

Düşük Karbonlu Çeliğin Korozyon Davranışına Hekzametilen Tetra Amin'in Etkisi

Reşit YILDIZ

Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Yüksekokulu, Hemşirelik Bölümü, 47100, Mardin, Türkiye
resityildiz@artuklu.edu.tr

(Geliş/Received: 10.04.2017; Kabul/Accepted: 06.06.2017)

Özet

Bu çalışmada düşük karbonlu çeliğin (DKÇ) asidik ortamındaki korozyon davranışına hekzametilen tetra amin'in (HMTA) inhibitör etkisi araştırılmıştır. Elektrokimyasal teknikler ve kuantum kimyasal hesaplamalar uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; HMTA'nın inhibisyon etkinliği artan HMTA derişimi ile artış göstermiştir. 10 mM HMTA içeren 0,1 M HCl çözeltisinde inhibisyon etkinliği %93,6 olarak tespit edilmiştir. Yüksek inhibisyon etkinliği, teorik olarak belirlenen yüksek HOMO (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital enerjisi) enerjisi (-6,203 eV) ve düşük LUMO (en düşük enerjili boş moleküler orbital enerjisi) enerjisi (-0,346 eV) ile ilişkilendirilmiştir. HMTA'in yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir. HMTA'in inhibisyon etkinliği, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak koruyucu bir film oluşturması ile açıklanabilir.

Anahtar kelimeler: Korozyon, Düşük karbon çelik, SEM.

The Effect of Hexamethylene Tetramin on the Corrosion Behavior of Low Carbon Steel

Abstract

In this study, the inhibition effect of hexamethylene tetramin (HMTA) on low carbon steel corrosion behavior in acidic environment is investigated. The electrochemical techniques and quantum chemical calculations were obtained. The results showed that; inhibition efficiencies increase with increasing concentration of HMTA. The inhibition efficiency is 93,6% in 10 mM HMTA containing 0,1 M HCl solution. The high inhibition efficiency of HMTA is attributed to the high value of E_{HOMO} (-6.203 eV) and low value of E_{LUMO} (-0.346 eV). The adsorption of HMTA on mild steel was found to fit to Langmuir adsorption isotherm. The inhibition efficiency of HMTA was discussed in terms of adsorption of inhibitor molecules on the metal surface and a protective film formation.

Keywords: Corrosion, Low Carbon steel, SEM

1. Giriş

Metallerin neredeyse tamamı doğada bileşik halinde bulunurlar. Bu bileşiklerden ilave malzeme, emek, enerji ve bilgi kullanmak suretiyle metal veya alaşım oluştururlar. Metal ve alaşımların ise tekrar kararlı durumları olan bileşik haline dönme eğilimleri yüksektir. Bu sebeple, metaller içinde buldukları ortamın yapıları ile reaksiyona girerek önce iyonik hale, sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönüşebilirler. Bu durumda, kimyasal değişime uğrayabilir veya bozunurlar. Sonuçta, metallerin kimyasal, fiziksel, mekanik

ve elektriksel özelliklerinde istenmeyen bazı değişiklikler meydana gelir ve bu değişiklikler bazı zararlara yol açar [1-3]. İnhibitör özelliği olan maddelerin; inhibisyon etkilerinin ilk basamağının çözelti/metal arayüzeyine adsorpsiyonu olduğu kabul edilir. Adsorpsiyon inhibitörleri genellikle N, S veya O içeren polar fonksiyonel grupları olan konjuge sistemlerdir. Deneysel sonuçlar organik molekülün yapısında bulunan fonksiyonel grupların, inhibitör etkinliğini arttırdığını göstermektedir. Organik molekülde; -OH⁻, -CHO, -COOH, -CN⁻, -SN, CO, -NH₃, SO₃ gibi gruplar, ya da çift bağ üçlü bağ, ortaklanmamış elektronlar varsa, madde ile

metalin kolayca etkileşeceği sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkinliği arttırdıkları bilinmektedir. Organik moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların etkisi, elektron yoğunluğunun bu gruplar üzerinde daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır [4-6].

Literatürde piridin ve türevi bileşikler korozyona karşı inhibitör olarak sıkça kullanılmaktadır [1-8]. Bu bileşiklerin en büyük avantajı ise yapılarındaki konjuge çift bağlar ve düzlemsel yapıdaki hetero siklik halkada bulunan N atomudur. Bu sayede metal yüzeyine adsorpsiyon daha kolay gerçekleşebilir.

