
Makale / Research Paper

**Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine
Melia Azedarach Özütünün İnhibitör Davranışı**

Ayşen ŞEKER ve Abdullah Ali GÜRTEEN*

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 80000 Osmaniye/TÜRKİYE
aligurten@osmaniye.edu.tr

Özet: 1,0 M HCl çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin korozyon davranışı üzerine etkisi çevreyle dost *Melia Azedarach* (TAE) özütü, potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon direnci, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), taramalı elektron ve atomik güç mikroskopisi yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, TAE özütünün iyi bir korozyon inhibitörü olduğunu ve inhibisyon etkinliğinin TAE derişiminin artmasıyla arttığını göstermektedir. EIS sonuçlarına göre, TAE derişiminin artmasıyla polarizasyon direnci değerleri artmakta sabit faz elementi değeri azalmaktadır. Polarizasyon eğrileri, TAE'nin karma tip inhibitör olduğunu göstermektedir. Taramalı elektron ve atomik güç mikroskopi çalışmaları yumuşak çelik yüzeyinde koruyucu filmin oluştuğunu doğrulamaktadır. Metal yüzeyine adsorplanan inhibitör Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuş ve adsorpsiyon standart serbest entalpi (ΔG°_{ads}) değerleri de hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Asit korozyon inhibitörü; elektrokimyasal impedans spektroskopisi; tesbih ağcı özütü; taramalı elektron mikroskobu; atomik kuvvet mikroskobu

**Inhibitor Action of *Melia Azedarach* Extract on the Corrosion of
Mild Steel in Acidic Medium**

Abstract: *Melia Azedarach* (TAE) extract was investigated as eco-friendly corrosion inhibitors of mild steel in 1.0 M HCl using potentiodynamic polarization, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscopy and atomic force microscopy techniques. The experimental results show that TAE is good corrosion inhibitor and the inhibition efficiency is increased with TAE extract concentrations. The results of AC impedance have shown that polarization resistance increased and constant phase element decreased with increasing TAE concentrations. Polarization curves indicated that TAE is mixed inhibitor. Scanning electron and atomic force microscopy studies confirmed the formation of a protective film on the mild steel surface. The inhibitor adsorbed on the iron surface was found to be in a good agreement with the Langmuir adsorption isotherm and the value of adsorption free energy of (ΔG°_{ads}) was also calculated.

Keywords: Acid corrosion inhibitor; electrochemical impedance spectroscopy; scanning electron microscopy; atomic force microscopy.

[Bu makaleye atıf yapmak için](#)

Şeker, A., Gürten, A.A., "Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine *Ocimum Basilicum* ve *Melia Azedarach* Özütlerinin İnhibitör Davranışı" El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi 2015, 2(3); 1-13.

[How to cite this article](#)

Şeker, A., Gürten, A.A., "Inhibitor Action of *Ocimum Basilicum* and *Melia Azedarach* Extracts on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Medium" El-Cezerî Journal of Science and Engineering, 2015, 2(3); 1-13.

1. Giriş

Korozyon, metalik malzemelerin çevreleri ile etkileşerek doğadaki ilkel ve kararlı hallerine dönmesidir. Korozyon sonucu kaybedilen metal, doğadan alınıp kullanılır hale getirilinceye kadar harcanan tüm emeğin, enerjinin ve yatırımın da boşa gitmesidir. Bu nedenle, korozyon kaybı hem bugün ve hem de gelecek için telafisi olmayan bir kayıptır. Başka bir ifade ile korozyon kaçınılmaz doğal bir olgudur. Korozyonun önlenmesi için uygulanabilecek birçok yöntem vardır. Türlerine göre yapılacak seçimde, hangi korozyon türünde nasıl bir önlemin başarılı olacağı önemlidir. Diğer taraftan alınacak korozyon önlemlerinin korozyonu tamamen durdurması söz konusu değildir. Alınacak önlemler korozyonu belirli ölçülerde yavaşlatmaya yönelik olup, ekonomik ölçülerde korozyona göz yumulması da kaçınılmazdır [1].

Demir ve alaşımları farklı endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaları sebebiyle en önemli metallere biridir. Çeşitli ortamlarda demirli malzemeleri korozyona karşı korumak amacıyla inhibitörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Korozyon inhibitörlerinin kullanıldığı en yaygın alanlardan biri, asidik yüzey temizleme uygulamalarıdır. Bu işlem sırasında inhibitörler metalin çözünmesini engellemek için kullanılır. Ayrıca korozyon inhibitörleri; ucuz, çevre dostu ve kolay temin edilebilir olmalıdır [2]. İnhibitör etki gösterdiği bilinen bitki ürünleri ve çevre ile dost bazı organik moleküller; tanenler, aminoasitler, alkoloidler [3], askorbik asit [4,5], süksinik asit [6,7], tryptamin [3], kafein [8] ve doğal maddelerin özütleridir [9,10]. Bu organik korozyon inhibitörlerinin etkinliği, yapılarında kükürt, oksijen ve azot atomları içeren heterosiklik yapılardan kaynaklanmaktadır. Polar fonksiyonlar genellikle adsorpsiyon sürecinin kurulması için reaksiyon merkezi olarak kabul edilir [11]. Günümüzde artık çevre ile dost yeşil korozyon inhibitörleri tercih edilmektedir [12].

Araştırmada, *Melia Azedarach* (Tespah ağacı tohumu) özütünün asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkisi incelenmiştir. Ayrıca, özütün yumuşak çelik yüzeyinde hangi adsorpsiyon izotermine uyacak şekilde adsorplandığını belirlemek ve toksik özelliği olmayan pratiğe yönelik inhibitör madde bulmak amaçlanmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Kullanılan malzemeler

- **Çalışma Elektrodu:** Bileşimi XRF ile kütlece yüzde bileşimi belirlenen yumuşak çelik elektrot çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır.

