

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAVACILIK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN AI (2024) ALAŞIMININ  
KOROZYONUNA BAZI İNHİBİTÖRLERİN ETKİSİNİN TEORİK  
YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Süleyman MİNARECİ**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**OCAK 2020**



**HAVACILIK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN AI (2024) ALAŞIMININ  
KOROZYONUNA BAZI İNHİBİTÖRLERİN ETKİSİNİN TEORİK  
YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Süleyman MİNARECİ**

**(161080305)**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. E. Gökhan GECE**

**OCAK 2020**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161080305 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Süleyman MİNARECİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "HAVACILIK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN Al (2024) ALAŞIMININ KOROZYONUNA BAZI İNHİBİTÖRLERİN ETKİSİNİN TEORİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Doç. Dr. E. Gökhan GECE**      .....

Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Deniz UZUNSOY**      .....

Bursa Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Belgin İZGİ**      .....

Uludağ Üniversitesi

**Savunma Tarihi :**      29 Ocak 2020

**FBE Müdürü :**      **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**      .....

Bursa Teknik Üniversitesi      ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Süleyman MİNARECİ

İmzası:

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana danışmanlık yapan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. E. Gökhan GECE'ye ve eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan canım aileme teşekkür ederim.

Ocak 2020

Süleyman MİNARECİ

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>iv</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>v</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOLLER</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Korozyon Tanımı, Etkenleri ve Türleri .....	2
1.1.1 Korozyonun tanımı .....	2
1.1.2 Korozyon etkenleri .....	3
1.1.2.1 Elektrokimyasal etkenler.....	4
1.1.2.2 Fiziksel etkenler .....	5
1.1.2.3 Çevresel etkenler .....	5
1.1.3 Korozyon türleri.....	6
1.1.3.1 Homojen dağılımlı korozyon .....	6
1.1.3.2 Galvanik korozyon .....	7
1.1.3.3 Aralık korozyonu .....	7
1.1.3.4 Çukurcuk korozyonu .....	8
1.1.3.5 Taneler arası korozyon .....	8
1.1.3.6 Seçici korozyon .....	9
1.1.3.7 Erozyon(aşınma) korozyonu .....	9
1.1.3.8 Gerilmeli korozyon .....	10
1.1.3.9 Tabaka altı korozyonu .....	10
1.1.3.10 Pullanma korozyonu.....	11
1.1.4 Korozyondan korunma yöntemleri .....	12
1.1.4.1 İnhibitörler.....	12
1.1.4.2 İnhibitör kullanımı .....	14
1.1.5 Hava taşıtlarında korozyon .....	15
1.1.5.1 Havacılık sektöründe karşılaşılan korozyon türleri.....	16
1.1.5.2 Hava taşıtlarında gözlemlenen korozyonun nedeni .....	16
1.1.5.3 Havacılıkta kullanılan metal/alaşım tiplerinin korozyona yatkınlığı ..	18
1.1.5.4 Havacılık sektöründe kullanılan alüminyum alaşımları.....	19
1.2 Yaygın Kullanılan Kuramsal Yöntemler.....	21
1.2.1 Moleküler mekanik yöntemi .....	21
1.2.2 Ab Initio hesaplamaları.....	21
1.2.2.1 Schrödinger denklemi .....	22
1.2.3 Yarı-deneysel hesaplamalar .....	22
1.2.4 Yoğunluk fonksiyonel teorisi(Density functional theory-DFT) yöntemi ..	23
1.2.4.1 DFT yönteminin tarihi gelişimi.....	23

1.2.4.2 Güncel DFT yöntemleri-Kohn-Sham yaklaşımı .....	24
1.2.4.3 Baz setler .....	26
1.2.4.4 Hibrit fonksiyonelleri .....	31
1.2.4.5 Yöntemin kuvvetli ve zayıf yönleri.....	31
1.2.4.6 DFT uygulamaları .....	32
1.3 Korozyon İnhibitör Çalışmalarında DFT Yöntemiyle Hesaplanan Kuantum Kimyasal Parametreler .....	36
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>40</b>
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>42</b>
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>56</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>57</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>60</b>





## KISALTMALAR

<b>Al (2024)</b>	: Alüminyum 2024 alaşımı
<b>APU</b>	: Yardımcı güç ünitesi (Auxiliary power unit)
<b>B3LYP</b>	: Becke'nin 3 parametresi, Lee-Yang-Parr (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr)
<b>CBS, CBS APNO-QB3</b>	: Temel seti tamamlama yöntemleri- belirtilen sistemde önceden tanımlanmış birkaç hesaplamayı içeren karmaşık enerji hesaplamaları (Complete basis set)
<b>CYS</b>	: Basınç dayanım mukavemeti (Compression yield strength)
<b>DFT</b>	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density functional theory)
<b>DT</b>	: Hasar tolerans özellikleri (Damage tolerance properties)
<b>E</b>	: Elastik modül (Elasticity modulus)
<b>GGA</b>	: Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (The generalized gradient approximation)
<b>G4MP2</b>	: Dördüncü jenerasyon gauss metodu-belirtilen moleküler sistemde önceden tanımlanmış birkaç hesaplamayı içeren karmaşık enerji hesaplamaları (The Fourth-generation method)
<b>HF</b>	: Hartree-Fock metodu
<b>HOMO</b>	: En yüksek dolu moleküler orbital
<b>KS</b>	: Kohn-Sham eşitliği
<b>KH</b>	: Korozyon hızı
<b>LUMO</b>	: En düşük boş moleküler orbital
<b>META GGA</b>	: Meta genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (Meta-generalized gradient approximation functionals)
<b>MP2</b>	: Møller-Plesset korelasyon enerji doğrusunun ikinci dereceden kesilmesi (Møller-Plesset correlation energy correction, truncated at second-order)
<b>M06, M06 2X-L-HF</b>	: Hibrit meta değişimi-korelasyon fonksiyonları (Hybrid meta exchange-correlation functionals)
<b>TPSS</b>	: Tao, Perdew, Staroverov ve Scuseria'nın değişim fonksiyonu (The exchange functional of Tao, Perdew, Staroverov, and Scuseria)
<b>TS</b>	: Gerilme mukavemeti (Tensile strength)

## SEMBOLLER

$A$	: Elektron afinitesi
$D$	: Dipol momenti birimi debye
$E$	: Toplam elektronik enerji
$E_0$	: Temel haldeki enerji
$E_0[\rho_0]$	: Doğru temel hal enerjisi
$E^{B3LYP}$	: B3LYP fonksiyoneline bir molekülün toplam enerjisi
$E_C$	: Korelasyon enerjisi
$E_{HOMO}$	: En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi
$E_K$	: Değişim enerjisi
$E_{LUMO}$	: En düşük boş moleküler orbital enerjisi
$E_{ne}[\rho]$	: Elektron-çekirdek etkileşiminden kaynaklanan enerji
$eV$	: Temel durum elektron yoğunluğunun fonksiyonu (elektronik enerji)
$E_X$	: Tam değişim enerjisi
$E_{XC}[\rho]$	: Değişim-korelasyon enerjisi fonksiyonu
$F$	: Temel durum elektron yoğunluğu fonksiyonunun bir fonksiyonu
$\hbar$	: İndirgenmiş Planck sabiti ( $\hbar = h/2\pi$ )
$I$	: İyonizasyon potansiyeli
$i_k$	: Katodik akım
$J[\rho]$	: Coulomb enerjisi
$k$	: Moleküldeki atom bölgesi
$m$	: Elektron kütlesi
$M^{n+}$	: Metalin katyonu
$N$	: Elektron sayısı
$r$	: Mesafe
$R_p$	: Polarizasyon direnci
$Ts[\rho]$	: Kinetik enerji
$v_{eff}$	: Etkileşim potansiyeli olmayan hareketli elektronlar
$v(\mathbf{r})$	: Dış potansiyel
$V$	: Potansiyel enerji
$\rho_0$	: Temel durumdaki elektron yoğunluk fonksiyonu
$\rho(\mathbf{r})$	: Elektron yoğunluğu
$\rho_t$	: Deneme elektron yoğunluğu
$S$	: Yumuşaklık değeri
$SI$	: Uluslararası birimler sistemi (Système International d'Unités)
$x(\mathbf{r})$	: Azaltılmış yoğunluk gradyanı
$\chi$	: Elektronegativite
$\psi_i$	: N orbitali sayısı
$\nabla$	: Laplasiyan (diferansiyel operatör)
$\nabla(\rho\mathbf{r})$	: Yük yoğunluğu
$\Delta E$	: $E_{LUMO}$ ve $E_{HOMO}$ arasındaki enerji farkı (enerji boşluğu)
$\mu$	: Dipol moment
$-\mu$	: Kimyasal potansiyel

$\eta$  : Küresel sertlik  
 $\omega$  : Elektrofilizite endeksi



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 1.1</b> : İnhibitör tipleri, örnekleri ve etkileşim mekanizmaları.....	<b>13</b>
<b>Çizelge 1.2</b> : Çeşitli inhibitörlerin bazı metaller üzerine etkinliği.....	<b>15</b>
<b>Çizelge 1.3</b> : Uçaklarda yaygın olarak kullanılmakta olan malzemelerde görülen korozyon tipleri ve belirtileri .....	<b>19</b>
<b>Çizelge 1.4</b> : Deneyden mutlak ortalama sapmalar .....	<b>33</b>
<b>Çizelge 1.5</b> : Bağ uzunlukları için, sapma yönünün sıfır, pozitif ve negatif olduğu parametre sayısı.....	<b>33</b>
<b>Çizelge 1.6</b> : Bağ açıları için, sapma yönünün sıfır, pozitif ve negatif olduğu parametre sayısı.....	<b>33</b>
<b>Çizelge 3.1</b> : $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , $\text{CeCl}_3$ , $\text{SrCrO}_4$ , $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$ bileşikleri için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler .....	<b>48</b>
<b>Çizelge 3.2</b> : $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , $\text{CeCl}_3$ , $\text{SrCrO}_4$ , $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$ bileşikleri için $\text{NaCl}$ varlığında hesaplanan kuantum kimyasal parametreler .....	<b>54</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1</b> : Korozyon döngüsü .....	3
<b>Şekil 1.2</b> : Amerika için 1999-2001 yılları arası ortalama korozyon maliyetleri dağılımı .....	3
<b>Şekil 1.3</b> : Bir metalin korozyon direncini etkileyen faktörler .....	4
<b>Şekil 1.4</b> : Metal-çözelti ara yüzündeki elektrokimyasal reaksiyonlar .....	5
<b>Şekil 1.5</b> : Homojen dağılımlı korozyona uğrayan metal örneği .....	6
<b>Şekil 1.6</b> : Galvanik korozyon .....	7
<b>Şekil 1.7</b> : Metal yüzeyindeki aralık korozyonu örneği .....	8
<b>Şekil 1.8</b> : Çukurcuk korozyonu .....	8
<b>Şekil 1.9</b> : Taneler arası korozyon örneği .....	9
<b>Şekil 1.10</b> : Seçici korozyon örneği .....	9
<b>Şekil 1.11</b> : Erozyon korozyonu ile metalde meydana gelen aşınma örneği .....	10
<b>Şekil 1.12</b> : Gerilmeli korozyon çatlağı .....	10
<b>Şekil 1.13</b> : Tabaka altı korozyon örneği .....	11
<b>Şekil 1.14</b> : Tam hızlandırılmış korozyon testinden sonra boyanmış alüminyuma yayılmış tabaka altı korozyonu .....	11
<b>Şekil 1.15</b> : Boeing 757 uçağının alt kanat parçasında kaynak çizgisi boyunca kabarma meydana gelmesiyle pul pul dökülmenin görülmesi .....	11
<b>Şekil 1.16</b> : Çeşitli inhibitörlerin yoğunluklarının korozyon hızına etkisi .....	14
<b>Şekil 1.17</b> : Yardımcı Güç Ünitesi egzozunun yanı sıra korozyona karşı belirli bir korumaya ve düzenli bakıma ihtiyaç duyan motor egzoz bölmeleri .....	18
<b>Şekil 1.18</b> : Bir yolcu uçağının ana yapısal kısımları için mühendislik özellik gereklilikleri .....	20
<b>Şekil 1.19</b> : Bazı modellerin ve deneysel geometrilerin karşılaştırılması .....	32
<b>Şekil 1.20</b> : Hesaplanan geometriler ve dört reaksiyon için reaksiyon profilleri .....	34
<b>Şekil 1.21</b> : Geometri ve bağıl enerjilerin B3LYP fonksiyonel modelinde 3 baz set kullanılarak karşılaştırılması .....	35
<b>Şekil 2.1</b> : Gaussian 09W yazılımını gösteren görsel .....	40
<b>Şekil 2.2</b> : Gaussview 5.0.9 yazılım arayüzü .....	40
<b>Şekil 2.3</b> : Gauss yazılımları arası etkileşim .....	41
<b>Şekil 3.1</b> : 25°C'de alüminyum için korozyon, bağılıklık ve pasifleşme teorik koşulları .....	42
<b>Şekil 3.2</b> : Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , CeCl <sub>3</sub> , SrCrO <sub>4</sub> , C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>2</sub> bileşiklerinin sulu fazda optimize edilmiş yapıları .....	44
<b>Şekil 3.3</b> : Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> bileşiğinin gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri .....	45
<b>Şekil 3.4</b> : CeCl <sub>3</sub> bileşiğinin gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri .....	45
<b>Şekil 3.5</b> : SrCrO <sub>4</sub> bileşiğinin gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri .....	46

<b>Şekil 3.6 :</b> $C_7H_5NaO_2$ bileşiğinin gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri.....	<b>46</b>
<b>Şekil 3.7 :</b> $Na_2CrO_4$ , $CeCl_3$ , $SrCrO_4$ , $C_7H_5NaO_2$ bileşiklerinin sulu faz geometrilerinin HOMO-LUMO kontur grafikleri .....	<b>47</b>
<b>Şekil 3.8 :</b> $Na_2CrO_4$ , $CeCl_3$ , $SrCrO_4$ , $C_7H_5NaO_2$ bileşiklerinin NaCl varlığında sulu fazda optimize edilmiş yapıları .....	<b>50</b>
<b>Şekil 3.9 :</b> $Na_2CrO_4$ bileşiğinin NaCl varlığında gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri .....	<b>51</b>
<b>Şekil 3.10 :</b> $C_7H_5NaO_2$ bileşiğinin NaCl varlığında gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri.....	<b>51</b>
<b>Şekil 3.11 :</b> $CeCl_3$ bileşiğinin NaCl varlığında gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri .....	<b>52</b>
<b>Şekil 3.12 :</b> $SrCrO_4$ bileşiğinin NaCl varlığında gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri .....	<b>52</b>
<b>Şekil 3.13 :</b> $Na_2CrO_4$ , $CeCl_3$ , $SrCrO_4$ , $C_7H_5NaO_2$ bileşiklerinin NaCl varlığında sulu faz geometrilerinin HOMO-LUMO kontur grafikleri.....	<b>53</b>

# HAVACILIK SEKTÖRÜNDE KULLANILAN Al (2024) ALAŞIMININ KOROZYONUNA BAZI İNHİBİTÖRLERİN ETKİSİNİN TEORİK YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

## ÖZET

Havacılık sektöründe, korozyon çok önemli bir hasar çeşididir. Hava araçlarında kullanılan malzemelerin aşırı yorulmasına, ömürlerinin azalmasına ve verimliliğin düşmesine sebep olmaktadır. Bu durum aracın hizmet ömrünü ve bakım periyotlarında etkilemektedir. Havacılık sektöründe faaliyet gösteren üreticiler, malzeme seçimi esnasında korozyona dayanıklı malzemeleri tercih ederler. Ayrıca korozyon oluşumunu ötelemek için ortama belli bir miktarda katıldığında korozyon hızını azaltan inhibitörlerin ortama ilavesi ile dayanıklı fakat yüksek maliyetli malzemeler kullanmak yerine daha uygun maliyetli malzemeler kullanılabilir.

Alüminyum alaşımları, uçakların kanat ve çeşitli yapı malzemeleri için iyi bir seçimdir. Performans özellikleri, maliyeti, tasarımı ve üretim teknikleri, yeni nesil uçaklar için önemli miktarlarda alüminyum alaşımının kullanımı için gereken sebeplerdir. Al (2024) alaşımlı levhalar iyi kırılma tokluğu ve yorulma özelliklerine sahiptir. Ayrıca, havacılık uygulamaları için daha yüksek hasar toleransı ve daha uzun süreli dayanıklılığa sahip olduklarından tercih sebebidirler.

Bu çalışmada, havacılık sektöründe yaygın olarak kullanılan Al (2024) alaşımının zamanla maruz kaldığı çeşitli koşullar sonucu alaşımda meydana gelen korozyon için  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  inhibitörlerinin oluşturduğu etkiler fonksiyonel yoğunluk teorisi (Density Functional Theory-DFT) yöntemiyle teorik olarak incelenmiştir. Elektronik yapı hesaplamaları ve görüntüleme işlemleri Gaussian 09 programının yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar, bileşiklerin nötr halleri ve korozyon bir ortam sağlayan NaCl içeren durumları için gaz ve sulu fazlarda ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon işlemi B3LYP fonksiyoneli ve SDD baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektronik yapının anlaşılabilmesi için  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E$ , dipol moment ( $\mu$ ), elektronegativite ( $\chi$ ), küresel sertlik ( $\eta$ ), elektrofilisite endeksi ( $\omega$ ) gibi kuantum kimyasal parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca bu tez çalışmasında atıfta bulunulan korozyon hızı ve polarizasyon direncini ( $R_p$ ) içeren deneysel veriler, 0.1 M NaCl ortamında korozyona uğrayan Al (2024) alaşımının incelendiği önceki bir deneysel çalışmaya aittir.

Teorik hesaplamalar ve deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında, bileşiklerin nötr halleri için inhibisyon özellikleri ile elektronik yapı parametreleri arasında doğrudan bir korelasyon olmadığı, ancak bir NaCl bileşiği varlığında, deneysel sonuçlara göre en iyi inhibitör olan  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  için elde edilen teorik verilerin  $E_{\text{HOMO}}$  ve  $\Delta E$  parametreleriyle yakından ilişkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

**Anahtar sözcükler:** Al (2024) alaşımı, korozyon, yoğunluk fonksiyonel teorisi, kuantum kimyasal parametreler, inhibitör

# THEORETICAL INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SOME INHIBITORS ON THE CORROSION OF Al (2024) ALLOY USED IN THE AVIATION SECTOR

## SUMMARY

In the aviation industry, corrosion is a very important form of damage. It causes excessive fatigue of materials used in aircraft, decreases life and productivity. This situation also affects the service life and maintenance intervals of the vehicle. Manufacturers operating in the aviation industry, prefer corrosion-resistant materials during material selection. Furthermore, with the addition of inhibitors which reduce the corrosion rate when added to the environment in a certain amount to delay the formation of corrosion, more cost-effective materials can be used instead of using durable but high-cost materials.

Aluminum alloys are a good choice for aircraft wings and various construction materials. Performance properties, cost, design and manufacturing techniques are the reasons for the use of significant amounts of aluminum alloys for the new generation of aircraft. Al (2024) alloy plates have good fracture toughness and fatigue properties. They are also preferred for aviation applications because they have higher damage tolerance and longer durability.

In this study, the effects of  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  inhibitors were examined theoretically by Density Functional Theory-DFT method for corrosion of Al (2024) alloy, which is widely used in aviation sector, due to various conditions occurring with time. Electronic structure calculations and visualization were performed with the help of Gaussian 09 program. These calculations were carried out separately in the gas and aqueous phases for the states of both neutral compounds and in the presence of NaCl that simulates a corrosive environment. The optimization was performed using the B3LYP function and SDD basis set. In order to understand the electronic structure, quantum chemical parameters such as  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E$ , dipole moment ( $\mu$ ), electronegativity ( $\chi$ ), spherical hardness ( $\eta$ ), and electrophilicity index ( $\omega$ ) were calculated. In addition, the experimental data including corrosion rate and polarization resistance ( $R_p$ ) referred to in this thesis study belong to a previous experimental study on Al (2024) alloy, which is corroded in 0.1 M NaCl environment.

When the theoretical calculations and experimental results are compared, it is concluded that there is no direct correlation between the inhibition properties and the electronic structure parameters for the neutral states of the compounds, but in the presence of a NaCl compound, it is found that the theoretical data obtained in the presence of a NaCl compound for the best inhibitor  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  are related closely with  $E_{\text{HOMO}}$  and  $\Delta E$  parameters.

**Keywords:** Al (2024) alloy, corrosion, density functional theory, quantum chemical parameters, inhibitor



## 1. GİRİŞ

Hava aracı parçalarına büyük hasarlar veren korozyonun kontrol altına alınması, havacılık alanında çok önemli bir olgudur. Hava araçlarında görülen malzeme hasarlarının büyük bir kısmı korozyonla ilgilidir. Dolayısıyla malzeme seçimi sırasında korozyon dayanımının da dikkate alınması gerekmektedir [1].

Korozyon; bir malzemenin içinde bulunduğu ortamla tepkimeye girerek bozunması ve üretim amacına uygunsuz hale gelmesine verilen addır. Bozunma ise malzemenin fiziksel, kimyasal, mekanik veya elektriksel özelliğinde değişim olarak gözlemlenir. Korozyon, doğal bir olaydır. Korozyon nedeni ile oluşan dolaylı kayıplar; çevreye verilen zarar, yaralanmalar, ölümler gibi en az doğrudan korozyon kaybı kadar hasara neden olmaktadır. Örneğin; 134 yolcu taşıyan bir uçağın yükseklik göstergelerinden birinin (altimetre) korozyon nedeni ile yüksekliği doğru göstermemesi sonucu iniş sırasında düşen uçakta 9 kişi ölmüştür. Maddi kayıplar ise; malzeme, sermaye, enerji, emek ve bilgi kaybı olarak özetlenebilir [2]. Hava aracı üreten ve kullanan kuruluşların en büyük sorunlarından birisi, çeşitli iyileştirmeler yaparak mevcut hava araçlarının günümüzün teknolojisinden faydalanır hale getirilmesidir. Bu teknolojik yenilemeler özellikle askeri havacılıkta çok önemli bir ihtiyaçtır. Alaşım seçimi ile ilgili literatürde bulunan kaynaklar incelendiğinde, yapılan çalışmalarda alaşımların ayrı ayrı ve çoğunlukla belirli bir özellik açısından ele alındığı gözlemlenmektedir.

