

Silan Bileşiklerinin Metallerin Korozyon Davranışına Etkisinin Teorik Olarak İncelenmesi

Goncagül AKSARAY^{1*}

¹Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Balcalı, Adana, 01330, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0003-4338-6049>

*Sorumlu yazar: goncagulaksaray@gmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihçesi:

Geliş tarihi: 07.08.2023

Kabul tarihi: 26.02.2024

Online Yayınlanma: 10.06.2024

Anahtar Kelimeler

Korozyon

İnhibitör

Metaller

Silan

DFT

ÖZ

Korozyonun metaller ve alaşımları üzerindeki olumsuz etkilerinin azaltılması ya da tamamen ortadan kaldırılması için teknikte bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en fazla kullanılanı korozyon hızını azaltıcı inhibitör kullanımıdır. İnhibitörler organik, inorganik yapıda bulunan hazır kimyasallardan elde edilebileceği gibi yeşil kimya kullanılarak doğada hali hazırda bulunan maddelerden de sentezlenebilmektedir. Burada önemli olan kullanılacak inhibitörün seçimini yapabilmektir. Korozyondan korunma için oluşacak maliyetin malzemeyi doğrudan değiştirmekten çok daha ucuz olması korozyondan korunma uygulamalarının temel prensiplerindedir. Bu nedenle deneysel uygulama sayısının ve kullanılacak kimyasalların çevreye zararlı etkilerinin azaltılması, oluşacak iş gücü ve zaman kaybının minimuma indirilmesi nedeniyle DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı) kullanımı inhibitörün doğru seçiminde önemli ip uçları vermektedir. Bu çalışmada inhibitör olarak değerlendirilebilecek iki potansiyel molekül trimetil metoksi silan ve trivinil etoksi silanın inhibitör olarak kullanım potansiyellerini aydınlatmak amacıyla DFT B3LYP yaklaşımıyla 6-311G baz seti ile optimize edildikten sonra, moleküldeki her bir atoma ait Mulliken yükler, HOMO ve LUMO enerjileri, dipol momentleri belirlenmiştir.

Theoretical Investigation of the Effect of Silane Compounds on the Corrosion Behavior of Metals

Research Article

Article History:

Received: 07.08.2023

Accepted: 26.02.2024

Available online: 10.06.2024

Keywords:

Corrosion

Inhibitor

Metals

Silane

DFT

ABSTRACT

A range of procedures used in current technology help diminish or completely eradicate the harmful effects of corrosion on metals and their alloys. The use of inhibitors that slow the corrosion rate is the most frequently used technique. Inhibitors can be purchased as already prepared chemicals with organic or inorganic structures or created via green chemistry from elements already present in nature. The important thing here is to be able to choose the inhibitor to be used. One of the basic principles of corrosion protection applications is that the cost of corrosion protection is much cheaper than directly replacing the material. For this reason, the use of DFT (Density Functional Theory) gives important clues in the correct selection of the inhibitor, since the number of experimental applications and the harmful effects of the chemicals to be used are reduced, and the loss of labor and time is minimized. In this study, two potential molecules that can be considered as inhibitors, trimethyl methoxy silane and trivinyl ethoxy silane, were optimized with the 6-311G base set with the DFT B3LYP approach in order to elucidate their use as inhibitors, then