Tablo 1 Yumuşak çeliğin kütlece yüzde bileşimi

Yumuşak çeliğin yüzde bileşimleri (%)							
Mn	Cu	C	Ni	Cr	Si	Co	Nb
0,690	0,072	0,695	0,020	0,010	0,208	0,010	0,031
P	V	Mo	S	Al	Ti	Sn	Fe
0,024	0,030	0,002	0,020	0,008	0,010	0,004	98,166

- **Karşı Elektrot:** Platin (% 99,999 saflıkta) elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.
- **Referans Elektrot:** Ag/AgCl (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.
- **Elektrokimyasal Analizör:** Bilgisayar entegreli CHI 608D model elektrokimyasal analizör kullanılmıştır.
- **Numune parlatma cihazı:** Ontaş Marka 250 mm disk çapı ve maksimum dönme hızı 300 devirli numune taşlama-parlatma makinesi ile 150, 600, 1200 ve 2500 gridlik zımpara kâğıtları ile elektrotların yüzeyleri temizlenmiştir.

- **Taramalı elektron mikroskobu:** Elektrotların, yüzey mikrograflarının elde edilmesinde Leo 440 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.
- **X ışını floresans cihazı (XRF):** Çalışmada kullanılan yumuşak çelik elektrotların kimyasal bileşimi analizinde PAN Analytical marka AXIOS Advanced model XRF cihazı kullanılmıştır (Tablo 1).
- **Atomik kuvvet mikroskobu (AFM):** Veeco Multimode 8 Nanoscope 3D model AFM cihazı ile elektrotların ayrıntılı yüzey fotoğrafları çekilmiştir.

2.2. Yöntemler

-İnhibitör olarak kullanılan Melia azedarach ve Ocium Basilicum ekstrakt çözeltilerinin hazırlanması: Kurutulmuş tesbih ağacı tohumu (*Melia azedarach*) çekiçe iyice ezilerek küçük parçalar haline getirildi. 12,495 g tartılan tesbih ağacı tohumu 500 mL balona konulup üzerine 250 mL distile su ilave edildi. Geri soğutucu altında 3 saat ekstrakte edildikten sonra soğumaya bırakıldı. Daha sonra süzülde, süzüntü 250 mL balon jöjeye konulup üzerine 20,75 mL derişik HCl çözeltisi ilave edildikten sonra, çözelti saf su ile 250 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan stok çözeltiden hacimce; % 0,5; % 1,0; % 2,0; % 3,0; % 4,0 ve % 5,0 ekstrakt çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler buzdolabında saklandı.

-Elektrokimyasal Ölçümler: Kimyasal bileşimi bilinen elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanıldı ve elektrolit etkisine bırakılan alan dışındaki yüzeyler ince epoksi reçinesiyle kapatıldıktan sonra polyester reçinesi içine gömülerek sadece bir yüzü çözelti ile temasta olması için açık bırakıldı. Açık bırakılan yüzey elektrolit çözelti içine daldırılmadan önce sırasıyla 150, 600, 1200'lük zımpara kâğıdı ile temizlendi. İncelenen elektrot yüzeylerinin çalışılan farklı ortamlardaki korozyon davranışları; üç elektrot tekniğı ile (çalışma elektrotu, yumuşak çelik, referans elektrot, Ag/AgCl, karşı elektrot, platin), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LPR) ve yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri gibi elektrokimyasal yöntemlerle çalışılmıştır.

-Alternatif Akım İmpedans Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi: Yumuşak çeliğın elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniğı ile 298 K'de 1,0 M HCl çözeltisine inhibitör katılmadan, 1,0 M HCl içerisine inhibitör olarak *Melia azedarach*'ın; % 0,5; % 1,0; % 2,0; % 3,0; % 4,0; % 5,0 çözeltileri katılarak AC impedans yöntemiyle belirlendi. Çözeltiye; çalışma elektrotu olarak yumuşak çelik, karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl daldırılıp iki saat bekleme süresi sonunda yumuşak çeliğın referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlenmiştir. 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 3×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı ($0,785 \text{ cm}^2$) ile çarpılarak grafiklerde düzenlemeler yapılmıştır. EIS sonuçlarına göre inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki sonuçlara göre iki çeşit eşdeğer devre modeli önerilmiştir.

-Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi: Yumuşak çeliğın elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniğı ile 298 K'de 1,0 M HCl ortamında, bu ortama inhibitör olarak farklı derişimlerde *Melia azedarach* katılarak, bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle (LPR) belirlenmiştir. Yumuşak çeliğın referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlendikten sonra 0,1 mV/s tarama hızıyla, ± 10 mV'luk potansiyel değışimi sağlanarak, akım-potansiyel (I-E) grafikleri oluşturulmuştur. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı ile çarpılmıştır.

-Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Belirlenmesi: Hidroklorik asit ve bu ortamlara farklı derişimlerde *Melia azedarach* ekstraktı katılarak ilave edilmiş çözeltilerde yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek yumuşak çeliğın elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Yumuşak

çelik elektrotun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1,0 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-300 mV), daha sonra anodik yöne doğru (+300 mV) tarama yapıldı. Cihazdan elde edilen log i değerleri elektrotun yüzey alanına bölünerek akım yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. Korozyon potansiyelleri (E_{kor}) doğrudan cihazdan okunarak bu eğrilerden, korozyon potansiyelleri (E_{kor}), Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile akım yoğunluğu (i_{kor}), katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) değerleri belirlenip akım yoğunluğu değerlerinden inhibisyon etkinliği (% İE) değerleri hesaplanmıştır.