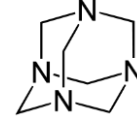
Bu çalışmada, inhibitör madde olarak hekzametilen tetra amin'in (HMTA) düşük karbon çeliğin (DKÇ) korozyon davranışına etkisi araştırılmıştır. DKÇ'nin HMTA içermeyen ve içeren 0,1 M HCl çözeltilerindeki açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi takip edilmiştir. Ayrıca farklı daldırma sürelerinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve polarizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. HMTA'nin DKÇ yüzeyindeki adsorpsiyonu deneysel ve kuantum teorik yöntemlerle incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda kullanılan düşük karbon çeliğin (DKÇ) kimyasal bileşimi; (%); 0,17 C, 1,40 Mn, 0,045 P, 0,045 S, 0,009 N ve 98,376 Fe'dir. Yüzey alanı 0,5 cm² dir. Çalışma elektrotlarının hazırlanması için silindirik şeklindeki yumuşak çelik çubuktan 5'er cm boyutunda parçalar kesilmiştir. Kesilen parçaların alt yüzeylerinden bir tanesine delik açılarak bu deliğe bakır tel yerleştirilmiştir. Parçaların delik olmayan ucu açıkta kalacak şekilde polyester ile kaplanmıştır, elektrotların yüzeyi mekanik parlaticıda uygun zımpara kağıtlarıyla (100-1200 grid) parlatıldıktan sonra 1:1 etil alkol: aseton karışımı ile temizlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrot tekniğinden yararlanılarak, CHI 660 C model elektrokimyasal analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sistemde DKÇ çalışma elektrotu, platin (Pt) karşı elektrot ve gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl, 3M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Farklı derişimlerde (0;0.5;1;5 ve 10 mM) hekzametilen

tetra amin (HMTA) içeren 0,1 M HCl çözeltilerine tespit edilmiştir. DKÇ elektrotlara farklı daldırma sürelerinde sabit E_{ocp} değerlerinde 100 kHz-0.009 Hz frekans aralığında, 7 mV genlik uygulanarak ve elektrolit karıştırılmadan elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri elde edilmiştir. Kuantum teorik hesaplamalar GaussView 4.1 ve Gaussian 03W programları ile gerçekleştirilmiştir. DFT yaklaşımıyla, 6-311++G (d,p) baz seti kullanılmıştır. Belirlenen değişkenler; E_{HOMO} (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital enerjisi), E_{LUMO} (en düşük enerjili boş moleküler orbital enerjisi), ΔE (E_{LUMO} - E_{HOMO}), μ (dipol moment), mutlak elektronegatiflik (χ), mutlak sertlik (η) vb.'dir.

Hekzametilen tetra amin'in (HMTA) yapısı Şekil 1'de verilmiştir.

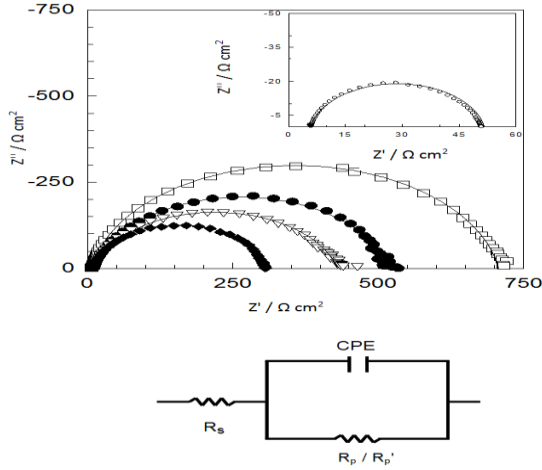


Şekil 1. Hekzametilen tetra amin (HMTA)

3. Sonuçlar

3.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

DKÇ'in HMTA içermeyen ve farklı derişimlerde HMTA içeren 0,1 M HCl'de 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen elektrokimyasal impedans spektrumları Şekil 2'de sunulmaktadır. Şekil 2'de görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinde başlayarak, orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde kapanan yarı eliptik eğriler tespit edilmiştir. Özellikle HMTA içermeyen ortamda elde edilen eğri oldukça düşük faz açısına sahip ve basık eliptik bir eğridir.



