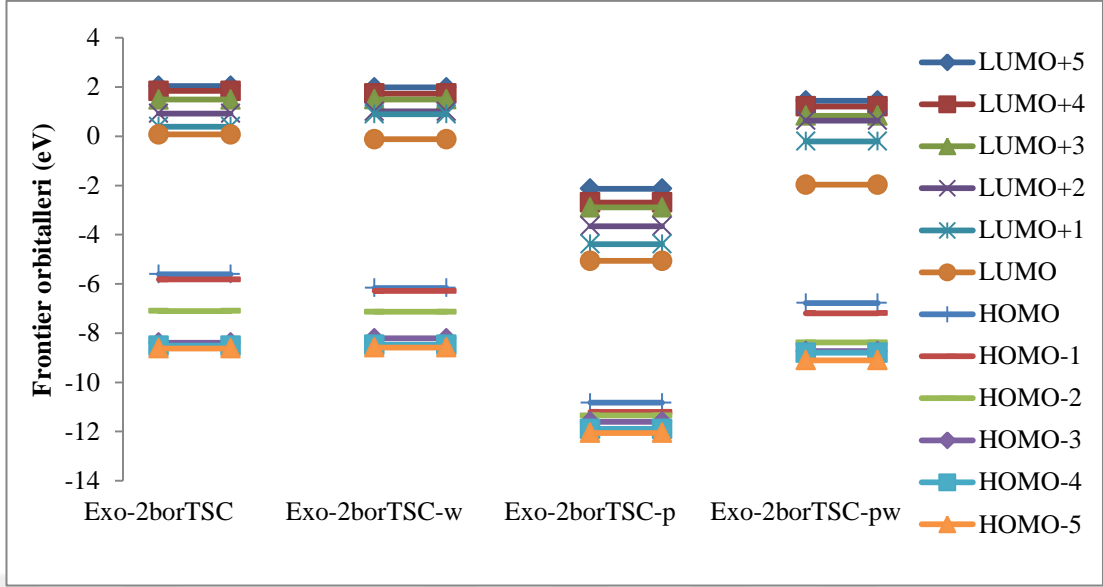
Şekil 6.14. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 2-PhenTSC için B3LYP/ 6-311++G (2d,2p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri



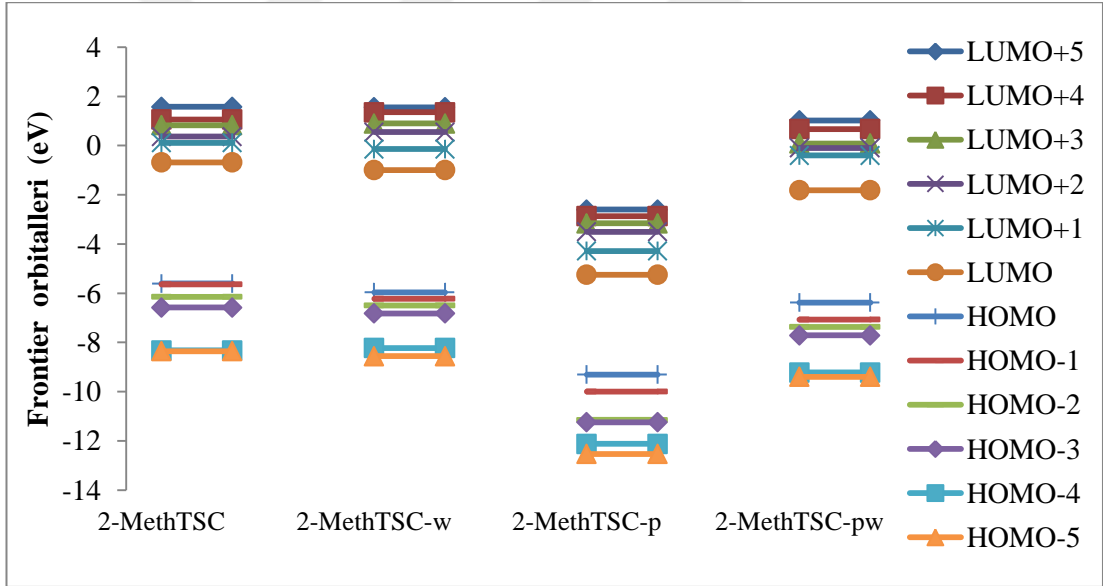
Şekil 6.15. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 2-BrTSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri



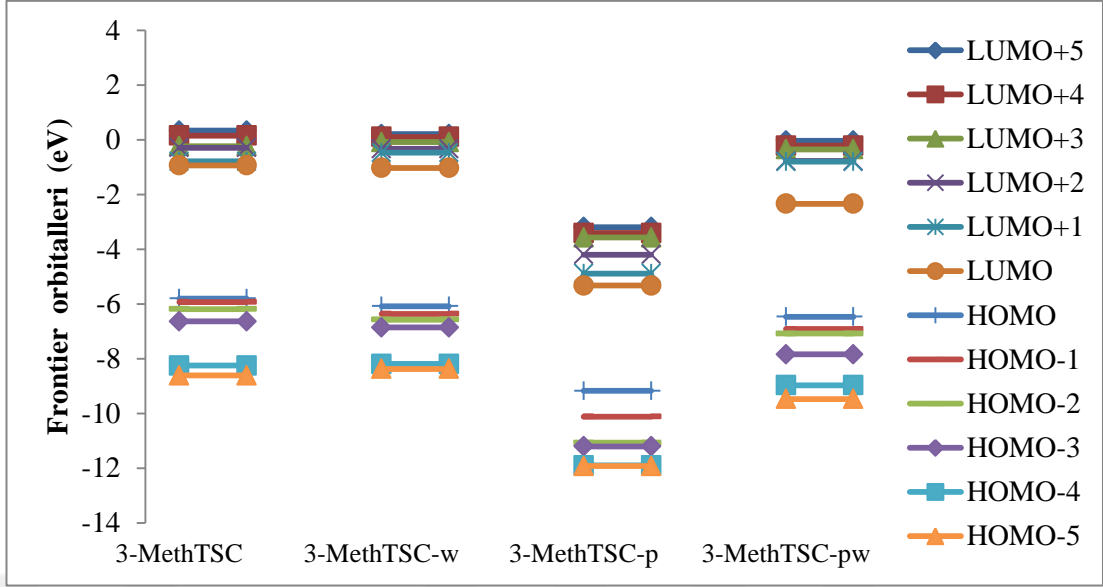
Şekil 6.16. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 4-BrTSC için B3LYP/ 6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri



Şekil 6.17. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) Exo-2borTSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri



Şekil 6.18. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 2-MethTSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri



Şekil 6.19. Dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) 3-MethTSC için B3LYP/ 6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan sınır orbital enerjileri

2-phenTSC, 2-BrTSC, 4-BrTSC, Exo-2borTSC, 4-SiklTSC, 2-MethTSC, 4-PhenTSC, 4-BenzTSC ve 3-MethTSC'nin nötr ve protonlanmış formları için E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_{HOMO} ve E_{LUMO} arasındaki enerji aralığı (ΔE), elektronegativite (χ), sertlik (η), yumuşaklık (σ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofiliklik indeksi (ω), elektrofugalite (ΔE_n), nükleofugalite (ΔE_e) değerleri B3LYP/6-311G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) kullanılarak bulunan değerler Tablo 6.1 ve Tablo 6.2'deki gaz fazı ve su fazı şeklinde verilmiştir.

Tablo 6.1. *B3LYP/6-311G (d,p)* yöntemi kullanılarak gaz ve çözücü faz bileşikleri için hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri

Molekül	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)	η (eV)	σ (eV)	χ (eV)	μ (eV)	ω (eV)	ΔE_n (eV)	ΔE_c (eV)
B3LYP6-311G(d,p)										
2-PhenTSC	-5,608	-0,523	5,086	2,543	0,197	3,066	-3,066	1,848	0,054	6,185
2-BrTSC	-5,906	-1,023	4,883	2,442	0,205	3,464	-3,464	2,458	0,214	7,143
4-BrTSC	-5,974	-1,041	4,933	2,467	0,203	3,507	-3,507	2,494	0,220	7,234
Exo-2borTSC	-5,534	0,072	5,607	2,803	0,178	2,731	-2,731	1,330	0,001	5,463
4-SiklTSC	-5,510	0,085	5,595	2,798	0,179	2,713	-2,713	1,315	0,001	5,427
2-MethTSC	-5,606	-0,684	4,922	2,461	0,203	3,145	-3,145	2,010	0,095	6,386
4-PhenTSC	-5,995	-1,053	4,942	2,471	0,202	3,524	-3,524	2,513	0,224	7,272
4-BenzTSC	-5,820	-0,841	4,979	2,489	0,201	3,330	-3,330	2,228	0,142	6,803
3-MethTSC	-5,731	-0,724	5,006	2,503	0,200	3,228	-3,228	2,081	0,105	6,560
2-PhenTSC-w	-6,121	-0,431	5,690	2,845	0,176	3,276	-3,276	1,886	0,033	6,585
2-BrTSC-w	-6,231	-1,111	5,120	2,560	0,195	3,671	-3,671	2,632	0,241	7,583
4-BrTSC-w	-6,257	-1,177	5,080	2,540	0,197	3,717	-3,717	2,720	0,273	7,707
Exo-2borTSC-w	-6,150	-0,124	6,026	3,013	0,166	3,137	-3,137	1,633	0,003	6,277
4-SiklTSC -w	-6,058	-0,110	5,948	2,974	0,168	3,084	-3,084	1,599	0,002	6,170
2-MethTSC-w	-5,965	-0,995	4,970	2,485	0,201	3,480	-3,480	2,437	0,199	7,159
4-PhenTSC-w	-6,165	-0,957	5,208	2,604	0,192	3,561	-3,561	2,435	0,176	7,298
4-BenzTSC-w	-6,245	-0,666	5,579	2,790	0,179	3,455	-3,455	2,140	0,079	6,990
3-MethTSC-w	-6,051	-0,919	5,132	2,566	0,195	3,485	-3,485	2,367	0,165	7,135
2-PhenTSC-p	-9,810	-5,382	4,427	2,214	0,226	7,596	-7,596	13,032	6,543	21,735
2-BrTSC-p	-9,964	-5,565	4,399	2,200	0,227	7,764	-7,764	13,704	7,039	22,568
4-BrTSC-p	-9,642	-5,369	4,274	2,137	0,234	7,506	-7,506	13,182	6,745	21,756
Exo-2borTSC-p	-10,815	-5,065	5,750	2,875	0,174	7,940	-7,940	10,965	4,462	20,342
4-SiklTSC-p	-10,818	-5,127	5,691	2,846	0,176	7,973	-7,973	11,168	4,619	20,564
2-MethTSC-p	-9,307	-5,245	4,062	2,031	0,246	7,276	-7,276	13,033	6,773	21,325
4-PhenTSC-p	-10,565	-5,121	5,445	2,722	0,184	7,843	-7,843	11,298	4,816	20,502
4-BenzTSC-p	-10,471	-4,973	5,498	2,749	0,182	7,722	-7,722	10,844	4,497	19,941
3-MethTSC-p	-9,387	-4,987	4,400	2,200	0,227	7,187	-7,187	11,739	5,652	20,025
2-PhenTSC-pw	-7,000	-1,519	5,482	2,741	0,182	4,260	-4,260	3,310	0,421	8,940
2-BrTSC-pw	-6,848	-1,702	5,147	2,573	0,194	4,275	-4,275	3,551	0,563	9,113
4-BrTSC-pw	-6,807	-1,730	5,077	2,538	0,197	4,269	-4,269	3,589	0,590	9,127
Exo-2borTSC-pw	-6,785	-1,967	4,818	2,409	0,208	4,376	-4,376	3,975	0,803	9,555
4-SiklTSC-pw	-7,124	-1,274	5,851	2,925	0,171	4,199	-4,199	3,013	0,277	8,675
2-MethTSC-pw	-6,379	-1,815	4,564	2,282	0,219	4,097	-4,097	3,677	0,722	8,915
4-PhenTSC-pw	-7,049	-1,467	5,583	2,791	0,179	4,258	-4,258	3,248	0,385	8,901
4-BenzTSC-pw	-7,067	-1,348	5,719	2,860	0,175	4,207	-4,207	3,095	0,317	8,732
3-MethTSC-pw	-6,437	-2,296	4,142	2,071	0,241	4,367	-4,367	4,604	1,273	10,006

Tablo 6.2. *B3LYP/6-311++G (2d, 2p)* yöntemi kullanılarak gaz ve çözücü fazdaki bileşiklerin protonlanmamış formları için hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri

Molekül	HOMO (eV)	LUMO(eV)	ΔE (eV)	η (eV)	σ (eV)	χ (eV)	μ (eV)	ω (eV)	ΔE_n (eV)	ΔE_c (eV)
B3LYP6-311++G(2d,2p)										
2-PhenTSC	-5,660	-0,885	4,775	2,388	0,209	3,273	-3,273	2,243	0,164	6,709
2-BrTSC	-5,952	-1,174	4,778	2,389	0,209	3,563	-3,563	2,657	0,288	7,414
4-BrTSC	-6,033	-1,210	4,823	2,411	0,207	3,622	-3,622	2,720	0,304	7,547
Exo-2borTSC	-5,601	0,072	5,673	2,837	0,176	2,764	-2,764	1,347	0,001	5,530
4-SiklTSC	-5,580	0,782	6,363	3,181	0,157	2,399	-2,399	0,905	0,096	4,894
2-MethTSC	-5,606	-0,684	4,922	2,461	0,203	3,145	-3,145	2,010	0,095	6,386
4-PhenTSC	-6,058	-1,204	4,854	2,427	0,206	3,631	-3,631	2,716	0,299	7,561
4-BenzTSC	-5,892	-1,026	4,865	2,433	0,206	3,459	-3,459	2,459	0,217	7,135
3-MethTSC	-5,797	-0,931	4,867	2,433	0,205	3,364	-3,364	2,325	0,178	6,906
2-PhenTSC-w	-6,136	-0,608	5,528	2,764	0,181	3,372	-3,372	2,057	0,067	6,812
2-BrTSC-w	-6,242	-1,196	5,046	2,523	0,198	3,719	-3,719	2,741	0,283	7,722
4-BromoTSC-w	-6,293	-1,265	5,029	2,514	0,199	3,779	-3,779	2,840	0,318	7,876
Exo-2borTSC-w	-6,163	-0,124	6,039	3,019	0,166	3,143	-3,143	1,636	0,003	6,290
4-SiklTSC -w	-6,071	-0,329	5,742	2,871	0,174	3,200	-3,200	1,783	0,019	6,419
2-MethTSC-w	-5,965	-0,995	4,970	2,485	0,201	3,480	-3,480	2,437	0,199	7,159
4-PhenTSC-w	-6,198	-1,099	5,099	2,550	0,196	3,649	-3,649	2,611	0,237	7,534
4-BenzTSC-w	-6,279	-0,827	5,452	2,726	0,183	3,553	-3,553	2,315	0,125	7,231
3-MethTSC-w	-6,080	-1,024	5,056	2,528	0,198	3,552	-3,552	2,496	0,208	7,312
2-PhenTSC-p	-9,878	-5,440	4,438	2,219	0,225	7,659	-7,659	13,218	6,669	21,987
2-BrTSC-p	-10,004	-5,618	4,385	2,193	0,228	7,811	-7,811	13,913	7,198	22,820
4-BrTSC-p	-9,649	-5,527	4,122	2,061	0,243	7,588	-7,588	13,968	7,411	22,587
Exo-2borTSC-p	-10,825	-5,065	5,759	2,880	0,174	7,945	-7,945	10,960	4,455	20,344
4-SiklTSC-p	-10,825	-5,233	5,591	2,796	0,179	8,029	-8,029	11,529	4,898	20,956
2-MethTSC-p	-9,307	-5,245	4,062	2,031	0,246	7,276	-7,276	13,033	6,773	21,325
4-PhenTSC-p	-10,161	-5,433	4,729	2,364	0,211	7,797	-7,797	12,856	6,241	21,835
4-BenzTSC-p	-10,505	-5,059	5,446	2,723	0,184	7,782	-7,782	11,120	4,699	20,263
3-MethTSC-p	-9,175	-5,324	3,852	1,926	0,260	7,250	-7,250	13,646	7,359	21,859
2-PhenTSC-pw	-7,056	-1,599	5,457	2,729	0,183	4,327	-4,327	3,432	0,469	9,123
2-BrTSC-pw	-6,855	-1,813	5,042	2,521	0,198	4,334	-4,334	3,726	0,652	9,320
4-BrTSC-pw	-6,812	-2,383	4,430	2,215	0,226	4,597	-4,597	4,772	1,282	10,476
Exo-2borTSC-pw	-6,778	-1,967	4,811	2,405	0,208	4,372	-4,372	3,974	0,804	9,549
4-SiklTSC-pw	-7,159	-1,409	5,750	2,875	0,174	4,284	-4,284	3,191	0,345	8,913
2-MethTSC-pw	-6,379	-1,815	4,564	2,282	0,219	4,097	-4,097	3,677	0,722	8,915
4-PhenTSC-pw	-7,035	-1,658	5,376	2,688	0,186	4,347	-4,347	3,514	0,511	9,204
4-BenzTSC-pw	-7,092	-1,438	5,653	2,827	0,177	4,265	-4,265	3,218	0,366	8,896
3-MethTSC-pw	-6,467	-2,334	4,132	2,066	0,242	4,401	-4,401	4,686	1,319	10,120

Kuantum kimyasal parametreler, B3LYP/6-31++G(2d,2p) ve B3LYP/6-311G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır. Bunlar; E_{HOMO} , E_{LUMO} , enerji boşluğu (ΔE), elektronegativite (χ), sertlik (η), yumuşaklık (σ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofilite indeksi (ω), elektrofugalite (ΔE_e), Nukleofugalite (ΔE_n) gibi parametrelerdir. Hesaplanan kuantum kimyasal parametrelerinin değerleri Tablo 6.1 ve Tablo 6.2'de listelenmiştir. Dokuz TSC'den türetilmiş maddenin inhibitör aktivitesini inceleyen bu çalışmada, Tablo 6.3'deki gibi gruplandırılan bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları ve inhibisyon aktivitesi arasındaki ilişki değerlendirilmiştir.