-Yumuşak Çelik Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Belirlenmesi: *Melia azedarach* (% 5,0) içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'de 298 K'de 120 saat süreyle bekletilen yumuşak çelik elektrotlar, testere yardımıyla yüzeyden yaklaşık 0,5 cm uzaklıktaki mesafeden kesilerek yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Ayrıca, inhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de 120 saat süreyle bekletilen yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri AFM ile de incelenmiştir.

3. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

-Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi: Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; 298 K'de, inhibitörsüz 1,0 M HCl içinde ve bu ortamda hacimce % 0,5 ile % 5,0 aralığında tesbih ağacı tohumu ekstraktı (TAE) içeren çözeltilerde, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri oluşturularak incelenmiştir. Yumuşak çeliğin 298 K'de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri -0,505 V'dur. TAE içeren ortamlarda korozyon potansiyelleri (E_{kor}) değerlerinin dağılımı -0,541 V ile -0,548 V arasında olmuştur (Tablo 2, Şekil 1.a ve Şekil 1.b).

Tablo 2 Farklı derişimlerde TAE ekstraktı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

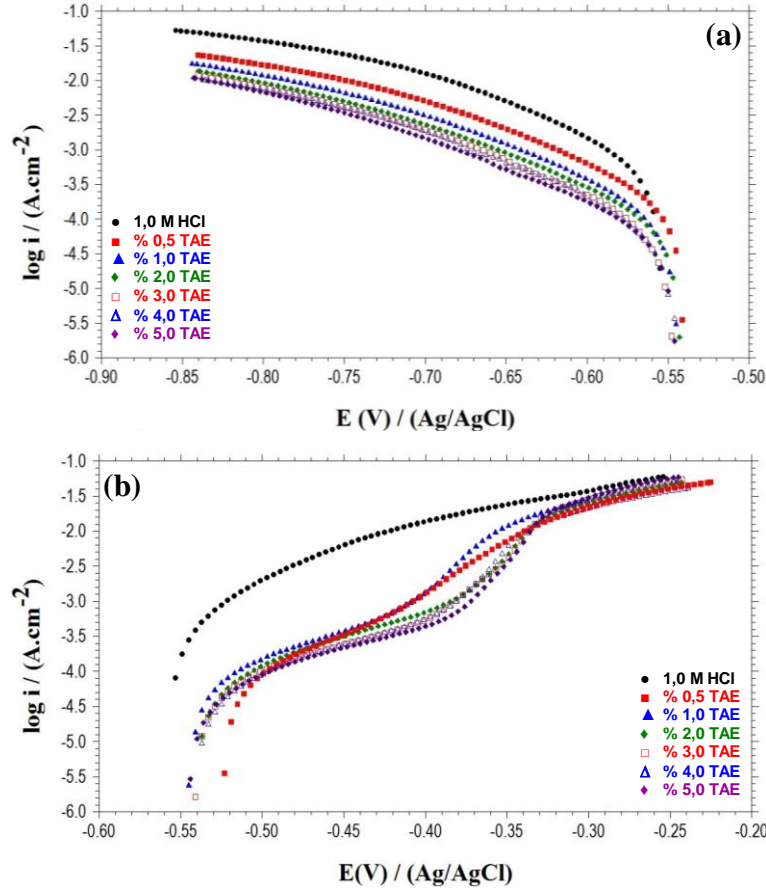
Tesbih Ağacı Ekstrakt (%)	$-E_{kor}$ (V / Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{kor} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	İE (%)
0	0,505	118	741	-
0,5	0,541	109	192	74,1
1,0	0,545	109	127	82,8
2,0	0,544	110	89,0	88,0
3,0	0,548	104	61,0	91,8
4,0	0,547	109	59,3	92,0
5,0	0,547	110	56,8	92,3

İnhibitörsüz ortamda korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) değeri $741 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunluğu değerleri azalmıştır. TAE derişimi % 0,5; % 1,0; % 2,0; % 3,0; % 4,0 ve % 5,0 olan çözeltilerde i_{kor} büyüklükleri sırasıyla 192; 127; 89,0; 61,0; 59,3 ve $56,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmuştur. Hem katodik hem de anodik eğrilerde, çalışılan tüm derişimlerde TAE'nin varlığı 1,0 M HCl'li ortamdan daha düşük akım yoğunlukları göstermiş, korozyon potansiyeli değerlerini de daha negatif değerlere kaydirmiştir (Şekil 1.a ve b). Bu nedenlerle TAE'nin HCl'li ortamda katodik eğilimli karma inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir [13,14]. Ayrıca, inhibitör içermeyen çözeltideki korozyon potansiyeli büyüklüğü ile inhibitör içeren çözeltideki korozyon potansiyeli değeri arasındaki fark 85 mV'dan daha düşükse, inhibitörün karma tip inhibitör olduğu literatürde belirtilmektedir [15-17].

Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri polarizasyon eğrilerinden belirlenen akım yoğunluğu değerleri kullanılarak aşağıda verilen bağıntıya göre belirlenmiştir:

$$\dot{I}E (\%) = \left(\frac{i_{kor} - i_{kor(inh)}}{i_{kor}} \right) \times 100 \quad [1]$$

TAE içeren tüm çözeltilerde, TAE derişimi arttıkça inhibisyon etkinliği değerleri de artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 74,1–92,3 olmuştur. Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ortamda 118 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 104 mV/dec–110 mV/dec aralığında değişmiştir. Hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörden etkilenmediğinin kanıtı olup hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğunu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediğinin göstergesi olarak rapor edilmiştir [17,18].

