

Araştırma Makalesi - Research Article

2-etil-4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilik Asitin Korozyona Karşı İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi

Investigation of the Inhibition Effect of 2-ethyl-4-methyl-1,3-thiazole-5-carboxylic Acid Against Corrosion

Mehmet Erman Mert^{1*}

Geliş / Received: 17/05/2022

Revize / Revised: 14/12/2022

Kabul / Accepted: 15/12/2022

ÖZ

Bu çalışmada, 2-etil-4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilik asitin (2E4MT5C) 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin (MS) korozyon davranışına karşı inhibitör özellikleri elektrokimyasal ve teorik yöntemlerle araştırılmıştır. 7 günlük daldırma süresi boyunca 2E4MT5C içermeyen ve 5 mM 2E4MT5C içeren HCl çözeltilerinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ve polarizasyon eğrileri elde edildi. Farklı derişimlerde (0,5; 1; 3 ve 5 mM) 2E4MT5C içeren HCl çözeltilerinde 1 saatlik daldırma süresi için gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen veriler vasıtasıyla adsorpsiyon izotermi çizilerek, adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon serbest enerjisi belirlendi. Moleküler yapı ile elektrokimyasal davranış arasında ilişki kurmak ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için deneysel sonuçlar teorik parametrelerle karşılaştırıldı. 1 saatlik daldırma süresi için elde edilen sonuçlara göre, MS için polarizasyon direnci değerleri 2E4MT5C yokluğunda 39 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ve mevcudiyetinde ise 195,3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ dir. 7 günlük daldırma süresi için elde edilen sonuçlara göre, MS için direnç değerleri 2E4MT5C yokluğunda 9,8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ve mevcudiyetinde ise 38,3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ dir. Teorik olarak hesaplanan HOMO ve LUMO değerleri -6,89 eV ve -1,78 eV dir. Dipol moment 5,96 Debye olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 2E4MT5C'nin yumuşak çelik korozyonuna karşı etkin koruma sağladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler- Korozyon, 2-etil-4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilik asit, DFT, EIS

ABSTRACT

In this study, electrochemical and theoretical approaches were used to explore the inhibitory characteristics of 2-ethyl-4-methyl-1,3-thiazole-5-carboxylic acid (2E4MT5C) against the corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl solution. During a 7 days immersion time in HCl solutions with and without 5 mM 2E4MT5C, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements and polarization curves were obtained. The adsorption equilibrium constant and adsorption free energy were determined by drawing the adsorption isotherm using the data obtained from the EIS measurements performed for 1 hour immersion time in HCl solutions containing 2E4MT5C at different concentrations (0.5; 1; 3 and 5 mM). To demonstrate the relationship between molecular structure and electrochemical behavior, and to study the adsorption process, experimental data were compared to theoretical parameters. According to the results obtained for the 1-hour immersion time, the resistance values for MS were 39 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ in the absence of 2E4MT5C and 195,3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ in the presence. According to the results obtained for the 7-days immersion period, the resistance values for MS are 9.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ in the absence of 2E4MT5C and 38.3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ in the presence. Theoretically calculated E_{HOMO} and E_{LUMO} values are -6.89 eV and -1.78 eV. The dipole moment

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: memert@atu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-0114-8707>)

İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Adana, Türkiye

was determined as 5.96 Debye. According to the findings, 2E4MT5C offers significant protection against mild steel corrosion.