Tablo 6.3. *Kuantum kimyasal hesaplamalar ve dokuz farklı TSC türevi maddenin inhibisyon aktivitesi arasındaki ilişki*

Bileşikler		Teorik ve Deneysel	
4-BrTSC	2-BrTSC	-	Uyuşmakta
3-MethTSC-pw	2-MethTSC-pw	-	Uyuşmakta
4-PhenTSC-pw	2-PhenTSC-pw	4-BenzTSCw-p	Uyuşmamakta
Exo-2borTSC-pw	4-SiklTSC	-	Uyuşmamakta

HOMO ve LUMO elektron dağılımının incelenmesi inhibitör moleküllerinin etkinliğinin değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir. Su fazında protonlanmış formdaki inhibitörlerin optimize yapısı ve HOMO/LUMO gösterimi Şekil 6.1'de verilmiştir. Genel olarak, HOMO ve LUMO inhibitör moleküllerinin elektron verme ve elektron alma kabiliyetini temsil eder. Nötr 4-BrTSC ve 2-BrTSC inhibitör moleküllerinde HOMO'nun TSC türevlerinin azot ve kükürt atomlarından oluştuğu görülmektedir, LUMO'nun tüm molekül üzerinde sınırlandırılmış olduğu görülmektedir. Enerji seviyesindeki fark, inhibisyon etkinliğinin değerlendirilmesi için önemli bir faktördür. Tablo 6.2'nin incelenmesi 4-BrTSC-pw (-6,812 eV) için E_{HOMO} değerinin 2-BrTSC-pw (-6,855 eV) değerinden daha büyük olduğunu ortaya koymaktadır ki bu 4-BrTSC'nin 2-BrTSC'den daha büyük elektron verme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. 4-BrTSC'nin (-2,383 eV) E_{LUMO} değeri 2-BrTSC'den (-1,813 eV) daha düşüktür. Enerji boşluğu ($\Delta E = (E_{LUMO} - E_{HOMO})$), inhibitör moleküllerinin etkinliğini ve adsorpsiyon davranışını belirleyen bir diğer önemli kuantum kimyasal parametresidir. Düşük ΔE değeri, metal yüzeyinde inhibitör moleküllerin adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. ΔE değerleri 4-BrTSC-pw'nin 4,430 eV ve 2-BrTSC-pw 'nin 5,042 eV hesaplanmıştır. 2-BrTSC-pw 'nin değeri 4-

BrTSC-pw'den daha düşüktür ve bu nedenle 4-BrTSC-pw daha yüksek inhibisyon etkinliği sergilemektedir. Bu inhibitörlerin E_{HOMO} , E_{LUMO} ve ΔE değerleri deneysel olarak gözlenen inhibisyon etkinliği ile yüksek oranda ilişkilidir, yani 4-BrTSC, 2-BrTSC'den daha iyi bir inhibitördür. Nükleofugalite (ΔE_n), molekülün elektron verme kabiliyeti ile ilgilidir. 4-BrTSC-pw'nin (10,476 eV) nükleofugalite değerleri (ΔE_n), 2-BrTSC-pw 'nin (9,320 eV) değerinden daha yüksektir. 4-BrTSC-pw'nin (1,282 eV) elektrofugalite değerleri (ΔE_e), 2-BrTSC'nin (0,652 eV) değerinden daha yüksektir. Nükleofugalite ve elektrofugalite değerleri de inhibisyon etkinliği değerleriyle uyumludur. Yumuşaklık, inhibitör moleküllerin adsorpsiyon kabiliyetini aydınlatan önemli bir parametredir. Yumuşaklığın değeri arttıkça, inhibitör moleküllerin metal yüzey üzerinde adsorpsiyonu daha büyük olacaktır. Tablo 6.2'den görülmektedir ki 4-BrTSC-pw'nin (0,226 eV) yumuşaklığının, 2-BrTSC-pw 'den (0,198 eV) daha fazladır. Bu sonuçlar, 4-BrTSC'nin 2-BrTSC'den daha iyi korozyon önleyici performansını desteklediğine işaret etmektedir.

Tablo 6.2'nin incelenmesi 3-MethTSC-pw (-6,467 eV) için E_{HOMO} değerinin, 2-MethTSC-pw (-6,379 eV) değerinden düşük olduğunu, bu da 3-MethTSC'nin 2-MethTSC'den daha iyi elektron verme kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, E_{LUMO} 'nun en düşük değeri, 3-MethTSC-pw'nin (-2,334 eV), 2-MethTSC-pw'den (-1,815 eV) daha düşük elektron kabul kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. 3-MethTSC'nin (4,132 eV) ΔE değeri, 2-MethTSC'nin (4,564 eV) değerinden daha düşüktür ve bu nedenle inhibisyon etkinliği daha yüksektir. Dolayısıyla, çalışılan inhibitörlerin E_{HOMO} , E_{LUMO} ve ΔE sırası, deneysel olarak gözlenen inhibisyon etkinliği ile yüksek oranda ilişki göstermektedir, yani 3-MethTSC, 2-MethTSC'den daha iyi bir inhibitördür. Nükleofugalite (ΔE_n), ve elektrofugalite (ΔE_e) ayrılan grubun nükleofilik ve elektrofilik kabiliyeti ile ilgilidir; ΔE için küçük bir değer, yüksek bir nükleofugalite ile ilişkilendirilecektir. 3-MethTSC'nin (1,319 eV) nükleofugalite değerleri (ΔE_n), 2-MethTSC'nin (0,722 eV) değerinden daha yüksektir. 3-MethTSC'nin (10,120 eV) elektrofugalite değerleri (ΔE_e), 2-MethTSC'den (8,915 eV) daha yüksektir ve bu nedenle en yüksek inhibisyon verimi sergilemektedir. Yumuşaklık, inhibitör moleküllerin adsorpsiyon kabiliyetini aydınlatan önemli bir parametredir. Yumuşaklığın değeri arttıkça, inhibitör moleküllerin metal yüzey üzerinde adsorpsiyonu daha büyük olacaktır.

Tablo 6.2'den görülmektedir ki 3-MethTSC'nin (0,242 eV) yumuşaklığı, 2-MethTSC'nin (0,219 eV) daha yüksektir.

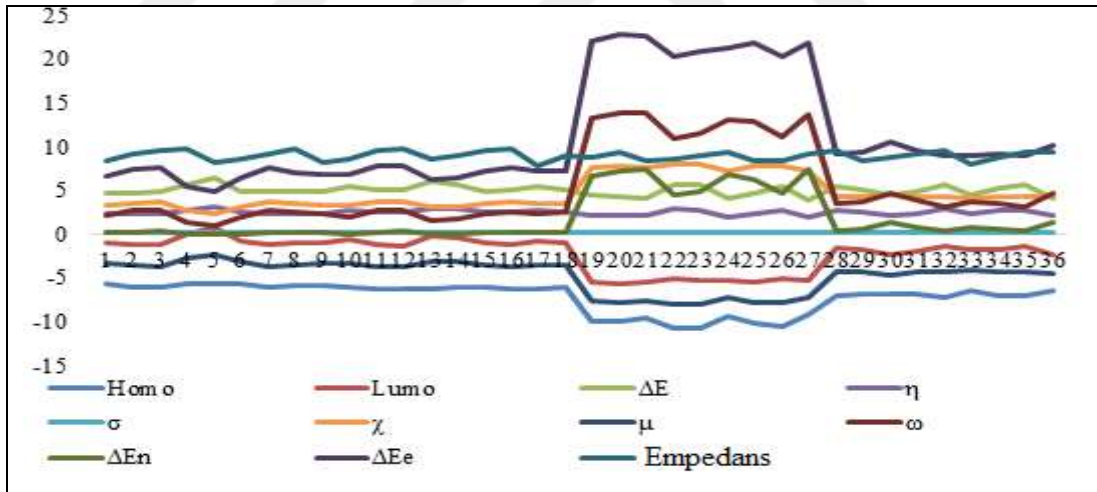
Tablo 6.2'nin incelenmesi. 4-PhenTSC-pw (-7,035 eV) için E_{HOMO} değerinin 2-PhenTSC-pw (-7,056 eV) ve 4-BenzTSC-pw (-7,092 eV) değerinden yüksek olduğunu ortaya koymaktadır, bu da 4-PhenTSC'nin 2-PhenTSC ve 4-BenzTSC-pw'den daha fazla elektron verme kabiliyetine sahip olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, en düşük E_{LUMO} değeri, 4-PhenTSC-pw'nin (-1,658 eV), 2-PhenTSC-pw'den (-1,599 eV) ve 4-BenzTSC-pw'den (-1,438 eV) daha yüksek elektron kabul kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. 2-PhenTSC-pw 'nin (5,457 eV) ΔE değeri, 4-PhenTSC-pw 'nin (5,376 eV) değerinden daha yüksektir. Nükleofugalite özelliği (ΔE_n), molekülün elektron alma kabiliyeti ile ilgilidir. 4-PhenTSC-pw 'nin (0,511 eV) nükleofugalite değerleri (ΔE_n), 2-PhenTSC-pw'den (0,469 eV) ve 4-BenzTSC-pw'den (0,366 eV) daha yüksektir. 4-PhenTSC'nin (9,204 eV) elektrofugalite değerleri (ΔE_e), 2-PhenTSC (9,123 eV) ve 4-BenzTSC-pw'den (8,896 eV) daha yüksektir. İlgili moleküller üzerinde yapılan teorik ve deneysel çalışmalar arasında iyi bir ilişki yoktur.