Giriş

Korozyon, metal ve alaşımlarının çevreleri ile etkileşerek elektrokimyasal olarak bozunmasıdır ve doğal olarak ortaya çıkan bir süreç olup, önemli bir endüstriyel sorundur. Antik uygarlıklardan en son teknolojiye kadar korozyon, insan toplumunun tarihini ve gelişimini şekillendirmede çok önemli bir rol oynamıştır. Çevresel kirliliğin ve endüstriyel atıkların artması sonucu NO_x; SO_x gibi gazlarının yol açtığı asit yağmurlarının sebep olduğu metal kayıplarından korunmak için metallerin uzun ömürlü ve güvenilir olmasını sağlamak amacıyla korozyon kontrol ve koruma teknikleri oldukça önemli hale gelmiştir. Metallerin korozyona uğraması, maliyetli hasarlara ve yapısal zayıflamaya neden olabilir (Özer., 2021; Sarioğlu ve ark., 2021; Akgül ve ark., 2023). Korozyonun önlenmesi hususunda inhibitörlerin kullanımı etkili bir yöntemdir (Salleh ve ark., 2021; Tan ve ark., 2021). İnhibitör maddeler, metallerin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak korozyon sürecini yavaşlatır veya tamamen engeller. Literatürde özellikle asidik ortamda metalleri korozyondan korumak amacıyla organik ve inorganik inhibitör maddelerden yararlanılmıştır. Akgül ve ark., 2023; piridinyum azotuna bağlı farklı fonksiyonel grup içeren iki adet katyonik yüzey aktif maddeyi sentezleyerek asidik ortamdaki inhibisyon etkisini incelemişlerdir. Öztürk ve ark., 2023; sentezlemiş oldukları yüzey aktif maddelerin asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonunu engellemeye etkisini incelemişlerdir. Asan (2023), yeşil inhibitör olarak nikotinamidin paslanmaz çeliğin asidik ortamdaki korozyon davranışına etkisini incelemiştir. Korozyon inhibitörlerinin kullanılması, metallerin ömrünü uzatır, maliyetli onarımları azaltır ve endüstriyel ekipmanların verimliliğini artırır. Bu avantajlar, korozyon kontrolünde inhibitörlerin yaygın olarak tercih edilmesini sağlar. Burada en önemli nokta doğru inhibitör seçimidir (Şahin, 2019; Asan, 2023; Öztürk ve ark., 2023). İnhibitör seçiminde, metallerin maruz kalacağı ortamın özelliklerini değerlendirmek önemlidir. Bunlar arasında sıcaklık, pH, nem, tuzluluk gibi faktörler yer alır. Ayrıca seçilecek olan inhibitörün çalışma prensibi ve koruma mekanizması gözden geçirilmelidir.

Kimyasal bileşiklerin korozyon sürecini nasıl etkilediğini ve koruyucu bir tabaka oluşturarak metalleri nasıl koruduğunu anlamak önemlidir. İnhibitörün uygulanacağı metal/alaşımı, sistem veya yüzey dikkate alınmalıdır. Bazı inhibitörler sıvı formda kullanılabilirken, bazıları toz veya film şeklinde olabilir. Bazı organik inhibitörlerin çevreye

zararlı etkileri nedeniyle aynı içeriğe sahip doğal maddelerden elde edilen organik inhibitörler sıvı formda kullanılmaktadır. Ongun Yüce (2019); yapmış olduğu çalışmada dut yapraklarını ekstrakte ederek farklı derişimde çözeltiler hazırlayarak inhibisyon etkinliğini araştırmıştır. Bununla birlikte beton yapıların korozyondan korunmasında toz halde inhibitör maddeler kullanılmaktadır (Aydın ve ark., 2013). İnhibitörün uygulama yöntemi, kullanım kolaylığı ve etkinliği açısından oldukça önemlidir. İnhibitörün etkinliğinde korozyonu ne kadar iyi engellediği ve koruyucu etkisini ne kadar süreyle devam ettirdiği de önemli bir faktördür (Kadhim ve ark., 2021).

Dayanıklı inhibitörler, uzun süreli koruma sağlayarak maliyetleri düşürebilir. İnhibitörün maliyeti, kullanılacak miktar, etkinlik ve dayanıklılık gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir (Karakurt., 2021). Tüm bu konularda doğru seçimin yapılabilmesi için deneysel uygulamalardan önce teorik olarak değerlendirmeler de yapılmalıdır. DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı), bu yöntemlerden biridir (Dutta ve ark., 2017; Ergan, 2021). Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), yoğun madde fiziği, kuantum kimyası ve malzeme biliminde güçlü ve yaygın olarak kullanılan teorik bir yöntemdir (Skylaris, 2016; Qiang ve ark., 2016). Moleküllerin, katıların ve etkileşen elektronları içeren diğer sistemlerin elektronik yapısını ve özelliklerini incelemek için kullanılır.