Keywords- Corrosion, 2-ethyl-4-methyl-1,3-thiazole-5-carboxylic acid, DFT, EIS

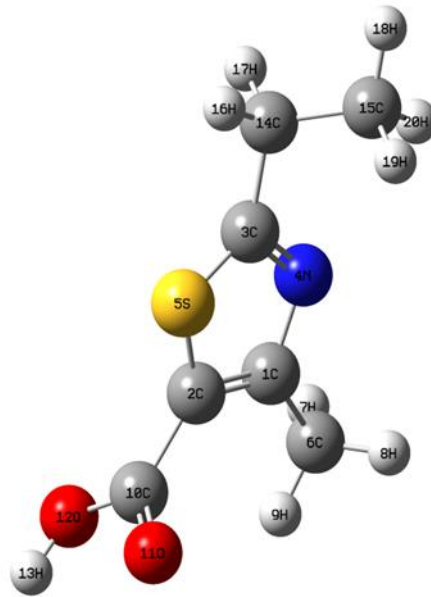
I. GİRİŞ

Demir alaşımları, makine ve inşaat sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle fiziksel ve kimyasal özellikleri yanında maliyet açısından da tercih edilmektedir [1]. Ancak bu malzemelerin kullanım ömrünü kısıtlayan en önemli sorun korozyondur [2]. Korozyon, metal ve alaşımların temas halinde buldukları çevreleri ile etkileşerek yükseltgenmesiyle, doğada mevcut kararlı bileşiklerini oluşturacak şekilde meydana gelen elektrokimyasal doğal bir süreçtir [3]. Korozyon ve zararlı etkilerini (can güvenliği, yapısal sağlamlık, mukavemet, ekonomik etkiler vb) önlemek için birçok teknik kullanılmaktadır [4-6]. Bu teknikler arasında inhibitör uygulamaları, özellikle asidik çözeltilerle temizlik yaparken kolay uygulanabilir ve ekonomik olması nedeniyle tercih edilmektedir [7, 8]. Korozi ortamına düşük derişimlerde inhibitör maddelerin eklenmesi ile metal ve çevre arasındaki etkileşim zayıflatılır ve çeşitli şekillerde (anodik inhibisyon, katodik inhibisyon, karma inhibisyon) koruma sağlanır. Etkin inhibitör tespitinin yapılabilmesi için deneysel işlemlerin teorik hesaplamalar ile desteklenmesinde özellikle adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması vb. konularda kuantum mekanik yöntemlerden yararlanmakta fayda vardır [9-11]. Bu yöntemler, deneysel bulguların yorumlanması sırasında avantaj sağlar. Özellikle Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile inhibisyon karakteristiklerinin belirlenmesi yaygın olarak gerçekleştirilmektedir. Yöntemde, inhibitör özelliği gösteren maddenin moleküler orbitallerinin enerjileri belirlenir, bunlar arasından elektronca dolu en yüksek enerjiye sahip olan orbital (highest occupied molecular orbital:HOMO), moleküler orbitallerden elektron içermeyen en düşük enerjili orbital (lowest unoccupied molecular orbital:LUMO) molekülün metal yüzeyine adsorpsiyonu ile ilgili ipuçları verirken, molekülün dipol momenti ve içerdiği her bir atomun taşıdığı Mulliken yükleri de belirlenebilir [12, 13]. Literatürde heterosiklik bileşiklerden azot, kükürt, oksijen ve konjüge çift bağ içeren moleküler yapıli inhibitörlerin oldukça etkin koruma sağladığı görülmektedir [8, 14-16]. Bir azot ve bir kükürt atomu bulunduran düzlemsel beşli halka yapısına sahip heterosiklik bileşiklerden“tiyazol” ve türevlerinin, korozyona karşı yüksek inhibisyon etkisi gösterdiği kanıtlanmıştır [17]. Ayrıca tıpta çeşitli uygulamalarda (terapatik, anti-enflmatuar, vb) kullanılır. Yaygın olarak B1 vitamini olarak bilinen tiamin, hidroklorür tuzu olarak 2-metilpirimidin-4-amin ile ilişkili bir tiyazol halkasına sahiptir, antimikrobiyal, diüretik, antitüberküler antibakteriyel ve antifungal gibi çeşitli aktiviteler gösterir. Bu çalışmada tiyazol türevlerinden, 2-etil-4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilikasitin (2E4MT5C) inhibitör olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. 2E4MT5C tercih edilmesinin sebeplerinden en önemlisi ise (EC) 1272/2008 Sayılı Tüzüğe göre tehlikeli madde veya karışım değildir [18]. Korozi ortam olarak 0,5 M HCl çözeltisi seçilmiştir. Spesifik olarak adsorpsiyon yeteneğine sahip olan klorür iyonlarını içeren bu ortamda çukurcuk korozyonunun önlenmesi önemlidir. Çukur korozyonu, malzemede oyukların veya "deliklerin" meydana geldiği yerel bir korozyon şeklidir. Oyuklanma, tespit edilmesi, tahmin edilmesi ve buna karşı tasarım yapılması daha zor olduğu için tek tip korozyon hasarından daha tehlikeli olarak kabul edilir. Çukur korozyonunun önlenmesinde pirimidin türevlerinin, tiyazol bileşiklerinin, imidazollerin inhibitör olarak kullanımı yaygındır. Bunun yanı sıra birçok çalışmada bu bileşiklerin türevlerinden hazırlanan schiff bazları da kullanılmıştır. Bu çalışmada ise tiyazol türevlerinden, 2-etil-4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilik asit araştırılmıştır. Yumuşak çeliğin (MS) 2E4MT5C içermeyen ve içeren 0,5 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışı çeşitli daldırma sürelerinde (1-168 saat) elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve polarizasyon deneyleri ile belirlenmiştir. 2E4MT5C'nin MS yüzeyinde adsorpsiyonunu analiz etmek için deneysel ve teorik yöntemler kullanılmıştır. 2E4MT5C içermeyen ve içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde 7 günlük daldırma süreleri sonunda MS yüzeyinin morfolojik yapısının araştırılması için taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntülerinden yararlanılmıştır ve yüzeylerdeki sıvı temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

Korozyon deneyleri elektrokimyasal teknikler ile gerçekleştirilmiştir. İncelenen MS elektrotun kütlece yüzde bileşimi; 0.09645 C, 0.22423 Si, 0.41797 Mn, 0.02095 P, 0.04229 S, 0.02533 Cu, 0.03594 Ni, 0.01396 Cr, 0.00271 Mo, 0.00591 V, 0.00216 Sn, ve kalan Fe'dir. Ticari olarak temin edilen alaşım 5cm'lik çubuklar şeklinde kesilir ve bir ucu tornada delinerek buraya bakır bir tel tutturulur; bu tel çalışma elektronunun elektrokimyasal iş istasyonuna bağlanması için iletken uç olarak kullanılır. Ardından, delinmeyen alt yüzey açıkta kalacak şekilde tüm MS yüzeyi polyester ile kaplanır bu sayede her deneyde yüzey alanı 0,5 cm² olacak şekilde sabit kalır. Karşı elektrot olarak kullanılmak üzere toplam yüzey alanı 2cm² olan % 99.9 saflıktaki platin bir levha, platin bir tel ile

tutturulur, telin ucu sabitlemek amacıyla cam bir tüpe geçirilir ve polyester ile sabitlenir, elektrot iş istasyonuna bu uçtan bağlanır. Çalışma ve karşı elektrotlar bu sayede laboratuvar ortamında hazırlanmış olur, fakat referans elektrot ticari olarak temin edilir. Crison firmasına ait standart gümüş/gümüş klorür elektrot kullanılır. Tüm deneylerin öncesinde temiz bir yüzey ile çalışmak için MS yüzeyi pürüzsüz ve parlak olacak şekilde zımparalanır işlemler sırasıyla 100, 600 ve 1200 grid zımpara kağıtları ve Metkon marka otomatik zımpara makinesi kullanılır. Elektrokimyasal iş istasyonu CHI marka ve 660B model cihazdır. İnhibitör olarak kullanılan 2E4MT5C, ticari olarak temin edilmiştir. 2E4MT5C'nin optimize edilmiş moleküler yapısı Şekil 1'de verilmiştir. EIS ölçümleri açık devre potansiyelleri değerinde 1×10^5 Hz den başlayarak 6×10^{-2} Hz'e kadar 5 mV genlikte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ZView eşdeğer devre modelleme programı ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi için EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, MS'in 168 saat daldırma süresi sonunda 5 mM 2E4MT5C içermeyen ve içeren 0,5 M HCl çözeltilerindeki açık devre potansiyelinden itibaren 1×10^{-3} V s⁻¹ tarama hızı ile katodik ve anodik yönlerde ayrı ayrı gerçekleştirilen ölçümler daha sonra CHI marka 660B model cihazın kendi yazılımı vasıtasıyla grafik haline getirilmiştir. Deneyler sırasında sıcaklık 293 K dir. Deneysel çalışmalarda tekrar sayısı en az üç olmak üzere sapan veriler değerlendirme dışında bırakıldıktan sonra ortalama değere en yakın ölçüm sonucu "Şekil" olarak sunulmuştur. Taramalı elektron mikroskop analizleri "Carl Zeiss Evo 40" SEM ile alınmıştır. Sıvı temas açısı belirlemek için Biolin Scientific marka Attension Theta Lite model analiz cihazı kullanılmıştır. Çalışmadaki teorik hesaplamalar Gaussian 03 programında B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde GaussView arayüzü aracılığı ile ortaya konulmuştur.