Günümüzde kullanılan hava araçlarının gövde yapılarının büyük bir kısmı alüminyum alaşımları kullanılarak imal edilmektedir. Alüminyum ve alaşımlarını pek çok uygulama için uygun ve ekonomik olmasını sağlayan özelliklerin başında; görünüm, hafiflik, işlenebilirlik, fiziksel, mekanik özellikler ve korozyon dayanımı gelir. Bazılarının kopma mukavemeti 600 MPa mertebelerine kadar çıkar. Genel olarak yüksek sıcaklıklar için çok uygun olmayanları 300°C'ye varan sıcaklıklara kadar rahatlıkla kullanılabilir. Alüminyumun bir başka üstün özelliği de düşük sıcaklıklarda mekanik özelliklerini korumasıdır. Genellikle yüksek mukavemetli

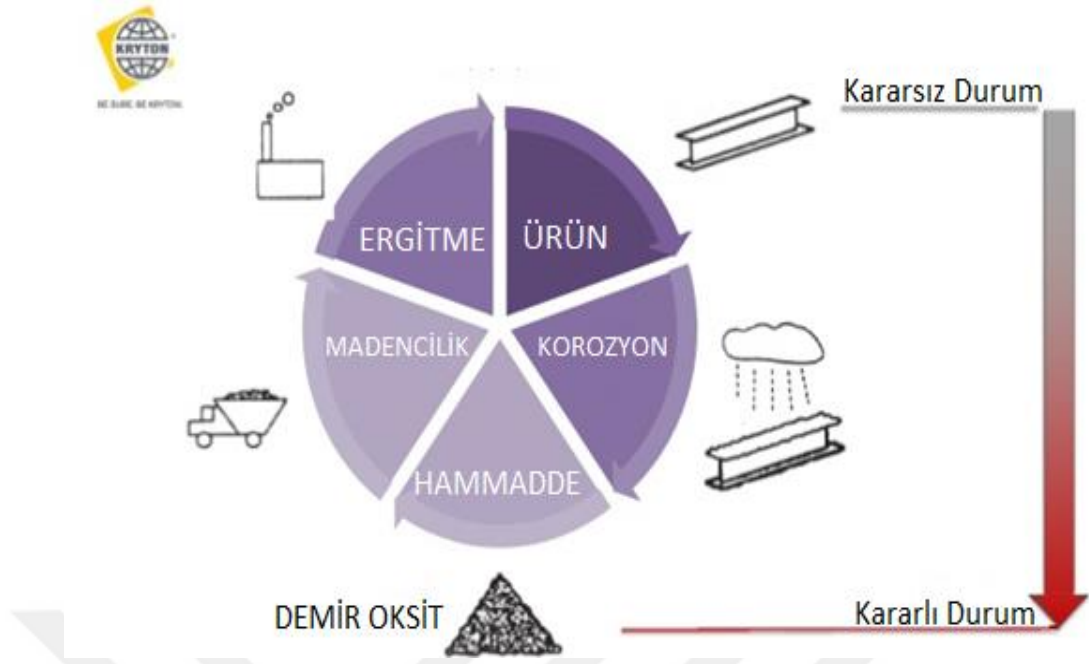
alüminyum alaşımlarının kaynaklanabilirliği çok iyi değildir. Bu nedenle hava araçları daha çok perçinli birleşimler kullanılarak üretilmektedir [1]. Alüminyum alaşımlarının yüksek korozyon dayanımına sahip olması için çeşitli inhibitörler kullanılmaktadır. Bunlar genellikle kromat, nitrit ve benzoat gibi inhibitörlerdir.

Bu tez çalışmasında, havacılık sektöründe yaygın olarak kullanılan Al (2024) alaşımının zamanla maruz kaldığı çeşitli koşullar sonucu alaşımda meydana gelen korozyonda  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  inhibitörlerinin oluşturduğu etkinin fonksiyonel yoğunluk teorisi (Density Functional Theory-DFT) yöntemiyle teorik olarak incelenmesi amaçlanmaktadır.

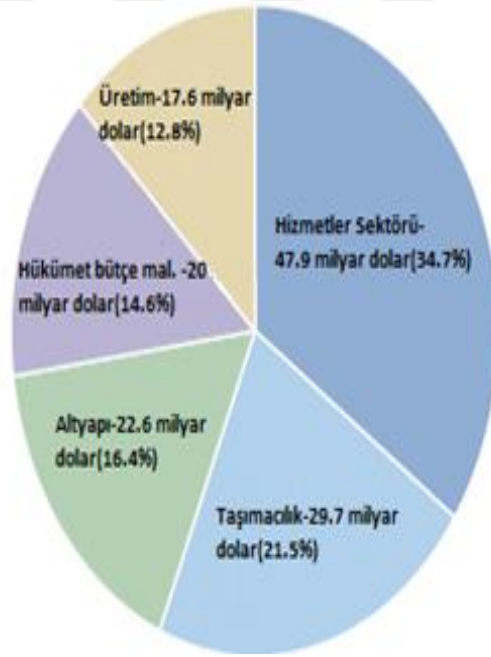
## **1.1 Korozyon Tanımı, Etkenleri ve Türleri**

### **1.1.1 Korozyonun tanımı**

Korozyon, malzemelerin çevreleriyle etkileşimleri nedeniyle özelliklerinin bozunması olayıdır ve çoğu malzeme için kaçınılmazdır. Öncelikle metalik malzemelerle ilişkili olsa da, tüm malzeme tipleri bozunmaya karşı hassastır. Örneğin polimer izolasyon kaplamalarının kablolama üzerindeki bozunması, eskiyen uçaklarda problemlere yol açabilmektedir. Seramik malzemelerde çözünme ile bozunmaya uğrar. Tüm korozyon türleri için temel sebep veya itici güç, bir sistemin Gibbs enerjisinin düşürülmesidir. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi, neredeyse tüm metallerin ve ilgili mühendislik parçalarının üretimi, sisteme enerji eklemeyi içerir. Bu termodinamik hareketlerin bir sonucu olarak, metal kendi doğal, düşük enerjili oksit durumuna dönmek için güçlü bir itici güce sahiptir. Doğadaki oksit durumuna geri dönüş, korozyon denilen kaçınılmaz bir olay olmasına rağmen, Doğadaki durumuna doğru ilerlemesini yavaşlatmak için önemli korozyon kontrol yöntemleri kullanılabilir. Korozyon ile ilişkili maliyetler çok yüksektir. Son 30 yılda yapılan bazı çalışmalar, endüstriyel ekonomiye korozyonun yıllık doğrudan maliyetinin ülkelerin Gayri Safi Milli Hasılası'nın yaklaşık %3.1'i olduğunu göstermiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde bu, yılda 276 milyar dolardan fazladır [3]. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi, korozyon maliyetinin en yüksek olduğu alanlar kamu hizmetleri, ulaşım ve altyapı ile ilgilidir [4].



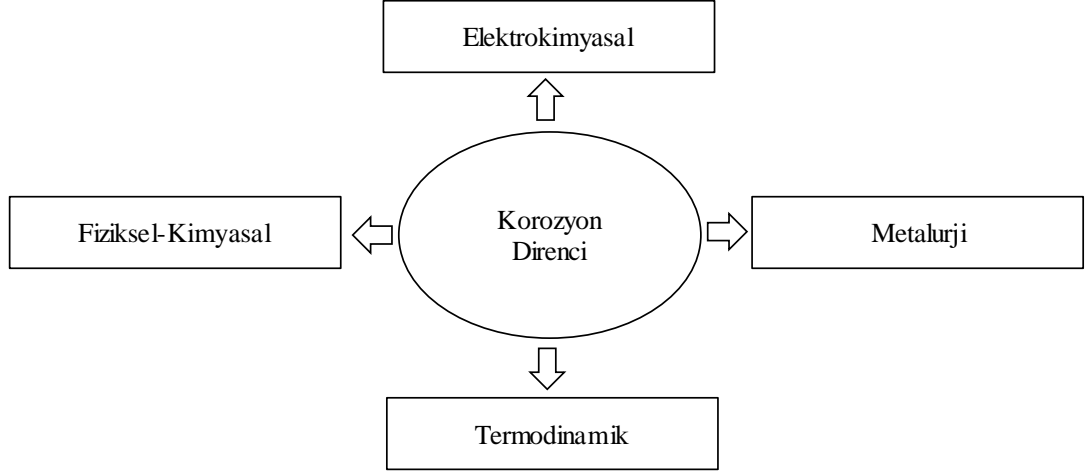
Şekil 1.1 : Korozyon döngüsü [4].



Şekil 1.2 : Amerika için 1999-2001 yılları arası ortalama korozyon maliyetleri dağılımı [3].

### 1.1.2 Korozyon etkenleri

Korozif etkenler, elektrokimyasal, fiziksel ve çevresel olarak üç ana grup olarak ele alınabilirler. Bir metalin korozyon direncini etkileyen faktörler ise aşağıda şekilde verilmiştir (Şekil 1.3).



**Şekil 1.3 :** Bir metalin korozyon direncini etkileyen faktörler [5].

### 1.1.2.1 Elektrokimyasal etkenler

Metallerin korozyonu, bir metal veya alaşım ve bir sulu faz arasındaki elektrokimyasal reaksiyondan kaynaklanır. Maddenin atomik yapısı ile ilgili karmaşık bir elektrokimyasal sürece göre ilerler. Madde, elektrik yüklerini taşıyan iyonlar, elektronlar ve elektriksel olarak nötr olan atomlardan ve moleküllerden gelen parçacıklardan oluşur. Metallerde, atomların elektriksel ortamı, metal boyunca hareket edebilen serbest elektronlardan oluşur [6].

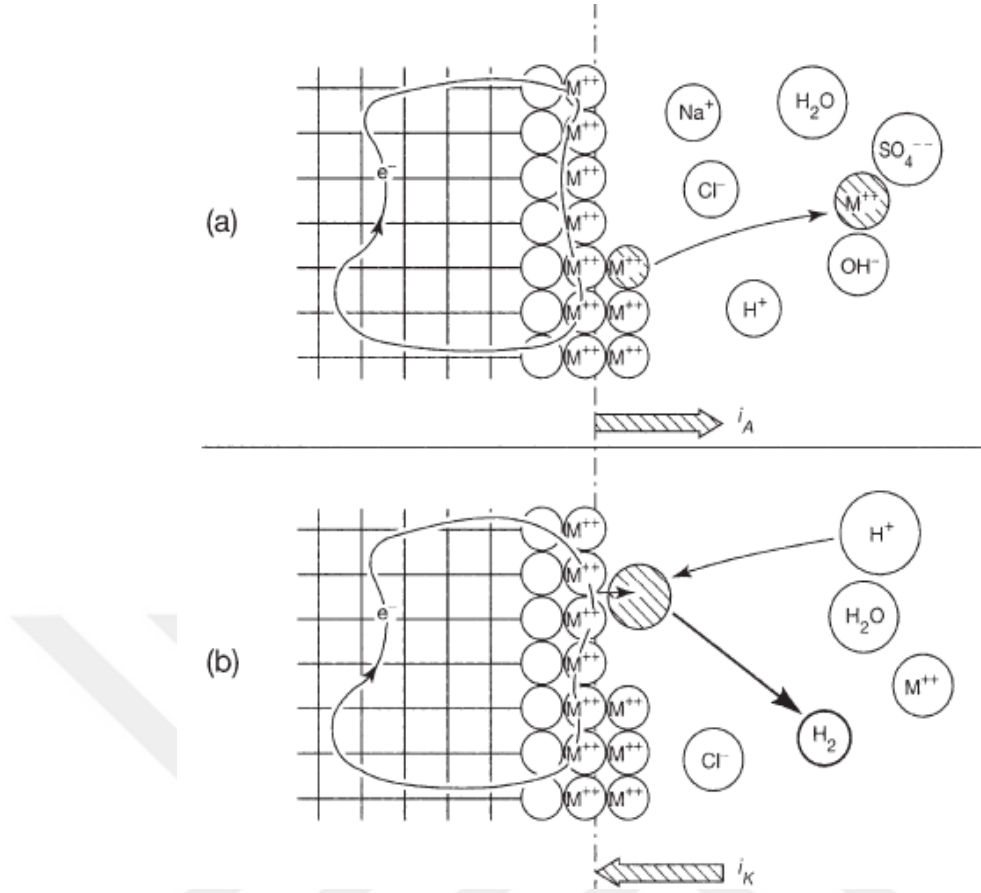
Bir çözelti olan sulu fazda, aşağıdaki türler bulunabilir:

- Pozitif iyonlar (katyonlar) ve negatif iyonlar (anyonlar),
- Su ve çeşitli ayrışmamış bileşikler gibi nötr moleküller.

Metal ve su arayüzünde, elektrik yüklerinin transferi elektrokimyasal reaksiyonlara yol açar (Şekil 1.4):

-Metal atomu oksitlenir ve sulu fazda salınan  $M^{n+}$  iyonlarını oluşturur. Bu, çözelti metali içinde bulunan metalle doğrudan bir elektron akışı sağlar. Elde edilen anodik oksidasyon akımı, metalden çözeltiliye akar.

-Sulu fazın iyonları yada molekülleri indirgenir, bu da metalden elektronları alıp başka bir kimyasal forma dönüştükleri anlamına gelir. Bu, çözelti metali içinde bulunan metalle doğrudan bir elektron akışı sağlar. Elde edilen katodik akım  $I_k$  çözeltiliden metale akar [6].



Şekil 1.4 : Metal-çözelti ara yüzündeki elektrokimyasal reaksiyonlar [6].

### 1.1.2.2 Fiziksel etkenler

Yüksek basınç ve sıcaklık, maddelerin korozyona uğraması için daha elverişli bir ortam oluşmasını sağlamaktadır. Basınç ve sıcaklık gaz türbinli motorlarda türbin bölümünde maksimum seviyelere ulaşmaktadır. Türbin kısmındaki kanatçıkları yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı ve korozif etkenlerden en az etkilenen titanyum malzemesi kullanılarak korozyon oluşum seviyesi azaltılabilir. Malzeme üzerine dayanım değerlerinden daha fazla miktarda yük biniyorsa veya çok yönlü kuvvetlerin etkisi altında kalıyorsa korozyona uğraması önlenemez. Ayrıca koruyucu yüzeyler, sürtünme nedeniyle aşınırsa malzeme korozyona uğrayabilir [7].

### 1.1.2.3 Çevresel etkenler

İklim şartları da korozyona sebep olmada önemli rol oynamaktadır. Sıcaklık-nem etkisi, özellikle tropikal deniz ikliminin görüldüğü bölgelerde korozif etkiyi ciddi oranda arttırmaktadır. Yüksek sıcaklık farklarının gerçekleştiği bir ortamda korozyon oluşumuna elverişlidir.

Korozyona neden olma açısından coğrafik yerleşime göre iklimler dörde ayrılır;

- Yüksek sıcaklık ve nemin birlikte etkilediği en korozif ortam tropikal ortamdır. Bu ortamda korozyon, sıcaklık artışıyla beraber hızla artar.

- Ciddi sıcaklık farklılıklarının olduğu (25°C- 37°C arası), nemin ise %10-100 arasında değiştiği ılıman iklimde, endüstriyel kirlenme, duman ve sis gibi kalıntıları taşıyan ortamlardan yükselen gazlar havadaki nem ile birleşerek asit şeklinde yoğunlaşır ve malzemeler üzerindeki korozyon oluşumunu hızlandırır.

- Düşük sıcaklık ve elektrokimyasal reaksiyonun olduğu ortam kutupsal ortamdır. Bu ortamda elektrokimyasal reaksiyon az olmasına rağmen çok soğuk durumdaki metal ısındığında nem toplanarak metalik malzemede korozyon oluşumu sağlar.

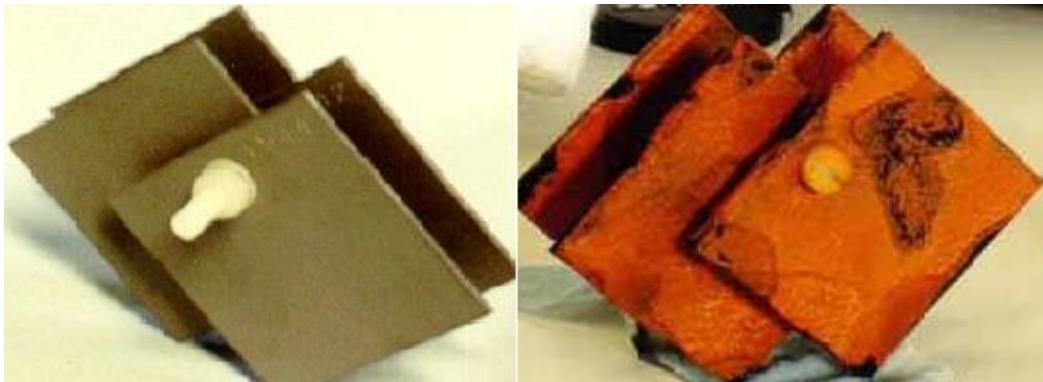
- Çöl ortamında nem çok düşüktür ve korozyon oluşumu gerçekleşmez. Ortamda nem olmadığından sıcaklığın etkisi yoktur [7].

### 1.1.3 Korozyon türleri

Korozyon hasarı, örneğin çatlama, mukavemet kaybında, vb. birçok durumda meydana gelebilir. Korozyon türleri; homojen dağılımlı, galvanik, seçici, erozyon, gerilmeli, çatlak, çukurcuk ve taneler arası korozyondur [8].

#### 1.1.3.1 Homojen dağılımlı korozyon

Bir metalin yüzeyinin korozyona maruz kalan tüm bölgelerinde aynı etkiye sebep olur. Herhangi bir noktada metalin, ortalama aşınma hızının iki katı kadar etkili olması söz konusu değildir. Atmosferik koşullardaki paslanma çelik ve deniz suyu ortamındaki bakır alaşımlarının korozyonu bu tip korozyonlara örnek verilebilir (Şekil 1.5) [8].



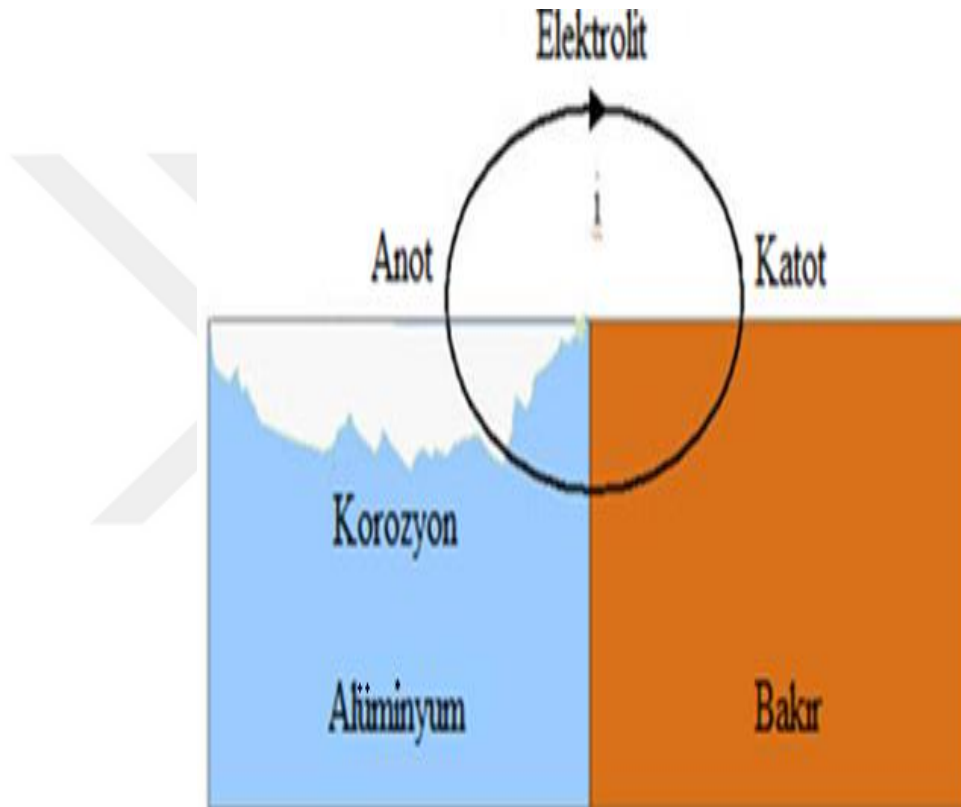
Şekil 1.5 : Homojen dağılımlı korozyona uğrayan metal örneği [8].

### 1.1.3.2 Galvanik korozyon

Farklı iletken malzemeler elektriksel olarak bağlandığında ve elektrolite maruz kaldığında galvanik korozyon meydana gelir (Şekil 1.6).

Bu nedenle aşağıdaki temel gereklilikler galvanik korozyon için karşılanmalıdır:

- 1-Farklı tip metaller.
- 2- Farklı iletken malzemeler arasındaki elektriksel temas.
- 3- Elektrolit (korozyon ortam), benzer iletken malzemelerle temas halindedir[8].



Şekil 1.6 : Galvanik korozyon [8].

### 1.1.3.3 Aralık korozyonu

Aralık korozyonu, bölgesel bir korozyon saldırısı sonucu oluşur. Dar açıklıklarda, iki metal yüzeyi arasında veya metal ve ametal yüzeyler arasındaki boşluklarda meydana gelir (Şekil 1.7). Açıklık ve dış yüzey arasındaki bu kademeli havalandırma, çatlaklara anodik bir karakter verir. Bu, çatlakta oldukça korozyon ortamı oluşturabilir. Örneğin; flanşlar, haddelenmiş boruların uçları, dişlilerin ek yerleri gibi bölgelerde bu korozyon türleri görülür [8].



**Şekil 1.7 :** Metal yüzeyindeki aralık korozyonu örneği [8].

#### **1.1.3.4 Çukurcuk korozyonu**

Malzemede boşlukların veya deliklerin oluştuğu bölgesel bir korozyon türüdür (Şekil 1.8). Çukurcuk korozyonunun, homojen dağılımlı korozyonun verdiği hasara göre daha tehlikeli sonuçları olmaktadır. Çünkü tespit edilmesi, öngörülmesi ve onarımı daha zordur [8].



**Şekil 1.8 :** Çukurcuk korozyonu [8].

#### **1.1.3.5 Taneler arası korozyon**

Taneler arası sınır çizgilerinde meydana gelir. Bu bölgelerde metallere göre daha düşük yoğunlukta bulunur. Bu nedenle sınır çizgileri korozyon için uygun bir ortam oluşturur. Bu tür korozyon, mekanik özellikler üzerinde aşırı etkilere sahip olabilir, bu da mukavemet ve sünekliğin kaybıyla sonuçlanır (Şekil 1.9) [8].

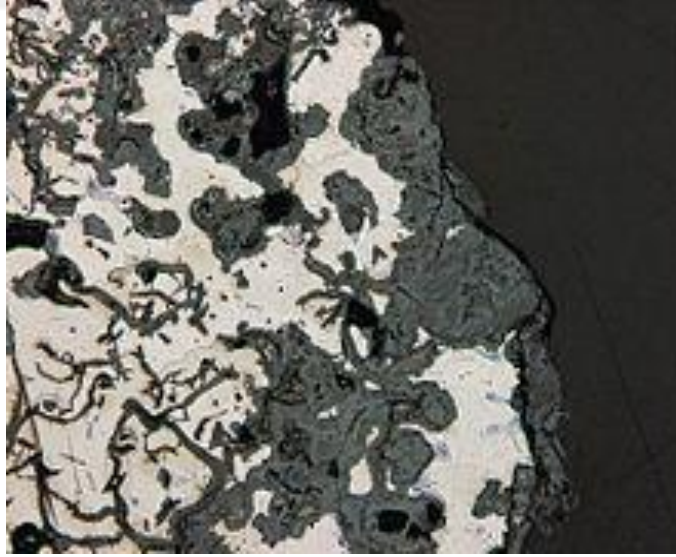




**Şekil 1.9 :** Taneler arası korozyon örneği [8].

#### **1.1.3.6 Seçici korozyon**

Ayrıştırma veya ayrılma olarak da bilinir, bir malzemenin değiştirilmiş bir kalıntı yapısından çıkan bir alaşımdan seçici olarak uzaklaştırılmasıdır. En yaygın örnek, pirinç alaşımında çinkonun seçici olarak uzaklaştırılması(çinkosuzlaştırma) örneğidir (Şekil 1.10) [8].



**Şekil 1.10 :** Seçici korozyon örneği [8].

#### **1.1.3.7 Erozyon(aşınma) korozyonu**

Aşınma korozyonu, aşındırıcı bir sıvı ile metal yüzey arasındaki bağıntılı hareket nedeniyle metal üzerinde bozulma meydana gelir (Şekil 1.11) [8].



**Şekil 1.11** : Erozyon korozyonu ile metalde meydana gelen aşınma örneği [8].

#### **1.1.3.8 Gerilmeli korozyon**

Gerilmenin ve korozyon ortamının aynı anda var olmasının neden olduğu çatlamlar şeklinde gözlemlenir (Şekil 1.12). Malzeme üzerindeki etkisi genellikle kuru çatlaklar ve bu malzemenin yorulma eşiği ile alakalıdır [8].



