

4,4'-Diaminobifenil'in Yumuşak Çeliğin Hidroklorik Asitteki Korozyonuna Karşı İnhibisyon Etkisi Ve Kuantum Hesaplamaları

Reşit YILDIZ^{1*}, İlyas DEHRİ²

¹Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Yüksekokulu, Hemşirelik Bölümü, 47100, Mardin, Türkiye

²Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü., 01330, Adana, Türkiye

*resityildiz@artuklu.edu.tr

(Geliş/Received: 21.07.2017; Kabul/Accepted: 21.03.2018)

Özet

Bu çalışmada 4,4'-Diaminobifenil'in (4-DB) inhibitör olarak kullanımı araştırılmıştır. Elektrokimyasal teknikler (EIS ve polarizasyon ölçümleri) ve kuantum kimyasal hesaplamalar ((DFT) ile B3LYP/6-311++G (d, p)) uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; 4-DB'nin inhibisyon etkinliği artan konsantrasyon ile artış göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri 4-DB'nin anodik reaksiyonların hızını azalttığını göstermektedir. 4-DB'nin inhibisyon etkinliği yüksek HOMO enerjisi (-0,189 eV), dipol moment (0, 6121 D) ve düşük LUMO enerjisi (-0,019 eV) ile ilişkilendirilmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon standart serbest entalpi (ΔG°_{ads}) değeri hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Korozyon, Yumuşak Çelik, SEM, EIS, Quantum Chemical Calculations

The Inhibition Effect Of 4,4'-Diaminobiphenyl Against The Corrosion Of Mild Steel In Hcl And The Quantum Calculations

Abstract

In this study, 4,4'-Diaminobiphenyl (4-DB) is investigated usage of inhibitor molecule. Electrochemical techniques (EIS and polarization measurements) and quantum chemical calculations ((DFT) with the B3LYP/6-311++G (d, p)) were obtained. The results showed that; inhibition efficiencies increase with increasing concentration of 4-DB. It is found that 4-DB retards anodic reactions according to polarization measurements. The inhibition efficiency of 4-DB is attributed to the high value of E_{HOMO} (-0,189 eV), dipole moment μ (0,6121 D) and low value of E_{LUMO} (-0,019 eV). This inhibitor functions through adsorption following Langmuir isotherm. The value of adsorption free energy of (ΔG°_{ads}) was also calculated.

Keywords: Corrosion, Mild Steel, SEM, EIS, Kuantum Kimyasal Hesaplamaları

1. Giriş

Endüstrinin hemen her alanında kullanılan yumuşak çelik gibi metaller, tank ve tepkime kaplarının üretimi gibi birçok yerde kullanılırlar. Bu sebeple de genelde asidik çözeltilerle temas halinde olduklarından, korozyon önemli bir tehlike arz etmektedir. Bu yolla, malzemenin korozyona karşı korunmasının en etkili yollarından birisi de ortama inhibitör ilave etmektir. İnhibitör, aşındırıcı ortama eklendiği zaman korozyon hızını azaltan maddelerdir. Etkileri, hem anodik hemde katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltabilirler. Korozyon inhibitörleri çeşitli ortamlara

eklenirler: Soğutma sistemleri, temizleme banyoları, çeşitli rafineri birimleri, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri vb. otomobil radyatörlerinde kullanılan antifriz karışımının içine veya ısıtma sisteminde kullanılan suyun içine de inhibitör eklenir [1-6].

Başlıca bilinen korozyon inhibitörleri yapısında N, S, O gibi atomları içerirler. Bu yapılar π bağlarına ve çiftleşmemiş elektron çiftine sahip organik yapılardır. Organik moleküldeki bu tür atomların inhibisyon etkisi $O < N < S < P$ sırasıyla artmaktadır. İnhibitörün verimi, maddenin kimyasal yapısına, metalin yüzey yüküne ve organik molekül ile metal yüzeyi arasındaki etkileşimin tipine bağlıdır. [1-

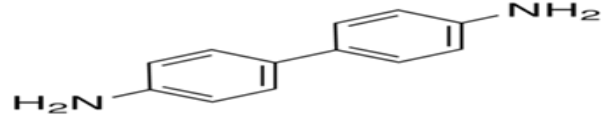
8]. Bu bileşiklerin en büyük avantajı ise yapılarındaki konjuge çift bağlar ve düzlemsel yapıdaki hetero siklik halkada bulunan N atomudur. Bu sayede metal yüzeyine adsorpsiyon daha kolay gerçekleşebilir.