Tablo 6.2'den görüldüğü gibi Exo-2borTSC-pw 'nin (-6,778 eV) E_{HOMO} değeri 4-SiklTSC-pw'den (-7,159 eV) daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç Exo-2borTSC-pw 'nin 4-SiklTSC 'den daha fazla electron verici özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Exo-2borTSC-pw 'nin (-1,967 eV) E_{LUMO} değeri 4-SiklTSC 'den (-1,409 eV) daha düşük bulunmuştur. Exo-2borTSC-pw 'nin (4,811 eV) ΔE değeri 4-SiklTSC 'den (5,750 eV) düşüktür. Exo-2borTSC-pw 'nin (0,804 eV) Nükleofugalite değeri (ΔE_n) 4-SiklTSC'den (0,345 eV) daha büyüktür. Exo-2borTSC-pw 'nin (9,549 eV) elektrofugalite değeri (ΔE_e) 4-SiklTSC'den (8,913 eV) daha yüksektir. Exo-2borTSC-pw'nin (0,208 eV) yumuşaklık değeri 4-SiklTSC (0,174 eV)'den daha yüksektir. Exo-2borTSC-pw ve 4-SiklTSC-pw için hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri, deneylerden elde edilen inhibisyon performanslarıyla doğrudan bir korelasyon göstermemiştir. Bu çelişki muhtemelen metal yüzey üzerinde adsorbe edilmiş inhibitör molekülünün konfigürasyonunu etkileyen bu iki inhibitörün yapısal karakteristiklerindeki farktan kaynaklanmaktadır.

6.2. İstatiksel Analiz

6.2.1. B3LYP/6-311++G(2d,2p) Metodu ile Hesaplanan Parametrelerin İstatistiksel Çalışması

On tane tanımlayıcı değişken, yani E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , η , σ , χ , μ , ω , ΔE_n , ΔE_e , ve impedans bağımlı değişken olmak üzere aralarındaki ilişki incelenmiştir. İlk önce, on tanımlayıcının grafiklerini ve 36 molekülün impedansının karekökü alınmıştır. 19 ile 27 arasındaki moleküllerin (dokuz tanesinin) bazı tanımlayıcılara göre farklılık gösterdiği görülmüştür. 2-PhenTSC-p, 2-BrTSC-p, 4-BrTSC-p, Exo-2borTSC-p, 4-SiklTSC-p, 2-MethTSC-p, 4-PhenTSC-p, 4-BenzTSC-p, 3-MethTSC-p moleküller 19 ve 27 moleküllerin arasında bulunmaktadır (orijinal veri setinden görülüyor). İmpedansın orijinal değerlerinin grafiği, polinom gösterimini belirttiği için impedans değerlerinde kare kök dönüşümü kullanılmıştır. on tanımlayıcının grafiği ve 36 molekülün karekök değerleri Şekil 6.20’de verilmiştir.



Şekil 6.20. B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan tanımlayıcıların karekök değerleri

ikinci olarak, tanımlayıcılar arasında doğrusal bir birlikte varlığın ortaya çıkıp çıkmadığını belirlemek için faktör analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 4’de özetlenmiştir. Toplam varyans açıklaması yüzde 99’dur ve son derece mükemmeldir.

İlgili faktörlere ait tanımlayıcıların faktör yükleri kalın karakterlerle belirtilmiştir. Bu nedenle, HOMO, LUMO, χ , μ , ω , ΔE_n , ΔE_e , Faktör 1’e aittir, Faktör 2, ΔE , η , σ içerir.

Tablo 6.4. *B3LYP/6-311++G(2d,2p)* ile hesaplanan tanımlayıcılar arasında faktör değerleri

Değişkenler	HOMO	LUMO	ΔE	η	σ	χ	μ	ω	ΔE_n	ΔE_e
Faktör 1	-0,997	-0,945	-0,195	-0,195	0,241	0,980	-0,980	0,949	0,921	0,968
Faktör 2	0,025	0,317	0,979	0,979	-0,967	-0,182	0,182	-0,302	-0,331	-0,248

Şekil 6.20'ye göre, bazı moleküller impedans ve on tanımlayıcı söz konusu olduğunda farklılık gösterir. Bu istatistiksel analiz yapılmadan önce küme analizinin gerekli olduğunu göstermektedir. Şekil 6.20'den görüldüğü gibi, iki kümenin elde edilmesi beklenmektedir.

Daha sonra, molekülleri daha benzer alt gruplara ayırmak için K-ortalama küme analizi gerçekleştirilir.

Küme 1, 2-PhenTSC-p, 2-BrTSC-p, 4-BrTSC-p, Exo-2borTSC-p, 4-SiklTSC-p, 2-MethTSC-p, 4-PhenTSC-p, 4-BenzTSC-p, 3-MethTSC-p olarak adlandırılan 9 molekülden oluşurken, ikinci küme geri kalanını oluşturur

Bununla birlikte, 9 moleküle sahip olan Küme 1, iki alt kümeye bölünmüştür. İlk alt küme 2-PhenTSC-p, 4-BrTSC-p, Exo-2borTSC-p, 4-PhenTSC-p, 4-BenzTSC-p olarak adlandırılan 5 molekülden oluşurken, ikinci alt küme, 2-BrTSC-p, 4-SiklTSC-p, 2-MethTSC-p, 3-MethTSC-p olarak adlandırılan 4 molekülü içerir. Regresyon Alt küme 1 için regresyon modeli oluşturulmuştur. Ek olarak, alt küme 2 için ikinci dereceden bir polinom regresyonu gerçekleştirilmiş ve sonuçları Tablo 5'de özetlenmiştir.

Tablo 6.5. Her alt küme için modeller

Sub-clusters	Model Parametreleri	Sig.	R ²
5 molekül için	$(\sqrt{\Delta E_N})^2 = 0,1283$	0,012	0,78
	$\sqrt{\Delta E_N} = -0,09$	0,02	
	Sabit = 8.301	0,04	
4 molekül için	Sabit = -72,94	0,001	0,94
	$\Delta E_N/\omega = 96,8$	0,005	
	$(\Delta E_N/\omega)^2 = -28,47$	0,025	

İlk model 5 molekülden oluşmaktadır. Kare kökü kullanılarak ΔE_N I dönüştürdük yani,

$\sqrt{\Delta E_N}$. Model aşağıdaki gibi yazılabilir

$$\sqrt{\text{impedans}} = 0,1283 * x^2 - 0,09 * x + 8,301$$

burada $x = \sqrt{\Delta E_N}$

4 molekülden oluşan ikinci model için, $\Delta E_N/\omega$ olan yeni bir terim tanımlanmıştır. Bu yeni terim sadelik için x ile gösterilir ve Sonra aşağıdaki gibi bir polinom model üretilir.

$$\sqrt{\text{impedans}} = -72,94 + 96,8 * x - 28,47 * x^2$$

Toplam olarak 27 olan moleküllerden kalanı incelendiğinde, iki küme elde edilmektedir. İlk küme 18 molekülden oluşurken, ikinci küme 9 molekülden oluşur. Bunlar, Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo 6.6. 27 molekül için iki küme

Küme 1	2-PhenTSC, 2-BrTSC, 4BrTSC, Exo-2borTSC, 4-SiklTSC, 2-MethTSC, 4-PhenTSC, 4-BenzTSC, 3-MethTSC, 2-PhenTSC-w, 2-BrTSC-w, 4-BrTSC-w, 4-SiklTSC-w, 2-MethTSC-w, 4-PhenTSC-w, 4-BenzTSC-w, 3-MethTSC-w.
Küme 2	2-PhenTSC-pw, 2-BrTSC-pw, 4-BrTSC-pw, Exo-2borTSC-pw, 4-SiklTSC-pw, 2-MethTSC-pw, 4-PhenTSC-pw, 4-BenzTSC-pw, 3-MethTSC-pw.

Moleküllerin ilk 18'i küme 1'e dahil edilirken, ikinci küme, orijinal veri setinden son 9 molekülden oluşur.

Küme 1'de yer alan 18 molekül için model oluşturmak için, $\omega + \Delta E_N$ 'den oluşan yeni bir tanımlayıcı (x) tanımlanmış ve model aşağıdaki gibi yazılmıştır:

$$\sqrt{\text{impedans}} = 0,11 * x^2 + 0,53 * x + 8,93$$

Burada $x = \omega + \Delta E_N$

Küme 2'ye dahil olan 9 molekül için model oluşturmak için, $\eta + \sigma$ 'dan oluşan yeni bir tanımlayıcı (x) tanımlanmış ve model aşağıdaki gibi yazılmıştır:

$$\sqrt{\text{impedans}} = 0,43 * x^2 + 0,40 * x + 0,89$$

burada $x = \eta + \sigma$

Tablo 6.7. iki modelin sonuçlarını özetlemektedir.