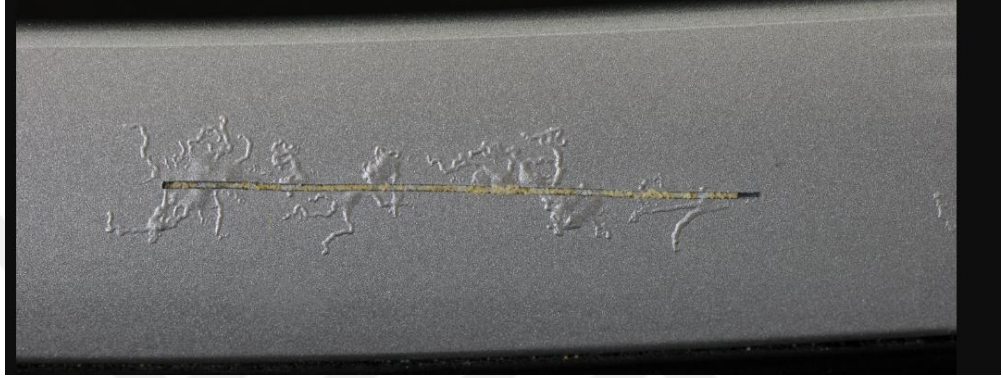
**Şekil 1.12** : Gerilmeli korozyon çatlağı [8].

#### **1.1.3.9 Tabaka altı korozyonu**

Parça tabakasında boyanın kabarması ile sık sık boyanın altında rastgele iplik benzeri filamentler şeklinde ortaya çıkar. Boyadaki çatlaklar veya hasarlar, korozyon nem girişine ve yüzeysel aktif korozyon hücrelerinin oluşumuna izin verir. Yüksek nemli, deniz ve endüstriyel olarak kirlenmiş ortamlarda daha şiddetlidir (Şekil 1.13,14) [9].



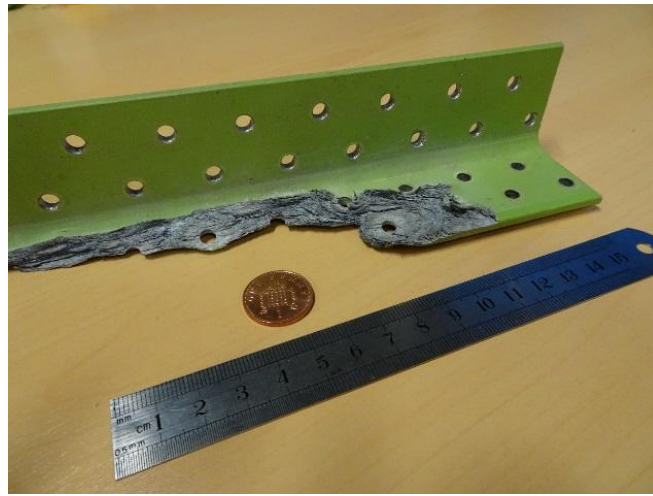
**Şekil 1.13** : Tabaka altı korozyon örneği [9].



**Şekil 1.14** : Tam hızlandırılmış korozyon testinden sonra boyanmış alüminyuma yayılmış tabaka altı korozyonu [9].

#### 1.1.3.10 Pullanma korozyonu

Dış etkenlere maruz kalan işlenmiş kenar parçalar veya yapısal parçaların dış ortam ile temas eden kısımlarında korozyonun tanecik yüzeylerine paralel olarak ve malzemenin yüzeyinde ilerlemesidir (Şekil 1.15) [9].



**Şekil 1.15** : Boeing 757 uçağının alt kanat parçasında kaynak çizgisi boyunca kabarma meydana gelmesiyle pul pul dökülmenin görülmesi [9].

### **1.1.4 Korozyondan korunma yöntemleri**

Belli bir ortam içinde bulunan bir metalik yapının korozyonunu önlemek veya korozyon hızını azaltmak üzere alınacak önlemleri 3 ana grup adı altında toplayabiliriz.

1-Elektrokimyasal Yöntemler:

a) Katodik koruma

b) Anodik koruma

2-Kimyasal Yöntemler:

a) İnhibitör kullanımı

b) Çevrenin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi

3-Koruyucu Kaplama Yapılarak Metalin Çevresinden İzole Edilmesi

En çok uygulanan elektrokimyasal yöntem katodik korumadır. Bu yöntemde korozyona uğrayan yapının potansiyeli kontrol edilerek metal termodinamik olarak stabil hale getirilir. Bunun için metale katodik yönde bir dış akım uygulanır. Koruyucu kaplamalar özellikle organik boyalar korozyonu önlemek amacıyla kullanılan en basit ve düşük maliyetli yöntemdir. Çevrenin değiştirilmesi veya korozif etkilerinin azaltılmasına en iyi örnek İnhibitör kullanımındır. İnhibitör kullanarak korozyon hızını çok düşük seviyelere indirmek mümkündür [10].

#### **1.1.4.1 İnhibitörler**

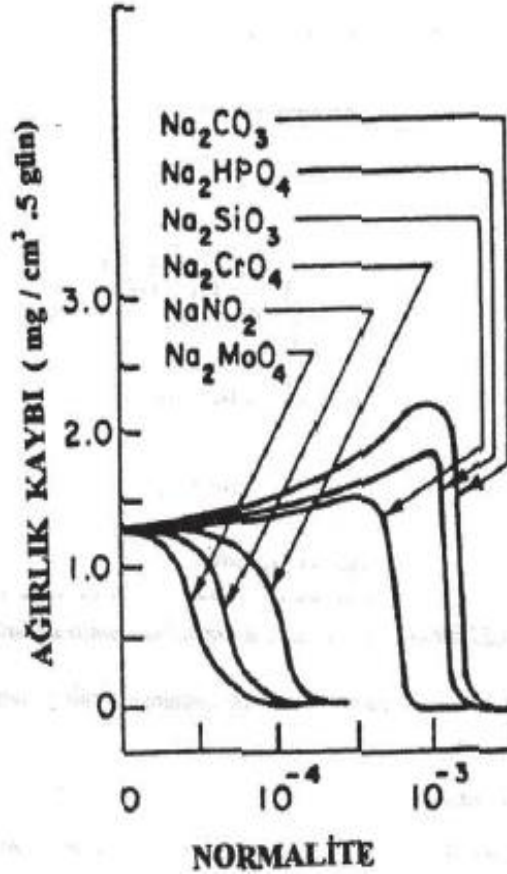
Ortama belli bir miktarda katıldığında korozyon hızını azaltan maddelere inhibitör denir. Korozyon oluşumunu ötelemek için dayanıklı fakat yüksek maliyetli malzemeler kullanmak yerine ortama inhibitör katılarak daha uygun maliyetli malzemeler kullanılabilir. Korozyon hızını azaltıcı etkiler çeşitli yollarla sağlanır. Bazı inhibitörler metal yüzeyinde bir film oluşturur ve metal ile çevresi arasındaki reaksiyon hızını yavaşlatırlar. Bazı durumlarda ortamda bulunan korozyon yapıcı bileşenin, örneğin oksijenin inhibitör tarafından kimyasal olarak bağlanması ile korozyon oluşumu yavaşlatılabilir. Etkileşim şekline göre inhibitörler, anodik inhibitör veya katodik inhibitör olarak ikiye ayrılır. Ancak korozyonu önleme mekanizmalarını göz önüne alarak inhibitörleri Çizelge 1.1'deki gibi 5 ayrı grupta toplamak mümkündür [10].

**Çizelge 1.1** : İnhibitör tipleri, örnekleri ve etkileşim mekanizmaları [10].

İnhibitör Tipi	Örnekler	Etkileşim Mekanizmaları
Anodik İnhibitörler	Kromat, Nitrit	Oksitleme yoluyla pasifleştirirler. Gereken miktardan daha az kullanılırsa, çukurcuk korozyonuna neden olabilir.
	Fosfat Molibdat	Metal ile birleşerek yüzeyde pasif bir film oluşturur. Gereken miktardan daha az kullanılırsa, çukurcuk tipi korozyon oluşur.
Katodik İnhibitörler	Karbonatlar, Çinko Sülfat	Karbonatlar, kalsiyum ile $\text{CaCO}_3$ , Çinko sülfat ise $\text{Zn(OH)}_2$ çökeleği oluşturur. Bu inhibitörler ile yalnız katodik reaksiyonlar yavaşlatılabilmektedir.
Oksijen Bağlayıcılar	Sülfid	Elektrolit içinde bulunan çözülmüş oksijeni bağlayarak katodik reaksiyonu yavaşlatırlar.
Film tabakası oluşturan İnhibitörler	Aminler, Hidrazin, İmidazolinler, Asetil Alkoller	Bu organik bileşikler metal yüzeyinde absorbe edilerek hem anodik hem de katodik reaksiyonu yavaşlatırlar.
Gaz inhibitörler	Sikloheksilamin Morfolin	Nitrit iyonuna benzer şekilde pasifleşmeye neden olurlar. Morfolin ise nötralize etmek için kullanılmaktadır.

#### 1.1.4.2 İnhibitör kullanımı

Çözeltinin içine hangi miktarda inhibitör katılacağı çeşitli faktörlere bağlıdır. Yüksek miktarda inhibitör kullanımı kadar yetersiz miktarda kullanımı da problem oluşturabilir. Bu yüzden inhibitörün cinsi ve yoğunluk seçimi önemlidir. Kromat, nitrit gibi oksitleyici özelliği olan inhibitörler diğerlerine göre düşük miktarda kullanımla etki sağlarlar.



Şekil 1.16 : Çeşitli inhibitörlerin yoğunluklarının korozyon hızına etkisi [10].

Şekilde 1.16'da görüldüğü üzere inhibitörlerin yetersiz miktarda kullanımı korozyon hızını azaltmak yerine artırıcı olarak rol oynamaktadır. Bu yeni oluşan durum sonrası metal yüzeyinin bazı bölgeleri aktif halde kalacağından, küçük bir anot yüzeyine karşı çok büyük bir katot yüzeyi oluşacak ve sonuçta çukurcuk korozyonu oluşumuna sebep olacaktır. İnhibitör seçilirken sadece elektrolit cinsi değil metalin cinsi de göz önünde bulundurulmalıdır. Endüstride en çok kullanılan metallerin korozyondan korunması için uygun olan bazı inhibitör çeşitleri çizelge 1.2'de verilmiştir [10].

**Çizelge 1.2 :** Çeşitli inhibitörlerin bazı metaller üzerine etkinliği [10].

Metal Cinsi	Kromat	Nitrit	Benzoat	Borat	Fosfat	Silikat	Tanin
Düşük Alaşımli Çelik	Etkili	Etkili	Etkili	Etkili	Etkili	Az Etkili	Az Etkili
Dökme Demir	Etkili	Etkili	Etkisiz	-	Etkili	Az Etkili	Az Etkili
Çinko	Etkili	Etkisiz	Etkisiz	Etkili	Etkili	Az Etkili	Az Etkili
Bakır	Etkili	Az Etkili	Az Etkili	Etkili	Etkili	Az Etkili	Az Etkili
Alüminyum	Etkili	Az Etkili	Az Etkili	-	-	Az Etkili	Az Etkili

### 1.1.5 Hava taşıtlarında korozyon

Hava araçlarında korozyon çok önemli bir hasar çeşididir. Uçakların aşırı yorulmasına, ömürlerinin azalmasına ve bakım maliyetlerinin artmasına sebep olmaktadır. Uçaklar yüksek birim maliyete sahip taşıtlar olduğundan korozyon sebebi ile bakım süresi uzayan bir uçağın verdiği maddi zarar yüksektir. Uçakların bakımları doğru ve kurallara uygun şekilde tamamlanırsa hem güvenli uçuş sağlar hem de gelecekteki bakımlarında daha az maliyet ve işgücü ihtiyacı duyar. Uçak üreticileri uçakları dizayn ederken korozyona dayanıklı malzemeler tercih ederler. Tüm metallerin kendine özgü özellikleri vardır; örneğin ısı iletkenliği, elektrik iletkenliği, elastikiyet, dayanıklılık, dövülebilme, bükülebilme, kesilme, basma, burulma, gerilme ve ısıya karşı dayanım bunlara örnek verilebilir. Metalurji mühendisleri kullanım koşullarına göre bu metalleri bir araya getirerek en uygun malzemeleri tasarlamaya çalışırlar [11].

Günümüzde havacılık alanında büyük atılımlar gerçekleştiren ülkemizin, ciddi maddi kayıplara sebep olabilecek korozyonun önlenmesi konusuna daha yoğun bir şekilde eğilim göstermesi gerekmektedir.

#### **1.1.5.1 Havacılık sektöründe karşılaşılan korozyon türleri**

- Pul pul dökülme ve taneler arası aşınma - Kirişler, Direkler, Kaplamalar ve Kanatlarda gözlemlenir.
- Çukurcuk ve çatlak korozyonu - Kaplamaların altında bölgesel korozyon ve Kanatlarda gözlemlenir.
- Galvanik korozyon - Farklı metaller arası bağlantılar, bağlantı elemanı delikleri, elektronik, kablo konektörleri, vb. yerlerde gözlemlenir.
- Kompozit(Reçine) bozulması - Metal bağlantı elemanlarında galvanik etkiler, reçinelerin kabarması veya fiberlerin yapışma eğilimi sonucu gözlemlenir.
- Genel ve tabaka altı korozyonu - İnce kaplamalar altında gözlemlenir.
- Yorulmalı korozyon - İniş takımı, bağlantı elemanı delikleri gibi yük taşıyıcı yapılar.
- Gerilmeli korozyon çatlakları [12].

#### **1.1.5.2 Hava taşıtlarında gözlemlenen korozyonun nedeni**

İklim, yabancı malzemeler, çevre, dökülmeler, egzoz gazları gibi faktörler sebep olabilir. Bu faktörlerin bazıları kontrol edilebilirken bazıları edilememektedir.

##### **İklim**

Bir hava taşıtının bakım durumu ve çalıştırıldığı ortam koşulları korozyon özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Taşıt deniz ortamında, nem yüklü havalarda, kuru bir iklimde kullanılırsa korozif etki olarak çok daha zararlıdır. Sıcak ve nemli iklimlerde elektrokimyasal saldırının hızı arttığından, sıcaklık derecesi önemlidir [9].

##### **Yabancı Malzemeler**

Korozif saldırının başlangıcını ve yayılımını etkileyen kontrol edilebilir faktörler arasında metal yüzeylere yapışan yabancı maddeler gösterilebilir. Bu tür yabancı maddelere aşağıdaki örnekler verilebilir:

- Toprak ve toz.



- Yağ, gres ve motor egzoz kalıntıları.
- Tuzlu su ve tuz ile nem yoğunlaşması.
- Dökülen akü asitleri ve temizleme çözeltileri.
- Kaynak ve lehim kalıntıları.

Hava taşıtının temiz tutulması ve bakımı önemlidir. Bir hava taşıtının ne sıklıkta ve ne ölçüde temizleneceği, coğrafi konum, uçak modeli ve operasyon türü gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [9].

## **Çevre**

Bir uçak yapısına düşük sıcaklıkta aşındırıcı saldırısı, korozyondan dolayı elektronun ve pozitif iyonların meydana gelmesi için bir elektrolitin var olmasını gerektirdiğinden, açıkta kalan bir metalik yüzeye temas halinde, su mevcudiyeti olmadan meydana gelmeyecektir. Bununla birlikte, daha az görülen bir durum, çeşitli çevre koşullarında, yapının çeşitli kısımlarında ve iç yapı elemanlarında yoğunlaşmanın oluşmasıdır, yani hem kaynaklı hem de cıvatalı boru düzenekleri ve nem, korozyonun ana nedenlerinden biridir. Bu tip korozyon, belirli inceleme ve tespit zorluklarını ortaya koyan iç bozulma sebebiyle dışarıdan tespit edilemeyebilir. Operasyonlarının doğası gereği hava taşıtları, atmosferik sıcaklık ve basıncın sık değişimlerine ve değişen bağıl nem koşullarına maruz kalmaktadır; bu nedenle, yapının tüm kısımları, zamanla yoğunlaşmaya yol açan nemli havaya maruz kalabilir. Ortaya çıkan su, atmosferden veya dökülmelerden koruyucu işlemin zarar gördüğü veya yetersiz olduğu çoğu metal yüzeyi aşındırıcı maddelerin bir miktarını çözer. Çeşitli koşullar altında çalıştırılan hava taşıtı gövdelerinin hem kapalı hem de açık kısımlarında ciddi korozyon vakaları gözlemlenmiştir [9].

## **Dökülmeler**

Uçağın bakım, onarım veya çalışması sırasında yapıya yabancı sıvıların dökülmesi veya yapıdaki sıvılarda meydana gelebilecek sızıntılar mutlaka temizlenmelidir. Gerektiğinde, herhangi bir koruyucu uygulanmalıdır. Ester bazlı motor yağları, hidrolik yağlar, soğutma sıvısı, glikol buz çözme sıvıları gibi akışkanlar, kendileriyle temas halinde olmayan birçok koruyucu uygulamaya zarar verir. Çeşitli sıvıların dökülmesi, zemin yapıları üzerinde zararlı etkilere neden olabilir. Hava taşıtlarının akü bölmeleri, asit korozyonu belirtileri açısından incelenmelidir. Bölme delikleri temiz ve hasarsız olmalı ve anti-sülfürik koruyucular dikkatli bir şekilde

uygulanmalıdır. Asit dökülmesinin veya hasar görmüş bir akünün neden olduğu herhangi bir korozyon belirtisi için akünün hemen yakınındaki yapıya özel dikkat gösterilmelidir. Bir uçağın içindeki civa dökülmesinin, temas ettiği herhangi bir alüminyum alaşımlı yapı üzerinde yıkıcı etkileri olabilir(civa, alüminyum oksit tabakasını ortadan kaldırarak herhangi bir açık alüminyum ile bir amalgam oluşturur ve hızlı kimyasal bir çevrimi başlatır). Dökülme olasılığını en aza indirmek için, korumalı şekilde sevki sağlanarak önlem alınabilir [9].

### **Egzoz Gazları**

Egzoz gazlarına maruz kalan yapısal parçalar, egzoz gazlarının ve jet akışının kükürt içeriğinden dolayı korozyona eğilimlidir (Şekil 1.17). Bu problem düzenli ve kapsamlı temizlik ile azaltılabilirse de, bu yapılara koruyucu uygulanmasına özellikle dikkat edilmelidir [9].



**Şekil 1.17 :** Yardımcı Güç Ünitesi (APU-Auxiliary Power Unit) egzozunun yanı sıra korozyona karşı belirli bir korumaya ve düzenli bakıma ihtiyaç duyan motor egzoz bölmeleri [9].

#### **1.1.5.3 Havacılıkta kullanılan metal/alaşım tiplerinin korozyona yatkınlığı**

Uçaklarda yaygın olarak kullanılmakta olan malzemelerde görülen korozyon tipleri ve bu korozyonların malzeme üzerindeki belirtileri çizelge 1.3'de görülmektedir [6].

**Çizelge 1.3 :** Uçaklarda yaygın olarak kullanılmakta olan malzemelerde görülen korozyon tipleri ve belirtileri [6].

Metal/Alaşım	Korozyon Tipi	Korozyonun Belirtileri
Magnezyum	Çukur Korozyunu	Beyaz toz halinde kümelenme, yüzeyde lekenleme
Demir-Çelik Alaşımı	Çukur Korozyunu Yüzey Korozyonu Taneler Arası Korozyon	Kırmızımsı-kahverengi pas
Alüminyum	Çukur Korozyunu Taneler Arası Korozyon Pullanma Korozyonu Gerilmeli Korozyon Yorulma Korozyonu	Beyaz-gri toz halinde kümelenme
Titanyum	Yüksek Korozyon Dayanımı	371.1°C üzeri deęişik renkte yüzeyde oksitlenme
Bakır ve Alaşımları	Yüzey Korozyonu Taneler Arası Korozyon	Mavi veya mavi-yeşil kalıntı
Kadmiyum	Yüzey Korozyonu	Beyaz toz veya kahve-siyah benekler
Paslanmaz Çelik	Çukur Korozyunu Çatlak Korozyonu Yüzey Korozyonu Taneler Arası Korozyon	Yüzeyde pürüz, kırmızı, kahve, siyah lekelenmeler
Krom	Çukur Korozyunu	Kaplamada kalkma ve kabarma görüntüsü
Nikel	Çukur Korozyunu	Yeşil toz kalıntısı

#### 1.1.5.4 Havacılık sektöründe kullanılan alüminyum alaşımları

Gelecekteki ticari uçaklarda alüminyumun rolü kompozit malzemelerin gittikçe artan kullanımı ile tehdit altında olsa da, yüksek mukavemetli alüminyum alaşımları havacılıkta önemli gövde malzemeleri olarak kalacaktır. Halihazırda %40-50 aralığında kompozit malzeme yüzdesine sahip olan günümüz uçaklarında bile alüminyum önemli bir rol oynamaktadır. Alüminyumun tercih edilme nedenleri; nispeten düşük maliyetli ve hafif metal olup, oldukça yüksek mukavemetli seviyelere ısıtılma işlemiyle getirilmesi ve kolay imal edilebilen yüksek performanslı malzemelerden birisi olmasıdır [13].



**Şekil 1.18 :** Bir yolcu uçağının ana yapısal kısımları için mühendislik özellik gereklilikleri (CYS-Compression Yield Strength: Basınç akma mukavemeti; E-Elasticity Modulus: Elastik modülü; TS-Tensile Strength: Gerilme mukavemeti; DT-Damage Tolerance Properties: Hasar tolerans özellikleri (yorulma, yorulma çatlak büyümesi, kırılma tokluğu)) [13].

Alaşım özellik gereksinimleri, uygulamaya bağlı olarak değişir. Şekil 1.18'de, (i) gövde ve basınç kabinleri, (ii) kanatlar ve (iii) kuyruk bölümü (yatay ve dikey stabilize edici) olan bir nakliye uçağındaki ana yapısal alanların bazıları için mühendislik özellik gerekliliklerini gösteren genel bir örnek verilmektedir. Bu yapılar için gereken mühendislik özellikleri, dayanım (TS, CYS), sertlik (E), hasar toleransı (DT: yorgunluk, yorulma çatlama büyümesi, kırılma tokluğu) ve korozyon (genel ve stres korozyonu) dayanımıdır. Gereksinimlerin sıralaması farklılık gösterir ancak ortak noktaları çoktur [13]. Alüminyumun yüksek mukavemet-ağırlık oranı, kritik ağırlık uygulamalarında alüminyum alaşımlarının seçimini desteklemektedir. Alüminyum alaşımları, ticari ve askeri uçakların kanatları ve destek yapıları için iyi bir seçimdir. Performans özellikleri, üretim maliyeti, tasarım deneyimi ve iyi bilinen üretim teknikleri, gelecekteki uçaklar için önemli miktarlarda alüminyum alaşımlarının kullanımı için gereken nedenlerdir. 2000, 6000, 7000 ve 8000 serisi alüminyum alaşımları uçak yapılarında yaygın olarak kullanılmaktadır. 2024 alüminyum alaşımlı levhalar iyi kırılma tokluğu ve yorulma çatlak yayılma

özelliklerine sahiptir. Ayrıca, havacılık uygulamaları için daha yüksek hasar toleransı ve daha uzun süreli dayanıklılığa sahiptirler [14].

## 1.2 Yaygın Kullanılan Kuramsal Yöntemler

Hesaplamalı kimya (kuramsal yöntemler), moleküler geometrileri, reaktiviteleri, spektrumları ve diğer özelliklerin hesaplamasını sağlar. Mevcut yöntemler aşağıdaki gibidir:

### 1.2.1 Moleküler mekanik yöntemi

Bağlar tarafından bir araya getirilmiş atomlar topluluğu olarak bir molekül modeline dayanmaktadır. Normal bağ uzunluklarını ve aralarındaki açılarını, bağları germek ve bükme için ne kadar enerji gerektiği biliniyorsa belirli bir molekülün belirli bir bağ toplanmasının enerjisi hesaplanabilir; En düşük enerji bulunana kadar geometriyi değiştirmek, bir geometri optimizasyonu yapılmasını, yani molekül için bir geometri hesaplanmasını sağlar. Moleküler mekanik hızlı bir yöntemdir. Steroid (örneğin kolesterol,  $C_{27}H_{46}O$ ) gibi oldukça büyük bir molekül sıradan bir kişisel bilgisayarda saniyeler içinde optimize edilebilir [15].