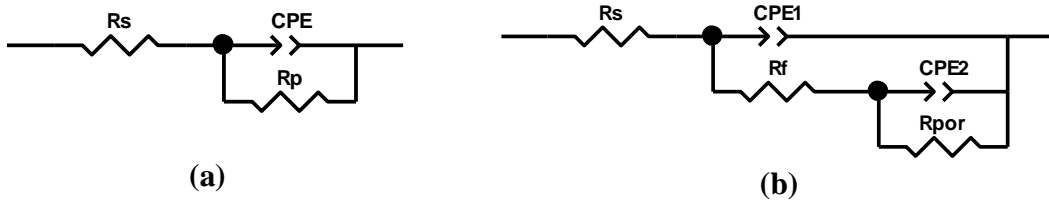


şekil 1. TAE içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K’de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (a) Katodik (b) Anodik

TAE derişiminin artmasına bağlı olarak katodik akım yoğunluğu değerlerinin azalması, metal yüzeyindeki uygun katodik bölgelerin, basit bir blokaj ile kapatılarak inhibisyon etki gösterdiği, hidrojen çıkışı için gerekli alanın azaldığı ve buna bağlı olarak metalin çözünme hızının yavaşladığı literatürde de tartışılmıştır [19,20]. Asidik çözeltilerde TAE eklenmesinin katodik bölgede akım değerlerini azalttığı gibi, anodik bölgede de $-0,330 \text{ V}$ ’a kadar akım yoğunluğu değerlerini azaltmaktadır. Bu potansiyelden sonra TAE’nın tüm derişimlerinde potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın elde edilen eğrilerin akım değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltilerde elde edilen eğrinin akım değerine yaklaştığı görülmektedir. Bu durum, elektrot yüzeyine tutunmuş moleküllerin elektrot yüzeyinden ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Bu potansiyel desorpsiyon potansiyeli olarak adlandırılmaktadır [17,21,22].

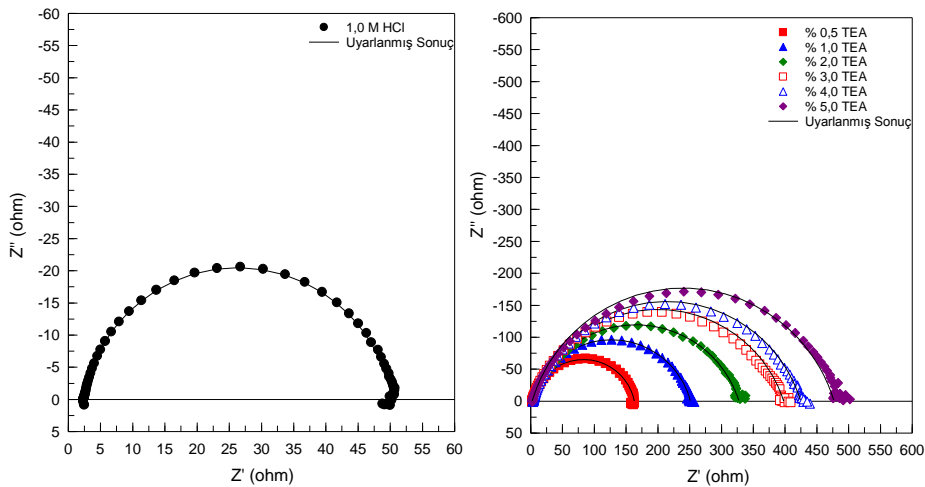
-Alternatif Akım İmpedans ve Lineer Polarizasyon Direnci Bulgularının Değerlendirilmesi: Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + % X TAE çözeltilerde elektrotların iki saat bekletilmesi sonunda 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 3×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. Şekil 2’de inhibitörlü ortamlarda önerilen eşdeğer devre modelinin inhibitörsüz ortamda önerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu görülmektedir. İnhibitörsüz ortamdaki eşdeğer devre modelinde; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p) ve sabit faz elementi (CPE) bulunmaktadır. Polarizasyon direnci iki kısımdan oluşmaktadır. Birincisi yük transfer direnci (R_{ct}), polarizasyon direncinin bir bölümü olarak tanımlanmıştır. İkinci direnç elemanı ise difüz tabaka direncidir (R_d). Difüzyon direnci, yüzeye ya da yüzeyden dışarı iyon taşınmasına karşı gösterilen dirençtir. Eşdeğer devrelerde kapasitör yerine geçecek ama koşullara göre direnç etkisi de gösterebilecek bir kavram olarak yüzeyin sabit faz elementi (CPE) tanımlanmıştır [1] (Şekil 2a).

İnhibitörlü ortamlarda; Şekil 2b’de verilen eşdeğer devrede, inhibitörsüz ortamda önerilen devre elemanlarından farklı olarak film direnci (R_f) ve filmin olası yük biriktirme kapasitesi (CPE_1) görülmektedir. Bu elemanların değerleri yüzey filminin özelliklerine bağlı olarak değişir. Diğer taraftan, Şekil 4.2b’de görülen direnç, por direncine (R_{por}) ait bölgedir $\{R_p = R_f + R_{por}, (R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a)\}$ CPE₂ ise çift tabaka kapasitansına karşılık gelmektedir [1]. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda iki saat bekleme süresi sonunda elde edilen impedans diyagramları ideal yarım daire şeklinde değil yarım elips şeklinde olmuştur (Şekil 3).



Şekil 2. Eşdeğer Devre (a) inhibitörsüz ortam, (b) inhibitörlü ortam

Şekil 3’den net bir şekilde görüldüğü gibi, tüm inhibitörlü ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. Literatürde benzer bulgular birçok araştırmada rapor edilmiştir [23-26]. Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), sabit faz elementi (CPE: Constant phase element), yüzey pürüzlülük katsayısı ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Tablo 3’de verilmiştir.



Şekil 3. Farklı derişimlerde TAE içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 2 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

İnhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisinde ZView yazılımından uyarlanan Nyquist eğrisinden doğrudan okunan değerler; çözelti direnci (R_s) 2,4 Ω , sabit faz elementi (CPE) $416 \times 10^6 s^n \cdot \Omega^{-1}$ ve sabit faz elementi katsayısı (inhomogeneity factor = n) 0,902 olarak belirlenmiştir.