DFT moleküler sistemlerin elektronik yapısını ve davranışını hesaplamak için kullanılan bir hesaplama kimyası yöntemidir (Gece, 2008; Guo ve ark., 2017). Moleküler yapıları, reaktiviteyi ve spektroskopik özellikleri tahmin etmek için hesaplamalı kimyada; yeni malzemeleri anlayabilmek ve tasarlamak için malzeme biliminde ve nanoparçacıkların özelliklerini incelemek için nanoteknolojide kullanılmaktadır. DFT'nin inhibitör seçimindeki kullanımına gelince; bu yöntem inhibitörlerin elektronik ve yapısal özelliklerini değerlendirmek, elektrofilitiklik, elektronegatiflik, nükleofilitiklik, sertlik ve korozyon inhibisyonu yeteneklerini tahmin etmek için kullanılmaktadır (Tüzün, 2019; Karakurt, 2021; Mert, 2022). DFT yönteminde ilk adım, potansiyel inhibitör adaylarının belirlenmesidir. Bu adaylar, inhibitör özellikleri olan kimyasal bileşikler veya bileşiklerin belirli grupları olabilir. İnhibitör adaylarının moleküler yapıları DFT hesaplamaları için optimize edilmelidir. Optimize etmek inhibitörlerin enerji minimumlarında bulunacakları geometrik yapılarının hesaplanması ile gerçekleşir. DFT hesaplamalarıyla, inhibitör özelliği gösteren maddenin moleküler orbitallerinin elektronik ve yapısal özellikleri değerlendirilebilir. Örneđin, elektron yoğunluğu, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital - en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - en düşük dolmamış moleküler orbital) enerjileri, bağlanma enerjileri ve elektrokimyasal özellikler gibi parametreler incelenebilir. Ayrıca

molekülün dipol momenti ve içerdiği atomların taşıdığı Mulliken yükleri de belirlenebilir (Fernandes ve ark, 2020; Pal ve ark., 2020). İnhibitör adaylarının metal yüzeyine adsorpsiyon davranışları da DFT hesaplamalarıyla değerlendirilebilir (Obot ve ark., 2015; Abdallah ve ark., 2019). DFT hesaplamaları inhibitörlerin metal yüzeyine nasıl bağlandığını ve koruyucu bir tabaka oluşturup oluşturmadığını anlamak için önemlidir. Adsorpsiyon enerjileri, inhibitörlerin yüzeye yapışma yeteneklerini tahmin etmek için kullanılabilir. Tek başına yeterli olmayan teorik yöntemlerin kullanım amacı deneysel uygulama sayılarının azaltılması böylelikle ekonomik kayıpların ortadan kalkması, kimyasal sarfının ve çevreye olumsuz etkilerinin azaltılması, iş gücü ve zaman tasarrufu yapılmasıdır.

Bu çalışmada inhibitör olarak değerlendirilebilecek iki potansiyel molekül trimetil metoksi silan ve trivinil etoksi silan DFT B3LYP yaklaşımıyla 6-311G baz seti ile optimize edildikten sonra, moleküldeki her bir atoma ait Mulliken yükler, HOMO ve LUMO enerjileri, dipol momentleri belirlenmiştir. Çalışma söz konusu maddelerin asidik ortamda çelik alaşımlarının korozyonuna inhibitör olarak kullanım potansiyellerini aydınlatmaya yöneliktir. Çalışmada çelik alaşımlarının seçilme nedeni mekanik özelliklerinin iyi olması ve maliyetinin düşük olması nedeniyle endüstride oldukça fazla kullanılmasıdır. Literatürde trimetil metoksi silanın ve trivinil etoksi silanın farklı organik bileşiklerle birleştirilerek yapılan çalışmalarda etkili korozyon inhibitör özelliğine sahip oldukları belirlenmiştir (Uygun, 2011; Javadi ve ark., 2019). Bu çalışmada bu inhibitör maddelerin tek başına korozyon etkisinin teorik hesaplamaları yapılmıştır. Çalışma deneysel olarak inhibisyon özelliği taşıyan silan bileşiklerinin adsorpsiyon ve inhibisyon etkinliklerinin aydınlatılması açısından tasarlanmıştır.

Materyal ve Metod

Trimetil metoksi silan ve trivinil etoksi silanın kuantum hesaplamaları, tüm atomlar için 6-31G temel seti ile yoğunluk fonksiyonel teorisini (DFT) kullanan Gaussian 03W yazılımı ile yapıldı. Moleküller için en yüksek dolu moleküler orbital (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbitalin enerjisi (E_{LUMO}), LUMO ile HOMO arasındaki enerji boşluğu (ΔE) ve omurga atomları üzerindeki Mulliken yükleri belirlendi. Optimize edilmiş moleküler yapılar ve HOMO, LUMO yüzeyleri Gauss View kullanılarak görselleştirildi.

Mutlak elektronegatiflik (χ), mutlak sertlik (η) değerleri ve mutlak yumuşaklık (δ) hesaplandı.