Bu çalışmada, inhibitör madde olarak 4,4'-Diaminobifenil'in (4-DB) yumuşak çeliğin (YÇ) korozyon davranışına etkisi araştırılmıştır. YÇ'nin 4-DB 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. 4-DB'nin YÇ yüzeyindeki adsorpsiyonu deneysel ve kuantum teorik yöntemlerle incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod

Deneysel çalışmalar, elektrokimyasal olmayan ve elektrokimyasal yöntem olmak üzere iki kısımda gerçekleştirilmiştir. YÇ 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 silindir şeklindeki YÇ 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 YÇ 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) 4-DB içeren 0,1 M HCl çözeltilerinde tespit edilmiştir. YÇ 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 ölçümleriyle elde edilmiştir. YÇ elektrotun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1 mV/s tarama hızıyla anodik yöne 500 mV(Ag/AgCl) polarize

edilmiştir. Kuantum teorik hesaplamalar GaussView 4.1 ve Gaussian 09W 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. 4,4'-Diaminobifenil'in (4-DB) yapısı Şekil 1'de verilmiştir.

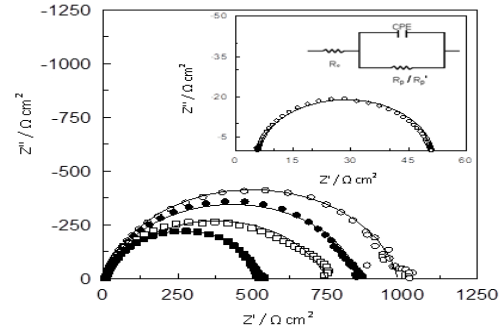


Şekil 1. 4,4'-Diaminobifenil'in molekül yapısı

3. Sonuçlar

3.1. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Farklı konsantrasyonlarda 4-DB içeren ve içermeyen asidik çözeltilerde EIS yöntemiyle elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 2'de verilmiştir. İmpedans parametreleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. 4-DB içeren ve içermeyen asidik ortamda elde edilen impedans eğrileri tam yarım daire şeklinde değil yarım elips şeklinde olmuştur.



Şekil 2. YÇ elektrotların 4-DB içermeyen (o) (büyütülerek verilmiştir) ve farklı derişimlerde 0,5 (◆), 1,0 (∇), 5,0 (●) ve 10 (□) mM 4-DB içeren 0,5 M HCl çözeltilerinde 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 4,4'-Diaminobifenil (4-DB) içeren 0,1 M HCl çözeltilerinde belirlenen direnç değerleri

sırasıyla, 45; 520; 739; 846 ve 973 ohm'dur (Şekil 2).

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

Eğriler Şekil 2'de verilen eşdeğer devreye uygun olarak modellenmiştir ve belirlenen eşdeğer devre elemanları Tablo 1'de sunulmaktadır. 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			
	$R_p(\Omega \text{ cm}^2)$	CPE($\mu\text{F cm}^2$)	n	$\eta(\%)$
0,0	45	460	0,90	
0,5	520	121	0,87	91,3
1,0	739	115	0,82	93,9
5,0	846	97	0,87	94,6
10	973	63	0,89	95,3

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

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

Eşitliklerde (1)-(2), Y_0 ve n , frekanstan bağımsız parametreler olup, $-1 \leq n \leq 1$ dir. ω impedansın imajinal bölümünün açısız frekansıdır.