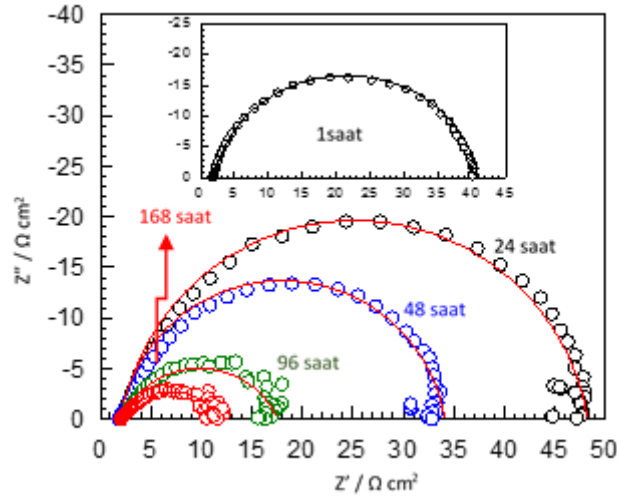


Şekil 1. 2-etil-4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilik asitin optimize moleküler yapısı

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

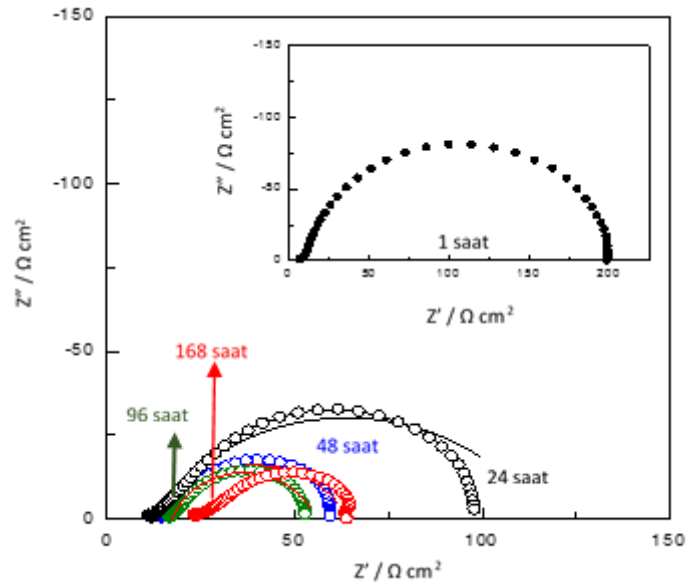
Şekil 1'de 2-etil-4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilik asitin moleküler yapısı görülmektedir. Heterosiklik yapıda kükürt ve azot gibi ortaklanmamış elektron çifti (oç) taşıyan atomların bulunması metal yüzeyine adsorpsiyonu hızlandırabilir. Tiyazol türevlerinin adsorpsiyon karakteristikleri incelendiğinde bu bölgelerin aktif merkezler gibi davranarak adsorpsiyonun buralardan meydana gelebileceği öne sürülmektedir [16, 19, 20].

MS elektrotun 1 saatlik daldırma süresinden itibaren 7 güne kadar farklı daldırma sürelerinde elde edilen elektrokimyasal impedans spektrumları (EIS) ve eşdeğer devre; Şekil 2 - 4'te sunulmuştur. Şekil 2'de, 1×10^5 Hz den itibaren başlamış olan yarı eliptik eğrinin, orta frekans bölgesinde devam ederek 100 Hz civarında kapanma eğilimi gösterdiği ve 6×10^{-2} Hz'e ulaşıldığında tamamen kapandığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, daldırma süresinin artmasıyla yumuşak çeliğin direnci azalmıştır. MS, korozif asidik ortam ve klorür iyonlarının spesifik adsorpsiyon yeteneği nedeniyle korozyona uğramıştır [19, 21].

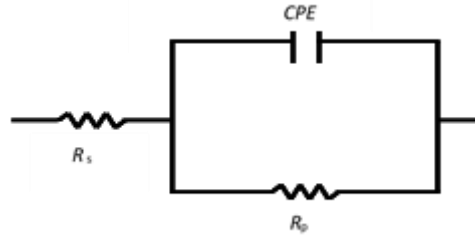


Şekil 2. MS'in farklı daldırma sürelerinde 0,5 M HCl'de elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 3'te 5 mM 2E4MT5C içeren ortamdaki EIS sonuçları sunulmuştur. Farklı daldırma süreleri için 2E4MT5C içermeyen bütün çözeltilere kıyasla 2E4MT5C içeren ortamda polarizasyon direnci değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4'de sunulan eşdeğer devre modeli ile elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'de t daldırma süresini, R_p polarizasyon direnci, CPE sabit faz elementi, $\eta\%$ inhibisyon etkinliğini, χ^2 ise deneysel veriler ile modelleme sonuçları arasındaki hataları gösteren kısaltmalardır. 2E4MT5C'nin 7 günlük daldırma süresi sonunda %74'lük koruma sağladığı tespit edilmiştir.



Şekil 3. MS'in farklı daldırma sürelerinde 5 mM 2E4MT5C içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde elde edilen Nyquist eğrileri.



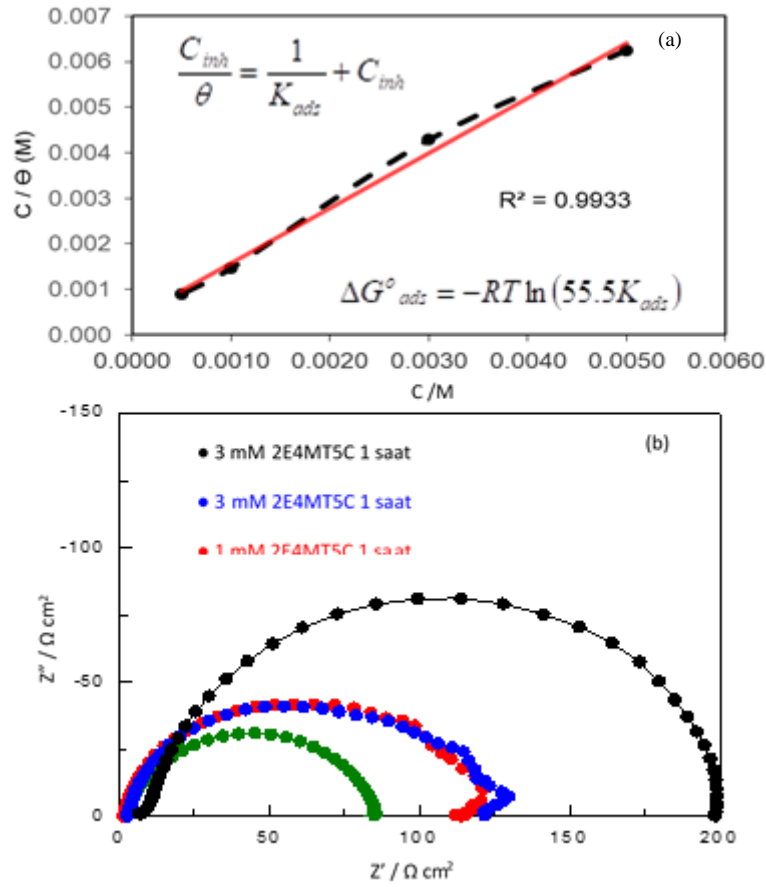
Şekil 4. EIS sonuçlarını temsil eden elektronik devre modeli: R_s çözelti direnci; R_p polarizasyon direnci, CPE sabit faz elementi