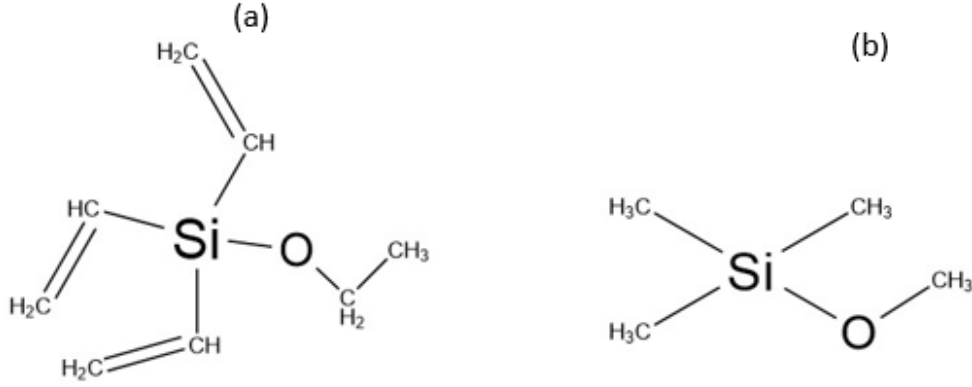
$$A = - E_{LUMO} \quad (2.1)$$

$$I = - E_{HOMO} \quad (2.2)$$

$$\chi = I + A/2 \quad (2.3)$$

$$\eta = I-A/2 \quad (2.4)$$

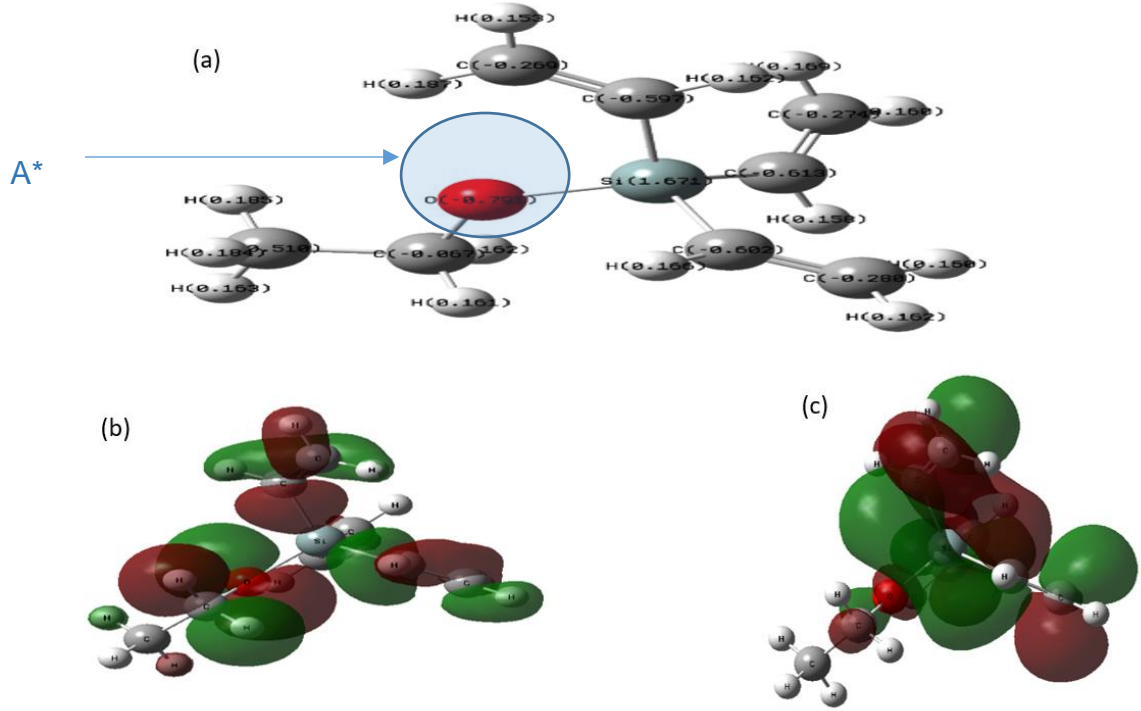
$$\delta = 1/ \eta \quad (2.5)$$



Şekil 1. Triviniletoksi silan (a) ve Trimetil metoksi silanın (b) molekül formülleri