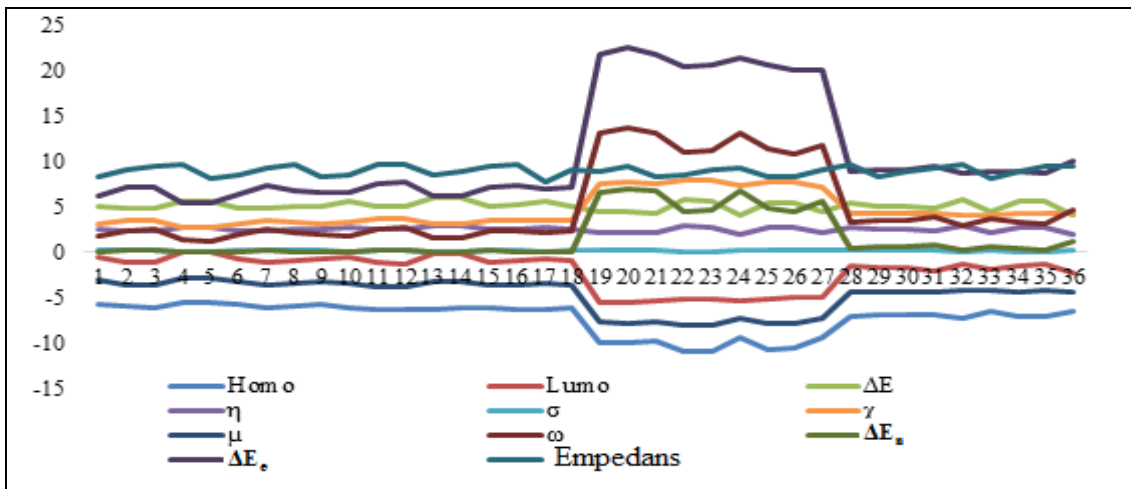
Tablo 6.7. 19 molekül ve 9 molekülün sonuçları

Clusters	Model Parameters	Sig.	R ²
18 molekül için	Sabit = 8,93	0,001	0,59
	$\omega + \Delta E_N = 0,53$	0,01	
	$(\omega + \Delta E_N)^2 = 0,11$	0,02	
9 molekül için	Sabit = 0,89	0,001	0,56
	$\eta^* \sigma = 0,40$	0,011	
	$(\eta^* \sigma)^2 = 0,89$	0,03	

6.2.2. B3LYP/6-311G(d,p) Metodu ile Hesaplanan Parametrelerin İstatistiksel Çalışması

On tane tanımlayıcı değişken, yani HOMO, LUMO, ΔE , η , σ , χ , μ , ω , ΔE_n , ΔE_e , ve LPEE ve İmpedans, LPR ve Tafel olmak üzere üç bağımlı değişken ayrı ayrı incelenmiştir. İlk önce, on tanımlayıcının grafiklerini ve 36 molekülün impedansının karekökü alınmıştır. Şekil 6.21’de verilmiştir.

19 ile 27 arasındaki moleküllerin (dokuz tanesinin) bazı tanımlayıcılara göre farklılık gösterdiği görülmüştür. 2-PhenTSC-p, 2-BrTSC-p, 4-BrTSC-p, Exo-2borTSC-p, 4-SikTSC-p, 2-MethTSC-p, 4-PhenTSC-p, 4-BenzTSC-p, 3-MethTSC-p moleküller 19 ve 27 moleküllerin arasında bulunmaktadır. İmpedansın orijinal değerlerinin grafiği, polinom gösterimini belirttiği için impedans değerlerinde kare kök dönüşümü kullanılmıştır. on tanımlayıcının grafiği ve 36 molekülün karekök değerleri Şekil 6.21’de verilmiştir.



Şekil 6.21. B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan tanımlayıcıların karekök değerleri

ikinci olarak, tanımlayıcılar arasında doğrusal bir birlikte varlığın ortaya çıkıp çıkmadığını belirlemek için faktör analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 8'de özetlenmiştir. Toplam varyans açıklaması yüzde 99'dur ve son derece mükemmeldir.

İlgili faktörlere ait tanımlayıcıların faktör yükleri kalın karakterlerle belirtilmiştir. Bu nedenle, HOMO, LUMO, χ , μ , ω , ΔE_n , ΔE_e , Faktör 1'e aittir, Faktör 2, η , σ içerir.

Tablo 6.8. *B3LYP/6-311G (d,p)* ile hesaplanan ile hesaplanan tanımlayıcılar arasında faktör değerleri

Değişkenler	HOMO	LUMO	ΔE	η	σ	χ	μ	ω	ΔE_n	ΔE_e
Faktör1	-0,998	-0,963	-0,159	-0,159	0,202	0,989	-0,989	0,961	0,932	0,978
Faktör 2	-0,009	0,261	0,986	0,986	-0,977	-0,133	0,133	-0,267	-0,315	-0,208

Şekil 6.21'e göre, bazı moleküller impedans ve on tanımlayıcı söz konusu olduğunda farklılık gösterir. Bu istatistiksel analiz yapılmadan önce küme analizinin gerekli olduğunu göstermektedir. Şekil 6.21'den görüldüğü gibi, iki kümenin elde edilmesi beklenmektedir.

Daha sonra, molekülleri daha benzer alt gruplara ayırmak için K-ortalama küme analizi gerçekleştirilir.

Küme 1, 2-PhenTSC-p, 2-BrTSC-p, 4-BrTSC-p, Exo-2borTSC-p, 4-SiklTSC-p, 2-MethTSC-p, 4-PhenTSC-p, 4-BenzTSC-p, 3-MethTSC-polarak adlandırılan 9 molekülden oluşurken, ikinci küme geri kalanını oluşturur

Bununla birlikte, 9 moleküle sahip olan Küme 1, iki alt kümeye bölünmüştür. İlk alt küme 2-PhenTSC-p, 4-BrTSC-p, Exo-2borTSC-p, 4-PhenTSC-p, 4-BenzTSC-p olarak adlandırılan 5 molekülden oluşurken, ikinci alt küme, 2-BrTSC-p, 4-SiklTSC-p, 2-MethTSC-p, 3-MethTSC-polarak adlandırılan 4 molekülü içerir. Regresyon Alt küme 1 için regresyon modeli oluşturulmuştur. Ek olarak, alt küme 2 için ikinci dereceden bir polinom regresyonu gerçekleştirilmiş ve sonuçları Tablo 6.9'da özetlenmiştir.

Tablo 6.9. Her alt küme için regresyon ve ikinci dereceden polinom regresyon modelleri

Alt-küme	Model Parametreleri	Sig.	R ²
5 molekül için	(LUMO) ² = 0,38	0,002	0,88 (AdjR ² = 0,76)
	LUMO*ΔE = -5,51	0,023	
	(ΔE) ² = 28,09	0,034	
4 molekül için	Sabit = 8,427 ΔE _N = 0,134	0,001 0,005	0,991

İlk model aşağıdaki gibi yazılabilir

$$\sqrt{\text{empedans}} = 8,427 + 0,134 * \Delta E_N$$

İkinci model aşağıdaki gibi yazılabilir

$$\sqrt{\text{empedans}} = 0,38 * (\text{Lumo})^2 - 5,51 * (\text{lumo} * \Delta E) + 28,09 * (\Delta E)^2$$

27 molekülün üllerden kalanı incelendiğinde, 18 molekülden oluşan ilk küme ve 9 molekülden oluşan ikinci küme Tablo 10'da gösterilmiştir.

Tablo 6.10. 27 molekül için iki küme

Küme 1	2-PhenTSC, 2-BrTSC, 4-BrTSC, Exo-2borTSC, 4-SiklTSC, 2-MethTSC, 4-PhenTSC, 4-BenzTSC, 3-MethTSC, 2-PhenTSC-w, 2-BrTSC-w, 4-BrTSC-w, 4-SiklTSC-w, 2-MethTSC-w, 4-PhenTSC-w, 4-BenzTSC-w, 3-MethTSC-w
Küme 2	2-PhenTSC-pw, 2-BrTSC-pw, 4-BrTSC-pw, Exo-2borTSC-pw, 4-SiklTSC-pw, 2-MethTSC-pw, 4-PhenTSC-pw, 4-BenzTSC-pw, 3-MethTSC-pw

İlk 18 molekül birinci kümeyi kalın 9 molekül ise ikinci kümeyi oluşturur. 18 molekülden oluşan ilk küme için bulunan model aşağıda verilmiştir.

$$\sqrt{\text{impedans}} = 3,827 + 0,765 * \Delta E_E$$

9 molekülden oluşan ikinci kümenin modeli

$$\sqrt{\text{impedans}} = 2,650 + 1,183 * (\Delta E)$$

Şeklinde. İki modelin sonuçları Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 6.11. 19 molekül ve 9 molekülün sonuçları

Küme	Model Parametreleri	Sig.	R ²
19 molekül için	Sabit = 3,827 ΔE _E = 0,765	0,001 0,01	0,66
9 molekül için	Sabit = 2,650 ΔE = 1,183	0,001 0,011	0,76

7. SONUÇ

Bu çalışmada, tiyosemikarbazit türevi dokuz molekülün 1 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyon davranışına inhibisyon etkisi elektrokimyasal yöntemlerle, ağırlık kaybı yöntemiyle ve teorik olarak araştırılmıştır. Bu amaçla 4-BrTSC, 2-BrTSC, 2-PhenTSC, 4-BenzTSC, 4-SiklTSC, 4-PhenTSC, Exo-2borTSC, 3-MethTSC, 2-MethTSC sentezlenmiş ve kimyasal yapısı FT-IR ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, TSC türevlerinin adsorpsiyon ve inhibisyon davranışı, yoğunluk fonksiyonel teorisi ile yapılan kuantum kimyasal hesaplamalarla desteklenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki verilmiştir.

- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi verilerine göre inhibitörlerin derişiminin artmasıyla polarizasyon direncinin ve inhibisyon etkinliği değerlerinin arttığı, çift tabaka kapasitans değerlerinin de azaldığı bulunmuştur.
- Potansiyodinamik polarizasyon verileri inhibitörlerin derişiminin artmasıyla korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığını ve korozyon inhibisyon etkinliği değerlerinin arttığını göstermiştir. Polarizasyon eğrilerinden TSC türevlerinin karma tip inhibitörler olarak etki ettiğini görülmüştür.
- TSC türevi inhibitörlerin metalik yüzeyde adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uymuştur. Bu inhibitörlerin adsorpsiyonu, güçlü fiziksel adsorpsiyondur.
- Farklı derişimlerde 4-SiklTSC içeren asidik ortamda inhibisyon etkinliği sıcaklık artışı ile azalmıştır.
- İnhibitör içeren çözeltinin aktivasyon enerjisi, inhibitör içermeyen çözeltide bulunan değerden daha yüksektir.
- 4-SiklTSC içeren ortamlarda aktivasyon entropisi (ΔS) daha pozitif değerlere kaymıştır.
- 4-SiklTSC 'nin varlığında, aktivasyon entalpi (ΔH) değerleri artmaktadır.
- Kuantum kimyasal parametreler, E_{HOMO} , E_{LUMO} , enerji boşluğu (ΔE), kimyasal sertlik (η), yumuşaklık (σ), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofilitiklik (ω), nükleofugalite (ΔE_n) ve elektrofugalite (ΔE_e), B3LYP teorisi ve 6-311G(d,p) ve 6-311++G(2d,2p) baz setleri ile yapılmıştır. Deneysel ve teorik

sonuçlar 4-BrTSC-pw, 2-BrTSC-pw, 3-MethTSC-pw, 2-MethTSC-pw inhibitörleri ile uyumlu iken 4-PhenTSC-pw, 2-PhenTSC-pw, 4-BenzTSC-pw, Exo-2borTSC-pw TSC, 4-SiklTSC inhibitörleri ile uyumlu olmamıştır.

B3LYP/6-311++G(2d,2p) ve B3LYP/6-311G (d,p) metodu ile hesaplanan parametreler olan on tane tanımlayıcı değişken, yani E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , η , σ , χ , μ , ω , ΔE_n , ΔE_e , ve İlk önce, on tanımlayıcının grafiklerini ve 36 molekülün impedansının karekökü alınmıştır impedans bağımlı değişken olmak üzere aralarındaki ilişki incelenmiştir. Tanımlayıcılar arasında doğrusal bir birlikte varlığın ortaya çıkıp çıkmadığını belirlemek için faktör analizi yapılmış ve daha sonra, molekülleri daha benzer alt gruplara ayırmak için K-ortalama küme analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 9 moleküle sahip olan Küme 1, iki alt kümeye bölünmüştür Regresyon Alt küme1 için regresyon modeli ve alt küme 2 için ikinci dereceden bir polinom regresyonu gerçekleştirilmiş ve birinci model için $\sqrt{impedans} = 8,427 + 0,134 * \Delta E_N$, ikinci model için $\sqrt{impedans} = 0,38 * (Lumo)^2 - 5,51 * (lumo * \Delta E) + 28,09 * (\Delta E)^2$ bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., & Moreau, B. (2003). A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 558, 131-139.
- Ammal, P. R., Prajila, M., & Joseph, A. (2018). Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for mild steel in sulphuric acid: Physicochemical and theoretical studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 1072-1085.
- Ammal, P.R., Prajila, M., & Joseph, A. (2018). Effective inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using EBIMOT, a 1, 3, 4-oxadiazole derivative bearing a 2-ethylbenzimidazole moiety: Electro analytical, computational and kinetic studies. *Egyptian Journal of Petroleum*, 823-833.
- Aouniti, A., Elmsellem, H., Tighadouini, S., Elazzouzi, M., Radi, S., Chetouani, A., & Zarrouk, A. (2016). Schiff's base derived from 2-acetyl thiophene as corrosion inhibitor of steel in acidic medium. *Journal of Taibah University for Science*, 10, 774-785.
- Bayol, E. (2005). Hekzametilentetramin'in Klorürlü ve Sülfatlı Ortamlarda Çeliğin Korozyon Davranışına Etkilerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Bayol, E., Kayakırlmaz, K., & Erbil, M. (2007). The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel. *Materials Chemistry and Physics*, 104, 74-82.
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38, 3098.
- Becke, A. D. J. (1988). *Chem. Phys.* 88,1053.
- Becke, A. D. J. (1996). *Chem. Phys.* 104, 1040.
- Bokati, K. S., & Dehghanian, C. (2018). Adsorption behavior of 1H-benzotriazole corrosion inhibitor on aluminum alloy 1050, mild steel and copper in artificial seawater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 1613-1624.
- Buckingham, A.D. (1967). Permanent and induced molecular moments and long range intermolecular forces. *Advances in Chemical Physics: Intermolecular Forces*, 107-142.
- Chaitra, T. K., Mohana, K. N., Gurudatt, D. M., & Tandon, H. C. (2016). Inhibition activity of new thiazole hydrazones towards mild steel corrosion in acid media by thermodynamic, electrochemical and quantum chemical methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, 521-531.

- Chandra, A. K., & Nguyen, M. T. (2002). Use of local softness for the interpretation of reaction mechanisms. *International Journal of Molecular Sciences*, 3, 310-323.
- Chauhan, D. S., Ansari, K. R., Sorour, A. A., Quraishi, M. A., Lgaz, H., & Salghi, R. (2018). Thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1747-1757.
- Chidiebere, M. A., Oguzie, E. E., Liu, L., Li, Y., & Wang, F. (2015). Ascorbic acid as corrosion inhibitor for Q235 mild steel in acidic environments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 182-192.
- Dewar, M.J.S. (1969). *Molecular orbital theory of organic chemistry*.
- Dohare, P., Ansari, K. R., Quraishi, M. A., & Obot, I. B. (2017). Pyranpyrazole derivatives as novel corrosion inhibitors for mild steel useful for industrial pickling process: experimental and quantum chemical study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 52, 197-210.
- Ech-chihbi, E., Belghiti, M. E., Salim, R., Oudda, H., Taleb, M., Benchat, N., & El-Hajjaji, F. (2017). Experimental and computational studies on the inhibition performance of the organic compound "2-phenylimidazo [1, 2-a] pyrimidine-3-carbaldehyde" against the corrosion of carbon steel in 1,0 M HCl solution. *Surfaces and Interfaces*, 9, 206-217.
- Erbil, M. (1984). Korozyon İnhibitöleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, *Segem*. Ankara.
- Erbil, M. (1985). Korozyon-1: *Segem*. Ankara.
- Erbil, M. (1987). Alternatif akım (AC) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi. *Doğa*, 3, 100-111.
- Erbil, M. (2002). Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği İle Ölçümü ve Uygulamaları. VII. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitabı, Eskişehir, 29.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman,

- J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., & Fox, D.J. (2010). *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT.
- Ghazoui, A., Benchat, N., El-Hajjaji, F., Taleb, M., Rais, Z., Saddik, R., & Hammouti, B. (2017). The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 510-517.
- Gowraraju, N. D., Jagadeesan, S., Ayyasamy, K., Olasunkanmi, L. O., Ebenso, E. E., & Subramanian, C. (2017). Adsorption characteristics of Iota-carrageenan and Inulin biopolymers as potential corrosion inhibitors at mild steel/sulphuric acid interface. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 9-19.
- Griffith, J. S., & Orgel, L. E. (1957). Ligand-field theory. *Quarterly Reviews. Chemical Society*, 11, 381-393.
- Gurudatt, D. M., Mohana, K. N., & Tandon, H. C. (2015). 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.
- Gürten, A. A. (2002). Polivinilpirolidon (PVP) ve Tiyosemikarbazitin (TSC) Betonarme Demirinin Korozyon Davranışına ve Beton Dayanımı Üzerine Etkilerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Hamani, H., Douadi, T., Daoud, D., Al-Noaimi, M., Rikkouh, R. A., & Chafaa, S. (2017). 1-(4-Nitrophenyl-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: Weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 425-438.
- Hinchliffe, A., Nikolaidi, B., & Machado, H.J.S. (2004). Density functional studies of the dipole polarizabilities of substituted stilbene, azoarene and related push-pull molecules. *Int. Journal Molecular Sciences*, 5, 224-238.
- Hu, K., Zhuang, J., Zheng, C., Ma, Z., Yan, L., Gu, H., & Ding, J. (2016). Effect of novel cytosine-l-alanine derivative based corrosion inhibitor on steel surface in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 109-117.
- URL-1:<https://www.machinerylubrication.com/Read/29116/inhibiting-rust-corrosion>
adresinden alınmıştır. Son Erişim Tarihi: 10/02/2019.
- URL-2:<https://webpace.yale.edu/chem125/125/quantum/homolumo/homolumo.htm>
Son Erişim Tarihi: 17/9/2016.
- Jeyaprabha, C., Sathiyarayanan, S., Phani, K.L.N., & Venkatachari, G. (2005). Investigation of the inhibitive effect of poly (diphenylamine) on corrosion of iron in 0.5 M H₂SO₄ solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 250-255.

