

اثر هم‌افزایی تیونین و یون‌های Zn^{2+} بر روی خوردگی فولاد کربنی در محیط اسیدی

حمید خواجه زاده، ابوذر طاهری*

گروه شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد لامرد، لامرد، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۱/۲۹

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۴/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۵/۱۶

چکیده

در این پژوهش اثر بازدارندگی تیونین (*Thn*) و هم‌افزایی آن با یون Zn^{2+} بر روی خوردگی یک نمونه فولاد کربنی بنام A106 در محیط سولفوریک اسید $M 0.5$ بوسیله آزمون‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و اندازه‌گیری‌های کاهش وزن بررسی شده است. با استفاده از نمودارهای پلاریزاسیون تافل و محاسبات سرعت خوردگی معلوم گردید که *Thn* همانند یک بازدارنده مؤثر عمل می‌کند. مشخص شد که نتایج آزمایش کاهش وزن با روش پلاریزاسیون در توافق خوبی هستند. اثر هم‌افزایی یون‌های روی بر روی بازدارندگی خوردگی فولاد در حضور غلظت‌های مختلف *Thn* نیز بررسی شد. افزایش یون‌های روی بازده بازدارندگی را بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. بیشترین بازده بازدارندگی در حدود ۹۷٪ برای سیستم شامل Zn^{2+} 16.7 mM و *Thn* 20 ppm بدست آمد. حضور یون‌های روی درجه پوشش سطحی را افزایش می‌دهد. پارامتر هم‌افزایی "S"، که از پوشش سطحی محاسبه شد، برای برخی از غلظت‌های *Thn* بزرگتر از واحد بدست آمد. *Thn* به عنوان یک بازدارنده مختلط در محلول H_2SO_4 رفتار می‌کند. بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد که جذب سطحی *Thn* بر روی فولاد از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند و جذب سطحی بصورت خودبخودی انجام می‌شود. بررسی مکانیسم جذب سطحی ثابت کرد که امکان تشکیل کمپلکس بین لایه اولیه Zn^{2+} موجود بر سطح فولاد با فرم پروتونه شده تیونین وجود دارد.

کلمات کلیدی: خوردگی، بازدارنده، فولاد کربنی A106، تیونین، یون‌های روی، اثر هم‌افزایی.

۱- مقدمه

محلول‌های اسیدی به طور گسترده‌ای در صنایع گوناگون برای کاربردهای مختلفی مانند اسید شویی فولادها، تمیزکاری و رسوب زدایی شیمیایی، تولید در معادن و اسید زنی چاه‌های نفت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. با این حال، در هنگام این کاربردها آهن و آلیاژهای آن می‌توانند دچار خوردگی شوند و منجر به اتلاف منابع شوند. براساس گزارشی که به تازگی توسط انجمن مهندسی خوردگی آمریکا (NACE) منتشر شده هزینه ناشی از خوردگی در سرتاسر جهان سالانه حدود ۲/۵ تریلیون دلار برآورد شده است [۲]. روش‌های مختلفی برای کاهش سرعت خوردگی فلزات در محیط‌های اسیدی بکار گرفته می‌شود که در میان آنها استفاده از بازدارنده‌های خوردگی پرکاربردترین روش است [۳]. بنابراین یافتن و بکارگیری بازدارنده‌های خوردگی جدید و کارآمد، برای پیشگیری از مشکلات ناشی از خوردگی ضرورت دارد.