Bulgular ve Tartışma

Silanlar, tek ya da daha fazla silisyum atomu içeren çift fonksiyonlu bileşiklerdir. Silanlar uygulandığı malzemenin yüzey enerjisini ve ıslanabilirliğini arttırırken yüzey gerilimini azaltarak malzeme yüzeyine yapışmayı sağlayan organik ya da inorganik bağlayıcılardır. Amidler, epoksiler, organik asitler, polimer ve kopolimer malzemeler organik bağlayıcı; silikatlar inorganik bağlayıcı iken silanlar organik-inorganik bağlayıcı sınıfına girmektedirler (Matinlinna ve ark., 2007). Silan molekülleri bakır, metal alaşımları (AA2024-T3 alaşımı, WE43 magnezyum alaşımı gibi), çelik ve alüminyum alaşımları gibi metalleri korozyona karşı korumada üstün performans göstermektedirler (Zucchi ve ark., 2004; Palanivel ve ark., 2005; Trabelsi ve ark., 2006; Hu ve ark., 2007; Kartsonakis ve ark., 2012 ; Jeyaram ve ark., 2020; Li ve ark., 2023). Silan molekülleri Si - O - C_n H_(2n+1) grupları içerir; bunlar, hidrolizden sonra reaktif silanol grupları Si -OH'ye metal yüzey üzerinde kovalent bağlı bir tabaka oluşturur (Campestrini ve ark., 2004). Bağlı bulunan etoksi veya metoksi grupları, sisteme su eklendiğinde hidrolize edilir ve ortaya çıkan yapısında hidrojen bağları bulunan silanol grupları SiOH, substrat yüzeyindeki metal hidroksit gruplarıyla reaksiyona girerek bir SiOM kovalent bağlı metal/film arayüzü oluşturur. Kaplanmış alt-tabakaların ısıtılması, biriken filmin kütlesindeki silan molekülleri arasında çapraz bağlanma ile sonuçlanır; metal yüzeyle reaksiyona girmeyen silanol grupları yoğunlaşarak Si -O - Si siloksan zincirleri oluşturur. Çapraz bağlanma ve dallanma, elektrolitin alttaki metale erişimini sınırlayan ve dolayısıyla



Şekil 4. Trivinil Etoksi Silanın Mulliken atomik yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbital geometrileri

Şekil 3 ve 4’de trimetil metoksi silan ve trivinil etoksi silanın molekülündeki atomların Mulliken yükleri incelendiğinde negatif yüklü merkezlerin karbonil ve hidroksil oksijenleri olduğu ve her hangi bir metal yüzeyine adsorpsiyonun bu bölgelerden gerçekleşebileceği düşünülmektedir. Şekil 3 ve 4 de muhtemel adsorpsiyon bölgeleri (A*) olarak işaretlenmiştir. Benzer durum literatürde çeşitli silan bileşikleri için de gözlenmiştir (Cheng ve ark.,2013). Mulliken yüklerinin bu negatif merkezleri ve sınır yörüngelerinin şekli, hidroliz enerji bariyerlerini azaltabilir. Sulu bir çözeltide korozyon inhibitörü olarak uygulanan silan molekülünün, hidrolize formda yüzeye etkileşime girdiği düşünülmektedir (Zucchi ve ark., 2004; Toorani ve ark., 2021), yani silantrioller formunda yüzey filmleri oluşmaktadır. Yüzeyde oluşan silan tabakasının yapısı dolayısıyla mekanik ve fiziksel özellikleri çeşitli faktörlerden etkilenir; sulu çözeltideki silan yapısı, silanların organo fonksiyonelliği, kurutma koşulları, substrat yüzey topolojisi ve yüzeyin kimyasal durumu. Bu çalışma teorik olarak kuantum kimyasal hesaplamalar ile gerçekleştirilmiştir ve metal yüzeyinde adsorpsiyonun meydana gelebileceği silan terminallerinin (Şekil 3 ve 4 A* bölgeleri) tespiti gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen teorik hesaplamalar sonucunda; trimetil metoksi silanın en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi 0,687eV; en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) enerjisi -7,076 eV; mutlak elektronegatiflik (χ) 3,538; mutlak sertlik (η) 3,882; mutlak yumuşaklık (δ) ise 0,258 olarak hesaplanmıştır. Bu orbitaller Şekil 3’te görülmektedir. Ayrıca bu molekülün dipol

moment değeri (1,5419 Debye), metallerin yüzeyine adsorpsiyonunun kolay bir şekilde gerçekleşebileceğini göstermektedir. ΔN değer (transfer edilen elektron ise literatüre uygun olarak aşağıda belirtilen formül ile hesaplanmış ve 0.446 olarak belirlenmiştir (Sastri ve ark., 1997). Hesaplamalarda demir (Fe) için χ değeri teorik olarak 7 alınmıştır.