Şekil 2. DKÇ elektrotların HMTA içermeyen (o) (büyütülerek verilmiştir) ve farklı derişimlerde 0,5 (♦), 1,0 (∇), 5,0 (●) ve 10 (□) mM HMTA içeren 0,5 M HCl çözeltisinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri (- fit çizgisi) ve eşdeğer devre modeli

Nyquist eğrilerinden 0.0;1;0.5;1;5 ve 10 mM heksamiten tetra amin (HMTA) içeren 0.1 M HCl çözeltilerinde belirlenen direnç değerleri sırasıyla, 45; 295; 423; 509 ve 702 ohm'dur (Şekil 2).

Metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde oluşan elektriksel eşdeğer devre Şekil 2 de gösterilmiştir. Burada Rs çözelti direncini, Rp polarizasyon direnci ($R_p' = R_p (R_{ct} + R_d + R_a + R_f)$), Ra birikinti direnci, Rf film direncini, Rd difüz tabaka direnci, Rct yük transfer direncini ve n değeri ise faz kaymasını göstermektedir. Burada uygun bir fit yapabilmek için CPE sabit faz elementi kullanılmıştır [9].

Eğriler Şekil 2'de verilen eşdeğer devreye uygun olarak modellenmiştir ve belirlenen eşdeğer devre elemanları Tablo 1'de sunulmaktadır. Rs çözelti direncini, CPE ise sabit faz elementini temsil etmektedir. Eğrilerin basık eliptik şekli sebebiyle modelleme CPE'ye uygun olarak yapılmıştır. $\eta\%$ değeri inhibisyon etkinliği olup eşitlik (2) yardımıyla hesaplanmıştır.

Tablo 1. Elektrokimyasal impedans ölçümlerinden elde edilen veriler

Cinh (mM)	EIS			
	Rp(Ω cm ²)	CPE(μ F cm ²)	n	$\eta(\%)$
0,0	45	460	0,90	
0,5	295	156	0,90	84,7
1,0	423	136	0,91	89,3
5,0	509	126	0,88	91,1
10	702	108	0,90	93,6

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(J\omega)^n} \quad (1)$$

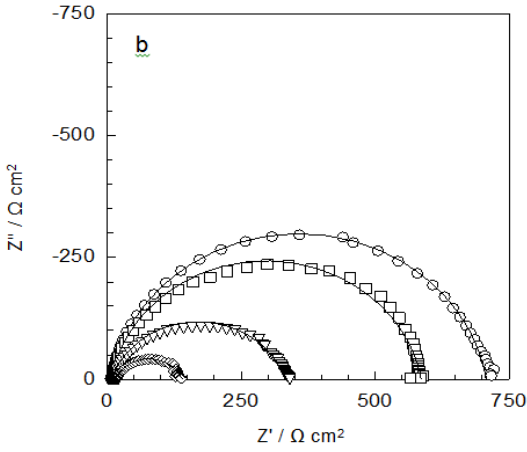
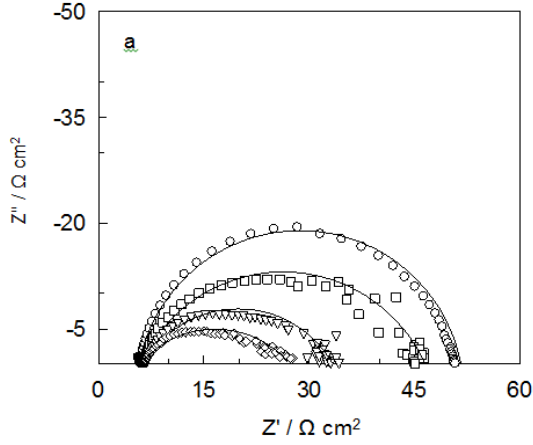
$$\eta\% = \left(\frac{R_p' - R_p}{R_p'} \right) \times 100 \quad (2)$$

Eşitliklerde (1)-(2), Yo ve n, frekandan bağımsız parametreler olup, $-1 \leq n \leq 1$ dir. ω impedansın imajinal bölümünün açısal frekansıdır. Rp and R'p sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamdaki direnç değerleridir.