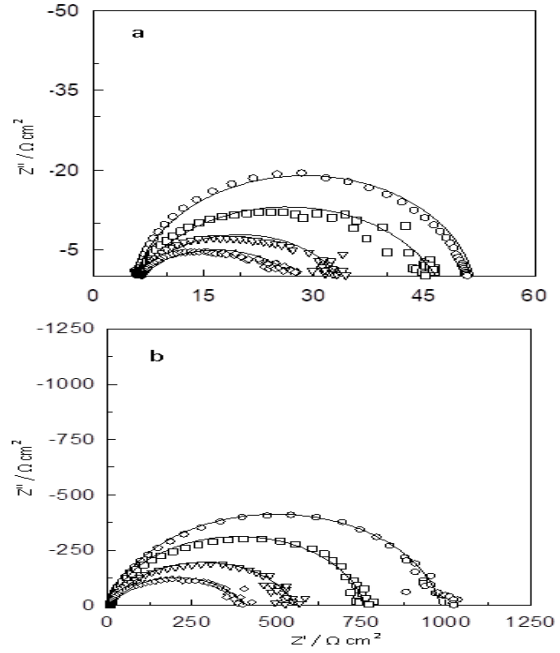
Tablo 1'de görüldüğü 1 saat bekleme süresinin sonunda elde edilen elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçüm sonuçlarına göre; artan 4-DB derişimi ile direnç değerleri artmış ve CPE değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği 10 mM 4-DB içeren ortamda %95,3 olarak belirlenmiştir.

3.2. Zamanla değişen inhibitör etkinliği

Şekil 3'de YÇ elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz (R_p) ve inhibitörlü (R_p') ortamlarda 1, 24, 72 ve 120 saat bekleme

süreleri sonunda EIS ile ölçümler yapılmış ve değerlendirilmiştir.

Şekil 3'de her iki Nyquist eğrisinde de yüksek frekans bölgesinde başlayarak orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde kapanan yarı eliptik eğriler görülmektedir. Eğriler Şekil 2'de yer alan eşdeğer devreye göre modellenmiştir.



Şekil 3. YÇ elektrotların 4-DB içermeyen (a) 10 mM 4-DB 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)

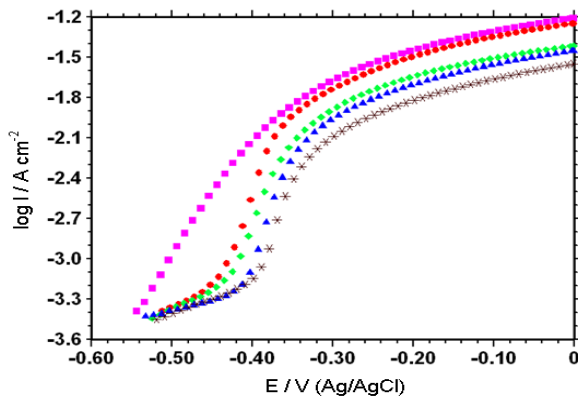
Şekil 3'de görüldüğü gibi artan bekleme süresi ile 4-DB içermeyen ve içeren ortamlarda direnç değerleri azalmıştır. Bu durum korozif ortamla uzun süre temas eden metalin çözünmesinden ve metal çözelti ara yüzeyine iç Helmholtz tabakaya kadar spesifik adsorplanabilen Cl^- iyonlarının aşındırıcı etkisinden kaynaklanabilir [9]. YÇ'nin direnç değerlerinin 4-DB içeren (R_p') inhibitör 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 4-DB		$\eta(\%)$
	EIS	EIS	
	$R_p(\Omega \text{ cm}^2)$	$R_p(\Omega \text{ cm}^2)$	
1	45	973	95,3
24	39	755	94,8
72	25	547	95,4
120	20	400	95

3.3. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

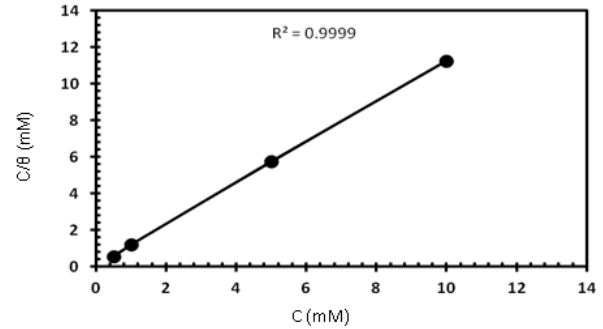
YÇ'in farklı derişimlerde 4-DB içermeyen ve içeren 0,1 M HCl'de 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4' de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 0,1 M HCl içerisine inhibitör eklenmesiyle birlikte akım yoğunluğu azalmaktadır. Akım yoğunluğundaki düşüş ve -0,50 V ile -0,40 V arasındaki bölgede akımın fazla değişmediği pasif bölgenin görülmesi ilave edilen inhibitör derişimi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Korozyon hızı ile orantılı olan akım yoğunluğundaki azalma organik molekülün metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Yüzeyde oluşan bu film anodik bölgedeki metalin çözünme reaksiyonunu yavaşlattığını göstermektedir.