Tablo 1. EIS sonuçlarına ait eşdeğer devre elemanları.

HCl			2E4MT5C					
t/sa	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	CPE $10^{-6} / \text{s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^2$	t/sa	C/ mM	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$	CPE $10^{-6} / \text{s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^2$	$\eta\%$	Chi ²
1	39,0	690,1	1	0,5	86,9	305,9	55	$3,1 \times 10^{-5}$
			1	1	123,8	206,8	69	$4,8 \times 10^{-5}$
			1	3	130,7	192,3	70	$3,4 \times 10^{-5}$
			1	5	195,3	129,2	80	$9,4 \times 10^{-5}$
24	46,1	1084,4	24	5	104,2	349,4	56	$3,2 \times 10^{-3}$
48	32,2	2934,6	48	5	48,7	1938,4	34	$2,7 \times 10^{-5}$
96	15,5	7940,3	96	5	40,3	1855,1	62	$3,9 \times 10^{-5}$
168	9,8	9973,8	168	5	38,3	1904,1	74	$6,4 \times 10^{-5}$

2E4MT5C'nin MS yüzeyine adsorpsiyonunun aydınlatılması için farklı derişimlerde elde edilen EIS sonuçlarından faydalanılarak izoterm eğrisi oluşturulmuştur [16, 22, 23]. Sonuçlar farklı izoterm modellerine uygulanmış ve en yüksek R^2 değeri (0,9933) ile Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Elde edilen izoterm Şekil 5 a'da ve ölçüm sonuçları Şekil 5 b'de verilmiştir. Şekil 2, 3, 5 b ve Tablo 1 kıyaslanarak 1 saatlik daldırma süresinin ardından 2E4MT5C içeren HCl çözeltilerinde elde edilen EIS ölçümlerinin sonuçları değerlendirildiğinde: 0,5; 1; 3 ve 5 mM 2E4MT5C içeren ortamlardaki R_p değerlerinin sırasıyla; 86,9; 123,8; 130,7; 195,3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ olduğu tespit edilmiştir. Chi² değerlerinin ise literatürde kabul edilebilir aralıkta olduğu görülmektedir [9, 12, 20]. Tablo 1 değerlendirildiğinde 1 saatlik daldırma süresinin ardından 0; 0,5; 1; 3 ve 5 mM 2E4MT5C içeren ortamlardaki CPE değerlerinin sırasıyla $690,1 \times 10^{-6}$; $305,9 \times 10^{-6}$; $206,8 \times 10^{-6}$; $192,3 \times 10^{-6}$ ve $129,2 \times 10^{-6} / \text{s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^2$ 'dir. Literatürde artan R_p ile CPE değerindeki azalma, metal yüzeyinde adsorbe edilen su moleküllerinin inhibitör moleküllerle yer değiştirmesine ve koruyucu bir tabaka oluşturmasına bağlanmaktadır [9, 12, 20]. 2E4MT5C'nin 1 saat daldırma süresi sonunda en yüksek koruma etkinliği %80 iken 168 saat sonunda bu değer %74 olduğu tespit edilmiştir, en etkin korumanın 5 mM 2E4MT5C içeren ortamda gerçekleştiği görülmüştür.

İnhibitör derişiminin yüzey kaplanma kesrine oranlanması ve elde edilen değerlerin inhibitör derişimlerine göre grafiğe geçirilmesi ile elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi vasıtasıyla belirlenen adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) değeri 2500 M^{-1} iken $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ değeri de $-28,843 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [2, 5]. Bu değerlerin büyüklüğü 2E4MT5C'nin MS'in yüzeyine kuvvetlice tutunduğunun ve aralarında fiziksel olarak etkin bir adsorpsiyonun olabileceğini belirtmektedir. Literatürde de belirtildiği gibi $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ 'nin $40-45 \text{ kJ mol}^{-1}$ den az olması etkileşimin fiziksel olarak gerçekleştiğini düşündürmektedir [2, 5, 20]

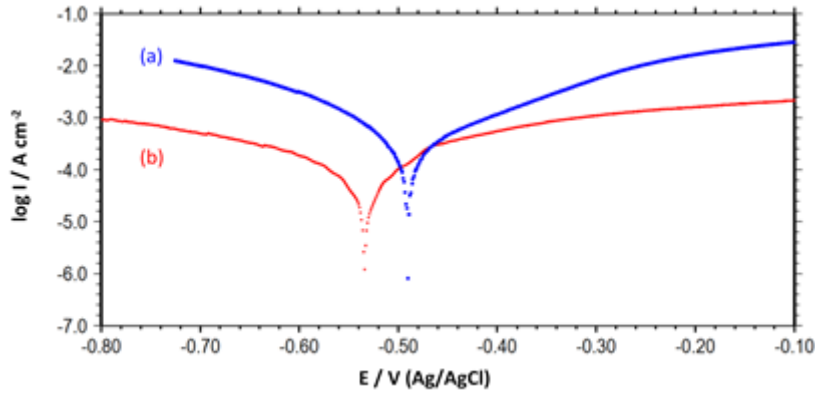


Şekil 5. Langmuir adsorpsiyon izotermi (a) ve MS'in farklı derişimlerde 2E4MT5C içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde elde edilen Nyquist eğrileri (b)