- Jiang, L., Qiang, Y., Lei, Z., Wang, J., Qin, Z., & Xiang, B. (2018). Excellent corrosion inhibition performance of novel quinoline derivatives on mild steel in HCl media: Experimental and computational investigations. *Journal of Molecular Liquids*, 255, 53-63.
- Kaczerewska, O., Leiva-Garcia, R., Akid, R., Brycki, B., Kowalczyk, I., & Pospieszny, T. (2018). Effectiveness of O-bridged cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for stainless steel in 3M HCl: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 1113-1124.
- Karalı, N., Gürsoy, A., Kandemirli, F., Shvets, N., Kaynak, F.B., Özbey, S., Kovalishyn, V., & Dimoglo, A., 2007. Synthesis and structure–antituberculosis activity relationship of 1H-indole-2, 3-dione derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15, 5888-5904.
- Kowsari, E., Arman, S. Y., Shahini, M. H., Zandi, H., Ehsani, A., Naderi, R., & Mehdipour, M. (2016). In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution. *Corrosion Science*, 112, 73-85.
- Kumar, C. P., & Mohana, K. N. (2014). Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1031-1042.
- Kumar, R., Kim, H., & Singh, G. (2018). Experimental and theoretical investigations of a newly synthesized azomethine compound as inhibitor for mild steel corrosion in aggressive media: A comprehensive study. *Journal of Molecular Liquids*, 259, 199-208.
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785.
- Lgaz, H., Bhat, K. S., Salghi, R., Jodeh, S., Algarra, M., Hammouti, B., & Essamri, A. (2017). Insights into corrosion inhibition behavior of three chalcone derivatives for mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 71-83.
- Liao, L. L., Mo, S., Lei, J. L., Luo, H. Q., & Li, N. B. (2016). Application of a cosmetic additive as an eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in HCl solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 474, 68-77.
- Lin, C., & Wu, K. (2000). Theoretical studies on the nonlinear optical susceptibilities of 3-methoxy-4-hydroxy-benzaldehyde crystal. *Chemical Physics Letters*, 321, 83-88.
- Lukovits, I., Palfi, K., Bako, I., & Kalman, E. (1997). LKP model of the inhibition mechanism of thiourea compounds. *Corrosion*, 53, 915-919.

- Luo, X., Pan, X., Yuan, S., Du, S., Zhang, C., & Liu, Y. (2017). Corrosion inhibition of mild steel in simulated seawater solution by a green eco-friendly mixture of glucomannan (GL) and bisquaternary ammonium salt (BQAS). *Corrosion Science*, 125, 139-151.
- Ma, Q., Qi, S., He, X., Tang, Y., & Lu, G. (2017). 1, 2, 3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and computational chemistry studies. *Corrosion Science*, 129, 91-101.
- McLean, A.D., & Yoshimine, M. (1967). Theory of molecular polarizabilities. *The Journal of Chemical Physics*, 47, 1927-1935.
- Mishra, A., Verma, C., Lgaz, H., Srivastava, V., Quraishi, M. A., & Ebenso, E. E. (2018). Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of N-phenyl-benzamides on the acidic corrosion of mild steel: Experimental and computational studies. *Journal of Molecular Liquids*, 251, 317-332.
- Momin, M. I., Bahadur, I., Ebenso, E. E., Islam, M. S., Olasunkanmi, L. O., Ramjugernath, D., & Koorbanally, N. A. (2016). Antioxidant properties, computational studies and corrosion inhibition potential of 3-hydroxy-1-(2-hydroxyphenyl)-5-(phenyl)-2, 4-pentadien-1-one analogues. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 819-827.
- Muralisankar, M., Sreedharan, R., Sujith, S., Bhuvanesh, N. S., & Sreekanth, A. (2017). N (1)-pentyl isatin-N (4)-methyl-N (4)-phenyl thiosemicarbazone (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild steel in HCl. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 171-182.
- Olasunkanmi, L. O., Kabanda, M. M., & Ebenso, E. E. (2016). Quinoxaline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium: Electrochemical and quantum chemical studies. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 76, 109-126.
- Olasunkanmi, L. O., Sebona, M. F., & Ebenso, E. E. (2017). Influence of 6-phenyl-3 (2H)-pyridazinone and 3-chloro-6-phenylpyrazine on mild steel corrosion in 0,5 M HCl medium: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1149, 549-559.
- Özcan, M. (2005). Tiyöüre ve türevlerinin Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamda Korozyonuna Sistematik Etkilerinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi.
- Özgir, D., Bayol, E., Gürten, A., & Sürme, Y. (2013). Thermodynamic Study and Electrochemical Investigation of Calcein as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58, 2158-2167.
- Palanisamy, K., Kannan, P., & Sekar, A. (2017). Inhibition study of Erioglucine disodium salt on carbon steel in hydrochloric acid medium using weight loss, electrochemical and thermodynamic properties. *Egyptian Journal of Petroleum*.

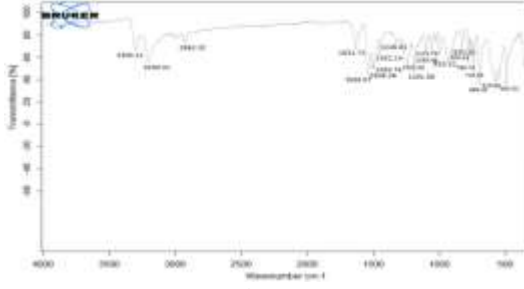
- Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*, 117, 369-377.
- Petersson, G.A. (2001). Complete basis set models for chemical reactivity: from the helium atom to enzyme kinetics. In *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data* (99-130). Springer, Dordrecht.
- Prabakaran, M., Vadivu, K., Ramesh, S., & Periasamy, V. (2014). Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23, 367-377.
- Ramya, K., Anupama, K. K., Shainy, K. M., & Joseph, A. (2017). Corrosion protection of mild steel in hydrochloric acid solution through the synergistic of alkylbenzimidazoles and semicarbazide pair—Electroanalytical and computational studies. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 421-437.
- Ramya, K., Mohan, R., & Joseph, A. (2014). Adsorption and electrochemical studies on the synergistic interaction of alkyl benzimidazoles and ethylene thiourea pair on mild steel in hydrochloric acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 3021-3032.
- Saranya, J., Sowmiya, M., Sounthari, P., Parameswari, K., Chitra, S., & Senthilkumar, K. (2016). N-heterocycles as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 42-52.
- Sardari, S., Feizi, S., Rezayan, A.H., Azerang, P., Mohammad-Shahcheragh, S., Ghavami, G., & Habibi, A. (2017). Synthesis and biological evaluation of thiosemicarbazide derivatives endowed with high activity toward *Mycobacterium bovis*. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 16, 1128.
- Saxena, A., Prasad, D., Haldhar, R., Singh, G., & Kumar, A. (2018). Use of *Saraca ashoka* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Journal of Molecular Liquids*, 258, 89-97.
- Shihab, M. S., & Al-Doori, H. H. (2014). Experimental and theoretical study of [N-substituted] p-aminoazobenzene derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution. *Journal of Molecular Structure*, 1076, 658-663.
- Singh, A. K., Mohapatra, S., & Pani, B. (2016). Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 288-297.
- Singh, A., Ansari, K. R., Haque, J., Dohare, P., Lgaz, H., Salghi, R., & Quraishi, M. A. (2018). 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*, 82, 233-251.
- Singh, D. K., Ebenso, E. E., Singh, M. K., Behera, D., Udayabhanu, G., & John, R. P. (2018). Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild

- steel in 1 M HCl: Electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 250, 88-99.
- Singh, D. K., Kumar, S., Udayabhanu, G., & John, R. P. (2016). 4 (N, N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: An experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 738-746.
- Singh, P., Srivastava, V., & Quraishi, M. A. (2016). Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 164-173.
- Solmaz, R. (2010). Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1, 3-dienylideneamino)-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 52, 3321-3330.
- Solmaz, R. (2014). Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine. *Corrosion Science*, 79, 169-176.
- Srivastava, V., Haque, J., Verma, C., Singh, P., Lgaz, H., Salghi, R., & Quraishi, M. A. (2017). Amino acid based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MD studies. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 340-352.
- Tada, R., Chavda, N., & Shah, M.K. (2011). Synthesis and characterization of some new thiosemicarbazide derivatives and their transition metal complexes. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 3, 290-297.
- Tizpar, A., & Ghasemi, Z. (2006). The corrosion inhibition and gas evolution studies of some surfactants and citric acid on lead alloy in 12.5 M H₂SO₄ solution. *Applied Surface Science*, 252, 8630-8634.
- Tüken, T., Yazıcı, B., & Erbil, M. (2000). *An Investigation on Natural Occuring Corrosion Inhibitors*, in Proceeding of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9 SEIC) Ann.Univ. Ferrara N.S., Sez. V, 115-126.
- Üneri, S. (1998). *Korozyon ve Önlenmesi*. Korozyon Derneği.
- Verma, C., Haque, J., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2018). Melamine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution: Chemical, electrochemical, surface and DFT studies. *Results in Physics*, 9, 100-112.
- Verma, C., Olasunkanmi, L.O., Ebenso, E.E., & Quraishi, M.A. (2018). Adsorption characteristics of green 5-arylaminomethylene pyrimidine-2, 4, 6-triones on mild steel surface in acidic medium: Experimental and computational approach. *Results in Physics*, 8, 657-670.
- Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58, 1200-1211.