Şekil 4. YÇ'nin 0,1 M HCl çözeltide (■) ve 4-DB içeren 0,5 (●), 1,0 (◆), 5,0 (▲) and 10,0 mM (*) 0,1M HCl'de 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen polarizasyon eğrileri

3.4. Adsorpsiyon izotermi

İnhibitör ve YÇ yüzeyi arasındaki ilişkiyi belirlemek için adsorpsiyon izotermi kullanılır. Sık kullanılan adsorpsiyon izotermi Langmuir, Temkin ve Frumkin izotermidir. İnhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için EIS ölçümlerinden her bir derişim için yüzey kaplanma kesirleri belirlenmiştir. Organik yapılar çözelti-metal ara yüzeyine adsorplanarak, YÇ nin korozyon direncini değiştirirler. Organik maddelerin adsorpsiyonu, YÇ yüküne ve doğasına, yapıdaki yük dağılımına, çözeltinin adsorpsiyonuna ve ortamın ara yüzeyindeki elektrokimyasal potansiyele göre değişir [9-13]. C'ye karşı grafiğe geçirilen C/θ değişiminin doğrusal olması (R^2 yaklaşık 1 olması) 4-DB'nin 0,1 M HCl çözeltisinde YÇ yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermiştir (Şekil 5) [10].



Şekil 5. YÇ'nin farklı derişimlerde 4-DB içeren 0,1 M HCl çözeltisinde 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 5'da, Eşitlik 3 yardımıyla belirlenen K_{ads} değeri $1,32 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ dir. Bu değer büyüklüğü 4-DB'nin YÇ yüzeyine oldukça güçlü adsorlandığını göstermektedir. Eşitlik 4 yardımıyla belirlenen ΔG^o_{ads} değeri ise yaklaşık $-33,47 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır ve bu değer adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir [14-20].

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

3.5. Sıfır yük potansiyelinin (PZC) belirlenmesi

Organik maddelerin metal ile hem kimyasal hemde fiziksel adsorpsiyonu vardır. YÇ yüzeyi ve çözeltideki inhibitör arasında elektrostatik etkileşim fiziksel adsorpsiyonla, yük paylaşımı veya inhibitörden YÇ ye yük transferi ise kimyasal adsorpsiyonla açıklanabilir. YÇ yüzey yükü çözelti/metal ara yüzeyinde oluşan elektrik alandan kaynaklanmaktadır ve açık devre potansiyelinin (E_{ocp}) sıfır yük potansiyeline (E_{pzc}) kıyaslanması ile belirlenebilir. Antropov bağlı korozyon potansiyeli olarak bilinen E_r , $E_r = E_{ocp} - E_{pzc}$ şeklinde hesaplanabilir. Eğer E_r negatif ise elektrot yüzeyi negatif yüklüdür ve katyonların adsorpsiyonu gerçekleşir. E_r pozitif ise anyonların adsorpsiyonu olur.

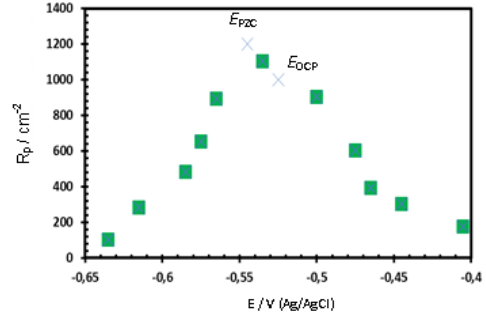
Bir çözücü içinde organik yapının adsorplanabilirliği YÇ nin sıfır yük potansiyeline bağlıdır. Korozif ortamda YÇ nin farklı yüklerde bulunabilmesi, organik yapıların seçici davranışlarında önemli bir etkidir.