2E4MT5C'nin MS'in korozyon davranışına polarize koşullardaki etkisi, yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri ile incelenmiştir. Bu amaçla açık devre potansiyelinden itibaren ayrı ölçümler olacak şekilde katodik ve anodik yönlerde polarize edilen MS elektrotun elektrokimyasal davranışları Şekil 6'da verilmiştir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi [1, 2, 10] ile belirlenen korozyon akım yoğunluğu değerleri 2E4MT5C içermeyen ve içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde sırasıyla yaklaşık $2,7 \times 10^{-3}$ ve $7,9 \times 10^{-5}$ A cm⁻² olarak belirlenmiştir. Bu veriler ile hesaplanan inhibisyon etkinliği (η) % 97 dir. EIS ölçümlerinden 168 saat sonunda 5 mM inhibitör içeren ortamda η ise % 74 dür. Bu iki yöntem sonuçlarına göre hesaplanan % η verilerinin birbirinden farklı tespit edilmesi literatürde çok sık olmamakla birlikte, karşılaşılan bir durum olarak görülmektedir. Fouada ve ark. [24] elektrotun iki ölçüm tekniğinde farklı yüzey durumuna dikkati çekmektedir. EIS, açık devre potansiyelinde gerçekleştirilirken, polarizasyon ölçümlerinde, elektrot potansiyeli hücre geometrisinden, çözelti iletkenliğinden, referans elektrot yerleşiminden vb. kaynaklanan düzgün olmayan akım dağılımlarında polarize edilmektedir. Nazari ve ark. [25] ise EIS ve polarizasyon ölçümleri sonucunda söz konusu η değerlerini sırasıyla % 61,4 ve % 84,2 olarak belirlemiştir. El aufir ve ark. [26] tarafından sentezlenen 3 farklı tiyazol türevi için gerçekleştirilen bir çalışmada, MS'in HCl çözeltisindeki korozyon davranışları incelenmiştir. 0.5 mM inhibitör derişimlerinde; metil (E)-5-(4-klorofenil)-2-(((E)-4-metilbenziliden)hidrazono)-2,3-dihidrotiyazol-4-karboksilat içeren ortamda belirlenen korozyon akım yoğunluğu $97,58 \times 10^{-6}$ A cm⁻²; metil (E)-5-(4-klorofenil)-2-(((E)-4 nitrobenziliden)hidrazono)-2,3-dihidrotiyazol-4-karboksilat içeren ortamda $81,30 \times 10^{-6}$ A cm⁻² ve metil (E)-2-(((E)-4-klorobenziliden)hidrazono)-5-(4 klorofenil)-2,3-dihidrotiyazol-4-karboksilat içeren ortamda ise 60×10^{-6} A cm⁻² olarak belirtilmiştir. İnhibitör içermeyen 1 M HCl çözeltisinde MS için belirlenen korozyon akım yoğunluğu ise bu değerlerden oldukça yüksektir (507×10^{-6} A cm⁻²). Yazarlar sentezledikleri tiyazol türevlerinin korozyona karşı etkin inhibisyon değeri göstermesini, yapıarda bulunan kükürt, azot, oksijen ve aromatik halkalar sayesinde moleküllerin yüzeye kuvvetli adsorpsiyonu ile ilişkilendirmiştir. Tiyazol türevlerinin inhibisyon etkisinin araştırıldığı bir başka çalışma ve Gong ve ark. [7] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 2-amino-4-

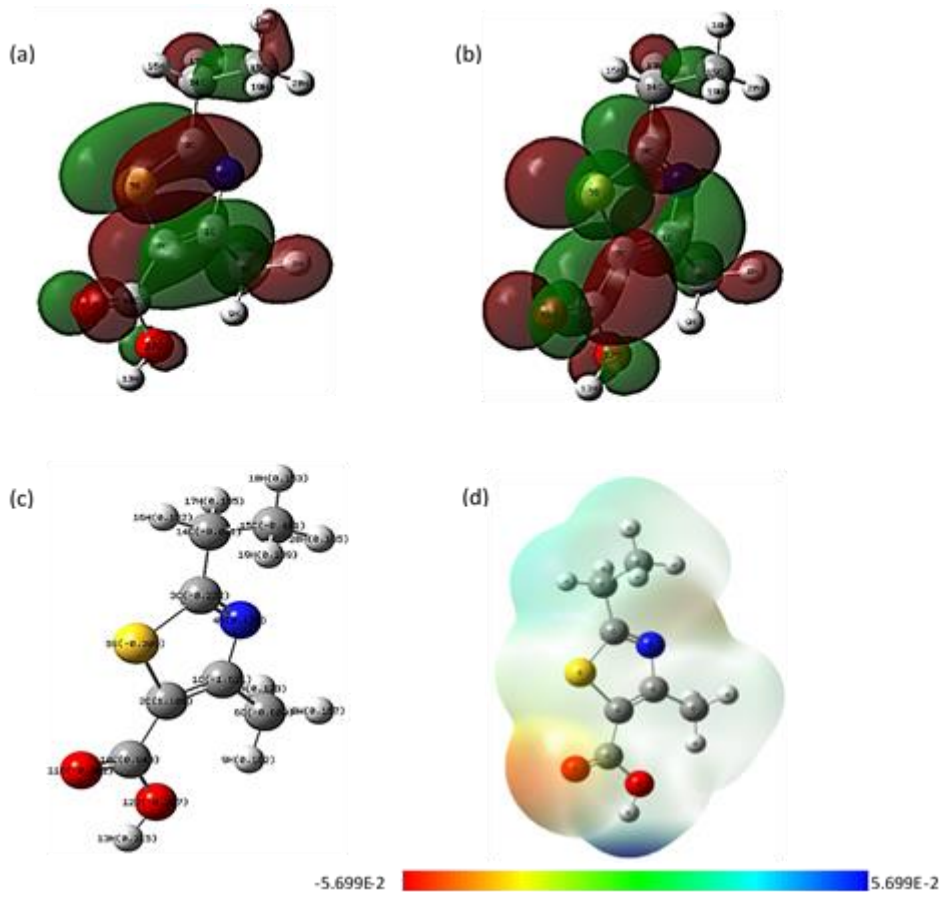
(4-metoksifenil)-tiyazol kullanıldı. 2-amino-4-(4-metoksifenil)-tiyazol içeren ortamlarda MS'in korozyon davranışı 0,5 M H₂SO₄ ve 1 M HCl çözeltilerinde değerlendirildi ve çalışılan en yüksek derişim olan 2.5 mM için sırasıyla 67.9 x10⁻⁶ A cm⁻² ve 19 x10⁻⁶ A cm⁻² akım yoğunluğu değerleri tespit edildi. İnhibitör içermeyen ortamlarda bu değerlerin sırasıyla 777 x10⁻⁶ A cm⁻² ve 174 x10⁻⁶ A cm⁻² olduğu belirtildi.