- Wiles, D.M., & Suprunchuk, T. (1969). The infrared absorption spectra of thiosemicarbazide and related compounds: NH₂ and NH vibrations. *Canadian Journal of Chemistry*, 47, 1087-1089.
- Yadav, M., Kumar, S., Purkait, T., Olasunkanmi, L. O., Bahadur, I., & Ebenso, E. E. (2016). Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 122-138.
- Yadav, M., Sinha, R. R., Kumar, S., Bahadur, I., & Ebenso, E. E. (2015). Synthesis and application of new acetohydrazone derivatives as a corrosion inhibition of mild steel in acidic medium: Insight from electrochemical and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 208, 322-332.
- Yadav, M., Sinha, R. R., Sarkar, T. K., Bahadur, I., & Ebenso, E. E. (2015). Application of new isonicotinamides as a corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT investigations. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 686-698.
- Yang, W., & Parr, R. G. (1985). Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82, 6723-6726.
- Yıldız, R. (2015). An electrochemical and theoretical evaluation of 4, 6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions. *Corrosion Science*, 90, 544-553.
- Yıldız, R., Döner, A., Doğan, T., & Dehri, I. (2014). Experimental studies of 2-pyridinecarbonitrile as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 82, 125-132.
- Zakaria, K., Hamdy, A., Abbas, M. A., & Abo-Elenien, O. M. (2016). New organic compounds based on siloxane moiety as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: Weight loss, electrochemical and surface studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 530-543.
- Zhang, W., Ma, R., Liu, H., Liu, Y., Li, S., & Niu, L. (2016). Electrochemical and surface analysis studies of 2-(quinolin-2-yl) quinazolin-4 (3H)-one as corrosion inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 671-679.
- Zhou, L., Lv, Y. L., Hu, Y. X., Zhao, J. H., Xia, X., & Li, X. (2018). Experimental and theoretical investigations of 1, 3, 5-tris (4-aminophenoxy) benzene as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 179-187.

EKLER

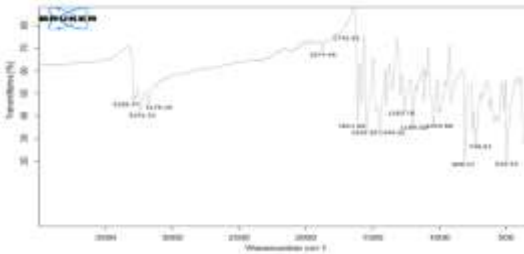
EK-1. TSC Türevleri İçin FT-IR Spektrometresi Sonucu



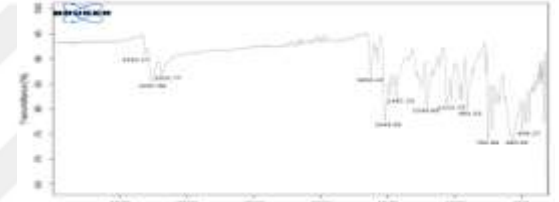
2-PhenTSC



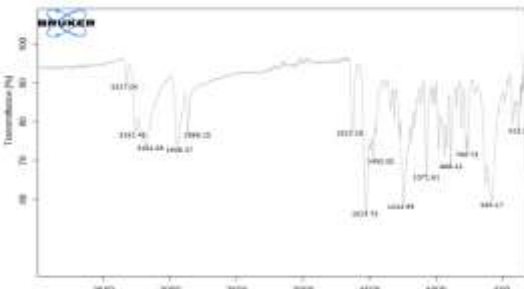
4-PhenTSC



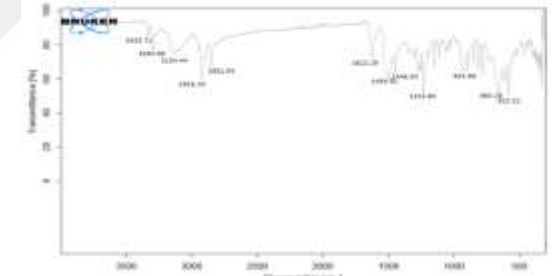
4-BrTSC



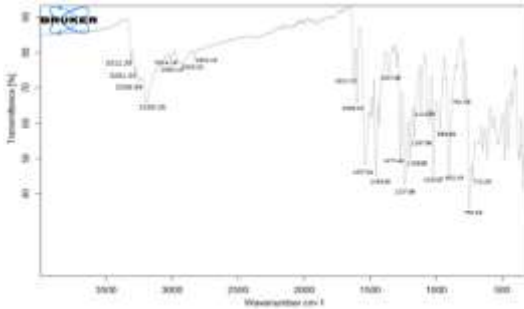
2-BrTSC



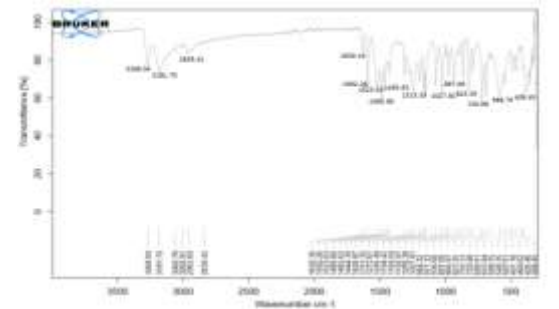
Exo-2borTSC



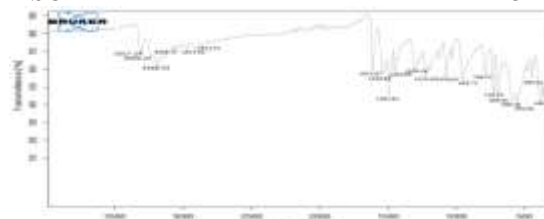
4-SikTSC



2-MethTSC



3-MethTSC



4-BenzTSC

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyadı : Abdelhakim Ali Toumi ALRJAIBI
Doğum Yeri ve Yılı : 12.11.1971 Zawia-Libya
Medeni hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce ve Başlangıç Türkçesi
E-posta : hakimrj2011@yahoo.com



Eğitim Durumu

Lise : Zawia Secondary School (1992).
Lisans : Mechanical engineering Faculty of Engineering
Technology-Janzour-Libya (1996).
Yüksek Lisans : Mechanical Engineering, Phoenix International
University (2004).
Doktora Tezi : Materials Science and Engineering, Kastamonu
University (2019).

Mesleki Deneyim

İş Yeri : In Mechanical Engineering Department at Higher
Institute of Engineering Technology-Zawia

Yayınlar

Alrjaibi, A., Kandemirli, F. & Bayol, E. (2018). Theoretical and experimental studies for the corrosion inhibition potentials of 4cyclohexyl-3-Thiosemicarbazide for Mild Steel in 1.0 m HCl. 5TH International Conference on Computation for Science and Technology. Antalya, Turkey.

Alrjaibi, A., Kandemirli, F. (2017). Theoretical study of corrosion inhibition for benzaldehyde Thiosemicarbazide, p-chlorobenzaldehyde Thiosemicarbazide and 4-dimethylaminobenzaldehyde Thiosemicarbazide. Sixth Bozok Science Workshop: Studies from Nuclei to Nanomaterials with Applications, Yozgat, Turkey.

Younis, A. Bayol, E. Alrjaibi, A. & Kandemirli, F.(2018). Quantum chemical study on relationship between structure of some Thisemicarbazide and tetrazole derivatives and their inhibition performance. Seventh Bozok Science

Workshop: Boron and Boron Containing Nanomaterials with Applications
Bozok Science Workshop, Yozgat, Turkey.

Alrjaibi, A. Kandemirli, F. & Bayol, E. (2018). Theoretical and experimental studies for the corrosion inhibition potentials of (4-(2-methoxyphenyl)-3-Thiosemicarbazide) for mild steel in 1.0 m HCl. Seventh Bozok Science Workshop: Boron and Boron Containing Nanomaterials with Applications Bozok Science Workshop, Yozgat, Turkey.

Alrjaibi, A. Kandemirli, F. & Bayol, E. (2018). Theoretical and experimental studies for the corrosion inhibition potentials of (2-phenylethyl)-Thiosemicarbazide), (4-phenyl-3-Thiosemicarbazide),(4-benzyl 3-Thiosemicarbazide) for Mild Steel in 1.0 M HCL. International Computational Science Congress, Amasya, Turkey.

Alrjaibi, A., Saracoglu M., Amin M., Bayol E. & Kandemirli F. (2018) Theoretical studies on the corrosion inhibition characteristics of thiosemicarbazide derivatives. International Journal of Science and Engineering Investigations, vol. 7, issue 75.