Aynı işlemler farklı derişimlerde TAE içeren tüm çözeltiler için de tekrarlanmıştır. Belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Tablo 3’de verilmiştir. Şekil 3’den görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça direnç değerleri de artmıştır.

Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri Nyquist diyagramlarından belirlenen polarizasyon direnci değerleri kullanılarak aşağıda verilen bağıntıya göre belirlenmiştir:

$$\dot{I}E(\%) = \left(\frac{R_{p(inh)} - R_p}{R_{p(inh)}} \right) \times 100 \quad [2]$$

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 47,8 Ω olmuştur. Bu ortama TAE eklendiğinde, R_p değerleri artmıştır. % 5 TAE içeren çözeltinin R_p değeri en yüksek değerini almış 475 Ω olmuş, en yüksek inhibisyon etkinliği değeri de bu derişimde saptanmıştır (% 89,9). İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri $416 \times 10^6 s^n \cdot \Omega^{-1}$ iken, ortama TAE ilave edildiğinde azalmış, en yüksek derişimde $102 \times 10^6 s^n \cdot \Omega^{-1}$ olmuştur (Tablo 3). Polarizasyon direncindeki artış, çift tabaka kapasitansındaki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine tutunan molekül sayısının arttığının bir kanıtıdır. İnhibitörsüz çözeltide R_s değeri 2,4 Ω iken inhibitörlü ortamlarda önemli bir değişiklik göstermemiştir. Sabit faz elementi katsayısı (n), inhibitörsüz ortamda 0,902 iken inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır (0,809–0,873). Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir.

Tablo 3. TAE içeren ve içermeyen asidik ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

TAE (%)	$-E_{kor}$ (V)	CPE $Y_0(x10^6 s^n \cdot \Omega^{-1})$	n	R_s (Ω)	R_p (Ω)	İE (%)	R_{ipr} (Ω)	*İE (%)
0	0,505	416	0,902	2,4	47,8	-	49,4	-
0,5	0,541	230	0,873	3,7	159	70,0	165	70,1
1,0	0,545	172	0,840	3,0	248	80,7	257	80,8
2,0	0,544	164	0,809	3,1	324	85,2	336	85,3
3,0	0,548	125	0,822	2,6	386	87,6	413	88,0
4,0	0,547	106	0,813	4,0	421	88,6	444	88,9
5,0	0,547	102	0,816	2,4	475	89,9	486	89,8

*Lineer polarizasyon direncinden hesaplanan yüzde inhibisyon etkinliği

TAE çözeltisinin hacimce derişiminin artmasıyla; polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerlerindeki artış ve CPE değerlerindeki azalış, bazı araştırmacıların da belirttikleri gibi yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik moleküllerin sayısının artışından, yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve/veya çift tabakanın kalınlığındaki artıştan kaynaklanmaktadır [27-30]. Bunun sebebi; metal yüzeyine inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu sonucunda, metal yüzeyinde önceden adsorplanan diğer iyonların ve su moleküllerinin aşamalı olarak yer değiştirmesidir. Metal/çözelti ara yüzeyinde moleküllerin adsorpsiyonu, R_p değerlerini arttırmaktadır. R_p 'nin artması, yumuşak çeliğin korozyon hızını azaltmaktadır. Literatürde, sulu fazdaki organik moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonunun, sulu fazdaki organik moleküller ve metal yüzeyindeki su molekülleri arasındaki yer değiştirmeden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Yumuşak çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, metal yüzeyinden su moleküllerinin desorpsiyonu ile dengede olmak zorunda olduğu da belirtilmektedir [19,31].

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, inhibitörsüz 1,0 M HCl ve farklı derişimlerde TAE içeren çözeltilerde iki saatlik bekleme süresi sonunda bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle de belirlenmiştir. Akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden hesaplanan lineer polarizasyon direnci (R_{ipr}) değerleri ve % $\dot{I}E^*$ değerleri Tablo 3’de verilmiştir.

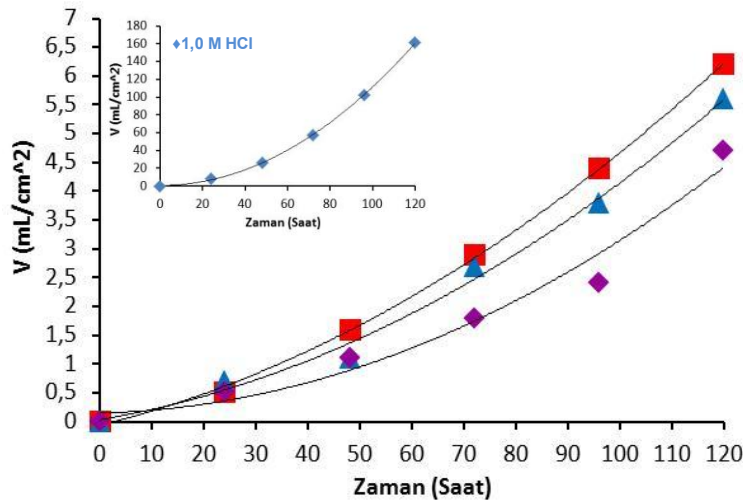
İnhibitörsüz ortamda yumuşak çelik elektrodun R_{ipr} değeri 49,4 Ω iken ortama % 0,5; % 1,0; % 2,0; % 3,0; % 4,0 ve % 5,0 TAE ilave edildikçe direnç değerleri artmış ve sırasıyla 165 Ω , 257 Ω , 336 Ω , 413 Ω , 444 Ω ve 486 Ω olmuştur. R_{ipr} değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 70,1–89,8 olarak hesaplanmıştır. Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenen R_{ipr} ve % $\dot{I}E^*$ değerleri, impedans yöntemiyle belirlenen direnç ve inhibisyon etkinliği değerleri ile uyumlu olmuştur (Tablo 3).