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}$$

(2.6)

Aynı parametreler trivinil etoksi silan için değerlendirildiğinde; en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi -0,809 eV; en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) enerjisi -7,153 eV; mutlak elektronegatiflik (χ) 6,344; mutlak sertlik (η) 3,981; mutlak yumuşaklık (δ) ise 0,315 olarak hesaplanmıştır. Trivinil etoksi silan için χ_{Fe} kullanılarak belirlenen ΔN değeri 0,430'dur. Bu orbitaller Şekil 4'de görülmektedir. Trivinil etoksi silanın dipol moment değeri de oldukça yüksektir (1,322 Debye), bu durum bize metal yüzeyine adsorpsiyonun daha avantajlı hale geldiği göstermektedir. Daha yüksek E_{HOMO} değeri, adsorbe edilmiş katman boyunca taşıma sürecini etkileyerek adsorpsiyonu (ve dolayısıyla inhibisyonu) kolaylaştırır (Obot ve ark., 2015; Al-Qurashi ve ark., 2022; Badaik ve ark., 2023; Mamand ve ark., 2023). Diğer önemli parametreler mutlak elektronegatiflik, mutlak sertlik ve mutlak yumuşaklıktır. İnhibitör moleküllerin etkinliği genellikle χ azaldıkça artar. İnhibitör molekülleri yumuşak bir baz gibi davranır ve metal yüzeyi yumuşak bir asit gibi davranır. Bu nedenle yumuşak moleküller sert moleküllere göre daha reaktiftir ve inhibisyon etkinliği η azaldıkça artar. Şekil 3 ve 4'deki moleküller kıyaslandığında daha düşük η (aynı zamanda daha yüksek δ değeri); daha düşük ΔE (6,344 eV) sebebiyle trivinil etoksi silanın daha aktif olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, trivinil etoksi silanın E_{HOMO} değeri ile trimetil metoksi silaninkini kıyaslandığında bu molekülün, düşük enerjili boş moleküler yörüngelere sahip uygun alıcı moleküllere elektron verme eğiliminde olduğunu desteklemektedir. Özellikle demirli malzemeler için literatürde bu değerlerin -7,902 eV olduğu bilinmektedir, alüminyum için ise bu değer yaklaşık -5,985 eV civarındadır (Sastri ve ark., 1997).

Sonuç ve Öneriler

Bu çalışma, metalleri korozyondan korumada en etkili yöntemlerden biri olan inhibitör kullanımının deney yapmadan önce teorik olarak inhibitor olarak kullanılacak yapıların incelenmesinin korozyona karşı korunmada maliyetleri düşüreceği düşüncesinden yola

çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada silan bileşiklerinin yüzeyde film oluşturabilme özelliklerinin bilinmesi nedeniyle yapısı araştırılmak istenen trimetil metoksi silan ve trivinil etoksi silanın alternatif bir korozyon inhibitörü olabilecekleri hipotezi üzerinde durulmuştur. Belirlenen dipol momentleri sırasıyla 1,5419 Debye ve 1,322 Debye'dir. Her iki bileşik için de literatüre kıyasla uygun ΔE (7,763 ve 7,962 eV) değerleri ve ΔN (0,446 ve 0,430) değerleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlar; her iki molekülün de çelik alaşımları yüzeyine adsorpsiyonunun istemli olarak gerçekleşebileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon sayesinde çelik alaşımları yüzeyinde oluşan inhibitör film tabakasının malzemeyi korozyonun zararlı etkilerine karşı koruyacağı düşünülmektedir. Her iki bileşiğin genel kıyaslamasında ise her ne kadar yakın dipol moment ve ΔN değerleri sergilemiş olmalarına rağmen; Mulliken yük yoğunlukları, HOMO ve LUMO enerjileri vb parametreler dikkate alındığında; trivinil etoksi silanın (trimetil metoksi silana kıyasla artan molekül kütlesi ile Van Der Waals etkileşimlerini de arttırarak) daha aktif olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu araştırmanın gerçekleştirilmesi için teşvik ve bilimsel desteklerinden dolayı Prof.Dr. Birgül YAZICI, Prof.Dr. Gülfeza KARDAŞ ve Doç Dr. Başak DOĞRU MERT'e teşekkür ederim.