### 1.2.2 Ab Initio hesaplamaları

Ab Initio hesaplamaları, Schrödinger denklemine dayanmaktadır. Bu, modern fiziğin temel denklemlerinden biridir ve bunun yanı sıra, bir moleküldeki elektronların nasıl davrandığını açıklar. Ab initio yöntemi, bir molekül için Schrödinger denklemini çözer ve bize bir enerji ve dalga fonksiyonu verir. Dalga fonksiyonu, elektron dağılımını hesaplamak için kullanılacak matematiksel bir fonksiyondur. Elektron dağılımından molekülün ne kadar polar olduğu ve hangi kısımlarının nükleofiller veya elektrofiller tarafından saldırıya uğramasının muhtemel olduğunu söyleyebiliriz. Schrödinger denklemi, birden fazla elektronu olan herhangi bir molekül için tam olarak çözülemez. Bu yüzden yaklaşımlar kullanılır. Bir ab initio hesaplaması yalnızca kuantum mekaniğine dayanır ve bu anlamda ilk ilkelere dayanır. Ab initio hesaplamaları nispeten yavaştır: Propanın geometrisi ve titreşim frekansları, kişisel bir bilgisayarda birkaç dakika içinde yüksek bir seviyede hesaplanabilir, ancak bir steroid gibi oldukça büyük bir molekül için, geometri optimizasyonu günlerce sürebilir.

### 1.2.2.1 Schrödinger denklemi

1926 yılında Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger tarafından formüle edilmiştir [15]. Çekirdeğe bağlı bir elektronun davranışı hakkında bilgi edinmek için enerji çevrimini (Kinetik E. + potansiyel E. = Toplam E.) kullanır. Bir elektronun dalga fonksiyonunun( $\Psi$ ) hesaplanması ile gerçekleştirilir. Dalga fonksiyonu ile kuantum sayıları ve bir atom veya moleküldeki elektronları karakterize eden orbitallerin şekil ve yönlerini elde ederiz. Schrödinger denklemi yalnızca bir elektronlu çekirdekler için analitik çözümler sunar (H, He<sup>+</sup> vb). Diğer tüm atomlar, iyonlar ve moleküller için, analitik çözüm mümkün değildir; Yörünge yaklaşımı ve varyasyon teoremi gibi yaklaşık hesaplama yöntemleri kullanılır. Zamana bağlı ve zamandan bağımsız bir Schrödinger denklemi vardır. Zamandan bağımsız denklem, elektronun kuantum durumunu değişmez olarak kabul eder, bu nedenle elektronu sabit bir dalga olarak dikkate alır. İlgili denklemle, dalga fonksiyonunun karesi( $\Psi^2$ ) hesaplanarak elektron yoğunluklarının(diğer bir deyişle atomik ve moleküler orbitallerin boyut ve şekilleri) bulunmasını sağlar. Kartezyen koordinatlar (x, y, z) gibi herhangi bir uygun koordinat sistemine yazılabilir. Hidrojenik atomlar(Hidrojen benzeri) için küresel kutupsal koordinatlar daha uygundur. Dalga fonksiyonunun kinetik ve potansiyel enerjisinin toplamı, dalga fonk. toplam enerjisine eşittir. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi aşağıda verilmiştir;

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r) + V(r)\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (1.1)$$

Burada  $\hbar$  indirgenmiş Planck sabiti ( $\hbar = h/2\pi$ ),  $\nabla$  Laplasiyan (diferansiyel operatör),  $m$  elektron kütlesi,  $V$  potansiyel enerji,  $E$  toplam enerji sembolü,  $r$  koordinatlar arası mesafedir [16].

### 1.2.3 Yarı-deneyssel hesaplamalar

Schrödinger denkleminin dayanan, ab initio'ya benzerdir. Fakat çözümünde daha fazla yaklaşım uygulanmakta ve ab initio yönteminde hesaplanması gereken integraller yarı deneyssel hesaplamalarda ölçülmemektedir. Deneysel değerlerin en iyi hesaplanan değerleri elde etmek için matematiksel bir işleme sokulmasına parametrizasyon denir. Yarı deneyssel hesaplamaların, programın parametrenmediği moleküller için iyi cevaplar vereceği beklenmektedir. Yarı deneyssel hesaplamalar moleküler mekanikten daha yavaştır ancak ab initio hesaplamalarından çok daha

hızlıdır. Bir steroiddeki yarı deneysel bir geometri optimizasyonu iyi bir bilgisayarda bir dakika içinde gerçekleştirilebilir [15].

#### **1.2.4 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density functional theory-DFT) yöntemi**

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), Schrödinger denkleminde dayanan ab initio ve yarı deneysel hesaplamalara benzerdir. Ancak diğer iki yöntemin aksine, DFT bir dalga fonksiyonunu hesaplamaz, daha çok doğrudan elektron dağılımını (elektron yoğunluğu fonksiyonu) ortaya çıkarır. Yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları genellikle ab initio'dan daha hızlıdır, ancak yarı deneyselle göre daha yavaştır. Enerjiyi doğrudan elektron yoğunluğundan türeterek daha geleneksel yöntemlerin masrafından kaçınır. Diğer yöntemlere göre daha yeni olan DFT yöntemi 1980'lerde dayanırken, ab initio yöntemiyle hesaplamalı kimya işlemi 1970'lerde ve yarı deneysel yaklaşımla ise 1950 yılında yapılmıştır [15]. Fizik ve kimyada çok-temelli sistemlerin, özellikle atomların, moleküllerin ve yoğunlaşmış fazların elektronik yapısını araştırmak için kullanılan kuantum mekaniksel bir teoridir.

- Bu teoriyle, çok elektronlu bir sistemin özellikleri, fonksiyonlar, yani bu durumda elektron yoğunluğu olan başka bir fonksiyonun fonksiyonları kullanılarak belirlenebilir.
- Çoklu belirleyici hesaplamalar, elektronlar arası mesafe çok küçük olduğunda korelasyon enerjisinin zayıf yakınsaması nedeniyle çok büyük baz setleri gerektirir. Bununla birlikte, DFT ise nispeten küçük baz setleriyle doğru sonuçlar üretebilir.
- DFT, hesaplamalı kimyadaki en popüler ve çok yönlü yöntem haline gelmiştir ve günümüzde tüm hesaplamaların yaklaşık %90'ını oluşturmaktadır [17].

##### **1.2.4.1 DFT yönteminin tarihi gelişimi**

1970-80'li yıllardan beri katı hal fiziğindeki hesaplamalar için oldukça popüler olmuştur. DFT hesaplamaları, deneysel veriler konusunda oldukça tatmin edicidir. Ayrıca, hesaplama maliyetleri Hartree-Fock Teorisi ve diğerleri ile karşılaştırıldığında nispeten düşüktür. Bununla birlikte, DFT, teoride kullanılan yaklaşımların değişim ve korelasyon etkileşimlerini daha iyi modellemek için büyük ölçüde yeniden tanımlandığı 1990'lara kadar kuantum kimyasındaki hesaplamalar

için yeterli görülmemiştir. DFT günümüzde kimya ve katı hal fiziğinde elektronik yapı hesaplamaları için tercih edilen bir yöntemdir. DFT yöntemindeki gelişmelere rağmen, özellikle moleküller arası etkileşimleri doğru şekilde tanımlamak için yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanmakta hala zorluklar vardır. Bunlar; Van der Waals kuvvetleri (dağılım), yük transferi uyarımları, geçiş durumları, küresel potansiyel enerji yüzeyleri ve diğer güçlü şekilde ilişkili sistemler, yarı iletkenlerde bant boşluğu hesaplamalarıdır [17].

#### 1.2.4.2 Güncel DFT yöntemleri-Kohn-Sham yaklaşımı

Kinetik enerjinin toplam enerjiye büyük bir katkısı vardır. Thomas-Fermi-Weizsacker modelinde kinetik enerjideki oluşabilecek % 1 hata bile DFT'nin kantitatif bir tahmin aracı olarak kullanılmasını önlemiştir. Bu nedenle, 1965 yılında Kohn ve Sham, kinetik enerjinin yüksek doğruluk oranıyla hesaplayabilen bir yöntem geliştirene kadar göz ardı edilmiştir [17].

#### Hohenberg-Kohn teoremleri

Dış potansiyelin etkisi altında hareket eden elektronlardan oluşan sistemlerle ilgilidir. İlk Hohenberg-Kohn teoremi, bir molekülün temel elektronik durumundaki tüm özelliklerinin, temel durumdaki elektron yoğunluk fonksiyonu  $\rho_0(x, y, z)$  tarafından belirlendiğini belirtmektedir.  $E_0$ , temel durumdaki enerjiyi temsil eder [15];

$$\rho_0(x, y, z) \rightarrow E_0 \quad (1.2)$$

Bu teorem molekülün herhangi bir temel durum özelliğinin, temel durum elektron yoğunluğu fonksiyonunun bir fonksiyonu ( $F$ ) olduğunu söyler;

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (1.3)$$

İkinci teorem, herhangi bir elektron yoğunluğu fonksiyonunun gerçek temel durum enerjisinden daha yüksek veya gerçek elektron yoğunluğu fonksiyonuna eşit enerji vereceğini belirtir. DFT moleküler hesaplamalarında, elektron yoğunluğu denemesinden gelen elektronik enerji, atom çekirdeğinin potansiyeli altında hareket eden elektronların enerjisidir. Bu nükleer potansiyelle “dış potansiyel” denir. Bu nükleer potansiyel  $v(r)$ ,  $E_v = E_v[\rho_0]$  olarak belirlenmiştir ve elektronik enerji, “temel durum elektron yoğunluğunun fonksiyonu ( $E_v$ )” anlamına gelmektedir. Böylece ikinci teorem ifade edilebilir;



$$Ev[\rho_t] \geq E_0 [\rho_0] \quad (1.4)$$

$\rho_t$ ; deneme elektron yoğunluğu,  $E_0 [\rho_0]$ ; doğru temel hal enerjisidir [15].

### Kohn-Sham enerji ve eşitlikleri

Statik dış potansiyeldeki elektronlarla etkileşime girmeyen çoklu problem, etkili bir potansiyelde hareket eden etkileşmeyen elektronların izlenebilir bir problemine indirgenir. Kohn-Sham DFT temel denklemi, Schrödinger denkleminin benzeri olarak ifade edilir;

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(r_i)\right)\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (1.5)$$

N: Etkileşim potansiyeli ( $v_{eff}$ ) olmayan hareketli elektronlar,  $\psi_i$ : N orbitali sayısı. Kinetik enerji ( $T_S[\rho]$ ) ve elektron yoğunluğu ( $\rho(r)$ ) aşağıdaki denklemlerle bulunur;

$$T_S[\rho] = \sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (1.6)$$

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (1.7)$$

Toplam enerji denklemi;

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{ne}[\rho] \quad (1.8)$$

$E_{ne}[\rho]$ : elektron-çekirdek etkileşiminden kaynaklanan enerji,  $E_{XC}[\rho]$ : değişim-korelasyon enerjisi fonksiyonu,  $J[\rho]$ : coulomb enerjisini temsil eder.

Kohn-Sham eşitliği ile Hartree-Fock eşitliği arasında benzerlik ve farklılıklar mevcuttur. HF denklemleri gibi, KS denklemleri de tekrarlanarak çözülür. KS orbitalleri yoğunluğu basitçe temsil etmenin bir yoludur; HF'daki gibi dalga fonksiyonunun bir yaklaşımı değildir. HF teorisi değişkendir, kesin enerjiye bir üst sınır sağlar, ancak DFT sadece kesin enerji fonksiyonu kullanılıyorsa değişkendir. HF teorisinde olduğu gibi, KS denklemleri, orbitallerin temel bir küme üzerinde genişletilmesiyle çözülür. DFT'nin en büyük avantajı, temel olarak belirlenmiş gerekliliklerin, geleneksel korelasyon yöntemlerinden çok daha az olmasıdır [17].

Belirli fonksiyonlarda yöntemin geliştirilmesi eğiliminde olan bazı önemli incelemeler şunlardır:

- Çeşitli yöntemlere ve birçok fonksiyonun çeşitli amaçlar için kapsamlı bir şekilde karşılaştırılması yapılmıştır.
- Çok popüler olan B3LYP'nin fonksiyonelliğinin bazı yeni fonksiyonlar ile karşılaştırılması; Geçiş metalleri, bariyer yükseklikleri ve zayıf etkileşimlerdeki sorunların üstesinden gelmeye odaklanır. Fonksiyonel bir sınıf olan M06 ailesinin, B3LYP'den daha iyi ortalama performansa sahip olduğu belirtilmiştir.

M06'nın 4 çeşidi aşağıdadır:

M06: Kovalent olmayan etkileşimler ve/veya geçiş metalleri söz konusu olduğunda kullanılır. "Çok değişkenli yeniden düzenlemeleri veya hem organik hem de geçiş metali bağlarının oluştuğu veya kırıldığı reaksiyonları içeren sorunlar" için seçilir.

M06-2X: M06 için iki kat daha fazla (% 54) HF değişimi anlamına gelir. Kovalent olmayan etkileşimler için M06'dan daha iyi olduğu söylenir.

M06-L: HF değişimi yoktur. Çok büyük sistemler için bölgesel ve çok ekonomiktir. B3LYP'den daha iyi genel performansa sahip tek bölgesel fonksiyoneldir. Geçiş metalleri için doğru bir tercihtir.

M06-HF: %100 HF değişimidir. Tam HF değişimi, uzun mesafeli kendi kendine etkileşim hatasını önler [15].

### 1.2.4.3 Baz setler

Baz (temel) setler, doğrusal kombinasyonları moleküler orbitalleri veren bir matematiksel fonksiyon setidir (baz fonksiyonlar). Fonksiyonlar genellikle değişmez bir şekilde atom çekirdeği üzerinde merkezlenir. Baz fonksiyonların doğrusal kombinasyonları olarak yaklaşan moleküler orbitaller, genellikle LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) veya atomik orbitallerin yaklaşımının lineer kombinasyonu olarak adlandırılır, fonksiyonların mutlaka atomik orbitaller olması gerekir: bunlar, lineer kombinasyonda olan herhangi bir matematiksel fonksiyon seti olabilirler. Bir atomun etrafındaki elektron dağılımı birkaç şekilde gösterilebilir. Hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin çözümlerine dayanan Slater ve Gauss

fonksiyonları gibi çeşitli fonksiyonlar kullanılmıştır. Bunlardan Slater ve Gauss fonksiyonları, matematiksel olarak en basitidir ve moleküler hesaplamalarda baz fonksiyonlar olarak kullanılmaktadır. Slater fonksiyonları, yarı deneysel hesaplamalarda kullanılır. Modern moleküler ab initio hesaplamaları ise Gauss fonksiyonlarını kullanır [15]. Kuantum kimyasında kullanılan en yaygın yaklaşımlardan birinde, kompleks tek elektron veya çoklu elektron moleküler dalga fonksiyonları atom merkezli baz fonksiyonlar temelinde tanımlanmaktadır [18].

### **Slater ve Gaussian tipi orbitaller**

Genel olarak elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan iki tür baz fonksiyon vardır (Atomik Orbitaller, AO): Slater Tip Orbitaller (STO) ve Gaussian Tip Orbitaller (GTO). Yaygın kullanımı olan bir işlem, Slater tipi bir orbitalin (STO) temel Gauss fonksiyonlarının,  $n = 1, 2, 3, \dots$  doğrusal bir kombinasyonuna uyum sağlamasıdır. En basiti STO-nG baz setleridir. Bu baz setler, n sayıdaki temel gauss fonksiyonları tarafından Slater tipi yörüngelere (STO'lar) yaklaşma girişiminde bulunur. Baz fonksiyonların sayısındaki artış, gerekli integrallerin hesaplanabilme kolaylığı ile telafi edilmekten uzaktır. Bu nedemle, işlemsel verimlilik açısından, GTO'lar, STO'lara tercih edilir ve çoğu elektronik yapı hesaplamalarında baz fonksiyonlar olarak kullanılırlar [18].

Çeşitli baz setleri ve fonksiyonlar aşağıda verilmiştir:

### **STO-3G baz seti**

Poliatomik hesaplamalarda, Slater fonksiyonlarıyla integralleri değerlendirme tercihinde sıklıkla kullanılır. Temel fonksiyon tipine (STO / GTO) ve konumlarına (çekirdekler) karar verdikten sonra, en önemli faktör kullanılacak fonksiyonların sayısıdır. Bazı atomların aslında tüm elektronlarını barındırmak için gerekenden daha fazla baz fonksiyonu olabilir. Mümkün olan en küçük fonksiyon sayısı bir minimum baz settir. Periyodik tablonun üst kısımları için (H-Ar elementleri arası), her bir atom, bir satırın sonraki atomları tarafından kullanılan yörüngelerin tüm satırlar için mevcut olması şartıyla, normal atomik yörünge tanımına karşılık gelen bir baz fonksiyonuna sahiptir. Bir hidrojen veya helyum atomu, 1s baz fonksiyonuna sahiptir. Her birinci sıradaki atom (Li-Ne e. arası) 1s, 2s ve 2px, 2py ve 2pz fonksiyonuna sahiptir ve bu atomların her biri için 5 baz fonksiyon sağlar. İkinci sıradaki atomlar (Na-Ar e. arası) 1s ve 2s, ayrıca üç 2p fonksiyonun yanı sıra 9 baz

fonksiyon veren 3s ve üç 3p fonksiyonlarına sahiptir. STO-3G baz seti, sıklıkla kullanılan ve daha kapsamlı olan 3-21G baz setinden iki kat daha hızlıdır ancak 3-21G baz setine göre daha az doğruluklarda geometri ve enerji değerleri elde edilir. Yarı-deneysel yöntemlerde ön araştırmalarda kullanılması ve ab initio optimizasyonları için uygun başlangıç yapıları elde edilmesi için tercih edilebilir [15].

### **3-21G ve 3-21G\* bölünmüş(split) değerlikli ve çift zeta baz setleri**

3-21 baz setleri, her bir değerlikli orbitali iki parçaya, bir iç kabuğa ve bir dış kabuğa böler. İç kabuğun baz fonksiyonu iki Gaussian ve dış kabuğun ise bir Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Bu yüzden sonuna “21” eki getirilir; Çekirdek orbitalerin her biri, üç Gaussian’dan oluşan tek bir baz fonksiyonla temsil edilir. Baz setin baş kısmında “3” sayısı ile belirtilir. Bu yüzden H ve He bir 1s orbitali ve 2 baz fonksiyon sağlamak için  $1s^1$  (1s iç),  $1s^{11}$  (1s dış) kabuğa bölünür. Li-Ne bir 1s fonksiyonu, iç ve dışta 2s, 2px, 2py, 2pz (2s”, 2s”... 2pz”) fonksiyonları olmak üzere toplam 9 baz fonksiyonu olur. Değerlik kabuğunu bölmenin amacı, baz fonksiyonların moleküler orbitallere katkılarını ayarlama daha fazla esneklik kazandırmak ve böylece daha gerçekçi simüle edilmiş bir elektron dağılımı elde etmektir. Tüm baz fonksiyonlara sahip, sadece değerlik atomik orbitalerin değil, çekirdeklerinde bölünmüş olması durumuna çift zeta (DZ-Double Zeta) temel seti denir. Periyodik tabloda ilk sıranın ötesindeki (neon’un ötesinde) atomlu moleküller için, 3-21G baz seti, zayıf geometriler verme eğilimindedir. Bu problem, polarizasyon fonksiyonu adı verilen d fonksiyonuyla desteklenerek, ikinci sıradaki öğeler için (Na-Ar) aşılır. d fonksiyonlarının, elektron dağılımının polarize edilmesine izin vermesinden dolayı polarizasyon fonksiyonları olarak isimlendirilirler. 3-21G baz seti, altı d fonksiyonuna (neonun ötesinde) uygun olduğunda, 3-21G\* olarak belirtilen polarizasyon fonksiyonları, hesaplama programlarında 3-21G’ye göre güçlendirilmiş sonuçlar alınması için kullanılmaktadır. 3-21G\*, küçük bir set için iyi geometriler verir ve bazı yüksek hassasiyetli enerji yöntemlerinin geometri optimizasyon aşaması için kullanılır [15].

### **6-31G \* Baz seti**

Polarizasyon fonksiyonları ile birlikte kullanılan bölünmüş değerlikli baz seti olarak adlandırılırlar. Her bir atomun değerlik kabuğu, üç Gaussian’dan oluşan bir iç kısma

ve bir Gaussian'dan oluşan bir dış kısma bölünmüştür. Bu yüzden sonuna “31” eki getirilir. Çekirdek orbitallerinin her biri bir baz fonksiyonla temsil edilirken, her biri altı Gaussian'dan oluşur. Baz setin baş kısmında “6” sayısı ile belirtilir. H ve He bir 1s orbitali ve 2 baz fonksiyon sağlamak için  $1s^1$  (1s iç),  $1s^{11}$  (1s dış) kabuğa bölünür. Karbon, 6 Gaussian ile temsil edilen bir 1s fonksiyonu, her biri 3 Gaussian ile temsil edilen içte 2s, 2px, 2py, 2pz ( $2s^1$ ,  $2px^1$ ,  $2py^1$ ,  $2pz^1$ ) fonksiyonu, her biri 1 Gaussian ile temsil edilen dışta 2s, 2px, 2py, 2pz ( $2s^{11}$ ,  $2px^{11}$ ,  $2py^{11}$ ,  $2pz^{11}$ ) ve 6 adet 3d fonksiyonları olmak üzere toplam 15 baz fonksiyon içerir. Örneğin: CH<sub>2</sub>'nin 6-31G baz seti ile hesaplanmasında 15+2+2=19 baz fonksiyonu kullanılır ve 19 moleküler orbital oluşur. 6-31G\* yaygın kullanılan bir baz setidir. İşlemleri 3-21G\* baz setinden beş kat daha yavaş gerçekleştirmesine rağmen, iyi geometri ve uygun enerji değerleri nedeniyle tercih edilir.

6-31G\* baz seti polarizasyon fonksiyonlarını yalnızca ağır atomlara(helyumun ötesinde olanlar) ekler. Bazen hidrojenler üzerinde polarizasyon fonksiyonlarının olması yararlı olabilir. Her H ve He atomunda  $1s^1$  ve  $1s^{11}$  fonksiyonlarına ek olarak üç adet 2p fonksiyona sahip 6-31G\* baz seti, 6-31G\*\* veya 6-31 (d, p) olarak adlandırılır. H ve He'nin 6-31G\*\* baz setinde 2 yerine 5 fonksiyon vardır. Hidrojen bağlanmasındaki yüksek seviyeli hesaplamalarda, örneğin, polarizasyon fonksiyonları hidrojen üzerine yerleştirilirler. 6-31G\*\* baz setinde, hidrojenlerin hidrojen bağı gibi bazı özel durumları olmadığı sürece kullanılması 6-31G\* 'ya göre daha az avantajlıdır [15].

### **Difüze fonksiyonlar**

Çekirdek elektronları veya bağlanmaya katılan elektronlar moleküler atoma sıkıca bağlanır. Yalnız çift elektronlar veya sanal bir yörüngedeki elektronlar gevşek halde, çekirdekten veya bağlanma elektronlarından daha büyük bir mesafede bulunurlar. Bu genişletilmiş elektron bulutları heteroatomlu (C veya H olmayan) moleküllerde, anyonlarda ve elektronik olarak uyarılmış moleküllerde bulunur. Difüze fonksiyonlara sahip bir baz seti, ağır atomların her bir atomik orbitalinde tek bir Gaussian'dan oluşan böyle bir fonksiyona sahiptir [15]. Difüze fonksiyonlar s ve p fonksiyonudur ve yazılırken baz setlerde G harfinden önce “+, ++” ile belirtilirler. İlk “+”, ağır atomlarda difüze s ve p fonksiyonlarını gösteren, ikincisi ise hidrojene de difüze bir s-fonksiyonunun eklendiğini gösteren “++” ile belirtilir [18].