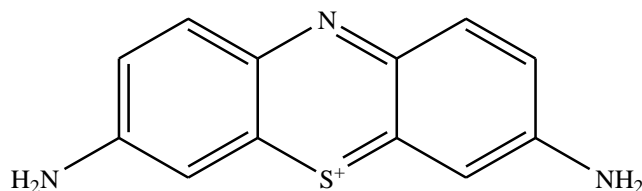
بطور کلی، مولکول‌های بازدارنده به صورت فیزیکی یا شیمیایی بر روی سطح فلز جذب می‌شوند و تشکیل یک لایه سدّی می‌دهند که فلز را از خوردگی محافظت می‌کند. معمولاً یک بازدارنده خوردگی آلی تشکیل پیوند کووالانس کنوردیناسیونی بر روی سطح فلز را با انتقال الکترون به فلز توسعه می‌دهد [۴]. به این ترتیب، فلز و بازدارنده آلی به عنوان الکتروفیل و نوکلئوفیل عمل می‌کنند. مراکز نوکلئوفیلی مولکول بازدارنده معمولاً هترواتم‌هایی با جفت الکترون آزاد هستند که به آسانی برای به اشتراک گذاری در دسترس هستند تا بتوانند پیوند ایجاد کنند [۵]. قدرت بازدارندگی به ساختار مولکولی بازدارنده بستگی دارد. اغلب بازدارنده‌های شناخته شده، ترکیبات آلی حاوی پیوندهای متعدد و یا هترواتم‌های با چگالی الکترونی بالا مانند گوگرد، فسفر، اکسیژن و یا نیتروژن هستند که امکان جذب سطحی بر روی فلز را فراهم می‌کنند [۵-۸].

اثر هم‌افزایی^۱ یک راه کار مؤثر برای بهبود خواص بازدارندگی می‌باشد. هم‌افزایی^۲ به وضعیتی اطلاق می‌شود که در آن اثر بازدارندگی مخلوط ترکیبات از مجموع اثرات هر یک از ترکیبات به تنهایی، بیشتر است. هم‌افزایی یکی از مهم‌ترین راهکارهای بازدارندگی خوردگی مدرن است که هدف از آن کاهش مقدار مصرف بازدارنده مورد استفاده و متنوع کردن کاربرد بازدارنده‌ها با افزودن مواد سازگار با محیط زیست می‌باشد [۹، ۱۰]. اغلب هم‌افزایی با افزودن آنیون‌های مانند هالیدها یا کاتیون‌هایی همچون Zn^{2+} ، Cu^{2+} و Ce^{4+} به محیط خورنده حاصل می‌گردد که در نتیجه آن به وسیله تشکیل پل‌های اتصال دهنده بین سطح فلزی و مولکول‌های بازدارنده، توانایی جذب سطحی ترکیب آلی افزایش می‌یابد [۱۱، ۱۲]. بازدارنده‌های خوردگی آلی به دلیل برخورداری از هترواتم‌ها، می‌توانند زوج الکترون غیر پیوندی را به اوربیتال‌های خالی کاتیون روی اهدا کرده و کولیت تشکیل دهند. از نمک‌های روی به عنوان عامل هم‌افزا در کنار بازدارنده‌های آلی و گیاهی مانند سدیم آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلیکات [۱۳]، پروپارژیل الکل [۱۴]، ایمیدازول دی‌کربوکسیلیک اسید [۱۵]، عصاره برگ گیاهان کاسنی [۱۶] و گزنه [۱۷] برای آلیاژهای مختلف در محیط‌های نمکی استفاده شده است. بر اساس این مطالعات، مشارکت یون‌های Zn^{2+} در بازدارندگی خوردگی هنگام واکنش‌های آندی و کاتدی متفاوت است. در واکنش آندی هم‌افزایی از طریق جذب سطحی Zn^{2+} و تشکیل کمپلکس بین مولکول‌های بازدارنده و کاتیون روی انجام می‌شود در حالیکه در واکنش کاتدی، به دلیل احیای اکسیژن، H^+ و افزایش pH، با تشکیل لایه‌ای از $Zn(OH)_2$ بر روی سطح فلز از خوردگی جلوگیری بعمل می‌آید [۱۳، ۱۷-۱۵].