Tablo 1'de görüldüğü 1 saat bekleme süresinin sonunda elde edilen elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçüm sonuçlarına göre; artan HMTA derişimi ile direnç değerleri artmış ve CPE değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği 10 mM HMTA içeren ortamda %93,6 olarak belirlenmiştir.

3.2. Zamanla değişen inhibitör etkinliği

Şekil 3'de DKÇ elektrotun 0,1 M HCl (a) ve 10 mM HMTA içeren 0,1 M HCl (b) çözeltilerinde farklı bekleme sürelerinde (1, 24, 72 ve 120 saat) elde edilen Nyquist eğrileri görülmektedir. Şekil 3'de her iki Nyquist eğrisinde de yüksek frekans bölgesinde başlayarak orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde kapanan yarı eliptik eğri görülmektedir. Eğriler Şekil 2'de yer alan eşdeğer devreye göre modellenmiştir.



Şekil 3. DKÇ elektrotların HMTA içermeyen (a) 10 mM HMTA içeren (b) 0,1 M HCl çözeltilerinde farklı daldırma sürelerinde 1h (○), 24 h (□), 72 h (Δ) ve 120 h (◇) elde edilen Nyquist eğrileri (-fit çizgisi)

Şekil 3'de görüldüğü gibi artan bekleme süresi ile HMTA içermeyen ve içeren ortamlarda direnç değerleri azalmıştır. Bu durum korozif ortamla uzun süre temas eden metalin çözünmesinden ve metal çözelti ara yüzeyine iç Helmholtz tabakaya kadar spesifik adsorplanabilen Cl^- iyonlarının aşındırıcı etkisinden kaynaklanabilir [9]. HMTA içeren ortamda DKÇ'nin direnç değerlerinin (R_p '), içermeyen ortama (R_p) kıyasla çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Eşitlik 2 yardımıyla belirlenen inhibisyon etkinliğinin zamanla değişimi Tablo 2'de verilmiştir.

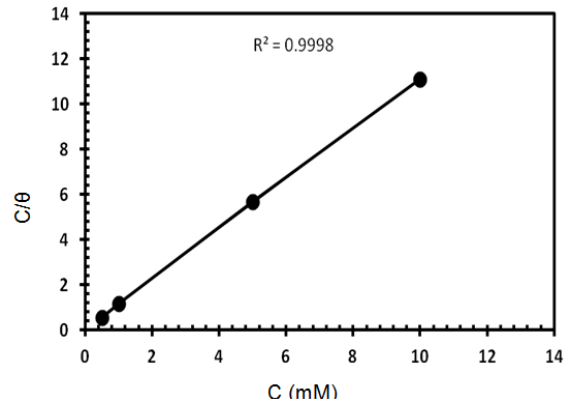
Tablo 2. 1-120 saat daldırma süreleri sonunda elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümlerinden belirlenen inhibisyon etkinlikleri

t(h)	Çıplak		HMTA	
	EIS	$R_p(\Omega \text{ cm}^2)$	EIS	$R_p(\Omega \text{ cm}^2)$
1	45		702	93,6
24	39		571	93,1
72	25		322	92,2
120	20		122	83,6

3.3. Adsorpsiyon izotermi

Yüzeyin kaplanma kesri, inhibitörün adsorpsiyon karakteristiğinin belirlenmesinde oldukça faydalıdır. Bu tür veriler adsorpsiyon mekanizması hakkında detaylı bilgiler veren, adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesinde kullanılabilir. Adsorpsiyon izotermeleri kullanılarak adsorpsiyon ile ilgili parametreler belirlenir. Adsorpsiyonun hangi izotermeye uyduğunun belirlenmesi için inhibitör derişimi (C) ile yüzeyin kaplanma kesri (θ) arasındaki bağıntının bilinmesi gerekmektedir [10].