Şekil 6'da görüldüğü gibi, 2E4MT5C varlığında hem anodik hem de katodik akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı ayrıca, MS'in korozyon potansiyelinin 2E4MT5C içermeyen ve içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde fazla değişmemekle beraber farkın 80 mV'dan az olduğu görülmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda 80 mV'luk farkın altındaki değerler için inhibitörler "karma inhibitör" olarak adlandırılmaktadır, bu nedenle 2E4MT5C için de karma inhibitör betimlemesi yapılmaktadır [3, 20, 27].



Şekil 6. MS'in 168 saat daldırma süresi sonunda 2E4MT5C içermeyen (a) ve içeren (b) 0,5 M HCl çözeltilerindeki polarizasyon eğrileri.

Elektrokimyasal deney sonuçları 2E4MT5C'nin HCl çözeltisinde MS'in korozyonunu inhibe etme etkinliğine sahip olduğunu göstermiştir. İnhibisyon mekanizması ve adsorpsiyonun aydınlatılması için ayrıca 2E4MT5C molekülü teorik olarak da irdelenmiştir. DFT, moleküler dinamik, vb. teknikler kullanılarak korozyon inhibisyonu sağlayan moleküllerin koruma etkinliğinin elektrot yüzeyiyle etkileşimlerine dayandırılarak, adsorpsiyon mekanizmasının irdelenmesi 90'lı yıllardan itibaren önem arz eden bir konu olmuştur [4, 5]. Literatürde, inhibitörlerin adsorpsiyon davranışları aydınlatılırken genellikle elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) sunulur ve bu yüzey haritası üzerinden elektrofilik/nükleofilik bölgeler gösterilerek inhibitör-metal etkileşimleri açıklanabilir [28-30]. Ayrıca LUMO, HOMO enerjileri ve bunlar arasındaki fark ise gerek adsorpsiyonun kuvveti gerekse molekülün kararlılığıyla ilgili bilgiler sağlamaktadır. Bu sebeple; 2E4MT5C için bazı teorik parametreler belirlenmiştir. Şekil 7'de HOMO, LUMO yüzeyleri, her bir atomun Mulliken yükleri ve MEP görülmektedir. MEP in negatif (kırmızı renk) bölgeleri elektrofilik reaktiviteyi (elektronca zengin), ve pozitif (mavi renk) bölgeleri nükleofilik reaktivite (elektronca fakir) ilgilidir. Ayrıca MEP yüzeyindeki diğer renkler hafifçe elektron eksik bölgeleri açık mavi, hafifçe elektronca fazla bölgeleri sarı ile nötr bölgeleri ise yeşil renk ile gösterilebilir [31].



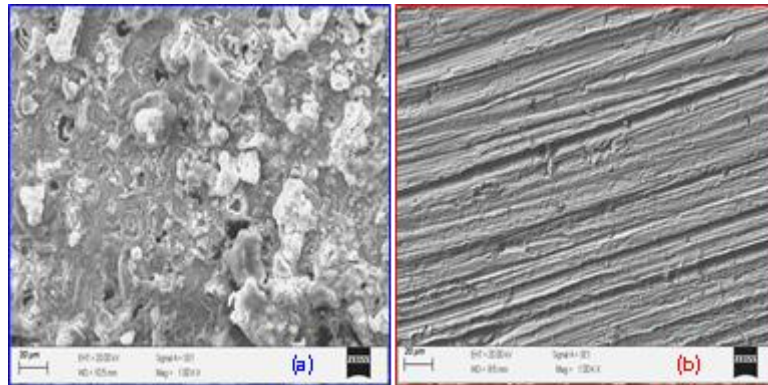
Şekil 7. 2E4MT5C'nin HOMO yüzeyi (a), LUMO yüzeyi (b), atomların Mulliken yükleri (c), MEP (d)

Şekil 7'de HOMO ve LUMO yüzeylerinin molekülün tamamını kaplayacak biçimde dağıldığı görülmektedir fakat etil grup (-C₂H₅) üzerinde orbital dağılımı daha zayıftır. Büyük bir olasılıkla, 2E4MT5C'in HOMO'ü metalik yüzeye doğru yönelir, oksijen atomlarının bulunduğu bölgenin nükleofilik bölge olarak davrandığı ve MS yüzeyine adsorpsiyonun bu kısımdan meydana geldiği düşünülmektedir (Şekil 7). Teorik verilere ait bilgiler Tablo 2'de görülmektedir. LUMO ve HOMO enerjileri sırasıyla -1,78 eV ve -6,89 eV olarak tespit edilmiştir. Söz konusu orbitallerin enerji farkı 5,11 eV'dur. 2E4MT5C'in dipol momentini 5,96 Debye dir. 2E4MT5C'in yüksek dipol momentini sayesinde MS yüzeyine güçlü adsorplandığı düşünülmektedir [26]. Elektronegatiflik ($\chi = -1/2(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})$) değeri 4,34; kimyasal sertliği ($\eta = -1/2 (E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$) 2,56 ve kimyasal yumuşaklığı ($s=1/ \eta$) 0,39 olarak belirlenmiştir. Literatürde tiyazol ve türevi bileşiklerin elektronegatiflik, kimyasal sertlik vb. sayısal değerlerinin bu çalışmada belirlenen değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir [32]. Elektronegatiflik (χ), metalle paylaşılan elektron çiftini çekmek için moleküldeki bir atomun eğilimi gösterir. Sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) kavramları, moleküler kararlılığı ve reaktiviteyi ölçmek için ihtiyaç duyulan önemli parametrelerdir. Sert bir molekül geniş bir enerji aralığına sahiptir, yumuşak bir molekül ise küçük bir enerji aralığına sahiptir [31]. 2E4MT5C'in yapısındaki C=N ve C=C bağlarının π -elektronları, S ve O üzerindeki oç'lerin de MS yüzeyine adsorpsiyonu kuvvetlendirdiği düşünülebilir [33-35].