-Farklı Bekleme Süreleri Sonundaki Hidrojen Gazı Ölçümlerinin Değerlendirilmesi: Asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitörün etkisini değerlendirmede, gazometri hızlı ve güvenilir bir tekniktir. Asidik ortamda ve asidik ortama farklı derişimlerde TAE içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrodun korozyon reaksiyonu sonucu zamanla oluşan H_2 gazının hacimleri Tablo 4 ile Şekil 4’de verilmiştir.

Tablo 4. TAE içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazı hacimleri (mL/cm²)

% TAE/Süre (saat)	24	48	72	96	120
1,0 M HCl	8,2	26,2	57,5	102	161
% 3,0 TAE	0,5	1,6	2,9	4,4	6,2
% 4,0 TAE	0,7	1,1	2,7	3,8	5,6
% 5,0 TAE	0,5	1,1	1,8	2,4	4,7

Asidik çözeltide, H_2 gazı oluşumu başlangıçta düşük hacimde iken 24. saatte 8,2 mL olarak ölçülmüştür. Bu değer TAE içeren ortamlarda 120 saatin sonundaki hacimden daha büyük olmuştur. İlk saatlerden itibaren yumuşak çeliğin çözünmesine bağlı olarak hacim büyüklükleri önemli derecede artmış ve 120 saatin sonunda 161 mL.cm⁻²e ulaşmıştır.



Şekil 4. TAE içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazı eldesi

Korozif ortama TAE'nın ilavesi, H_2 gazının indirgenme hızını önemli ölçüde azaltmıştır. Bu sonuç, özüt içerisinde bulunan moleküllerin metal yüzeyinde adsorplandığı ve etkin yüzey alanında elektrokimyasal reaksiyonun hızını azaldığını göstermektedir. Asidik çözeltide 120 saatlik bekleme süresi sonunda H_2 gazının hacmi 161 mL iken ortam % 5'lik TAE ilave edildiğinde gazın hacmi sırasıyla 4,7 mL, inhibisyon etkinliği ise % 97 olmuştur.

-Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi: İnhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır. Metal-çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitörler arasındaki ilişkiyi tanımlamak, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için; Temkin, Freundlich, Frumkin ve Langmuir adsorpsiyon izotermi denenmiştir. Ortalama yüzey kaplama kesirlerinden çizilen grafikler için saptanan en yüksek R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izoterminin ile elde edildiği için inhibitörün, yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izoterminin uyduğuna karar verilmiştir [32,33].

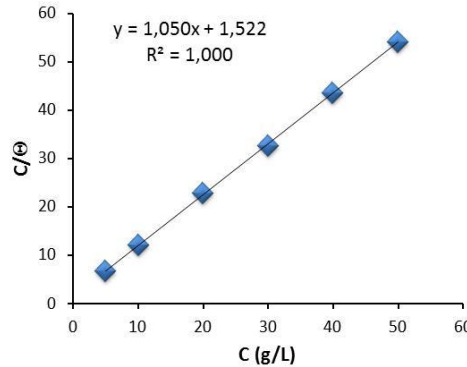
$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad [3]$$

Tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad [4]$$

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^o_{ads}}{RT}\right) \quad [5]$$

Langmuir izotermiindeki doğruların C/θ eksenini (y eksenini) kestiği yerden $1/K_{ads}$ bulunmuş, adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) değerleri hesaplanmıştır. TAE için hesaplanan adsorpsiyon denge sabiti $0,657 \text{ L g}^{-1}$ 'dir. K_{ads} değerinden Eşitlik 5'de verilen formülden hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG^o_{ads} , değerleri $-8,910 \text{ kJ g}^{-1}$ ($-8,910 \times M_A, \text{ kJ.mol}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır.



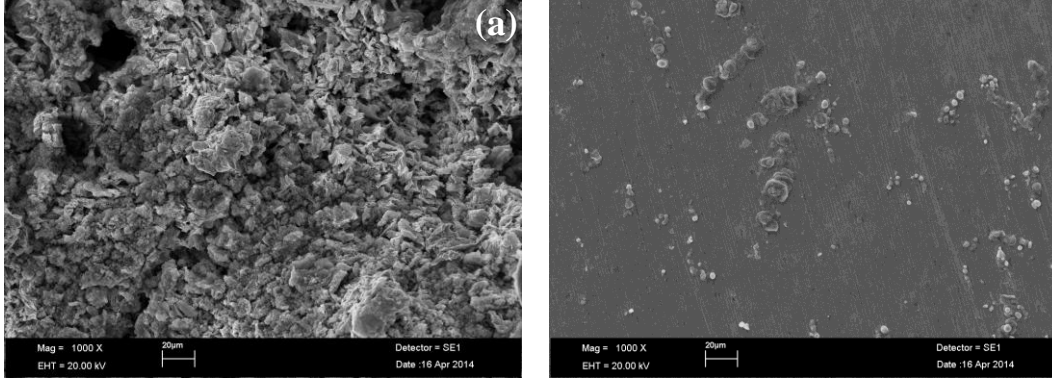
Şekil 5. TAE için elde edilen Langmuir adsorpsiyon izoterminin

Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG^o) işaretine bağlıdır. Serbest enerjinin negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir. Çalışılan ortamda, ΔG^o_{ads} değerleri negatiftir. Hesaplanan negatif değerlerden, çelik yüzeyinde inhibitör moleküllerinin tutunmalarının, kendiliğinden olduğunu kanıtlamaktadır [33].