### **Büyük baz setler**

3-21G\* küçük bir baz seti ve 6-31G\* ve 6-31G\*\* orta büyüklükte setlerdir. Difüze fonksiyonları olan 6-31+G\*, 6-31++G\*, 6-31+G\*\*, 6-31++G\*\* ise daha büyük baz setleridir. Büyük bir baz set, d, p, f ve hatta g ile ikişerli veya üçlü bölünmüş değerlik kabuğuna sahip olabilir ve ağır atomlar üzerinde çalışabilir. 6-311G\*\* (6-311(d, p)) büyük bir baz seti olarak örnek verilebilir. Burada her yörüngesinde üçe üç ve bire bir Gaussian'dan oluşan üç kabuğa bölünmüş bir değerdir; oysa çekirdek orbitaller, altı Gaussian'dan oluşan bir baz fonksiyon ile temsil edilirler; Her ağır atom ayrıca beş 3d fonksiyona sahiptir ve her hidrojen ve helyum üç 2p fonksiyonuna sahiptir. Daha da gelişmiş olan 6-311G (df, p), 6-311G (3df,3pd), 6-311++G (3df,3pd) baz setlerde vardır. Hartree-Fock seviyesinde tercih edilen en küçük baz setler 6-31G\* veya 6-31G\*\*'dir. HF sonrası geometrik optimizasyonlarda genelde bu baz setlerde yapılır [15].

### **Korelasyon tutarlı baz setler**

STO-3G'den 6-311++G (3df,3pd)'ye kadar olan baz setler Pople baz setleri olarak adlandırılır. Bir başka popüler baz set sınıfı ise T. H. Dunning, Jr. ve araştırma grubu tarafından geliştirilmiş Korelasyon tutarlı baz setleridir. Özellikle Hartree Fock sonrası hesaplamalar için tasarlanmışlardır. Elektron korelasyonunun Hartree Fock seviyesinden daha iyi hesaba katıldığı setlerdir. Bu tür hesaplamalar giderek artan boyutlarıyla birlikte geliştirilmiş sonuçlar vermeyi amaçladıklarından, korelasyon tutarlı (cc-correlation consistent) baz setleri olarak adlandırılırlar. Baz seti büyüklüğünü artırarak sonuçları sistematik olarak geliştirir ve sonsuz baz set limiti tahminine izin verirler. Bu setlerin bazı çeşitleri şunlardır; cc-pVXZ, burada polarizasyon fonksiyonları p, değerlik için V, değerlik fonksiyonlarının bölündüğü kabuk sayısı için X ve zeta için Z harfi kullanılmıştır. cc-pVDZ (ikili bölünmüş), cc-pVTZ (üçlü bölünmüş), cc-pVQZ (dörtlü bölünmüş) ve cc-pV5Z (beşli bölünmüş) çeşitli türleridir [15].

### **Etkili çekirdek potansiyel baz setleri**

Kendileriyle birlikte kullanılmak üzere optimize edilmiş bir dizi değerlik yörüngesel baz fonksiyonlarıyla, atom çekirdeğinin değer elektronları ve çekirdek elektronlar üzerindeki etkisini simüle ederler. Elektronik göreceli kütle artışını simüle ederek periyodik tabloda üçüncü sıra ve ötesi için kullanımıyla birlikte moleküller için

doğru sonuçlar verebilir. Ağır atom molekülleri, geçiş metali molekülleri üzerindeki hesaplamalarda da kullanılmaktadırlar [15]. SDD (Stuttgart-Dresden) baz seti bu setlere örnek verilebilir.

#### 1.2.4.4 Hibrit fonksiyonelleri

Bu dördüncü kuşak fonksiyoneller, hesaplanan tüm değişimlere ilave edilir. Hibrit fonksiyonelleri ile HF değişimi ile korelasyon fonksiyoneli birleştirmeye göre daha iyi sonuçlar elde edilir. Özellikle en yaygın kullanılanı, HF değişimi, yoğunluk fonksiyonel değişimi (DFT) ve korelasyon enerjisi değişimlerini kontrol etmek için deneye uygun olarak belirlenen üç parametre kullanan B3LYP fonksiyoneli;

$$E^{B3LYP} = (1 - C_1)E_X^{D30} + C_1E_K^{Fock} + C_2E_X^{B88} + (1 - C_3)E_C^{VWN} + C_3E_C^{LYP} \quad (1.9)$$

$E^{B3LYP}$ : B3LYP fonksiyoneli bir molekülün toplam enerjisi,  $E_X$ : Tam değişim enerjisi,  $E_K$ : Değişim enerjisi,  $E_C$ : Korelasyon enerjisi,  $C$ : Deney sabitleri, D30, B88, Fock: Değişim enerji fonksiyonelleri, LYP, VWN: Korelasyon enerji fonksiyonelleridir.

Adını değişim kısmı için Becke ve korelasyon kısmı için Lee, Yang ve Parr'dan almıştır. B3LYP, çok iyi yapısal ve termokimyasal özellikler veren bir yoğunluk fonksiyonudur [19, 20].

#### 1.2.4.5 Yöntemin kuvvetli ve zayıf yönleri

Düşük hesaplama maliyeti, yapılar ve termokimya için yüksek doğruluk gibi avantajlı özelliklere sahiptir [20]. Ancak, bu fonksiyonlarla elde edilen sonuçlar çoğu uygulama için genellikle yeterince kesin olsa da, bunları iyileştirmenin sistematik bir yolu yoktur. Dolayısıyla, mevcut DFT yaklaşımında, hesaplamaların hatasını diğer yöntemlerle veya deneylerle karşılaştırmadan tahmin etmek mümkün değildir [17].





Hataların teorik değeri ve deneysel değerler hesaplanır. Baz set 6-31G'dir. L: bağ uzunluğu, A: bağ açısıdır. Örneğin, propan için bağ uzunluğu ve açı incelendiğinde; B3LYP'de L değeri 0.007 Å olduğu için deneysel'den (1.566 Å) daha uzundur.

Şekil 1.19'daki 20 molekülden alınan 180°'lik simetri değerine sahip olmayan 43 bağ uzunluğu ve 19 bağ açısındaki hataları [15] karşılaştırarak parametrelerin her biri için deneysel ortamdaki sapmalar gösterilmiştir (çizelge 1.4-1.5-1.6);

**Çizelge 1.4 :** Deneysel mutlak ortalama sapmalar [15].

	B3LYP	M06-2X	TPSS	MP2
Bağ Uzunlukları	0.008	0.007	0.013	0.008
Bağ Açıları	0.75	0.7	0.95	0.7

**Çizelge 1.5 :** Bağ uzunlukları için, sapma yönünün sıfır (deney ile aynı açı veya bağ), pozitif (deneysel'den daha büyük bağ) ve negatif olduğu parametre sayısı [15].

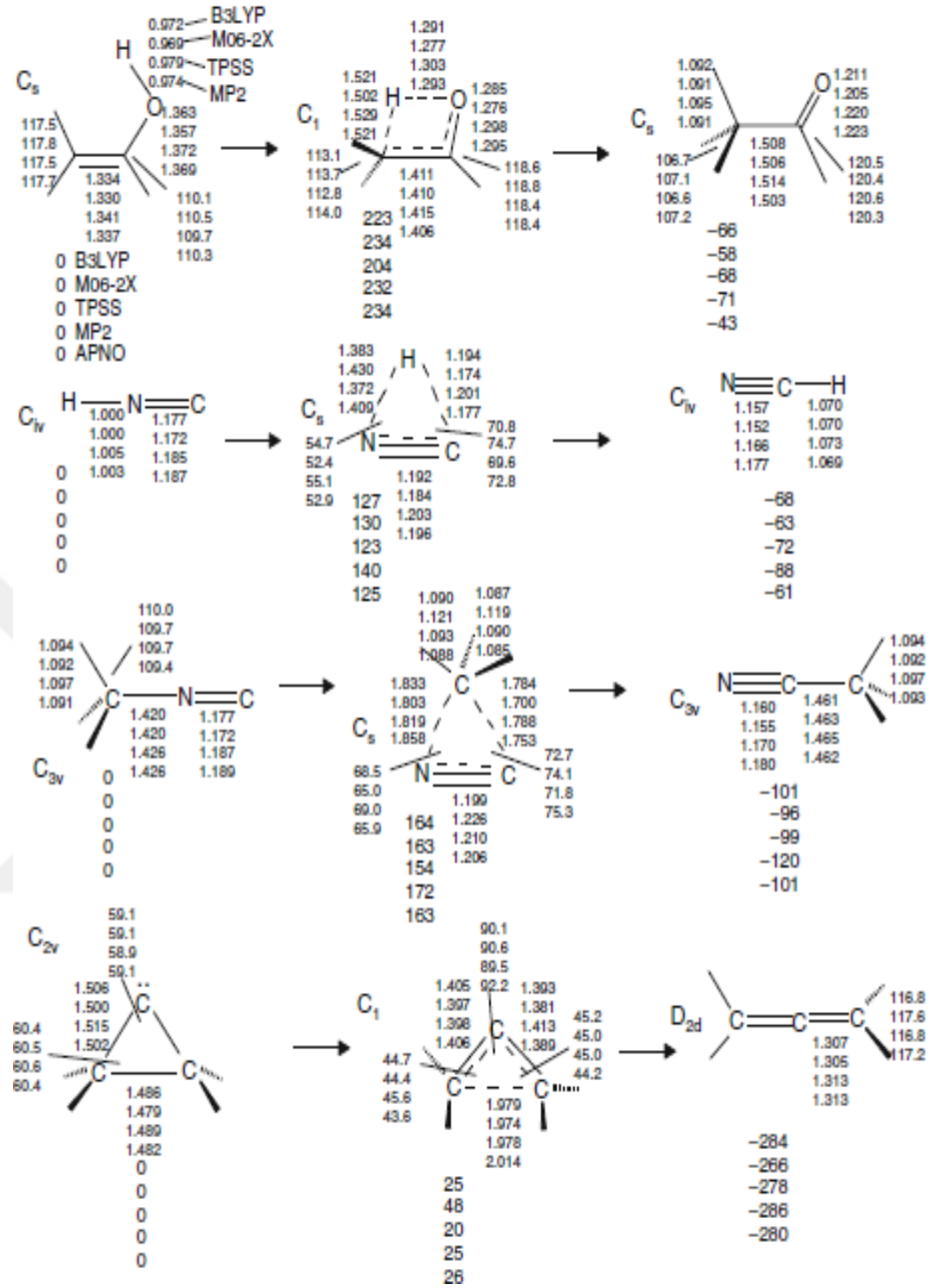
	B3LYP	M06-2X	TPSS	MP2
0.000 Sapma	2	1	0	3
Pozitif	30	22	38	27
Negatif	11	20	5	13

**Çizelge 1.6 :** Bağ açıları için, sapma yönünün sıfır (deney ile aynı açı veya bağ), pozitif (deneysel'den daha büyük bağ) ve negatif olduğu parametre sayısı [15].

	B3LYP	M06-2X	TPSS	MP2
0.0 Sapma	0	1	0	1
Pozitif	11	9	11	11
Negatif	8	9	8	7

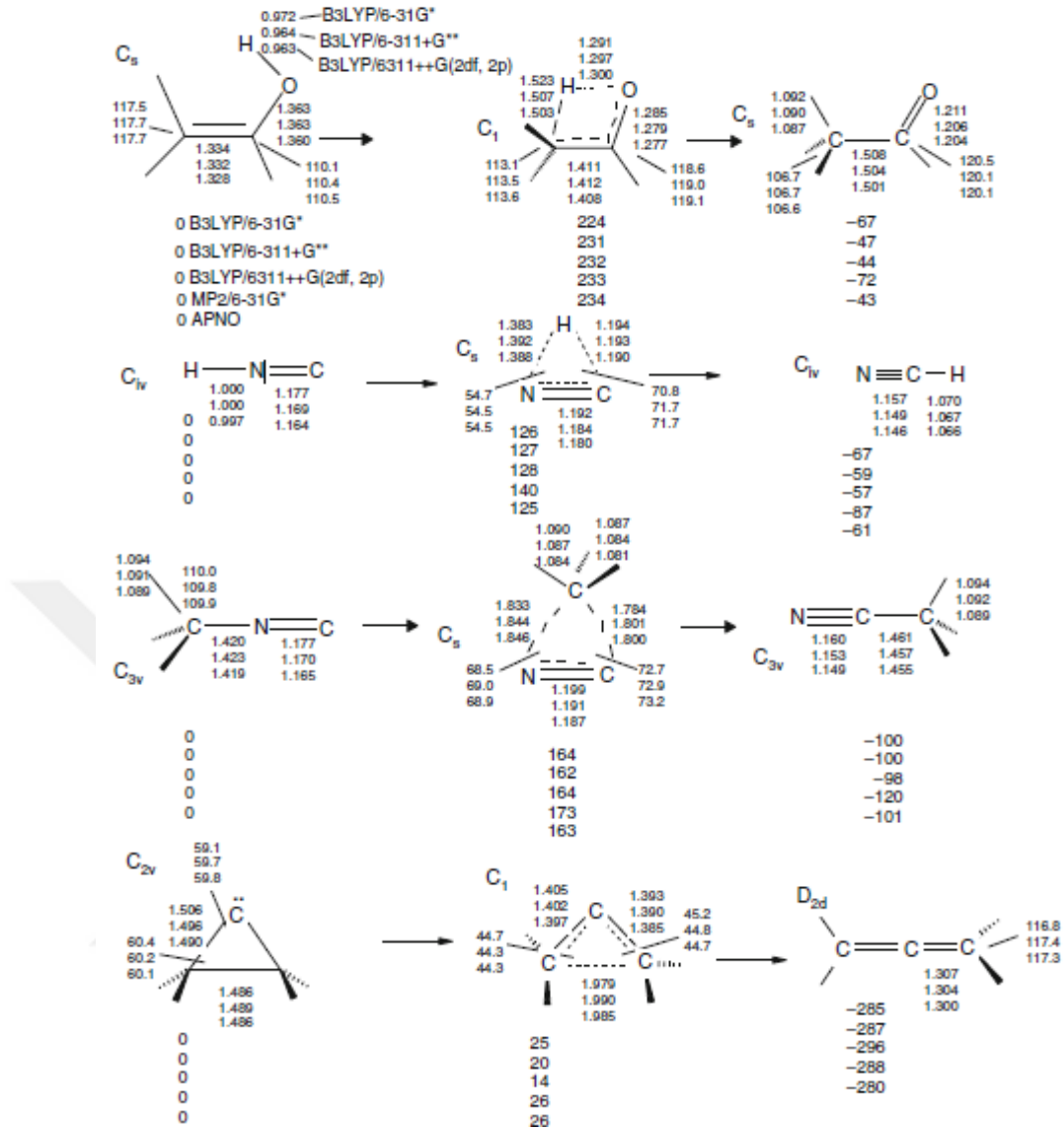
Dört yöntemin tamamı iyi bağ açıları verir (yaklaşık 2 derece, çoğunlukla 1 derece'den az sapma). Bağ uzunlukları için, pozitif sapmalar, negatiflerden biraz daha sık görülmektedir. Bağ açıları içinse pozitif ve negatif sapma sayıları yakındır. Bazı moleküller için yapılan hesaplamalar genel olarak değerlendirildiğinde B3LYP, M06-2X, MP2'nin TPSS'ye göre deneysel sonuçlara en yakın değerlere sahip ve daha az sapma yaşanan baz setler olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Stephens ve ark. göre "Sonuçlarımız, B3LYP hesaplamalarının artan baz set büyüklüğü ile hızlı bir şekilde yakınlaştığını ve fayda-maliyet oranının 6-31G\* baz setinde belirlenen seviyede optimum olduğunu göstermektedir. 6-31G\*, [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]'den daha büyük moleküller için B3LYP hesaplamalarında temel seçim kümesi olacaktır" [23].

## Energiler



**Şekil 1.20 :** Hesaplanan geometriler (Å ve derece; çoğu H'nin netliği için ihmal edilir) ve dört reaksiyon için reaksiyon profilleri[25].

Şekil 1.20'de B3LYP, M06-2X, TPSS, ve MP2 modelleri (6-31G\* baz seti kullanılarak) ile enerjilerinin (0: 223:) karşılaştırmalı entalpi değerleri hesaplanmıştır (Aktivasyon entalpisi 223 k mol<sup>-1</sup>, Reaksiyon entalpisi -66, kJ mol<sup>-1</sup>(298K)). Her bir tür için beşinci (alttaki) değer, CBS-APNO'daki 298 K entalpi değeridir ve deneysel değerlerden [24] daha güvenilir olarak kabul edilir [25].



**Şekil 1.21** : Geometri (Å ve derece) ve bağıl enerjilerin (kJ mol<sup>-1</sup>) B3LYP fonksiyonel modelinde 3 baz set kullanılarak karşılaştırılması[15].

Şekil 1.21’de enerjiler ayrıca MP2(fc)/-31G\* ve CBS-APNO olanlarla da karşılaştırılır: 6-31G\* ( C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O için 53 temel fonksiyon, HCN için 32, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N için 51, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> için 53), 6-311+G\*\* (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O için 90 temel fonksiyon, HCN için 50, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N için 84, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> için 90), 6-311 ++ G (2df, 2p) (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O için 142, HCN için 78, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N için 132, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> için 142 temel fonksiyon). Her bir tür için beşinci (alltaki) değer, CBS-APNO’daki 298 K entalpi değeridir ve deneysel değerlerden [24] daha güvenilir olarak kabul edilir.

CBS metotları ile, sınırsız bir limite (tamamlamaya) ayarlanmış olan baz set değerlerini tahmin etmek amaçlanır. Şekil 1.20 ve 1.21 için APNO (asimptotik çift

doğal orbitaller) bağıl aktivasyon ve reaksiyon entalpilerinin, daha az doğru olduğu düşünülen diğer yüksek hassasiyetli metotlarla karşılaştırılmasında, onların değerleri ile yüksek tutarlılık göstermiştir ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

Etenol (vinil alkol) → Etanal:

APNO, 0 : 234 : -43; CBS-QB3, 0 : 238 : -44; G4MP2, 0 : 237 : -42

HNC → HCN :

APNO, 0 : 125 : -61; CBS-QB3, 0 : 129 : -60; G4MP2, 0 : 122 : -61

CH<sub>3</sub>NC → CH<sub>3</sub>CN :

APNO, 0 : 163 : -101; CBS-QB3, 0 : 164 : -100; G4MP2, 0 : 160 : -99

Siklopropiliden → Allen :

APNO, 0 : 26 : -280; CBS-QB3, 0 : 25 : -280; G4MP2, 0 : 24 : -277

Şekil 1.20 ve 1.21'deki verilen değerlere göre bu üç yüksek hassasiyetli yöntem ile elde edilen sonuçlar deneysel değerler ile tutarlılık göstermektedir [15].

### **1.3 Korozyon İnhibitör Çalışmalarında DFT Yöntemiyle Hesaplanan Kuantum Kimyasal Parametreler**

DFT yöntemiyle hesaplanan yaygın olarak kullanılan çeşitli kuantum kimyasal parametreler vardır.

#### **Sınır moleküler orbitalleri**

Sınır orbitalleri, moleküllerin en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ve en yüksek dolu moleküler orbitalinin (HOMO) tanımlanmasında çok önemlidir. Çünkü inhibisyon sisteminin stereokimyası ve kimyasal reaksiyonlar, reaksiyon kolaylığı yönetiminde temel faktörlerdir.  $E_{\text{HOMO}}$  ile korozyon direnci arasında, molekülün elektron-duyarlılık potansiyeli ile ilişkilendirilen iyi bir ilişki bulunmuştur. İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunun, hetero atom elektronları ve/veya  $\pi$  elektronlar ve metal yüzey atomlarının boş d orbitalleri arasında vericinin etkileşimi temelinde olabileceği iyi bilinmektedir. Yüksek bir  $E_{\text{HOMO}}$  değerinin, molekülün elektron verici eğilimini alıcı moleküllerin boş yörüngelerine gösterme olasılığı varken, düşük boş yörünge enerjisi, moleküllerin elektron alıcı yeteneğini gösterir. Aralık enerjisinin değeri ile ilgili olarak,  $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ , büyük enerji

farkı değerleri bir kimyasal türün daha az reaktivitesi anlamına gelir. Düşük enerji farkı değerlerinde iyi inhibisyon verimi sağlanacaktır, çünkü daha önce dolu olan yörüngeden gelen enerjiyi azaltmak için, metalin doğru yörüngesinde daha az verici vardır [26]. DFT-Koopman teoremine göre [27,22], İyonizasyon potansiyeli ( $I$ ) en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi ( $E_{HOMO}$ )'nin negatif değerine eşittir. Aynı şekilde Elektron afinite ( $A$ ) değeri de en düşük boş moleküler orbital enerjisi ( $E_{LUMO}$ )'nin negatif değerine eşittir [28];

$$I = -E_{HOMO} \quad (1.10)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (1.11)$$

### **Dipol momenti**

Bir molekülün polaritesini tanımlamak için kullanılır. Karşılıklı iki elektrik yükünün ayrılmasının bir ölçümüdür. Elektronların iki bağlı atom arasındaki dağılımına uygulanır. Dipol momentinin varlığı, polar olmayan ve polar bağlar arasındaki farklılıktır. Benzer elektronegatif değerlere sahip atomlar, çok küçük dipol momentiyile kimyasal bağlar üretir. İnhibitörlerin metal yüzeye fiziksel mekanizma ile uygulanabileceğini belirtir. Dipol momenti, inhibisyon verimi ile doğru orantılıdır. Adsorpsiyon kuvveti, inhibitör molekülleri ve metal yüzey arasındaki dipol momentinin değeri arttıkça artar [26]. Dipol momentinin uluslararası birim sistemine göre (SI) birimi coulomb metredir (C/m). Ancak yaygın kullanımı SI birim sistemi dışındaki Debye (D)'dir. Adını dipol momenti ile ilgili çalışmalara öncülük eden Peter Debye'den almıştır. 1 Debye,  $D = 3.33564 \times 10^{-30}$  C/m'dir [29].

### **Mulliken popülasyon analizi**

İnhibitörlerin adsorpsiyon merkezlerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Bir heteroatomun daha çok negatif yüklü olması, verici-alıcı tipi bir etkileşim türü yoluyla metal yüzeye adsorbe etme kabiliyetini artırır. Hafif oksitleyici koşullar altında, sulu çözeltilerle temas eden çoğu mühendislik alaşımları pasiftir ve yüzeyleri bir oksit bariyer tabakası ve gözenekli bir dış tabaka içeren pasif filmler ile kaplanır. Bariyer tabakasının kaybına karşılık gelen metal pasifleştirilmezse, etkileşim, inhibitör ve metal arasındaki bariyer tabakasının dış yüzeyi arasında değil, inhibitör ile bariyer tabakasının dış yüzeyi arasında olabilir [29].