Tablo 2'de görüldüğü gibi HMTA DKÇ'nin 0,1 M HCl çözeltisinde korozyon davranışına uzun daldırma süreleri boyunca (120 saat) inhibisyon etkisi göstermektedir. HMTA'nin DKÇ yüzeyine adsorpsiyonunun incelenmesi amacıyla adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılmış ve en uygun olanın Langmuir adsorpsiyon izotermi olduğu belirlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. DKÇ'nin farklı derişimlerde HMTA içeren 0,1 M HCl çözeltilerinde elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (3)$$

Eşitlik 3'de C_{inh} inhibitör derişimini, θ yüzey kaplanma kesrini, K_{ads} ise adsorpsiyon denge sabitini temsil etmektedir [10-13]. Şekil 6'da, Eşitlik 3 yardımıyla belirlenen K_{ads} değeri $16,6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ dir. Bu değerin büyüklüğü HMTA'nin DKÇ yüzeyine oldukça güçlü adsorplandığını göstermektedir. Eşitlik 4 yardımıyla belirlenen ΔG^0_{ads} değeri ise yaklaşık $34,04 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır ve bu değer adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir [14-20].

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (4)$$

3.4. Sıfır yük potansiyelinin (PZC) belirlenmesi

Fiziksel adsorpsiyon, elektrikli arayüzey ile organik iyon veya dipolün elektrostatik çekim kuvvetlerinin bir sonucudur. Metalin yüzey yükü metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrik alandan kaynaklanmaktadır ve açık devre potansiyelinin (E_{ocp}) sıfır yük potansiyeline (E_{pzc}) kıyaslanması ile bulunabilir. Antropov tarafından bağıl korozyon potansiyeli olarak tanımlanan E_r , $E_r = E_{ocp} - E_{pzc}$ şeklinde hesaplanabilir. Eğer E_r negatif ise elektrot yüzeyi negatif yüklüdür ve katyonların adsorpsiyonu tercihlidir. Ters durumda yani E_r pozitif ise anyonların adsorpsiyonu söz konusudur.

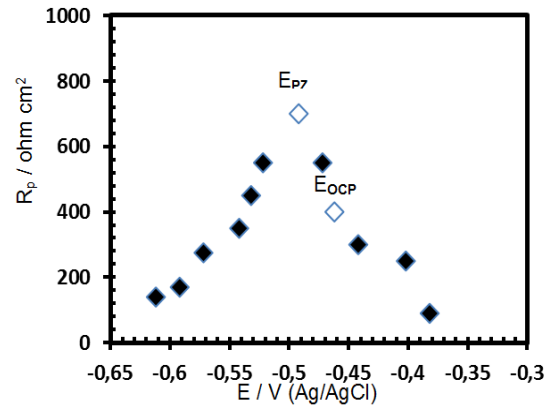
Bir çözelti içinde inhibitörün adsorplanabilirliği metalin sıfır yük potansiyeline bağlıdır. Korozyon koşullarında metallerin farklı yüklerde bulunabilmesi, inhibitörlerin seçici davranışlarında önemli bir etken olmaktadır. Özellikle elektrostatik adsorpsiyonda PZC (potential of zero charge) önemli rol oynamaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise moleküllerin inhibitif özellikleri yüzeyin yükünden etkilenmemektedir.

$$E_r = E_{ocp} - E_{pzc} \quad (5)$$

E_r : Antropov bağıl korozyon potansiyeli

Şekil 5 de 10 mM içeren 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen R_p -potansiyel eğrisi

görülmektedir. Elde edilen eğrinin maksimum noktası (minimum C_{dl} değeri, $R_p = 1/2\pi f C_{dl}$) sıfır yük potansiyeline karşılık gelmektedir. Eğride de açık devre potansiyeli sıfır yük potansiyeline göre daha pozitif değerde kalmaktadır. Bu da yumuşak çeliğin pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. HMTA molekülleri ise ortamda moleküler halleri ile dengede protonlanmış halde bulunmaktadır. [19].

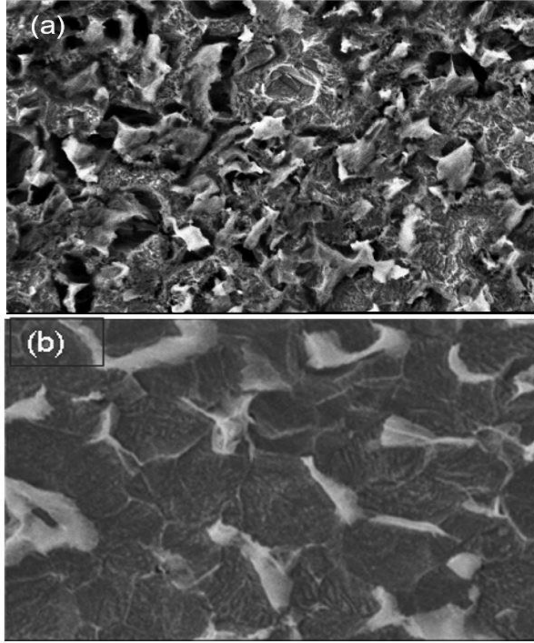


Şekil 5. DKÇ elektrotun 10 mM HMTA içeren çözeltide elde edilen potansiyel-polarizasyon direnci grafiği