Tablo 2. 2E4MT5C molekülü için hesaplanan parametreler

IUPAC adlandırma	2-etil-4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilik asit
Kapalı formül	C ₇ H ₉ NO ₂ S
E _{HOMO} (eV)	-6,89
Dipol moment (Debye)	5,96
Molekül kütlesi (amu)	171,220
E _{LUMO} (eV)	-1,78
ΔE	5,11
Elektronegatiflik (χ)	4,34
Kimyasal sertlik (η)	2,56
Kimyasal yumuşaklık (s)	0,39

2E4MT5C'in MS yüzeyine adsorpsiyonu çok ince bir inhibitor film oluşumuna neden olabilir ve bu film MS'yi korozif ortamdan koruyabilir. MS'in yüzey morfolojisi 2E4MT5C varlığında oldukça değişmiştir. Şekil 8'de SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere 2E4MT5C içermeyen ortamda 7 günlük daldırma süresinde HCl çözeltisinin korozif etkisi ile MS yüzeyi bozunurken, 2E4MT5C içeren ortamda yüzeyin korozyona karşı etkili şekilde korunduğu gözlenmiştir. Şekil 8.a'da yüzey oldukça heterojen ve çukurcuklar, korozyon ürünleri vb. gözlenirken, Şekil 8.b'de homojen bir yüzey yapısı dikkati çekmektedir.

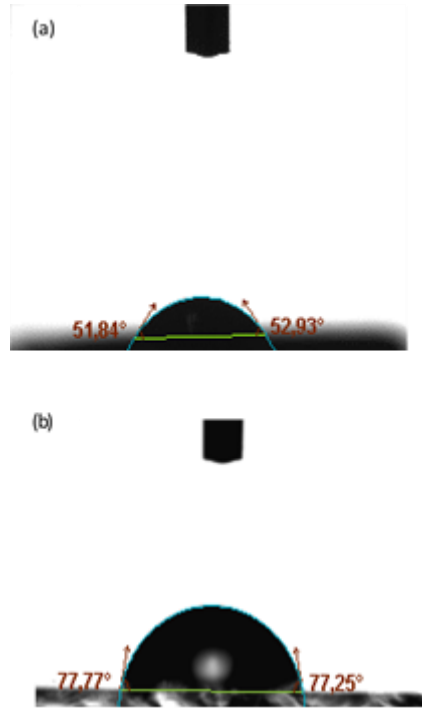


Şekil 8. MS'in 168 saat daldırma süresi sonunda 2E4MT5C içermeyen (a) ve içeren (b) 0,5 M HCl çözeltilerindeki SEM görüntüleri

Şekil 9'da MS'in 168 saat daldırma süresi sonunda 2E4MT5C içermeyen (a) ve içeren (b) 0,5 M HCl çözeltilerindeki sıvı temas açısı ölçümleri görülmektedir. Bu ölçümler hem yüzey pürüzlülüğü hem de hidrofilik-hidrofobik davranışın anlaşılması açısından önemlidir.

Şekil 9.a'da ortalama temas açısı 52° iken Şekil 9.b'de yaklaşık 77° dir. Bu durum 0,5 M HCl çözeltisinde 7 gün bekletilen MS'in korozyona uğradığı için 2E4MT5C içeren ortama kıyasla daha pürüzlü ve heterojen bir morfolojiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Temas açısı ölçümlerinin Şekil 9'da sunulan SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Deneysel olarak elde edilen bulgular, teorik veriler ve yüzey analizleri bir bütün olarak değerlendirildiğinde genel olarak 2E4MT5C'in MS'in HCl çözeltisindeki korozyon davranışını inhibe ettiği görülmektedir.



Şekil 9. MS'in 2E4MT5C içermeyen (a) ve içeren (b) 0,5 M HCl çözeltisinde 7 gün sonunda belirlenen temas açıları

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada 2-etil-4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilik asitin (2E4MT5C) asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyon davranışına inhibisyon etkisi incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına göre 7 günlük daldırma süresine rağmen 2E4MT5C yaklaşık %74'lük inhibisyon etkinliği ile MS'i korozyona karşı korumaktadır. Tafel polarizasyon yöntemi ile elde edilen korozyon hızları kıyaslandığında; 2E4MT5C içermeyen ve içeren ortamlarda değerler yaklaşık 30 kat azaldığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline uygun olduğu görülmüştür. DFT ile belirlenen Mulliken yükleri değerlendirildiğinde; adsorpsiyonun 2E4MT5C'in azot ve oksijen uçlarından gerçekleştiği düşünülmektedir. SEM görüntülerinden 2E4MT5C içermeyen ortama maruz kalan MS yüzeyinin korozyona uğradığı için oldukça pürüzlü olduğu, 2E4MT5C içeren ortamda ise daha homojen bir yüzey olduğu tespit edilmiştir. Yüzey temas açılarından elde edilen bulgular da SEM görüntülerini destekler niteliktedir.

Kısaca; 2-etil-4-metil-1,3-tiyazol-5-karboksilik asitin yumuşak çeliğin HCl çözeltisindeki korozyon davranışını inhibe ettiği anlaşılmaktadır. Bu çalışma ile elde edilen sonuçlara göre; 2E4MT5C'in özellikle asit içeren çözeltilerle yapılan temizleme işlemlerinde, asit sirkülasyonunun olduğu boru sistemlerinde, etkin bir korozyon inhibitörü olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Salcı A., Yüksel H.&Solmaz R., (2022). Experimental studies on the corrosion inhibition performance of 2-(2-aminophenyl)benzimidazole for mild steel protection in 1 M HCl solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 134 104349.
- [2] Nayak P., Kumari P.P.&Rao S. A., (2022). Electrochemical approach to interfacial adsorption and inhibitory performance of (2E)-2- [(1H-Imidazole 2yl) methyldene] Hydrazine-1-carbothioamide for corrosion mitigation, *Chemical Data Collections*, 38.
- [3] Alamry K. A., Aslam R., Khan A., Hussein M. A.&Tashkandi N. Y., (2022). Evaluation of corrosion inhibition performance of thiazolidine-2,4-diones and its amino derivative: Gravimetric, electrochemical, spectroscopic, and surface morphological studies, *Process Safety and Environmental Protection*, 159 178-197.