تاکنون رنگ‌های آلی که مولکول‌های آنها دارای ویژگی‌های مطلوب برای بازدارندگی خوردگی هستند بطور قابل ملاحظه‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای نمونه، رنگ‌های قرمز خنثی (NR) [۱۸] و ۱- (۲-پیریدیل‌آزو) -۲-نفتول (PAN) [۱۹] رنگ ایندیگو [۲۰]، آبی تیمول [۲۱، ۲۲]، آبی برموفنول [۲۲]، قرمز کنگو [۲۳، ۲۴]، آبی متیلن [۲۵، ۲۶]، متیل سبز [۲۷] کریستال بنفش [۲۸]، نارنجی متیل [۲۹] و زرد آلیزارین GG [۳۰]، بنفش متیل [۳۱، ۳۲]، بنفش آلیزارین 3B [۳۳] و اسید بنفش 6B

- 1- Synergistic Effect
- 2- Synergism

[۳۴] به عنوان بازدارنده‌های خوردگی برای نمونه‌های فولاد در محیط‌های HCl و H₂SO₄ بکار گرفته شده‌اند. با این حال، اطلاعات مربوط به استفاده از رنگ‌های آلی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی هنوز هم کم است و مطالعات بیشتر ضروری است. از سوی دیگر با توجه به اینکه مصرف برخی از این رنگ‌ها می‌تواند مشکلات زیست محیطی در پی داشته باشد، باید مقدار دوز مصرفی آنها را از طریق اثر هم‌افزایی با سایر مواد کم‌خطرتر، کاهش داد. تیونین^۱ (Thn) (شمای ۱) یک رنگ با هسته مرکزی فنوتیازین^۲ است که علاوه بر داشتن اتم‌های نیتروژن و گوگرد در هسته مرکزی دو عامل آمینی نیز در طرفین دارد و معمولاً به صورت نمک‌های استاتی یا کلریدی در دسترس می‌باشد. بررسی مقالات منتشر شده در مجلات نشان می‌دهد که تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از تیونین به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد کربنی و نیز اثر هم‌افزایی آن با سایر مواد منتشر نشده است. در این کار پژوهشی اثر بازدارندگی تیونین به تنهایی و مخلوط آن با یون‌های Zn²⁺ بر روی خوردگی فولاد کربنی A106 در محیط ۰/۵ M H₂SO₄ به روش‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و اندازه‌گیری کاهش وزن بررسی شده است.



شمای ۱- ساختار مولکولی تیونین

۲- بخش تجربی

۲-۱- آماده سازی نمونه فولاد

در این پژوهش از نمونه‌ی فولاد کربنی A106 Grade B استفاده شد که ترکیب شیمیایی این نوع فولاد در جدول ۱ آورده شده است. این نوع فولاد جزء فولادهای با کربن متوسط می‌باشد که بر اساس استانداردهای معرفی شده از طرف مؤسسه‌ی نفت آمریکا (API)^۳ طراحی و ساخته می‌شود. از این نوع فولاد در ساخت لوله به منظور انتقال نفت، گاز و آب در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی استفاده می‌شود.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد کربنی A106 [۳۵]

عنصر	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	V
درصد وزنی	۰/۳۰	۰/۱-۲۹/۰۶	۰/۰۳۵	۰/۰۳۵	۰/۱≤	۰/۴	۰/۴	۰/۴	۰/۱۵	۰/۰۸

آماده سازی نمونه‌ی فولادی بدین صورت است که ابتدا قطعه فلز تهیه شده در ابعاد ۱×۱×۰/۴ cm³ برش زده شده و به یک سیم مسی لحیم می‌شود. سطوح پشت و جانبی نمونه و همچنین محل اتصال نمونه‌ی فولاد و سیم مسی به وسیله رزین اپوکسی

- 1- Thionine
- 2- Phenothiazine
- 3- American Petroleum Institute (API)

کاملاً پوشانده می شود به گونه ای که مساحت فلز در معرض با محلول، برابر 1 cm^2 باشد. در ادامه سطح برهنه ی نمونه ی فلزی، توسط کاغذ سنباده با شماره ۸۰۰ و ۱۲۰۰، صیقل داده و جهت چربی زدایی با استون شسته می شود و در هوای اتاق خشک می گردد. این نمونه ی فولاد به عنوان الکتروود کار در بررسی های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد.