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

E_r : Antropov bağlı korozyon potansiyeli

Şekil 6 da 10 mM 4-DB içeren 0,1 M HCl çözeltisinden elde edilen R_p -potansiyel eğrisi görülmektedir. Elde edilen eğrinin maksimum noktası (minimum Cdl değeri, $R_p = 1/2\pi f Cdl$) sıfır yük potansiyeline karşılık gelmektedir. Eğride de açık devre potansiyeli sıfır yük potansiyeline göre daha pozitif değerde kalmaktadır. Bu da YÇ nin pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. 4-DB molekülleri ise ortamda moleküler halleri ile dengede protonlanmış halde bulunmaktadırlar [19].

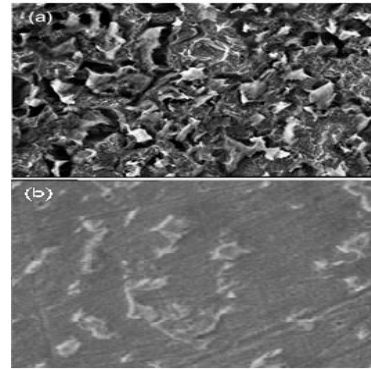
Şekil 6 da görüldüğü gibi 10 mM 4-DB içeren 0,1 M HCl çözeltiden elde edilen eğrinin maksimum olduğu nokta -0,545 V (vs. Ag/AgCl) dir. Bu noktaya sıfır yük potansiyelidir. Aynı koşullar altında açık devre potansiyeli ise -0,525 V (vs. Ag/AgCl) dir. ($E_r = +0,020$ V (vs. Ag/AgCl)). Bu sonuç YÇ elektrotun yüzeyinin çalışılan koşullarda pozitif yüklü olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. YÇ elektrotun 10 mM 4-DB içeren çözeltide elde edilen potansiyel-polarizasyon direnci grafiği

3.6. SEM görüntüleri

İnhibitörsüz ve 10 mM 4-DB içeren 0,1 M HCl çözeltilerinde, 298 K'de 120 saat süreyle bekletilmiş olan elektrotların yüzey morfolojilerini belirlemek için ayrıntılı yüzey analizi, SEM görüntüleri alınarak Şekil 7 verilmiştir. Asidik ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinde korozyona bağlı olarak girintili-çukurluklu, çukurcukların olduğu gözlenmiştir. Korozif ortama inhibitör eklendikçe yüzeylerin daha düz bir görünüm oluşturduğu, çukurcukların sayıca azaldığı izlenmiştir. En yüksek derişimdeki (10 mM 4-DB) elektrot yüzeyinin en pürüzsüz yapıya sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 7. YÇ nin 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde 120 saat sonunda inhibitörsüz (a) ve 10 mM 4-DB (b) inhibitör ortamında SEM görüntüleri

3.7. Kuantum teorik hesaplamalar

YÇ yüzeyinde adsorpsiyonunun açıklanabilmesi için kuantum teorik hesaplamalar yapılmıştır. Bu amaçla DFT

yaklaşımıyla, 6-311++G (d,p) baz seti kullanılmıştır. 4-DB molekülünün en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi -0,019 eV; en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) enerjisi -0,189 eV olarak hesaplanmıştır. Bu orbitaller Şekil 8'de görülmektedir. 4-DB için belirlenen dipol moment değeri ise 0,6121 D'dir. Ayrıca 4-DB'nin ΔE (LUMO-HOMO), mutlak elektronegatiflik (χ), mutlak sertlik (η) değerleri de aşağıdaki formüllere göre belirlenmiştir. [19-21];

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

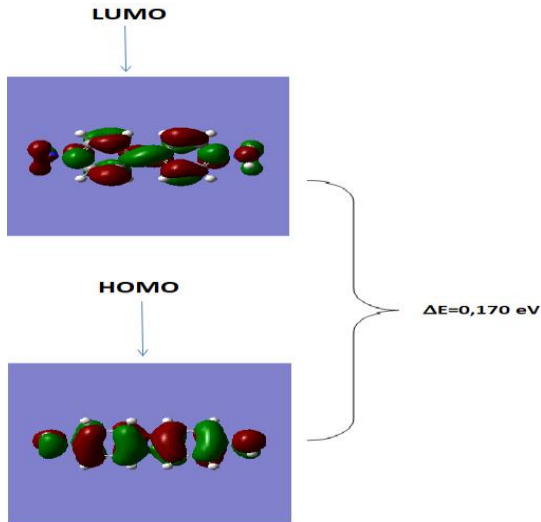
$$I = -E_{HOMO} \quad (7)$$

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

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

Elde edilen sonuçlara göre; ΔE değeri 0,170 eV iken, mutlak elektronegatiflik (χ) 0,104 ve mutlak sertlik (η) 0,085 olarak hesaplanmıştır. Buna göre 4-DB'nin YÇ yüzeyine adsorpsiyonunun kolay bir şekilde gerçekleşebileceği düşünülmektedir.