-Yumuşak Çelik Elektrotların Yüzey Görüntülerinin Değerlendirilmesi: 1,0 M HCl ve % 5,0 TAE içeren asidik ortamlarda 298 K'de 120 saat süreyle bekletilmiş olan yumuşak çelik elektrotların ayrıntılı yüzey analizleri SEM ve AFM teknikleri ile incelenmiştir. Bin kat büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 6 a ve b'de verilmiştir.

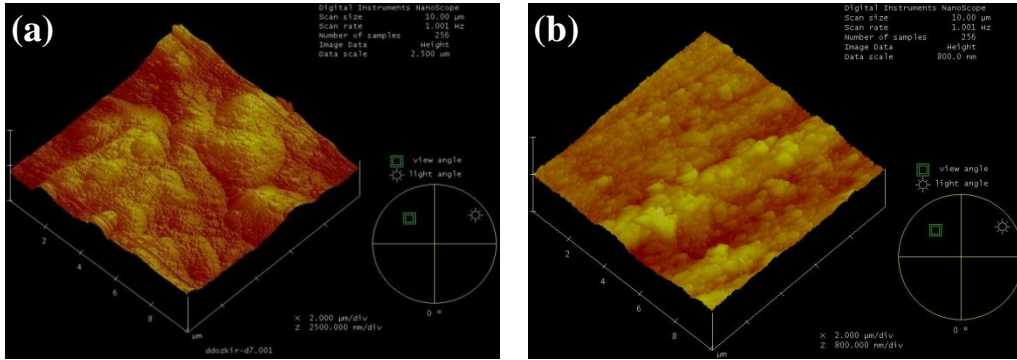
Şekil 6.a'da verilen yüzeyin görüntüsü, asidik ortamda bekletilmiş elektrot yüzeyinde girintili-çukurlu, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler ve derinlikler görülmektedir. Asidik ortamda metal yüzeyinin tümünde aşınma gözlenirken, ortama en yüksek derişimde TAE eklendiğinde daha düz bir görünüm aldığı görülmektedir. Her ne kadar korozyon ürünleri yüzeyde birikse de,

aşınmanın belirgin ölçüde azaldığı özüt içerisinde bulunan moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonu ile metal yüzeyinin korunduğu 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntülerinden anlaşılmaktadır (Şekil 6.b).



Şekil 6. (a) 1,0 M HCl, (b) TAE içeren asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların yüzey görüntüleri

Atomik kuvvet mikroskobu yöntemiyle atomik seviyeye yakın çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilebilmekte ve ayrıca yüzey özellikleri, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü (R_{max}) ve yüzey esnekliği hakkında önemli bilgiler vermektedir [34]. Korozyon inhibitörlerinin metal/çözelti ara yüzeyine etkilerini incelemek amacıyla da son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [35]. Yumuşak çelik yüzeyinin 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletildikten sonra elde edilen üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 7.a'da, % 5,0 TAE içeren 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saat bekledikten sonra elde edilen AFM görüntüsü Şekil 7.b'de verilmiştir.



Şekil 7. (a) 1,0 M HCl, (b) TAE içeren asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların üç boyutlu AFM görüntüleri

Şekil 7.a'dan görüldüğü gibi yumuşak çelik elektrot yüzeyi asidik ortama doğrudan maruz kaldığından yüzeyde büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü yapı oluşmuştur. Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü (R_{max}) 349,14 nm olmuştur. En yüksek derişimde TAE ekstraktı içeren çözeltide (Şekil 7.b) bekletilen elektrot yüzeyinin daha düzgün bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. TAE içeren çözeltideki R_{max} değeri 122,45 nm olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, TAE içeren çözeltilerdeki yumuşak çelik yüzeyinin korunduğunun bir kanıtıdır. Benzer kıyaslamalar literatürde verilmiştir [29,36,37]. Elde edilen AFM görüntüleri SEM görüntüleri ile uyum içerisinde.

4. Sonuçlar

Tesbih ağacı tohumu özütü içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyon davranışına etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada, TAE derişiminin artması ile korozyon potansiyeli değerleri negatif potansiyellere kaymış, korozyon akım yoğunluğu değerleri hem anodik

hem de katodik akımlarda azalmış ve inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Akım yoğunluğu değerlerindeki azalma, elektrot yüzeyinde aktif bölgelerin bloke edildiğini göstermektedir. TAE içeren tüm derişimlerde, Nyquist diyagramları yarım elips şeklinde olmuş, elipslerin yarıçapları ekstraktın derişimi arttıkça artmıştır. Polarizasyon direnci değerlerinin artması, kapasitans değerlerinin azalması ve yüzey pürüzlülük katsayısı (n) değerlerinin, inhibitörlü ortamlarda inhibitörsüz ortamdan daha küçük değerler almış olması TAE içerisindeki organik moleküllerin çift tabakaya yerleştiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, lineer polarizasyon direnci değerleri, EIS ve akım-potansiyel eğrilerinden hesaplanan değerlerle uyumlu olmuştur. Yumuşak çelik yüzeyine inhibitör adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve izotermden hesaplanan serbest entalpi değerinin negatif olması, metal yüzeyinde inhibitör moleküllerinin tutunmalarının, kendiliğinden olduğunu kanıtlamaktadır. 1,0 M HCl ve % 5,0 TAE içeren asidik ortamlarda yumuşak çelik elektrotların ayrıntılı yüzey analizleri SEM ve AFM teknikleri ile incelenmiş, asidik ortamda en yüksek TAE derişiminde elektrot yüzeyinin daha düz bir görünüm aldığı, çukurcukların hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlara göre, 1,0 M HCl çözeltisine % 5,0 TAE eklendiğinde korozyonu büyük oranda engellediği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