Kaynaklar

Abdallah M, Gad EAM, Sobhi M, Al-Fahemi JH, Alfakeer MM., 2019. Performance of tramadol drug as a safe inhibitor for aluminum corrosion In 1.0 M HCl solution and understanding mechanism of inhibition using DFT. Egyptian Journal of Petroleum, 28(2): 173-181.

Akgül G, Öztürk S., 2023. Piridinyum azotuna bağlı farklı fonksiyonel grup içeren iki adet katyonik yüzey aktif maddenin sentezi ve 1.0 M HCl ortamındaki korozyon inhibisyon özellikleri. Ata-Kimya Dergisi, 3(1): 1-8.

Al-Saadi S, Singh Raman RK., 2022. Silane coatings for corrosion and microbiologically influenced corrosion resistance of mild steel: A review. Materials, 15(21): 7809. <https://doi.org/10.3390/ma15217809>

Al-Qurashi OS, Wazzan N., 2022. Molecular and periodic DFT calculations of the corrosion protection of Fe (1 1 0) by individual components of Aerva lanata flower as a green corrosion inhibitor. Journal of Saudi Chemical Society, 26(6): 101566. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101566>

Asan G., 2023. The effect of nicotinamide, the green inhibitor, to the corrosion of stainless steel in acidic media. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38(3): 1431-1437.

Aydın Ö, Çizmecioğlu Z., 2013. Beton yapılarında inhibitör kullanımının korozyon önlemedeki etkinliğinin değerlendirilmesi. *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sigma*, 5: 129-137.

Badaik S, Ghosh R, Ray M, Nidhi M, Bhagat AN, Ambade B, Rout TK., 2023. Anti-corrosion properties of functionalized organo-silane coupling agents on interstitial free (if) steel in simulated saline solution. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2945957/v1>

Campestrini P, Terryn H, Vereecken J, De Wit JHW., 2004. Chromate conversion coating on aluminum alloys: iii. corrosion protection. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(6): B370.

Cheng X, Zhao Y, Liu Y, Li F., 2013. Role of F⁻ in the hydrolysis–condensation mechanisms of silicon alkoxide si (och₃)₄: a DFT investigation. *New Journal of Chemistry*, 37(5): 1371-1377. <https://doi.org/10.1039/c3nj41140k>

De Graeve I, Vereecken J, Franquet A, Van Schaftinghen T, Terryn H., 2007. Silane coating of metal substrates: complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. *Progress in Organic Coatings*, 59(3): 224-229.

Dutta A, Saha SK, Adhikari U, Banerjee P, Sukul D., 2017. Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1 M Hcl Solution: A combined experimental and theoretical approach. *Corrosion Science*, 123: 256-266.

Ergan E., 2021. Potansiyel korozyon inhibitörü olarak pirimidin türevlerinin dft hesaplaması ile teorik çalışmalar. *Journal of The Institute of Science & Technology/Fen Bilimleri Estitüsü Dergisi*, 11(3): 2142-2152.

Fernandes CM, Pina VG, Alvarez LX, de Albuquerque ACF, dos Santos Júnior FM, Barrios AM, Ponzio EA., 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: 124857.

Gece G. 2008. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 50(11): 2981-2992.

Guo L, Kaya S, Obot IB, Zheng X, Qiang Y., 2017. Toward understanding the anticorrosive mechanism of some thiourea derivatives for carbon steel corrosion: A combined

DFT and molecular dynamics investigation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 506, 478-485.

Hu JM, Liu L, Zhang JQ, Cao CN., 2007. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 58(4): 265-271. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.11.008>

Kadhim A, Al-Amiery AA, Alazawi R, Al-Ghezi MKS, Abass RH., 2021. Corrosion Inhibitors. A review. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 10(1): 54-67.

Karakurt T., 2021. Cu ve Fe metalleri için tiyadiazol türevi bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları ve korozyon inhibisyon aktiviteleri. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(2): 629-636.

Kartsonakis IA, Koumoulos EP, Balaskas AC, Pappas GS, Charitidis CA, Kordas GC., 2012. Hybrid organic–inorganic multilayer coatings including nanocontainers for corrosion protection of metal alloys. *Corrosion Science*, 57: 56-66. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.034>

Li J, Bai H, Feng Z., 2023. Advances in the modification of silane-based sol-gel coating to improve the corrosion resistance of magnesium alloys. *Molecules*, 28(6): 2563. <https://doi.org/10.3390/molecules28062563>.