4-DB moleküllerinin, asidik ortamda pozitif yükü yüklenmiş olan YÇ yüzeyine, negatif uçlardan yaklaşacağı düşünülmektedir.



Şekil 8. 4-DB'nin LUMO ve HOMO şekilleri

Sonuç olarak YÇ elektrodun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyonuna farklı derişimlerdeki 4-DB'nin inhibisyon etkisi incelenmiş ve inhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkinliği

değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. 4-DB ve YÇ yüzeyi arasındaki ilişkiyi belirlemek için adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılmış ve 4-DB'nin metal yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre tutunduğu bulunmuştur. YÇ/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel alandan YÇ'nin etkilenmiş olduğu ve bu ölçümlere göre; elektrodun yüzeyinin negatif yüklü ve 4-DB moleküllerinin metal yüzeyine elektrostatik etkileşimle doğrudan tutunduğu sonuçlarına ulaşılmıştır. Tablo 2'de görüldüğü gibi 4-DB YÇ'nin 0,1 M HCl çözeltisinde korozyon davranışına uzun daldırma süreleri boyunca (120 saat) iyi inhibisyon etkisi göstermiştir. Teorik hesaplamalar 4-DB'nin YÇ yüzeyine amin ucundan adsorplanabileceğini göstermiştir.

4. Teşekkür

Bu çalışmaya maddi desteği sağlayan Mardin Artuklu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (MAÜ-BAP-16-SYO-06) ve Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP-FYD-2015-4822) teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

1. Yan, Y., Li, W., Cai, L. and Hou, B. (2008). Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution. *Electrochim. Acta*, **53**: 5953–5960.
2. Bentiss, F., Traisnel, M., Lagrenée, M. (2000) The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* **42**:127–146.
3. Solmaz, R., Kardaş, G., Çulha, M., Yazıcı, B., Erbil, M. (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. Stanly, K. Jacob, G. Parameswaran, (2010) Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone, *Corros.Sci.* **52**: 224–228.
5. Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Mohammadi, N., Soltani, N., Salavati-Niasari, M. (2010) Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.* **52**: 4046–4057.

6. Kumar, M.S., Kumar, S.L.A., Sreekanth, A., (2012) Anticorrosion potential of 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione derivatives (SAMTT and DBAMTT) on mild steel in hydrochloric acid solution, *Ind. Eng. Chem. Re*, **51**: 5408–5418.
7. Xu, F., Duan, J., Zhang, S., Hou, B. (2008) The inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid solutions by triazole derivative, *Mater. Lett*, **62**: 4072–4074.
8. Kumar, S.H., Karthikeyan, S. (2013) Torsemide and furosemide as green inhibitors for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium, *Ind. Eng. Chem. Res*, **52**: 7457–7469.
9. Solmaz, R. (2010) Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Corros Sci*, **52**: 3321–3330.
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. A. Popova, M., Christov, Vasilev, A. (2007) Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part I: Gravimetric and voltammetric results, *Corros. Sci*, **49**: 3276–3289.
15. Ramya, K., Mohan, R., Anupama, K.K., Joseph, A. (2015) Electrochemical and theoretical studies on the synergistic interaction and corrosion inhibition of alkylbenzimidazoles and thiosemicarbazide pair on mild steel in hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys*, **150**: 632–647.
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 Liquid*, **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.
21. Obot, I.B., Macdonald, D.D., Gasem, Z.M. (2008) Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview, *Corros. Sci*, **50**: 865–871.
22. El Adnani, Z., Mcharfi, M., Sfaira, M., Benzakour, M., Benjelloun, A.T., EbnTouhami, M. (2013) DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-thiones (R=H; CH₃; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid *Corros. Sci*, **68**: 223–228.