OKÜBAP-2013-PT3-001 nolu projeyi destekleyen Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Erbil, M., Korozyon İlkeler Önlemler, Korozyon Derneği, Ankara, 2012.
- [2] Çalışkan E., Gürten A.A., Keleş H., Bayol E., Karbon Çeliğinin Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Korozyonuna Allantoin İçeren Schiff Bazının İnhibitör Etkisi, BAÜ Fen Bil. Enstitüsü Dergisi, 14 (2012) 1-13.
- [3] Moretti, G., Guidi, F., Grion, G., Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, Corrosion Science, 46 (2004) 387-403.
- [4] Ferreira, E.S., Giacomelli, C., Giacomelli, F.C., Spinelli, Evaluation of the inhibitor Effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, Materials Chemistry and Physics, 83 (2004) 129-134.
- [5] Goncalves, R.S., Mello, L.D., Electrochemical investigation of ascorbic acid adsorption on low-carbon steel in 0.50 M Na₂SO₄ solutions, Corrosion Science, 43 (2001) 457-470.
- [6] Giacomelli, F.C., Giacomelli, C., Amadori, M.F., Schmidt, V., Spinelli, A., Inhibitor effect of succinic acid on the corrosion resistance of mild steel: electrochemical, gravimetric and optical microscopic studies, , Materials Chemistry and Physics, 83, (2004) 124-128.
- [7] Amin, M.A., El-Rehim, S.S.A., El-Sherbini, E.E.F., Bayoumy, R.S., The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, Electrochimica Acta, 52 (2007) 3588-3600.
- [8] Fallavena, T., Antonow, M., Gonçaves, R.S., Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate, Applied Surface Science, 253 (2006) 566-571.
- [9] Bouyanzer, A., Hammouti, B., Majidi, L., Pennyroyal oil from Mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, Materials Letters, 60 (2006) 2840-2843.
- [10] Rahim, A.A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M.J., Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods, Corrosion Science, 50 (2008) 1546-1550.
- [11] Chauhan, L.R., Gunasekaran, G., Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, Corrosion Science, 49, (2007) 1143-1161.
- [12] El-Etre, A.Y., Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root, Materials Chemistry and Physics 108 (2008) 278-282.

- [13] Bentiss, F., Traisnel, M., Vezin, H., Hildebrand, H.F., Lagrenée, M., 2,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 46 (2004) 2781-2792.
- [14] Yurt, A., Duran, B., Dal, H., An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/ mild steel interface, *Arabian Journal of Chemistry* 7 (2014) 732-740.
- [15] Quartarone, G., Bonaldo, L., Tortato, C., Inhibitive action of indole-5-carboxylic acid towards corrosion of mild steel in deaerated 0.5 M sulfuric acid solutions, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 825-8257.
- [16] Chauhan, L.R., Gunasekaran, G., Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corrosion Science*, 49 (2007) 1143-1161.
- [17] Hamani, H., Douadi, T., Al-Noaimi, M., Issaadi, S., Daoud, D., Chafaa, S., Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Corrosion Science* 88 (2014) 234-245.
- [18] Issaadi, S., Douadi, T., Zouaoui, A., Chafaa, S., Khan, M.A., Bouet, G., Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 53 (2011) 1484-1488.
- [19] Herrag, L., Hammouti, B., Elkadiri, S., Aouniti, A., Jama, C., Vezin, H., Bentiss, F., Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3042-3051.
- [20] Solmaz, R., Altunbas, E., Kardas, G., Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel, *Materials Chemistry and Physics*, 125 (2011) 796-801.
- [21] Doner, A., Solmaz, R., Ozcan, M., Kardas, G., Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2902-2913.
- [22] El Bribri, A., Tabyaoui, M., Tabyaoui, B., El Attari, H., Bentiss, F., The use of Euphorbia falcate extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, 141 (2013) 240-247.
- [23] Mahdavian, M., Ashhari, S., Corrosion inhibition performance of 2 mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1720-1724.
- [24] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Mohammadi, N., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Science* 52 (2010) 4046-4057.
- [25] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Hamadani, M., Gandomi, A., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 50 (2008) 2172-2181.
- [26] Yan, Y., Li, W., Cai, L., Hou, B., Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5953-5960.
- [27] Yüce, A.O., Kardaş, G., Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl, *Corrosion Science*, 58 (2012) 86-94.
- [28] Tan, Y.J., Bailey, S., Kinsellal, B., An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Corrosion Science*, 38 (1996) 1545-1561.
- [29] Manivel, A., Ramkumar, S., Wua, J.J., Asiri, A.M., Anandan, S., 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 (2014) 463-470.

-
- [30] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1073–1082.
- [31] Kumar, Y.D., Maiti, B., Quraishi, M.A., Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 52 (2010) 3586–3598.
- [32] Branzoi, A., Branzoi, F., Baibarac, M., The Inhibition of the Corrosion of Armco Iron in HCl Solutions in the Presence of Surfactants of the Type of N-Alkyl Quaternary Ammonium Salts, *Materials Chemistry and Physics*, 65 (2000) 288-97.
- [33] Avcı, G., Keleş Y., Aqueous extract of *Acacia cyanophylla* leaves as environmentally friendly inhibitor for mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ solution, *Surface and Interface Analysis*, 43 (2011) 1311–1317.
- [34] Hilal, N., Bowen, W.R, Alkhatib, L. and Ogunbiyi, O., A Review of atomic force microscopy applied to cell interactions with membranes, *Chemical Engineering Research and Design*, 84 (2006) 282–292.
- [35] Döner, A., Solmaz, R., Kardaş, G., Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science* 53 (2011) 2902–2913.
- [36] Mu, G., Li, X., Inhibition of cold rolled steel corrosion by Tween-20 in sulfuric acid: Weight loss, electrochemical and AFM approaches, *Journal of Colloid and Interface Science* 289 (2005) 184–192.
- [37] Shukla, S.K., Quraishi, M.A., Cefalexin drug: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 142–147.