## Elektronegatiflik ve elektronik kimyasal potansiyel

DFT yönteminde, kimyasal potansiyel ( $-\mu$ ) ve elektronegativite ( $\chi$ ) gibi genel moleküler özelliklerin, kimyasal reaktivite ve seçicilik konularında fikir vermede başarılı olduğu bulunmuştur. Dış potansiyel  $v(r)$  ve toplam elektronik enerjiye ( $E$ ) sahip bir  $N$ -elektron sistemi için kimyasal potansiyel ( $-\mu$ ), sabit  $v(r)$  'de,  $N$ 'ye göre  $E$ 'nin ilk türevi olarak tanımlanmıştır [26];

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad (1.12)$$

$E$  ve  $N$  arasında ve sonlu bir fark yaklaşımı içinde ikinci dereceden bir ilişki olduğu varsayıldığında, aşağıdaki denklemlerde gösterildiği gibi yazılabilir [26];

$$\chi = -\mu = \left(\frac{I+A}{2}\right) \quad (1.13)$$

$$\chi = -\frac{E_{HOMO}+E_{LUMO}}{2} \quad (1.14)$$

## Küresel sertlik ve yumuşaklık

Moleküler seçicilik ve reaksiyonun analizini de kolaylaştıran küresel sertlik ve yumuşaklık özellikleri vardır. Kuantum kimyasal miktarları ve korozyon inhibisyonu arasındaki korelasyon, Pearson'un sert-yumuşak asitleri ve bazları ile Lewis asit ve baz teorisini temel alır.  $\Delta E$  ( $E_{LUMO}$  ve  $E_{HOMO}$  arasındaki enerji farkı), ayrıca inhibitör moleküllerinin reaksiyonu hakkında bilgi sağlar. Sert bir molekül, yüksek  $\Delta E$  değerine ve yumuşak bir molekül küçük bir  $\Delta E$ 'ye sahiptir. Küçük  $\Delta E$  değeri nedeniyle elektronlar, yumuşak moleküllerden alıcı sisteme, sert moleküle kıyasla kolayca alınabilir. Dolayısıyla, molekülün reaktif bölgesi, en yüksek yumuşaklık değerine sahip olan yerde absorbe edilebilir [26]. Küresel sertlik ( $\eta$ ) ve yumuşaklık değeri aşağıdaki denklemdeki gibi hesaplanır [29];

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (1.15)$$

Küresel sertliğin tersi olan yumuşaklık değeri ( $S$ ) aşağıdaki denklemde verilmiştir;

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (1.16)$$

## Elektrofilisite ve filisite endeksleri

Parr ve ark. [30] tarafından verilen küresel elektrofilisite endeksi ( $\omega$ ) aşağıda verilmiştir;

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (1.17)$$

Bu endeks kimyasal türlerin elektronları kabul etme eğilimini ölçer.  $\omega$  değeri ne kadar yüksek olursa, molekülün elektronları kabul etme kapasitesi de o kadar yüksek olur. Böylece, iyi bir nükleofil, düşük  $\mu$  ve  $\omega$  değerleri ile karakterize edilir. Aksi takdirde, iyi bir elektrofil  $\mu$  ve  $\omega$  'nin yüksek değerleri ile karakterize edilir. Birleşik bir kimyasal reaktivite ve seçicilik davranışı için, son zamanlarda Chattaraj ve ark. [31] tarafından verilen yerel filisite endeksi aşağıdadır;

$$\omega^\alpha(r) = \omega f^\alpha(r) \quad (1.18)$$

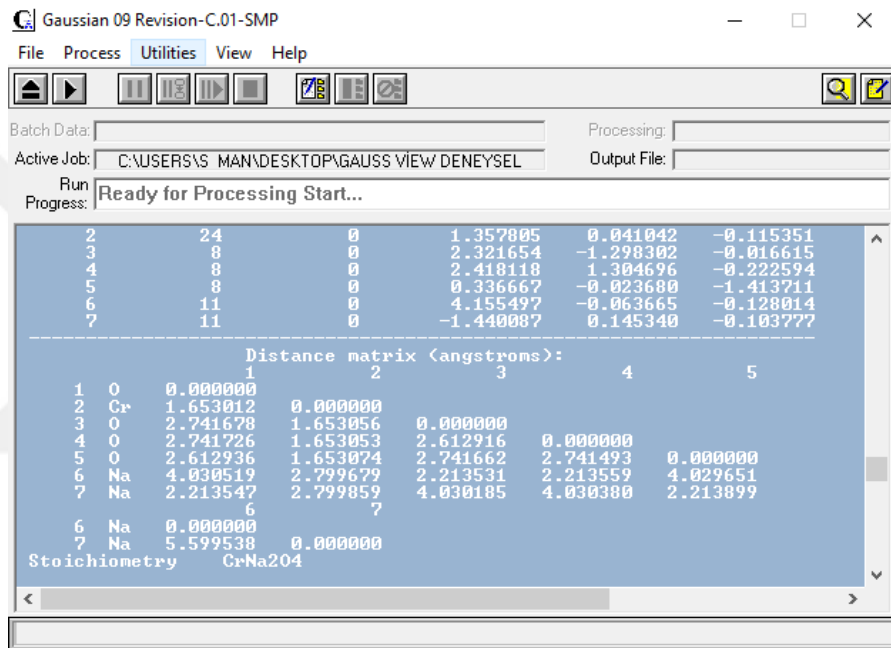
Ayrıca bir moleküldeki atom bölgesi ( $k$ ) için yoğunlaştırılmış atom varyantı şöyle tanımlanır;

$$\omega_k^\alpha = \omega f_k^\alpha \quad (1.19)$$

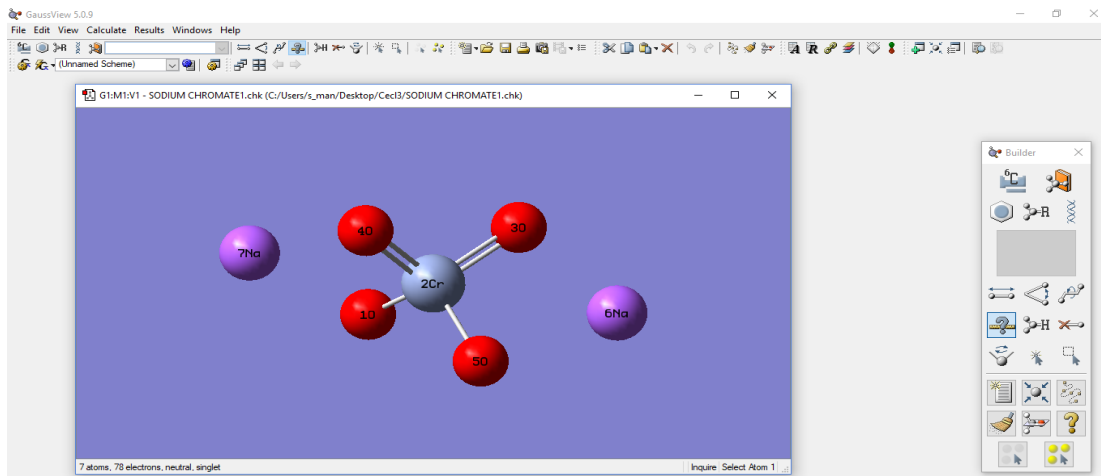
$\alpha^{-}, +, \cdot, 0$  sırasıyla nükleofilik, elektrofilik ve radikal ataklara karşılık gelir.  $\omega_k^\alpha$  değeri diğer yerel ve küresel reaktivite tanımlayıcılarını sağlayabilir. Elektrofilik veya nükleofilik güç, tüm filisiteyi koruyan bir molekül içindeki tüm atomik bölgelere dağıtılır. Nükleofilik atak için en uygun bölge, en büyük  $\omega^{+k}$  değerine sahip atom bölgesi, elektrofilik atak için en yüksek  $\omega^{-k}$  değerine sahip olan bölge ve radikal atak için en yüksek  $\omega^{k^0}$  değerine sahip bölge olacaktır [29].

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  inhibitörlerinin incelenmesi için gerçekleştirilen hesaplamaların tümü, elektronik yapı modelleme yazılımı olan Gaussian 09W ve GaussView 5.0.9 yazılımı (Şekil 2.1,2) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1 : Gaussian 09W yazılımını gösteren görsel.

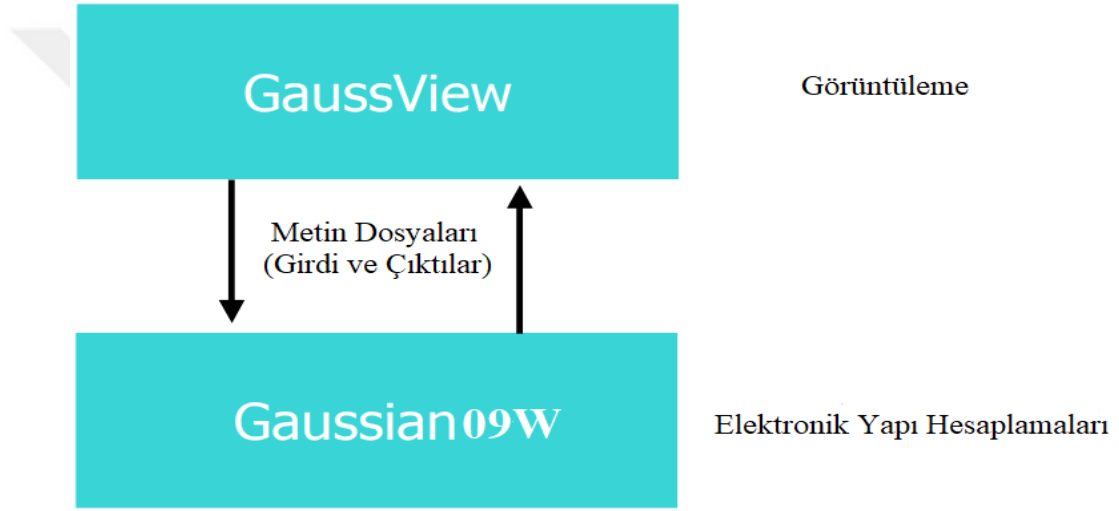


Şekil 2.2 : Gaussview 5.0.9 yazılım arayüzü.



$\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  bileşiklerinin ve ortama  $\text{NaCl}$  ilave edilmiş hallerinin optimizasyonu yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory-DFT) metoduyla incelenmiştir. Optimizasyon B3LYP fonksiyoneli ve SDD baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gaussian yazılımı çok çeşitli yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) modelleri sunar. Tüm DFT modelleri için enerjiler, analitik gradyanlar ve analitik frekanslar mevcuttur [32]. Gauss hesaplamaları GaussView arayüzü kullanılarak doğru bir şekilde elde edilir (Şekil 2.3) [33].

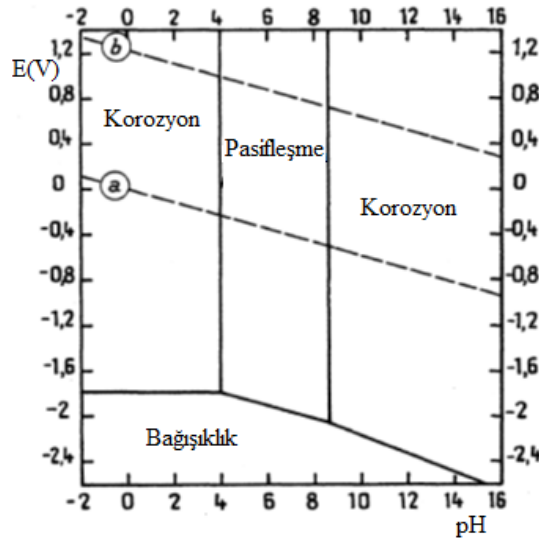
Hesaplamalar için, Intel® Core™ i7-2670QM CPU @ 2.20 GHz işlemci, 8GB DDR3 1600MHz bellek, Nvidia GeForce GT525M 1GB ekran kartı ve 64 bit Windows 10 işletim sistemine sahip bir dizüstü bilgisayar kullanılmıştır.



**Şekil 2.3** : Gauss yazılımları arası etkileşim [33].

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Alüminyumun genel korozyon davranışını anlamak için Pourbaix'in termodinamik diyagramına (Şekil 3.1) başvurulabilir [34]. Diyagramdan görüldüğü üzere, atmosfer koşulları altında, 4 ile 9 pH aralığında alüminyum, kendisini dış etkenlerden koruyan pasif bir oksit tabakasıyla kaplanmaktadır. Alüminyumun korozyonu, nem ve oksijen varlığını gerektirmektedir. Havalandırma ve oksijenlendirme koşulları korozyonu hızlandırmakta, oksijenin uzaklaştırılması ise korozyonu geciktirmektedir. Yumuşak sular, sert sulardan daha az korozif olma eğilimindedir. Ortam sıcaklıklarında, alüminyum başlangıçta yüksek saflıktaki su ile tepkimeye girmekte, ancak bu tepkime, daha koruyucu bir oksit filminin gelişmesinin bir sonucu olarak birkaç gün sonra durmaktadır. Bazı sular ciddi lokalize saldırılara veya çukur korozyonuna neden olabilmektedir. Halojenürler, özellikle de klorür iyonu, alüminyum için korozif bir iyondur. Bu iyonların nasıl etkidikleriyle ilgili çeşitli mekanizmalar önerilmiştir, bunların içinde en muhtemel olanı lokalize parçalanma ve oksit filminin delinmesidir. Klor iyonunun korozifliği önemli bir husustur çünkü bu iyon her yerde bulunmaktadır [35, 36].

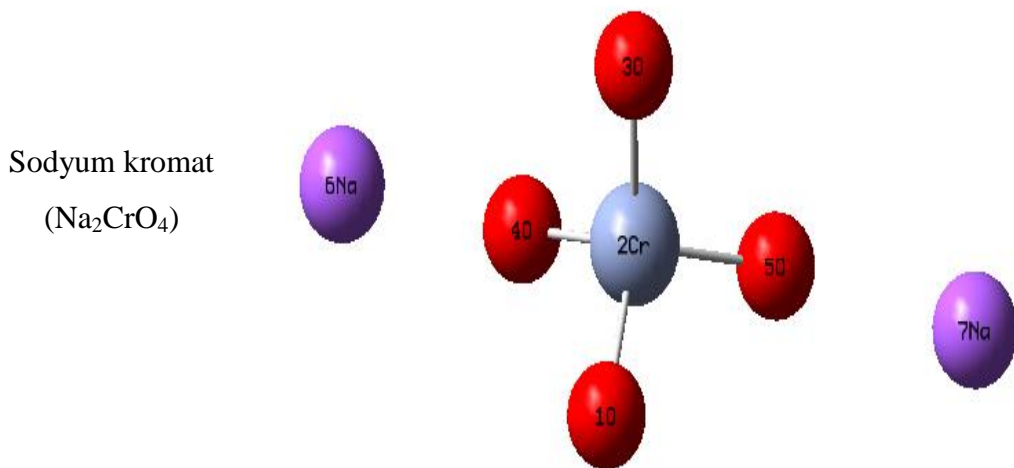


Şekil 3.1 : 25°C'de alüminyum için korozyon, bağışıklık ve pasifleşme teorik koşulları [34].

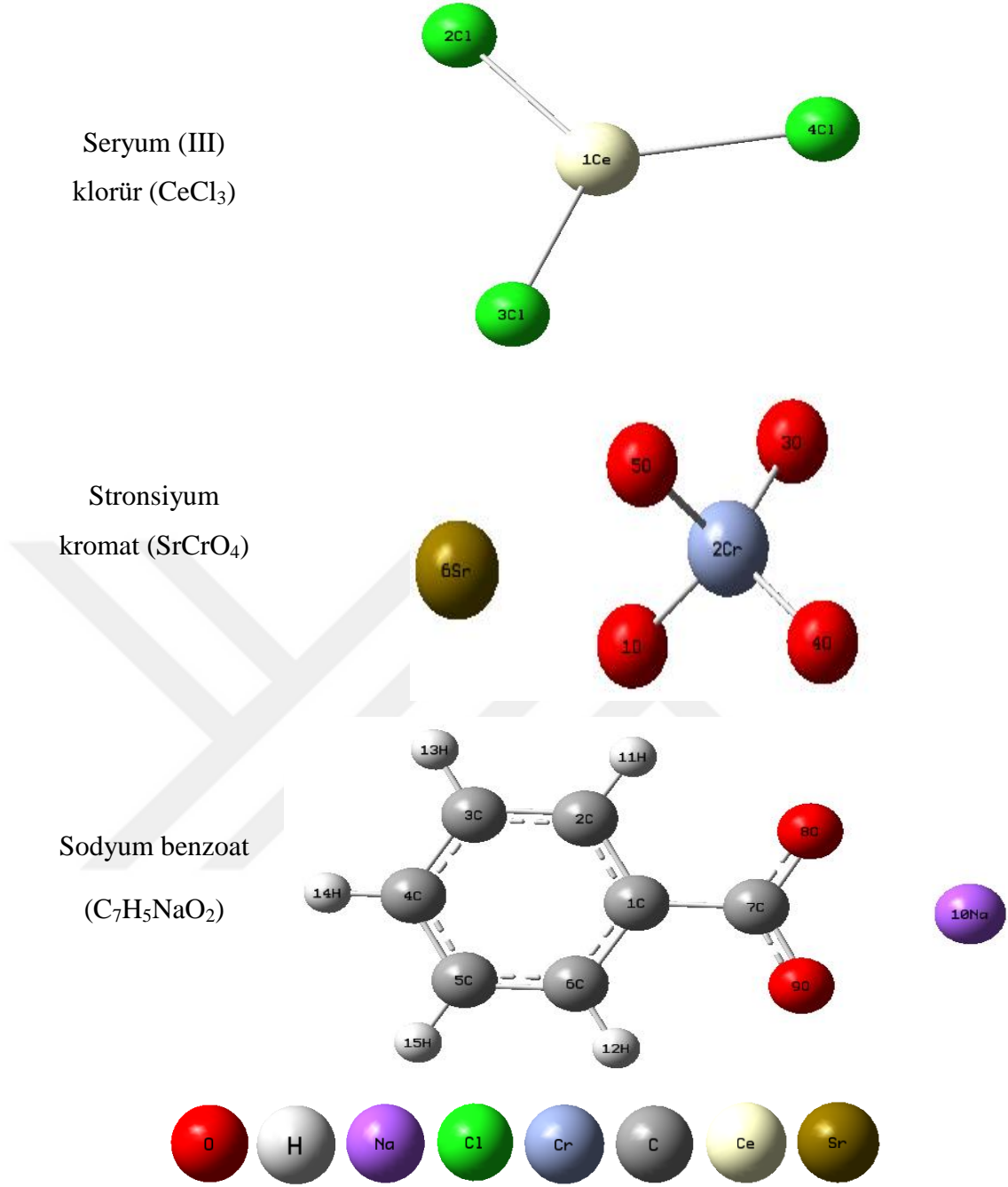
Alüminyum, hidrojen oluşumu potansiyelinden transpasif potansiyeline ya da tam tersi yönde polarize edilirse, potansiyel akım eğrileri metalin korozyondan çok daha az etkilendiği bir potansiyel bölge göstermektedir. Bu bölge, çukur oluşumu ve akımda hızlı bir artış ile anodik yönde sınırlıdır.

Alüminyum, iki türde çukur korozyonuna uğrayabilmektedir: ilki anodik yöndedir, ikincisi de hidrojen oluşumuyla katodik yöndedir. Havada metal üzerinde hızlıca oluşan oksit filmi, Cl<sup>-</sup> gibi agresif iyonların etkisiyle anodik yönde çözünerek, çukur oluşumuna yol açmaktadır. Diğer taraftan katodik yönde, yüzeyden hidrojen oluşumu, yüzeye bitişik sıvı filmin daha bazik olmasına neden olmaktadır. Bazlıktaki bu artış, filmin hidratizasyonu ve çözünmesi ile sonuçlanmaktadır. Bunu, metalin çıplak yüzey bölgelerinde çözünmesi izlemekte ve sonuç olarak oyuklar oluşmaktadır.

Bu tez çalışmasında atıfta bulunulan deneysel veriler, yukarıda bahsedildiği üzere klorür iyonunun etkin olduğu, 0.1 M NaCl ortamında korozyona uğrayan Al (2024) alaşımının incelendiği bir deneysel çalışmaya aittir [37]. Söz konusu çalışmada, alüminyumun korozyonunu önlemede kullanılabilir uygun bir inhibitör bulmak amacıyla, Şekil 3.2'de sulu fazdaki optimize edilmiş molekül yapıları gösterilen sodyum kromat (Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), seryum(III) klorür (CeCl<sub>3</sub>), stronsiyum kromat (SrCrO<sub>4</sub>) ve sodyum benzoat (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>2</sub>) bileşiklerinin inhibitör olarak etkinlikleri deneysel olarak kütle kaybı ve polarizasyon ölçümleri yapılarak araştırılmıştır.

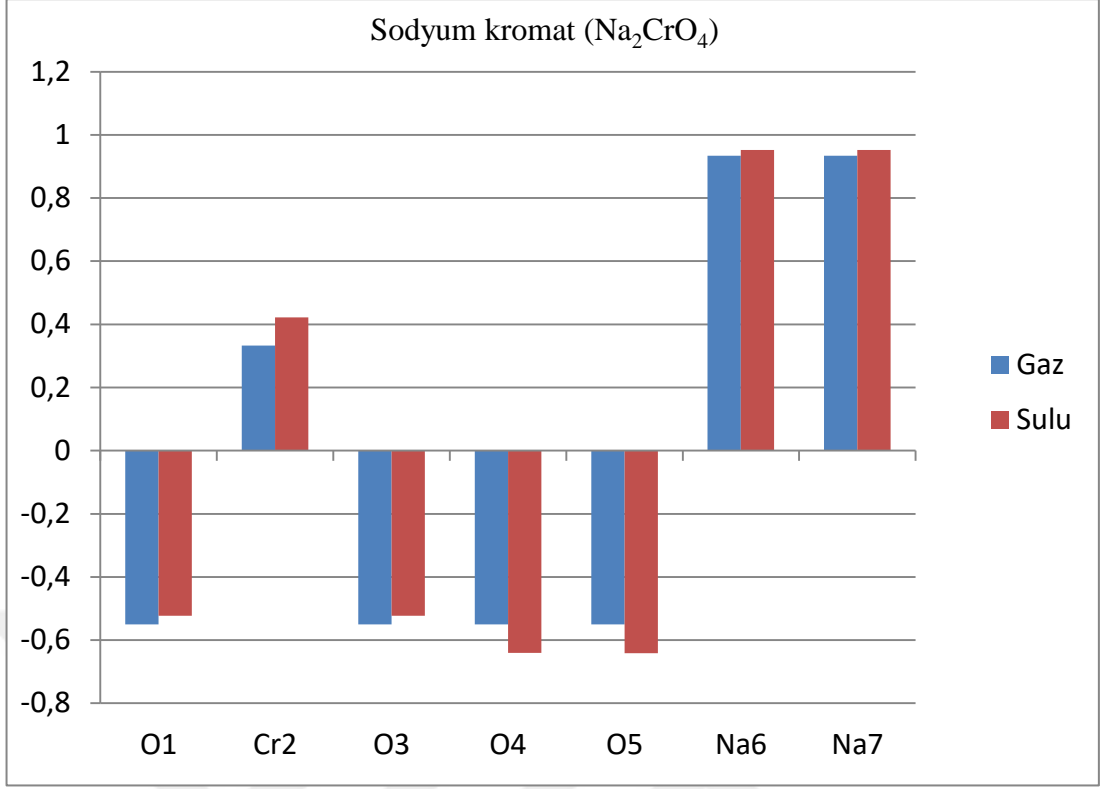


**Şekil 3.2** : Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, CeCl<sub>3</sub>, SrCrO<sub>4</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>2</sub> bileşiklerinin sulu fazda optimize edilmiş yapıları (şeklin devamı alt sayfadadır).