- [4] Tiwari N., Mitra R. K.&Yadav M., (2021). Corrosion protection of petroleum oil well/tubing steel using thiadiazolines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation, *Surfaces and Interfaces*, 22 100770.
- [5] Oubaaqa M. *et al.*, (2021). Insight into the corrosion inhibition of new amino-acids as efficient inhibitors for mild steel in HCl solution: Experimental studies and theoretical calculations, *Journal of Molecular Liquids*, 334.
- [6] Dil G., Göksenli A., Yüksel B.&Muhaffel F., (2020). Isıl İşlemin Akımsız Ni-B/Ni-B-W Dupleks Kaplamanın Korozyon Direncine Etkisinin Analiz Edilmesi, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (2).
- [7] Gong W., Yin X., Liu Y., Chen Y.&Yang W., (2019). 2-Amino-4-(4-methoxyphenyl)-thiazole as a novel corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Progress in Organic Coatings*, 126 150-161.
- [8] Gong W., Xu B., Yin X., Liu Y., Chen Y.&Yang W., (2019). Halogen-substituted thiazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 0.5 M sulfuric acid at high temperature, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97 466-479.
- [9] Zhang J. *et al.*, (2021). Combining experiment and theory researches to insight into anti-corrosion nature of a novel thiazole derivatives, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 122 190-200.
- [10] Hou Y., Zhu L., He K., Yang Z., Ma S.&Lei J., (2022). Synthesis of three imidazole derivatives and corrosion inhibition performance for copper, *Journal of Molecular Liquids*, 348.
- [11] El Ibrahimy B., Baddouh A., Oukhrib R., El Issami S., Hafidi Z.&Bazzi L., (2021). Electrochemical and in silico investigations into the corrosion inhibition of cyclic amino acids on tin metal in the saline environment, *Surfaces and Interfaces*, 23.
- [12] Pal S., Ji G., Lgaz H., Chung I.-M.&Prakash R., (2020). Lemon seeds as green coating material for mitigation of mild steel corrosion in acid media: Molecular dynamics simulations, quantum chemical calculations and electrochemical studies, *Journal of Molecular Liquids*, 316.
- [13] Machado Fernandes C. *et al.*, (2020). Use of a theoretical prediction method and quantum chemical calculations for the design, synthesis and experimental evaluation of three green corrosion inhibitors for mild steel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 599.
- [14] Farahati R., Ghaffarnejad A., Mousavi-Khoshdel S. M., Rezaia J., Behzadi H.&Shockravi A., (2019). Synthesis and potential applications of some thiazoles as corrosion inhibitor of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies, *Progress in Organic Coatings*, 132 417-428.
- [15] Bhaskaran, Pancharatna P. D., Lata S.&Singh G., (2019). Imidazolium based ionic liquid as an efficient and green corrosion constraint for mild steel at acidic pH levels, *Journal of Molecular Liquids*, 278 467-476.
- [16] Ongun Yüce A., Doğru Mert B., Kardaş G.&Yazıcı B., (2014). Electrochemical and quantum chemical studies of 2-amino-4-methyl-thiazole as corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *Corrosion Science*, 83 310-316.
- [17] Thakur A.&Kumar A., (2020). A Review On Thiazole Derivatives As Corrosion Inhibitors For Metals And Their Alloys, *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*, 07 (07), 3702-3712.
- [18] Sigma Aldrich. (2020). Safety Data Sheet. <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/sds/aldrich/cbr00267>.
- [19] Manivel A., Ramkumar S., Wu J. J., Asiri A. M.&Anandan S., (2014). Exploration of (S)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazole-2,6-diamine as feasible corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (1), 463-470.
- [20] Abd El-Lateef H. M., Sayed A. R.&Shalabi K., (2022). Studying the effect of two isomer forms thiazole and thiadiazine on the inhibition of acidic chloride-induced steel corrosion: Empirical and Computer simulation explorations, *Journal of Molecular Liquids*, 356.
- [21] Soltani N., Tavakkoli N., Khayat Kashani M., Mosavizadeh A., Oguzie E. E.&Jalali M. R., (2014). Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (5), 3217-3227.
- [22] Fattah-alhosseini A.&Noori M., (2016). Corrosion inhibition of SAE 1018 carbon steel in H₂S and HCl solutions by lemon verbena leaves extract, *Measurement*, 94 787-793.
- [23] Bagga M. K., Gadi R., Yadav O. S., Kumar R., Chopra R.&Singh G., (2016). Investigation of phytochemical components and corrosion inhibition property of Ficus racemosa stem extract on mild steel in H₂SO₄ medium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (4), 4699-4707.
- [24] Fouda A. S., Al-bonayan A. M., Eissa M., Eid D. M., (2022). Electrochemical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition of 1037 carbon steel by different types of surfactants, *RSC Advances*, 12, 3253-3273.

- [25] Nazari M. H., Shihab M. S., Havens E. A., Shi X., (2020). Mechanism of corrosion protection in chloride solution by an apple-based green inhibitor: experimental and theoretical studies, *Journal of Infrastructure Preservation and Resilience*, 1 (7), 1-19.
- [26] El aoufir Y. *et al.*, (2020). Evaluation of inhibitive and adsorption behavior of thiazole-4-carboxylates on mild steel corrosion in HCl, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 606-618.
- [27] Özkır D.&Kayakırılmaz K., (2020). The Inhibitor Effect of (E)-5-[(4-(benzyl(methyl)amino)phenyl)diazenyl]-1,4-dimethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium zinc(II) Chloride, an Industrial Cationic Azo Dye, onto Reducing Acidic Corrosion Rate of Mild Steel, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11 (3), 257-272.
- [28] Berisha A., (2020). Experimental, Monte Carlo and Molecular Dynamic Study on Corrosion Inhibition of Mild Steel by Pyridine Derivatives in Aqueous Perchloric Acid, *Electrochem*, 1 (2), 188-199.
- [29] Berisha A., Podvorica F. I., Mehmeti V., Syla F.&Vataj D., (2015). Theoretical and Experimental Studies of The Corrosion Behavior of Some Thiazole Derivatives Toward Mild Steel in Sulfuric Acid Media, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 34 (2), 1-8.
- [30] Hegazy M. A., Hegazy M. M., Awad M. K.&Shawky M., (2021). Chemical, electrochemical, theoretical (DFT & MEP), thermodynamics and surface morphology studies of carbon steel during gas and oil production using three novel di-cationic amphiphiles as corrosion inhibitors in acidic medium, *Journal of Molecular Liquids*, 337.
- [31] Sagdinc S. G., Zor S.&Yıldız E., (2018). Corrosion Inhibition on Stainless Steel of Benzamide and Thioacetamide and Quantum Chemical Studies on The Density Functional Theory *XVth International Corrosion Symposium*, 266-286.
- [32] Tüzün B.&Bhawsar J., (2021). Quantum chemical study of thiazole derivatives as corrosion inhibitors based on density functional theory, *Arabian Journal of Chemistry*, 14 (2).
- [33] Ansari K. R., Quraishi M. A.&Singh A., (2015). Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by some pyridine derivatives: An experimental and quantum chemical study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25 89-98.
- [34] Doğru Mert B., (2017). Yumuşak Çeliğin Korozyon Davranışı, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32 (2), 145-152.
- [35] Kosari A. *et al.*, (2014). Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow, *Corrosion Science*, 78 138-150.