۲-۲- مواد و محلول سازی

تیونین استات از شرکت سیگما آلد ریچ، سولفوریک اسید ۹۸٪ و $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برای تمام محلول سازی ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

برای تهیه محلول تیونین با غلظت ۱۰۰۰ ppm، مقدار ۰/۱۲۵۸ گرم از تیونین استات بوسیله ترازوی تجزیه ای توزین شده و در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری با آب مقطر حل و سپس به حجم رسانده شد. از این محلول به عنوان محلول مادر بازدارنده استفاده شد و برای فراهم نمودن غلظت های رقیق تر از Thn، حجم های مناسب از این محلول به درون سل الکتروشیمیایی تزریق شد. برای تهیه محلول Zn^{2+} با غلظت ۰/۱ M، مقدار ۲/۶۱۴۴ گرم از نمک روی نیترات را در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری در آب دوبار تقطیر حل کرده و سپس به حجم رسانده شد.

برای تهیه محلول H_2SO_4 ۰/۵ M نیز مقدار ۱۳/۶ mL از سولفوریک اسید غلیظ را در یک بالن حجمی ۵۰۰ mL ریخته و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. از این محلول به عنوان محیط خورنده استفاده شد.

۲-۳- آزمایش های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

تمام آزمایش های پلاریزاسیون با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات μ Autolab III ساخت کشور هلند مجهز به PGSTAT30 که با نرم افزار NOVA 2.1.1 و توسط یک کامپیوتر کنترل می شود، انجام شدند. این دستگاه دارای یک سل شیشه ای سه الکترودی، شامل یک الکتروود کالومل اشباع (SCE)، میله پلاتینی و قطعه فلز فولاد کربنی A106 است که به ترتیب به عنوان الکترودهای مرجع، کمکی و کار استفاده می شوند. همه آزمایش ها در محلول ساکن انجام شدند. در ابتدای هر آزمایش، جهت بدست آمدن شرایط پتانسیل مدار باز^۱ (OCP) یا پتانسیل خوردگی فلز (E_{corr})، الکتروود کار (نمونه ی قطعه فولادی A105) به مدت ۲/۵ ساعت جهت رسیدن به حالت تعادل درون ۲۵ mL محلول آزمایشی غوطه ور می شود. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با تغییر خودکار پتانسیل در محدوده تافل با دامنه ی $\pm 250 \text{ mV}$ نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت روبش پتانسیل $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ و حداکثر زمان تعیین OCP، ۵ دقیقه و در شرایط دمایی یکسان (در دمای اتاق) ثبت شدند. با استفاده از نرم افزار NOVA 2.1.1؛ منحنی های پلاریزاسیون تجزیه و تحلیل شده، ناحیه ی تافلی آن شناسایی شده و تا پتانسیل خوردگی

برون یابی می‌شود و شیب‌های تافلی آن‌دی و کاتدی بدست می‌آید. به منظور اطمینان از تکرار پذیری نتایج آزمایش‌ها، اندازه‌گیری‌ها حداقل سه بار تکرار شدند. منحنی‌های پلاریزاسیون در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M و با وجود غلظت‌های مختلف بازدارنده تیونین و یون‌های روی ثبت شدند.

بازده بازدارندگی (η %) با رابطه ۱ محاسبه می‌شود [۳۱]:

$$\eta\% = \left(\frac{j_{\text{corr}}^0 - j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr}}^0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله j_{corr}^0 و j_{corr} به ترتیب، چگالی‌های جریان خوردگی در شرایط بدون حضور بازدارنده و در حضور بازدارنده می‌باشد.