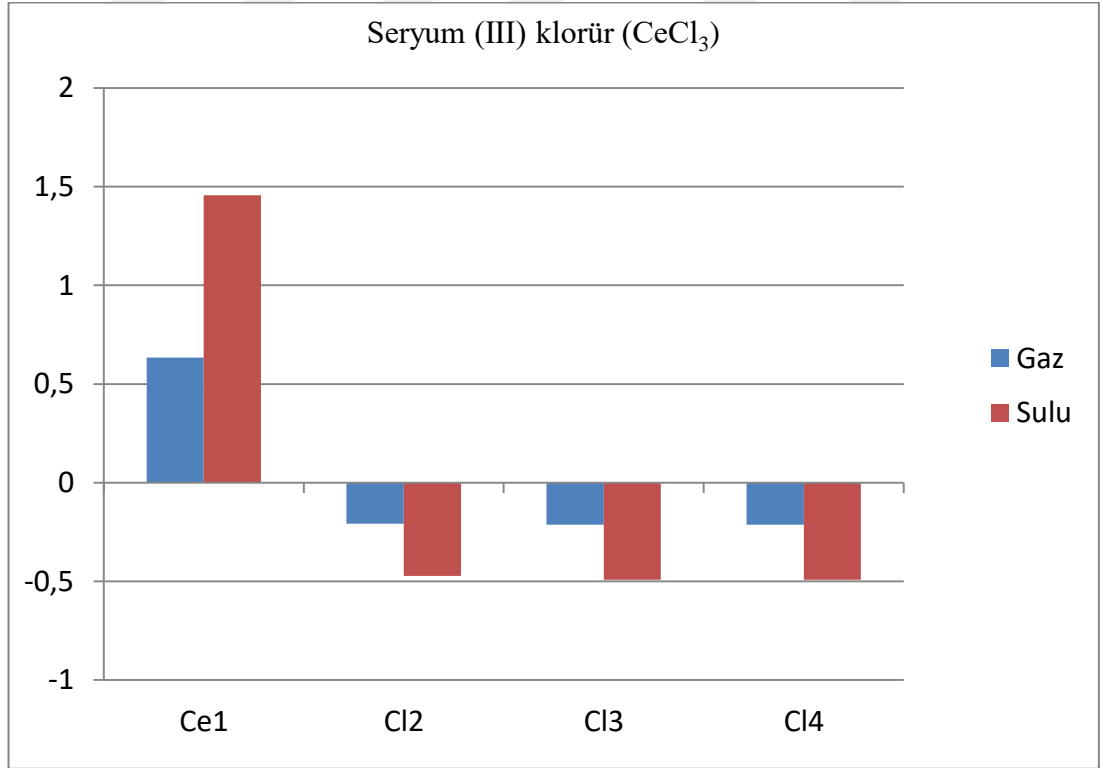


**Şekil 3.2 :**  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  bileşiklerinin sulu fazda optimize edilmiş yapıları.

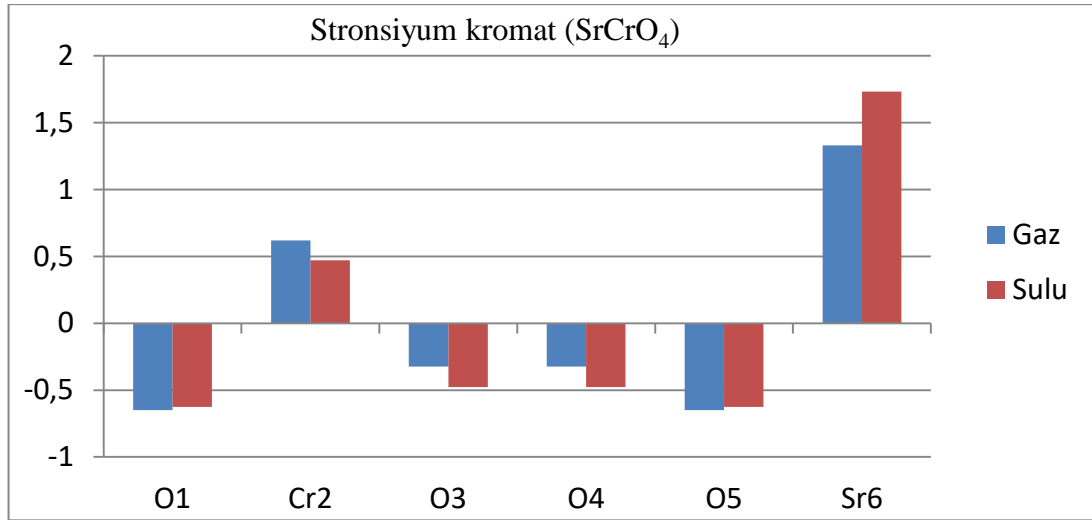
Optimize haldeki bu yapılarda her bir atoma ait kısmi yükler, metal yüzeyine tutunma olasılığı yüksek bölgeler ile ilişkilendirilmektedir. Kısmi yüklerin hesaplanmasında pek çok farklı yöntem olmakla birlikte, bu çalışmada en yaygın yöntemlerden biri olan Mulliken popülasyon analizi tercih edilmiştir. Şekil 3.3-3.6'de gaz ve sulu fazdaki hesaplamalarla bileşiklerin optimize edilmiş yapılarındaki (Şekil 3.2) atomlar üzerindeki Mulliken yükleri kıyaslanmıştır.



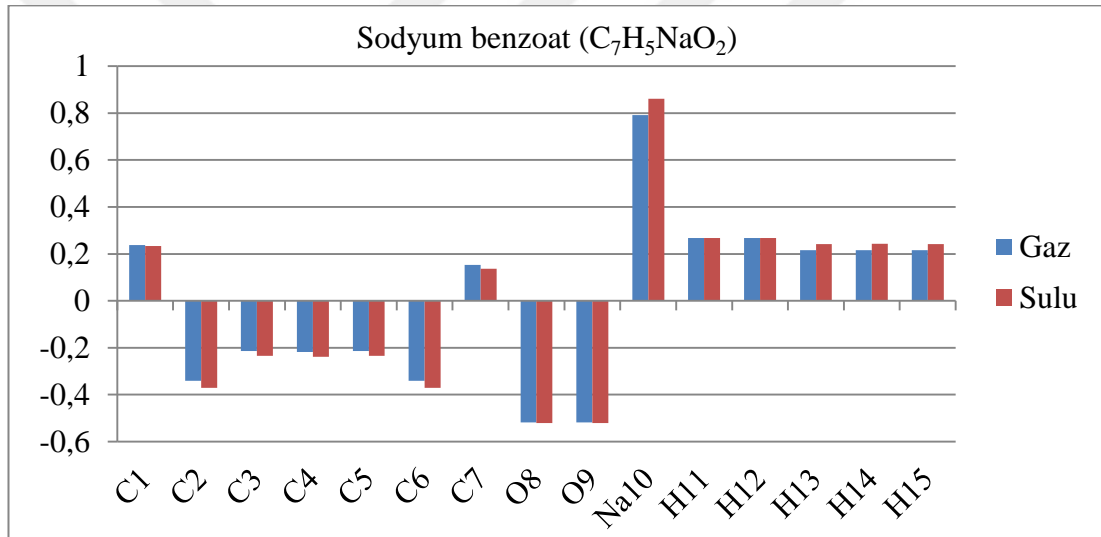
**Şekil 3.3 :**  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  bileşiğinin gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri.



**Şekil 3.4 :**  $\text{CeCl}_3$  bileşiğinin gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri.



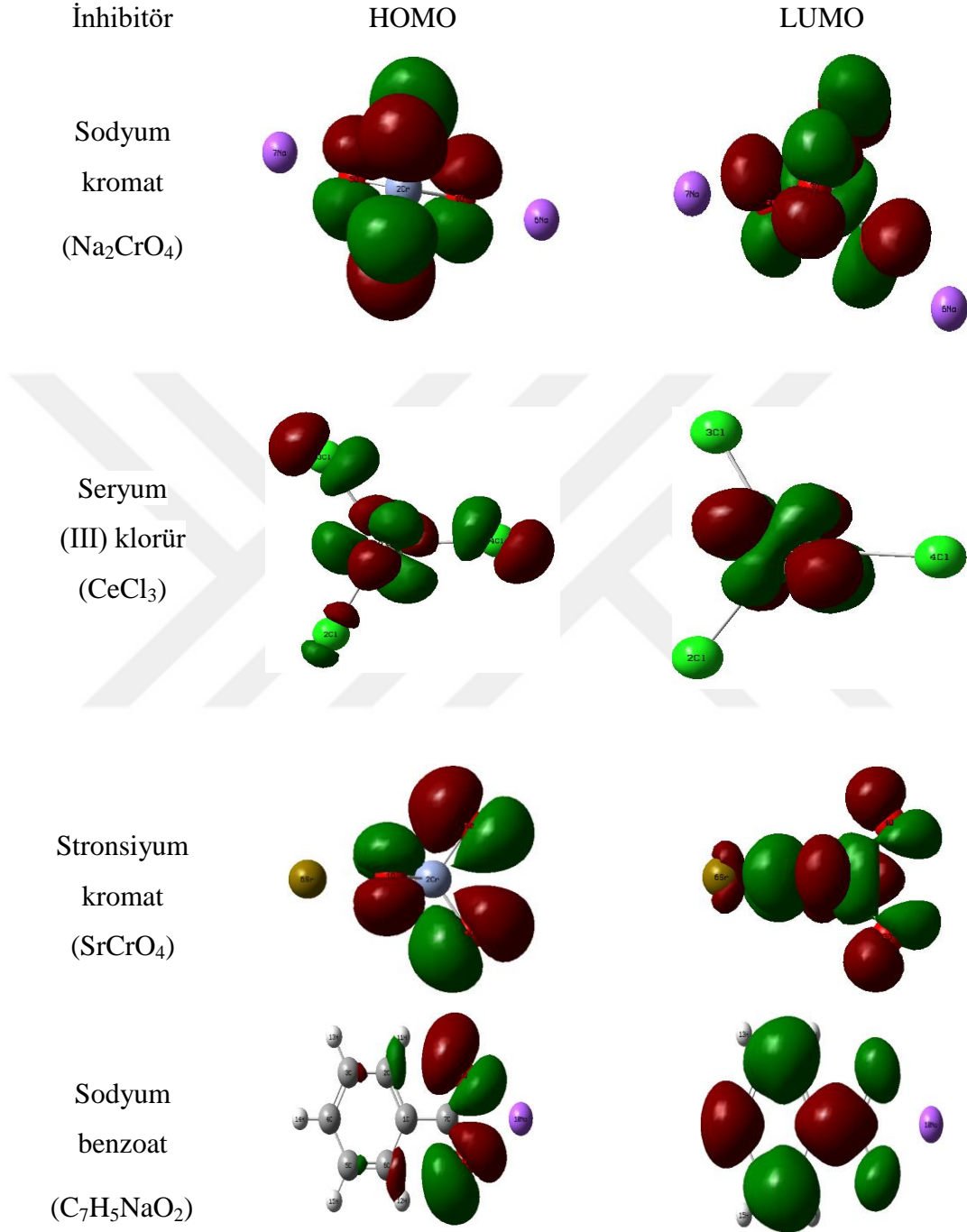
**Şekil 3.5 :** SrCrO<sub>4</sub> bileşiğinin gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri.



**Şekil 3.6 :** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>2</sub> bileşiğinin gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri.

Şekil 3.3-3.6'nın incelenmesinden, en yüksek negatif yüklerin Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> bileşiğinin sırasıyla (-0.640 ve -0.641) 4 ve 5 numaralı oksijen atomları üzerinde yer aldığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, beklenildiği gibi en yüksek pozitif yükler tüm bileşiklerin katyonu olarak bulunan sırasıyla, Sr, Ce ve Na iyonlarına (1.733, 1.457, 0.952) aittir. Genel olarak sulu fazda hesaplanan yüklerin gaz fazındakilere kıyasla daha yüksek oldukları görülmektedir. Çalışma için seçilen bileşiklerin nötr haldeki elektronik özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için, çoğunlukla başvuru yapılan kuantum kimyasal parametrelerden biri de sınır moleküler orbitalleridir. Moleküllerin sulu faz geometrilerinin en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ve en

yüksek dolu moleküler orbitallerinin (HOMO) kontur grafikleri Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Şekilde, yüksek HOMO ve LUMO yoğunluğuna sahip bölgeler görülmektedir.



**Şekil 3.7** :  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  bileşiklerinin sulu faz geometrilerinin HOMO-LUMO kontur grafikleri.

$E_{\text{HOMO}}$  değeri bileşiğin elektron verebilme yeteneğinin göstergesidir. Bu değer arttıkça bileşik, alıcı (akseptör) türün en düşük enerjili boş orbitaline daha kolay elektron sunabilmektedir, adsorpsiyon ve buna bağlı olarak inhibisyon etkinliği de

artar. Literatürde yer alan önceki pek çok kuramsal çalışmada, düşük LUMO enerjisine sahip bileşiklerin iyi adsorbanlar olduğu ve etkinliği yüksek korozyon inhibitörlerinin  $E_{LUMO}$  değerlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir [38]. Bu durum verici (donör) türün en yüksek dolu orbitalinden sunulan elektronların kolayca alınması ile oluşan anti-bağlar ile açıklanmaktadır. Ayrıca HOMO ve LUMO orbital şekilleri, bileşik-metal etkileşiminin gerçekleştiği bölgelerin belirlenmesinde etkilidir. Büyük enerji farkı değerleri ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) bir kimyasal türün daha az reaktivitesi anlamına geldiğinden düşük enerji farkı değerlerinde iyi inhibisyon verimi sağlanacaktır. Elektronik yapının anlaşılabilmesi için  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $\Delta E$  parametreleri gibi dipol moment ( $\mu$ ), elektronegativite ( $\chi$ ), küresel sertlik ( $\eta$ ), elektrofilité endeksi ( $\omega$ ) gibi kuantum kimyasal parametreler hesaplanarak Çizelge 3.1’de kıyaslanmıştır.

**Çizelge 3.1** :  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  bileşikleri için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler.

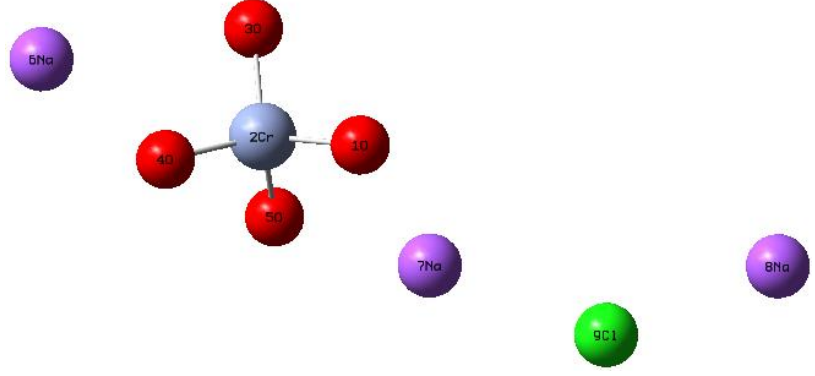
Parametreler	Faz	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$	$\text{CeCl}_3$	$\text{SrCrO}_4$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$
$E_{HOMO}$ (eV)	Gaz	-6.062	-7.727	-6.824	-6.300
	Sulu	-6.367	-6.860	-6.768	-6.549
$E_{LUMO}$ (eV)	Gaz	-1.628	-3.033	-3.060	-1.571
	Sulu	-1.479	-1.946	-2.028	-1.117
$\Delta E (E_L - E_H)$ (eV)	Gaz	4.434	4.694	3.764	4.729
	Sulu	4.888	4.822	4.832	5.432
$\mu$ (D)	Gaz	0.003	0.108	14.934	5.595
	Sulu	15.039	0.261	25.523	7.051
$\chi$	Gaz	3.845	5.380	4.942	3.935
	Sulu	3.923	4.357	4.444	3.833
$\eta$	Gaz	2.217	2.347	1.882	2.364
	Sulu	2.444	2.411	2.416	5.432
$\omega$	Gaz	3.334	6.166	6.488	3.275
	Sulu	3.148	3.936	4.087	2.704
$R_p$ ( $\Omega / 5 \text{ mm}^2$ )	Gaz	97500	78000	83000	62000
	Sulu				
KH (mdg)	Gaz	1.6	2.3	1.7	3.0
	Sulu				



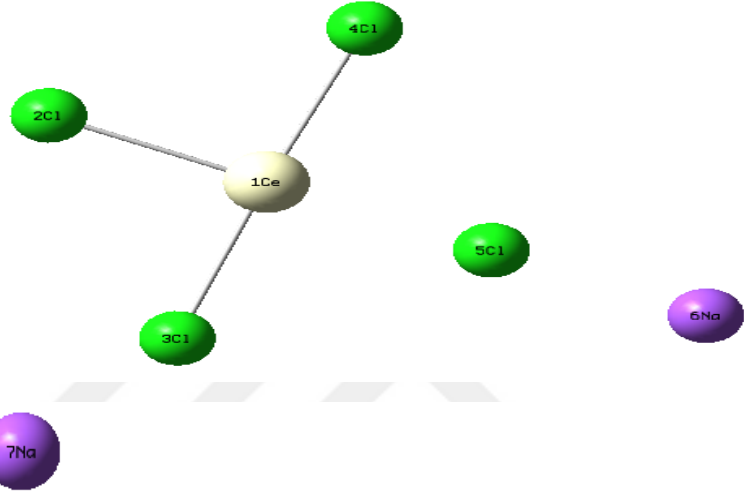
Çizelge 3.1.'de görüldüğü üzere, çalışmada incelenen bileşiklere ait gaz ve sulu ortamda hesaplanan kuantum kimyasal parametreler ile deneysel korozyon hızları ve polarizasyon dirençleri sonuçları arasında doğrudan bir korelasyon bulunamamıştır. Deneysel sonuçlara göre en iyi korozyon inhibitörü olarak  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  öne çıkmakta, onu sırasıyla  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$  ve  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  izlemektedir. Buna göre, en yüksek  $E_{\text{HOMO}}$  değeri ile en düşük  $E_{\text{LUMO}}$  ve  $\Delta E$  değerlerinin  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  bileşiğine ait olması beklenir. Halbuki, gaz fazına ilişkin hesaplama sonuçlarına göre en düşük  $E_{\text{LUMO}}$  (-3.060 eV) ve  $\Delta E$  (3.764 eV) değerleri  $\text{SrCrO}_4$  bileşiğine, en yüksek  $E_{\text{HOMO}}$  değeri (-6.062 eV) ise  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  bileşiğine ait çıkmıştır. Yani, gaz fazı için sadece  $E_{\text{HOMO}}$  parametresi bakımından deneysel ve teorik sonuçlar uyumlu çıkmıştır. Benzer durum dipol moment değerlerinin kıyaslanmasında da görülmektedir. Dipol moment en düşük (0.003 D) bileşik  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , en yüksek (14.934 D) olan ise  $\text{SrCrO}_4$ 'tür. Öte yandan, sulu faza ilişkin verilere göre yüksek  $E_{\text{HOMO}}$  değeri (-6.367 eV)  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , en düşük  $E_{\text{LUMO}}$  (-2.028 eV) ve  $\Delta E$  (4.822 eV) değerleriyse sırasıyla,  $\text{SrCrO}_4$  ve  $\text{CeCl}_3$  bileşikleri için bulunmuştur. Gene dipol moment en yüksek (25.523 D) olan  $\text{SrCrO}_4$  bileşiğidir. Dolayısıyla, sulu faz için de sadece  $E_{\text{HOMO}}$  parametresi bakımından deneysel ve teorik sonuçlar uyumlu çıkmıştır. Sertlik ( $\eta$ ) değerleri incelendiğindeyse düşük sertliğin yüksek inhibisyon verimliliği sağladığından yola çıkarak gaz fazında en iyi sonuçlar  $\text{SrCrO}_4$  bileşiği ile elde edilmiştir. Sulu fazda ise  $\text{CeCl}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  bileşiklerinin iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Elektrofilizite ( $\omega$ ) değerlerinde ise yüksek değerlerle doğru orantılı olarak inhibisyon verimliliği elde edilmektedir. Sulu fazda  $\text{SrCrO}_4$  bileşiğinde en iyi değerlere ulaşılmıştır. Elektronegatiflik ( $\chi$ ) değerlerindedeki korelasyonun olmadığı benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Beklenen korelasyonun tüm parametrelerde görülememiş olması nedeniyle, çalışmamızdaki teorik hesaplamalar ortamda bir  $\text{NaCl}$  bileşiği içerecek şekilde tekrarlanmıştır. Deneysel bulgularından yararlandığımız çalışma 0.1 M  $\text{NaCl}$  ortamında gerçekleştirildiğinden, bu yaklaşım uygun görünmektedir. Hem gaz hem de sulu fazlarda, incelenen inhibitörler ile bir  $\text{NaCl}$  bileşiği mevcutken optimize edilen yapılar Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

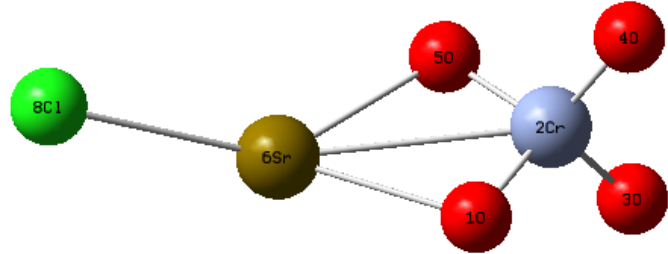
Sodyum kromat  
( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ )



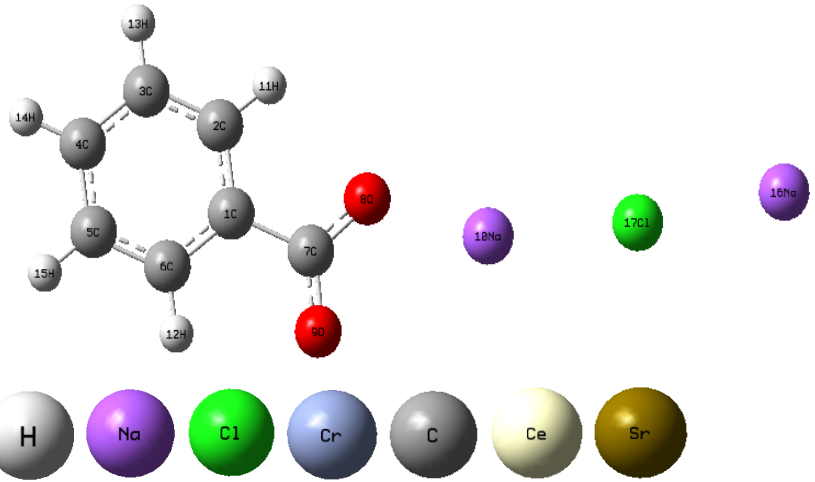
Seryum (III)  
klorür ( $\text{CeCl}_3$ )



Stronsiyum  
kromat ( $\text{SrCrO}_4$ )

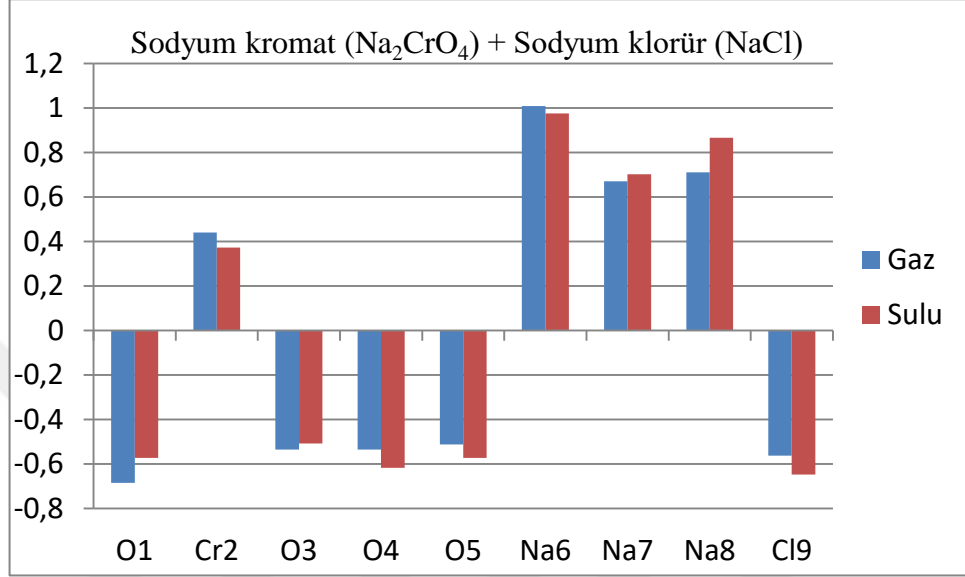


Sodyum benzoat  
( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$ )

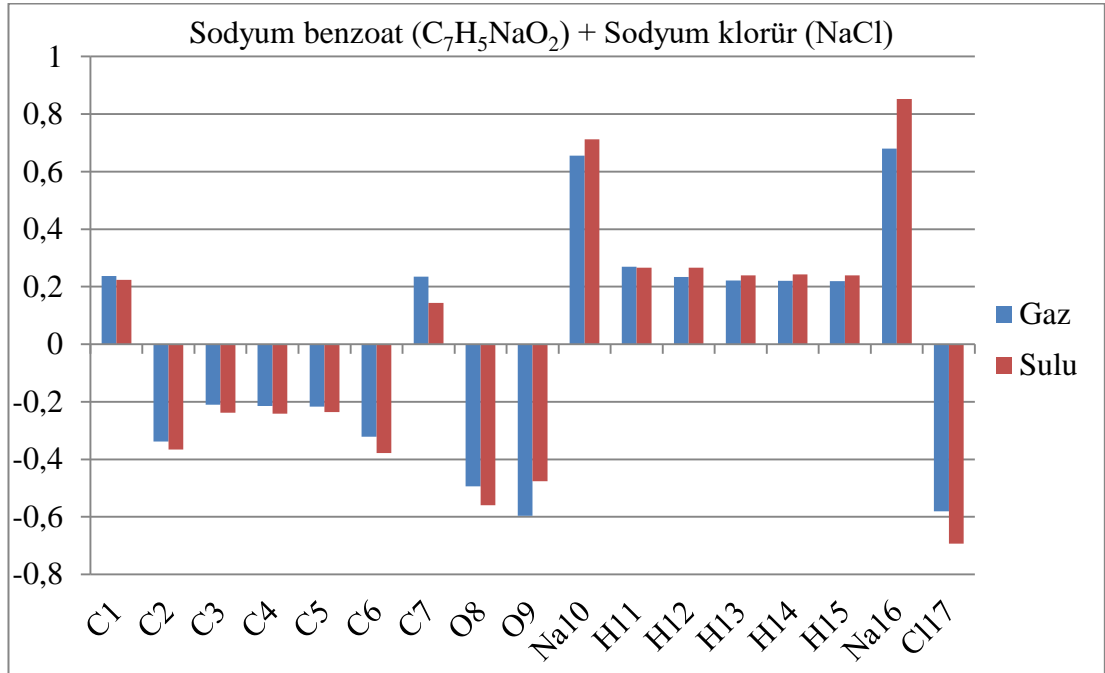


**Şekil 3.8** :  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  bileşiklerinin  $\text{NaCl}$  varlığında sulu fazda optimize edilmiş yapıları.