Şekil 5 de görüldüğü gibi 0,1 M HCl solution containing 10 mM HMTA elde edilen eğrinin maksimum olduğu nokta $-0,492 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) dir. Bu noktaya sıfır yük potansiyelidir. Aynı koşullar altında açık devre potansiyeli ise $-0,462 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) dir. ($E_r = +0,030 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)). Bu sonuç DKÇ elektrotun yüzeyinin çalışılan koşullarda pozitif yüklü olduğunu göstermektedir.

3.5. SEM görüntüleri

0,1 M HCl çözeltisi içerisinde 120 saat sonunda inhibitörsüz ve 10 mM inhibitörlü ortamdaki SEM görüntüleri Şekil 6 da verilmiştir. Şekil 6 a da görüldüğü gibi inhibitörsüz ortamda metal yüzeyinde çok sayıda çukurcuk ve hasarın oluştuğu gözlenmiştir ancak Şekil 6 b de HMTA inhibitörlü ortamda metalin yüzeyinin daha düz olduğu ve metali koruduğunu göstermektedir.



Şekil 6. DKÇ nin 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde 120 saat sonunda inhibitörsüz (a) ve 10 mM HMTA (b) inhibitör ortamında SEM görüntüleri

3.6. Kuantum teorik hesaplamalar

Düşük karbon çelik yüzeyinde adsorpsiyonunun açıklanabilmesi için kuantum teorik hesaplamalar yapılmıştır. Bu amaçla DFT yaklaşımıyla, 6-311++G (d,p) baz seti kullanılmıştır. HMTA molekülünün en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi -0,346 eV; en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) enerjisi -6,203 eV olarak hesaplanmıştır. Bu orbitaller Şekil 7'de görülmektedir. HMTA için belirlenen dipol moment değeri ise 0,0017 D'dir. Ayrıca HMTA'nın ΔE (LUMO-HOMO), mutlak elektronegatiflik (χ), mutlak sertlik (η) değerleri de aşağıdaki formüllere göre belirlenmiştir. [19-20];

$$A = -E_{LUMO} \quad (6)$$

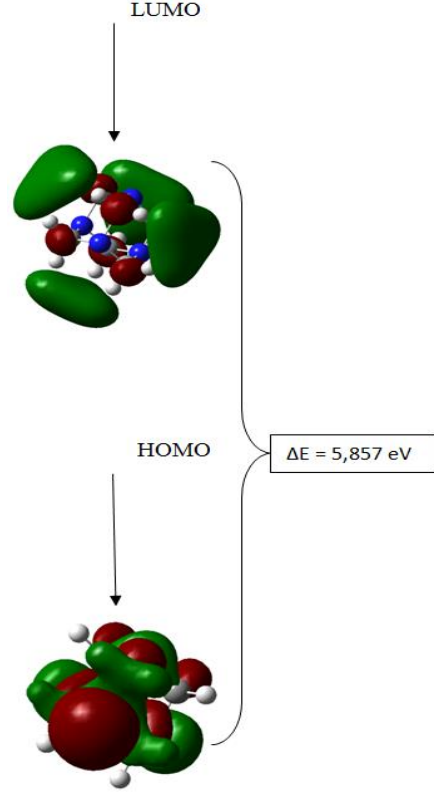
$$I = -E_{HOMO} \quad (7)$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (8)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (9)$$

Elde edilen sonuçlara göre; ΔE değeri 5,857 eV iken, mutlak elektronegatiflik (χ) 3,275 ve

mutlak sertlik (η) 2,929 olarak hesaplanmıştır. Buna göre HMTA'nın düşük karbon çelik yüzeyine adsorpsiyonunun kolay bir şekilde gerçekleşebileceği düşünülmektedir.