Javadi E, Ghaffari M, Bahlakeh G, Taheri P., 2019. Photocatalytic, corrosion protection and adhesion properties of acrylic nanocomposite coating containing silane treated nano zinc oxide: A combined experimental and simulation study. *Progress in Organic Coatings*, 135: 496-509. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.039>.

Jeyaram R, Elango A, Siva T, Ayeshamariam A, Kaviyarasu K., 2020. Corrosion protection of silane based coatings on mild steel in an aggressive chloride ion environment. *Surfaces and Interfaces*, 18: 100423. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100423>.

Mamand DM, Qadr HM., 2023. Corrosion inhibition efficiency and quantum chemical studies of some organic compounds. Theoretical Evaluation. *Corrosion Reviews*. 41(4). doi.org/10.1515/corrrev-2022-0085

Matinlinna JP, Vallittu PK., 2007. Bonding of resin composites to etchable ceramic surfaces-an insight review of the chemical aspects on surface conditioning. *J Oral Rehabil*; 34: (622): 30.

Mert ME., 2022. 2-etil-4-metil-1, 3-tiyazol-5-karboksilik Asitin Korozyona Karşı İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(2): 1110-1121.

Obot IB, Macdonald DD, Gasem ZM., 2015. Density functional theory (dft) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An Overview. *Corrosion Science*, 99: 1-30.

Özer N., 2021. Yapı malzemelerinde korozyon ve korozyondan korunma yöntemleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 26(3): 1159-1178.

Öztürk S, Telci E, Bektaş G, Kaya B, Taner E, Kivrak K., 2023. İki pozitif azot atomu içeren di-katyonik yüzey aktif maddelerin sentezi ve 1.0 m hcl ortamında korozyon inhibisyon etkinliklerinin incelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11(2): 812-828.

Palanivel V, Huang Y, Van Ooij WJ., 2005. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 In A 0.5 M NaCl Solution. *Progress in Organic Coatings*, 53(2): 153-168.

Pal S, Ji G, Lgaz H, Chung IM, 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: 113797.

Salleh SZ, Yusoff AH, Zakaria SK, Taib MAA, Seman AA, Masri MN, Ter Teo P., 2021. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. *Journal of Cleaner Production*, 304: 127030. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127030>

Sastri VS, Perumareddi JR., 1997. Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors. *Corrosion*, 53(08). doi.org/10.5006/1.3290294

Sarioğlu İ, Kurtay M, Yıldız M, Ketrez M, Gerengi H., 2021. Kalıp şartlandırıcı serpantinde oluşan korozyonun inhibitör kullanımıyla engellenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 9(2): 971-986.

Skyllaris CK., 2016. A benchmark for materials simulation. *Science*, 351(6280): 1394-1395.

Şahin EA., 2019. Yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyon davranışına 5-(4-dimetilaminobenziliden)-rodanin molekülünün etkisi. *Mühendislik Bilimleri Ve Tasarım Dergisi*, 7(4): 803-810.

Tan B, Xiang B, Zhang S, Qiang Y, Xu L, Chen S, He J., 2021. Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for cu in h₂so₄ medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582: 918-931. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.093>

Toorani M, Aliofkhaezrai M, Mahdavian M, Naderi R., 2021. Superior corrosion protection and adhesion strength of epoxy coating applied on az31 magnesium alloy pre-treated by peo/silane with inorganic and organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 178: 109065.

Trabelsi W, Triki E, Dhouibi L, Ferreira MGS, Zheludkevich ML, Montemor MF., 2006. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 200(14-15): 4240-4250. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.044>.

Tüzün B., 2019. Investigation of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitor by dft. *Cumhuriyet Science Journal*, 40(2): 396-405.

Uygun H, 2011. Pirinç üzerine uv ile sertleşen çevreye duyarlı polimerik malzemelerin kaplanması. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Kimya anabilim Dalı Fizikokimya Programı, İstanbul.

Qiang Y, Zhang S, Xu S, Li W., 2016. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% NaCl solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 472: 52-59.

Ongun Yüce A., 2019. Asidik çözeltide yumuşak çeliğin korozyonu üzerine yeşil inhibitör olarak morus nigra pendula yaprak ekstraktının inhibisyon etkisinin incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(1): 183-192.

Zucchi F, Grassi V, Frignani A, Trabanelli G., 2004. Inhibition of copper corrosion by silane coatings. *Corrosion Science*, 46(11): 2853-2865.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.03.019>