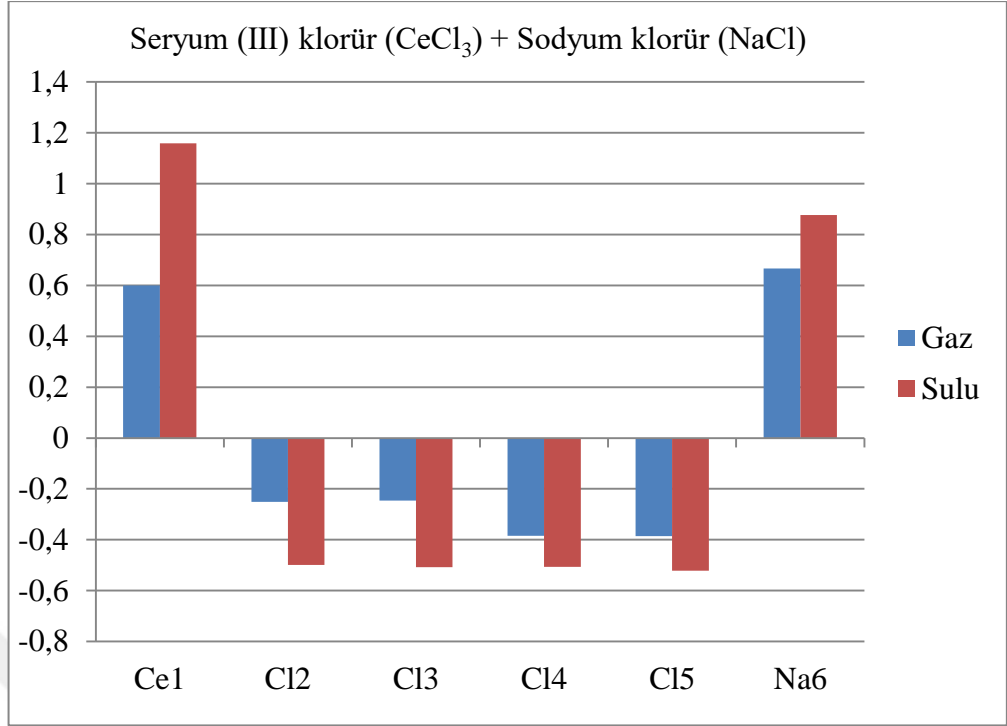
Şekil 3.9-3.12'den, NaCl varlığında en yüksek negatif yüklerin gene  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  bileşiğinin oksijen atomları üzerinde yer aldığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, pozitif yüklerin atomlar üzerindeki dağılımının, NaCl içermeyen optimize yapılarındakinden farklılık göstermediği ve sulu fazda hesaplanan yüklerin gaz fazındakilere göre istisnalar dışında biraz daha yüksek oldukları bulunmuştur.



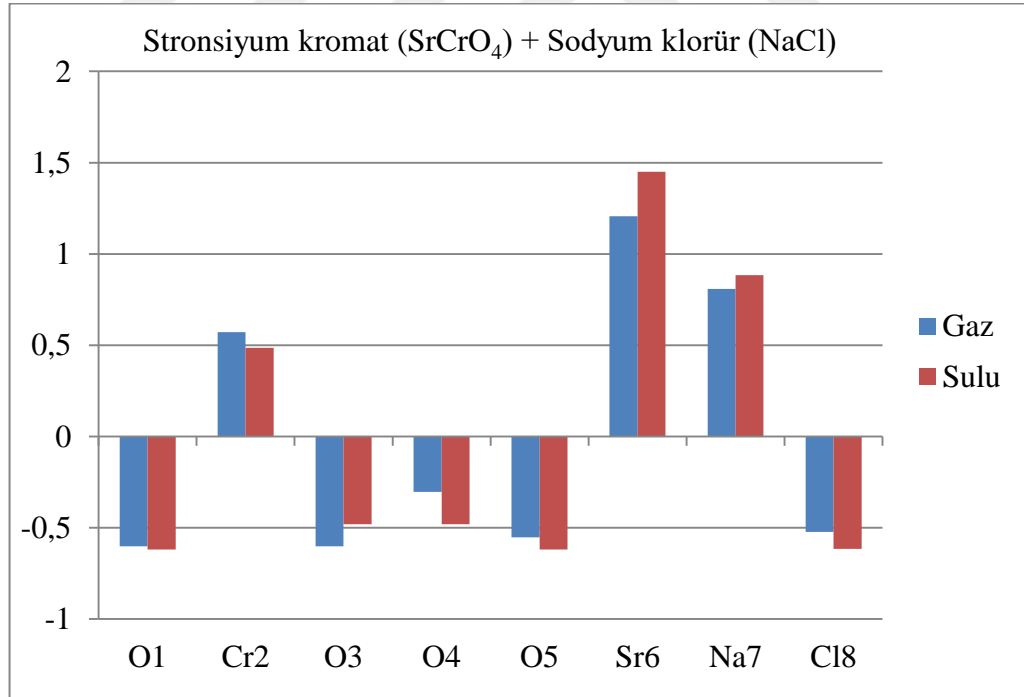
Şekil 3.9 :  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  bileşiğinin NaCl varlığında gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri.



Şekil 3.10 :  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  bileşiğinin NaCl varlığında gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri.

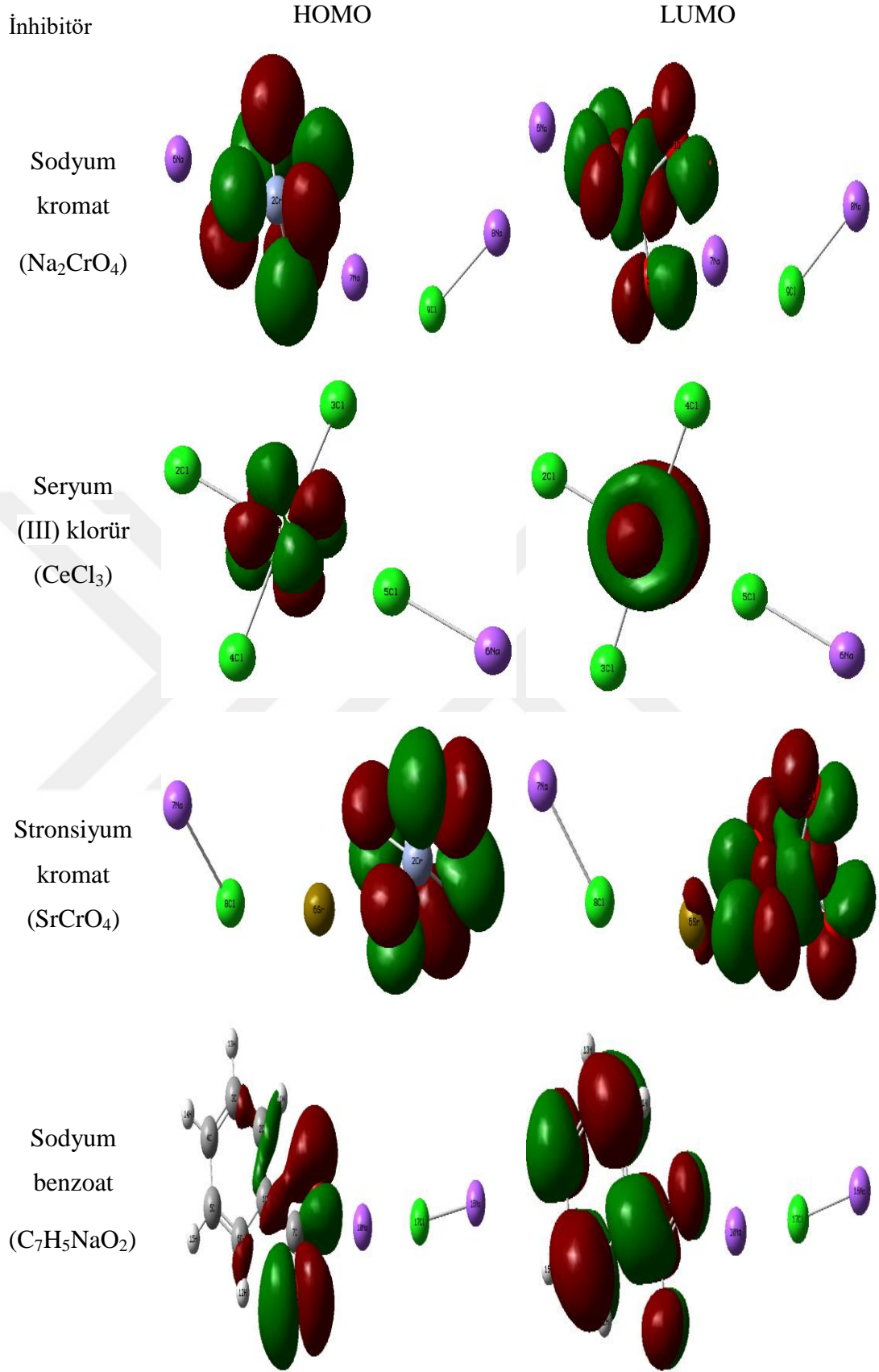


**Şekil 3.11** :  $\text{CeCl}_3$  bileşiğinin  $\text{NaCl}$  varlığında gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri.



**Şekil 3.12** :  $\text{SrCrO}_4$  bileşiğinin  $\text{NaCl}$  varlığında gaz ve sulu fazda optimize edilmiş yapısında atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri.

Şekil 3.13'de bileşiklerin ortamda  $\text{NaCl}$  varlığındaki yüksek HOMO ve LUMO yoğunluğuna sahip bölgeler görülmektedir.



**Şekil 3.13** :  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  bileşiklerinin  $\text{NaCl}$  varlığında sulu faz geometrilerinin HOMO-LUMO kontur grafikleri.

**Çizelge 3.2 :** Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, CeCl<sub>3</sub>, SrCrO<sub>4</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>2</sub> bileşikleri için NaCl varlığında hesaplanan kuantum kimyasal parametreler.

Parametreler	Faz	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	CeCl <sub>3</sub>	SrCrO <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>2</sub>
$E_{HOMO}$ (eV)	Gaz	-6.606	-6.901	-7.122	-6.775
	Sulu	-6.522	-6.473	-6.800	-6.285
$E_{LUMO}$ (eV)	Gaz	-2.040	-2.289	-2.474	-1.224
	Sulu	-1.632	-1.519	-1.952	-0.979
$\Delta E (E_L-E_H)$ (eV)	Gaz	4.566	4.612	4.648	5.551
	Sulu	4.890	4.954	4.848	5.306
$\mu$ (D)	Gaz	9.220	9.655	8.036	3.610
	Sulu	9.761	24.279	34.338	22.828
$\chi$	Gaz	4.323	4.595	4.798	3.998
	Sulu	4.077	3.996	4.376	3.632
$\eta$	Gaz	2.283	2.306	2.324	2.775
	Sulu	2.445	2.477	2.424	2.653
$\omega$	Gaz	4.092	4.578	4.952	2.880
	Sulu	3.399	3.223	3.949	2.486
$R_p$ ( $\Omega/ 5 \text{ mm}^2$ )	Gaz	97500	78000	83000	62000
	Sulu				
KH (mdg)	Gaz	1.6	2.3	1.7	3.0
	Sulu				

Çizelge 3.2.'nin incelenmesinden, söz konusu bileşiklerin NaCl varlığında gaz ve sulu fazlarda hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri ile deneysel veriler arasında ilginç korelasyonlar olduğu görülmektedir. Gene beklenildiği üzere, en yüksek  $E_{HOMO}$  değeri (-6.606 eV) gaz fazında Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> bileşiği için bulunmuş olmakla birlikte, bu kez en düşük  $E_{LUMO}$  değerleri sırasıyla, hem gaz hem de sulu fazda (-2.474 eV ve -1.952 eV) SrCrO<sub>4</sub> bileşiği için, en düşük  $\Delta E$  değerleri ise gaz fazında (4.566 eV) Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ve sulu fazda (4.848 eV) SrCrO<sub>4</sub> bileşikleri için bulunmuştur. Dolayısıyla, NaCl varlığındaki gaz fazı hesaplamalarında, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> bileşiği için  $E_{HOMO}$  ve  $\Delta E$  parametrelerinin deneysel verilerle uyum içinde olduğu

sonucuna varılmıştır. Dipol momentler açısından ise ne gaz ne de sulu faz için böyle bir korelasyon bulunmamıştır. Diğer taraftan, NaCl varlığındaki sulu faz hesaplamalarına ait teorik sonuçlar, listelenen tüm parametreler ( $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E$ ,  $\mu$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\omega$ ) incelendiğinde en iyi inhibitörün SrCrO<sub>4</sub> bileşiği olması gerektiğine işaret etmektedir. Bu durum şaşırtıcı değildir çünkü DFT hesaplamalarının özündeki kuramsal yaklaşımın, stronsiyum içeren bileşiklerin sınır moleküler orbital enerjileri ile özellikle enerji boşluğu değerlerini biraz hatalı hesapladığı başka çalışmalarda da gösterilmiştir [39]. Dolayısıyla, yapısında kromat içeren bileşiklerin diğerlerine göre inhibitör olarak daha etkin oldukları bu çalışmada kullanılan teorik hesaplamalarla da doğrulanmıştır.



#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları yoluyla, Al (2024) alaşımının NaCl ortamındaki korozyonunu önlemede,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$  bileşiklerinin özelliklerinin daha iyi anlaşılması amacıyla ilk teorik çalışma gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar, bileşiklerin nötr halleri ve bir NaCl bileşiği içeren durumları için gaz ve sulu fazlarda ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin nötr halleri için inhibisyon özellikleri ile elektronik yapı parametreleri arasında doğrudan bir korelasyon olmadığı, ancak bir NaCl bileşiği varlığında, deneysel sonuçlara göre en iyi inhibitör olan  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  için  $E_{\text{HOMO}}$  ve  $\Delta E$  parametreleriyle ilişkili olduğu saptanmıştır. Genel olarak teorik olarak hesaplanan parametreler, yapısında kromat içeren bileşiklerin metali korozyondan korumada daha etkili olduklarını ortaya koymuştur.  $\text{SrCrO}_4$  bileşiğinin korozyonu önlemede daha etkili olacağını öngören sulu faza ait sonuçlar, DFT yaklaşımındaki bazı eksikler nedeniyle, bu tür bileşiklerin farklı teorik yöntemlerle de araştırılması gerekliliğini ortaya koymuştur.



## KAYNAKLAR

- [1] Yurdakul, M., Özbay, O. & Yusuf, İ. Ç. (2002). Havacılık alanında kullanılan alüminyum alaşımlarının seçimi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17(2), 1-23.
- [2] Çakır, A. F. (2016). Korozyon: İnsanlık İçin Stratejik Öneme Sahip Tabii Bir Olay, *Metalurji Dergisi*, 179, 35.
- [3] Shaw, B. A. & Kelly, R. G. (2006). What is corrosion?, *Interface-Electrochemical Society*, 15(1), 24.
- [4] Bıparva, A. R. (2015). *How Does Krystol Affect Corrosion Of Rebar* [PowerPoint slides], 12. Retrieved from <https://www.slideshare.net/MECandPMV/1800-alireza-biparva-kryton-int>.
- [5] Karakoç, H. & Çalşır, D. & Karakoç, N. (2002). Uçak Motorlarında Korozyona Yönelik Bakım Süreçleri, *Mühendis ve Makine*, 512, 38.
- [6] Vargel, C. (2004). *Corrosion of aluminium*. Elsevier, 82-203.
- [7] Megep (2012). *Uçak Bakım-Uçak Motorları*, 5-6.
- [8] Yadla, S. V., Sridevi, V., Lakshmi, M. V. V. C. & Kumari, S. K. (2012). A review on corrosion of metals and protection. *International Journal of Engineering Science & Advanced Technology*, 2(3), 638-639.
- [9] Civil Aviation Authority (2017). *Corrosion and Inspection of General Aviation Aircraft*, 16-22.
- [10] Yalçın, H. & Koç, T. (1998). Mühendisler için korozyon. *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası*, 3, 36-43.
- [11] *Uçaklarda korozyon hasarı*. Erişim: 19 Ağustos 2019, <https://uteddergi.com/ucaklarda-korozyon-hasari-1/>.
- [12] Agarwala, V. S. (2011). Aircraft corrosion control and maintenance. *Naval Technical Order RTO-MP-AVT*, 144, 2.
- [13] Rambabu, P. P. N. K. V., Prasad, N. E., Kutumbarao, V. V., & Wanhill, R. J. H. (2017). Aluminium alloys for aerospace applications. *Aerospace Materials and Material Technologies*. Springer, 46-47.
- [14] Jawalkar, C. S., & Kant, S. (2015). A Review on Use of Aluminium Alloys in Aircraft Components. *I-Manager's Journal on Material Science*, 3(3), 34.
- [15] Lewars, E. (2003). Computational chemistry. *Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Springer Science & Business Media, 484-555.
- [16] *Definition of the Schrödinger Equation*. Erişim: 9 Ağustos 2019, [https://www.chemicool.com/definition/schrodinger\\_equation.html](https://www.chemicool.com/definition/schrodinger_equation.html).

- [17] Vesa, H. (2016). *Computational Chemistry* [PowerPoint slides], 146-159. Retrieved from <http://www.helsinki.fi/kemia/fysikaalinen/opetus/Laskennallinen%20kemia/Luennot/Computational%20Chemistry%202016.pdf>.
- [18] Nagy, B., & Jensen, F. (2017). Basis Sets in Quantum Chemistry, *Reviews in Computational Chemistry*. Wiley, 192-203.
- [19] Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2), 1372.
- [20] Gilbert, A. (2007). *Introduction to Computational Quantum Chemistry: Theory* [PowerPoint slides]. Retrieved from <http://rsc.anu.edu.au/~agilbert/gilbertspace/uploads/Chem3108.pdf>.
- [21] Zhao, Y. & Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215.
- [22] Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. R. & Pople, J. A. (1986) *Ab initio molecular orbital theory*. Wiley, 6.2.
- [23] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. N. & Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, 98(45), 11623.
- [24] Levine, I. N. (2014). *Quantum chemistry*, 7th edn. Prentice Hall, Upper Saddle River; section 16.5, 561-572.
- [25] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N. & Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91(14), 146401.
- [26] Verma, D. K. (2018). Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing Corrosion Inhibitors in Aqueous Phase. *Advanced Engineering Testing*, 87-96.
- [27] Gaussian 09, Revision C.01. (2009). 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. 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, Ö. Foresman, J. B. Ortiz, J. V. Cioslowski, J. & Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT.

- [28] Louadi, Y. E., Abridach, F., Bouyanzer, A., Touzani, R., El Assyry, A., Zarrouk, A. & Hammouti, B. (2017). Theoretical and experimental studies on the corrosion inhibition potentials of two tetrakis pyrazole derivatives for mild steel in 1.0 M HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 35(3), 159-178.
- [29] Obot, I. B., Macdonald, D. D. & Gasem, Z. M. (2015). Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview. *Corrosion Science*, 99, 1-30.
- [30] Parr, R. G., Szentpály, L. V. & Liu, S. (1999). Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, 121(9), 1922-1924.
- [31] Chattaraj, P. K., Maiti, B. & Sarkar, U. (2003). Philicity: a unified treatment of chemical reactivity and selectivity. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(25), 4973-4975.
- [32] *Density Functional(DFT) Methods*. Erişim tarihi: 09 Ağustos 2019, <http://gaussian.com/dft/>.
- [33] Lynch, B. (2009). *Introduction to GaussView and Gaussian* [Power Point Slides], 5. Retrieved from <https://comp.chem.umn.edu/Chem8021/gv.pdf>.
- [34] Pourbaix, M. (1965). Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solution. Pergamon Press, 168-176.
- [35] ASM Specialty Handbook Committee. (1999). *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM International, Materials Park, OH, 313.
- [36] Ghali, E. (2010). *Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing*. (Vol. 12). John Wiley & Sons.
- [37] Kabasakaloglu, M., Aydin, H., & Aksu, M. L. (1997). Inhibitors for the protection of aerospace aluminium alloy. *Materials and Corrosion*, 48(11), 744-754.
- [38] Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion science*, 50(11), 2981-2992.
- [39] Errandonea, D., Muñoz, A., Rodriguez-Hernandez, P., Proctor, J. E., Sapiña, F., & Bettinelli, M. (2015). Theoretical and experimental study of the crystal structures, lattice vibrations, and band structures of monazite-type PbCrO<sub>4</sub>, PbSeO<sub>4</sub>, SrCrO<sub>4</sub>, and SrSeO<sub>4</sub>. *Inorganic chemistry*, 54(15), 7524-7535.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Süleyman MİNARECİ  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 12.01.1993, Bursa  
**E-posta** : suleymanminareci@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU :

- **Lisans** : 2016, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER :

- Malzeme Temin Uzmanı, Beyçelik Gestamp Otomotiv San. ve Tic. A.Ş., (2018-...)