Şekil 7. HMTA'nın LUMO ve HOMO şekilleri

HMTA moleküllerinin, asidik ortamda pozitif yükle yüklenmiş olan DKÇ yüzeyine, negatif uçlardan yaklaşacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak düşük karbon çeliğin 0,1 M HCl çözeltisi içindeki korozyonuna inhibitör etkisi, yapılan deneyler içerisinde en yüksek konsantrasyon olan 10 mM derişimde HMTA molekülünde inhibitör etkinliği % 93,6 olarak hesaplanmıştır.

Deneysel verilerden HMTA'nın 0,1 M HCl çözeltisi içinde düşük karbon çeliğin yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir.

4. Teşekkür

Bu çalışmaya maddi desteği sağlayan Mardin Artuklu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (MAÜ-BAP-16-SYO-06) teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

1. Karthikaiselvi R. ve Subhashini S., (2014). Study of adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by water soluble composite poly (vinyl alcohol-o-methoxy aniline). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, **16**, 74-82.
2. Tuken T , Demir F., Kıcı N., Sığırık G., Erbil M., (2012). Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion. *Corrosion Science*, **59**,110–118.
3. R. Solmaz, G. Kardaş, M. Çulha, B. Yazıcı, M. Erbil, (2008). Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochim Acta*, **53**, 5941–5952,
4. Kosari A, Moayed MH, Davoodi A, Parvizi R, Momeni M, Eshghi H, Moradi H. (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.
5. Ansari K, Quraishi MA, 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.
6. Tebbji K, Ouddac H, Hammouti B, Benkaddour M, Kodadi M, Ramdani A. (2005). Inhibition effect of two organic compounds pyridine–pyrazole type in acidic corrosion of steel. *Colloids and Surfaces A*, **259**, 143–149.
7. Mourya P, Sing P, Rastogi R, Singh M. (2016). Inhibition of mild steel corrosion by 1,4,6-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile and synergistic effect of halide ion in 0.5 M H₂SO₄. *Applied Surface Science*, **380**, 141–150.
8. Bouklah M, Attayibat A, Hammouti B, Ramdani A, Radi S, Benkaddour M. (2005). Pyridine–pyrazole compound as inhibitor for steel in 1 M HCl. *Applied Surface Science*, **240**, 341–348.
9. Bockris JO, Reddy AKN, (2000). Gamboa AM. *Modern electrochemistry Fundamentals of electrodicts*. 2nd ed. New York, USA, Plenum.
10. Scendo M, Trela J. (2013). Adenine as an Effective Corrosion Inhibitor for Stainless Steel in Chloride Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, **8**, 9201–9221.
11. Deng S, Li X, Xie X. (2014). Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution. *Corrosion Science*, **80**, 276–289.
12. Khamis A, Saleh MM, Awad MI, El-Anadouti BE. (2013). Enhancing the inhibition action of cationic surfactant with sodium halides for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, **74**, 83–91.
13. Li X, Deng S, Fu H, Xie X. (2014). Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H₃PO₄ solution. *Corrosion Science*, **78**, 29–42.
14. Yadav M, Sinha RR, Kumar S, Bahadur I, Ebenso EE. (2015). Synthesis and application of new acetohydrazide derivatives as a corrosion inhibition of mild steel in acidic medium: Insight from electrochemical and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, **208**, 322–332.
15. Zhanga D, Tanga Y, Qia S, Donga D, Cang H, Lu G. (2016). The inhibition performance of long-chain alkyl-substituted benzimidazole derivatives for corrosion of mild steel in HCl. *Corrosion Science*, **102**, 517-522.
16. Yüce A, Telli E, Doğru Mert B, Kardaş G, Yazıcı B. (2016). Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of 5,5 diphenyl 2-thiohydantoin on mild steel in HCl solution. *Journal of Molecular Liquids* **218**, 384-392.
17. Yıldız R., Doğan T., Dehri İ., (2014). Evaluation of Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.1 M HCl by 4-Amino-3-Hydroxynaphthalene-1-Sulphonic Acid. *Corrosion Science*, **85**, 215-221.
18. Yıldız R., Döner A., Doğan T., Dehri İ., (2014). Experimental studies of 2-pyridinecarbonitrile as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* **82**, 125–132,
19. Yıldız R. (2015). An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions. *Corrosion Science*, **90**, 544-553.
20. Martinez S. (2002). Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular. *Mater Chem. Physic.* **77**, 97-102.