مقاومت پلاریزاسیون^۱ (R_p) از شیب نمودار حاصل از رسم تغییرات پتانسیل نسبت به چگالی جریان برای یک محدوده‌ی خطی اطراف پتانسیل خوردگی بدست می‌آید. R_p نیز با استفاده از معادله‌ی استرن - گری^۲ به چگالی جریان خوردگی تبدیل می‌شود [۳۶]:

$$j_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) R_p} \quad (2)$$

که در اینجا β_a و β_c به ترتیب شیب‌های آن‌دی و کاتدی نمودار تافل می‌باشند. با استفاده از رابطه‌ی ۳ می‌توان سرعت خوردگی (CR) را برحسب واحد میلی اینچ در سال^۳ (mpy) محاسبه کرد [۳۷]:

$$CR = 129 \times \frac{M}{n} \times \frac{1}{\rho} \times j_{\text{corr}} \quad (3)$$

که در این رابطه؛ j_{corr} چگالی جریان خوردگی بر حسب $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ، M وزن اتمی فلز که برای آهن برابر با $55/85 \text{ g mol}^{-1}$ است، ρ چگالی فولاد A106 که تقریباً برابر $7/86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ و n ظرفیت فلز در هنگام خوردگی است که برای آهن برابر با ۲ است. درجه پوشاندگی سطحی یعنی نسبت سطح پوشیده شده توسط بازدارنده به کل سطح فلز در دسترس برای جذب، نیز از رابطه زیر بدست می‌آید [۳۸]:

$$\theta = \frac{\eta\%}{100} = 1 - \frac{j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr}}^0} \quad (4)$$

۴-۲- آزمایش‌های کاهش وزن

نمونه‌های فولاد A106 مطابق روش گفته شده در بخش ۲-۱ تهیه و آماده سازی شدند با این تفاوت که در اینجا سیم مسی به فلز متصل نمی‌شود. قبل از هر آزمایش نمونه‌ها با کاغذ سمباده شماره ۸۰۰ و ۱۲۰۰ صیقل داده و چند بار با آب دوبار تقطیر و استون شستشو داده می‌شوند و اجازه داده می‌شود تا خشک شوند. سپس نمونه‌ها بطور دقیق وزن شده و در ۱۰۰ mL محلول

- 1- Polarization Resistance (R_p)
- 2- Stern-Geary equation
- 3- mils (1 mil = 0.001 inch) per year (mpy)

خورنده دارای غلظت‌های مختلف بازدارنده، در دمای $25^{\circ}C$ و برای مدت زمان ۱۰ ساعت فرو برده می‌شوند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها بیرون آورده می‌شوند، برای مدت ۱ دقیقه در سولفوریک اسید ۱ M فرو برده و با آب مقطر شسته می‌شوند تا رسوبات حاصل از واکنش خوردگی از سطح فولاد پاک شوند. پس از آنکه نمونه‌ها خشک شدند دوباره توزین می‌شوند. به منظور بدست آوردن تکرار پذیری خوب، هر آزمایش سه بار تکرار شد و از نتایج آنها میانگین‌گیری شد. سرعت خوردگی (CR) و بازده بازدارندگی ($\eta\%$) با روابط ۵ و ۶ محاسبه شدند [۳۹]:

$$CR = \frac{W_0 - W_f}{S \cdot t} \quad (5)$$

$$\eta\% = \frac{\Delta W_{free} - \Delta W_{inh}}{\Delta W_{free}} \times 100 \quad (6)$$

که در این روابط W_0 و W_f به ترتیب مقادیر وزن نمونه (برحسب mg) قبل و بعد از آزمون کاهش وزن و اختلاف این دو مقدار برابر کاهش وزن نمونه (ΔW) می‌باشد. همچنین ΔW_{free} و ΔW_{inh} نیز مقادیر کاهش وزن (برحسب mg) در غیاب و در حضور بازدارنده هستند، S مساحت فلز بر حسب cm^2 و t مدت زمان غوطه‌ور سازی بر حسب ساعت است. سرعت خوردگی بدست آمده از رابطه ۵ از طریق رابطه‌ی ۷ به مقیاس mpy تبدیل می‌شود:

$$CR_{mpy} = \frac{534 \Delta W}{DA t} \quad (7)$$

که در این رابطه ΔW مقدار کاهش وزن برحسب mg، D چگالی نمونه فولاد بر حسب $g \cdot cm^{-3}$ ، A مساحت نمونه فلزی بر حسب in^2 و t زمان برحسب h می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

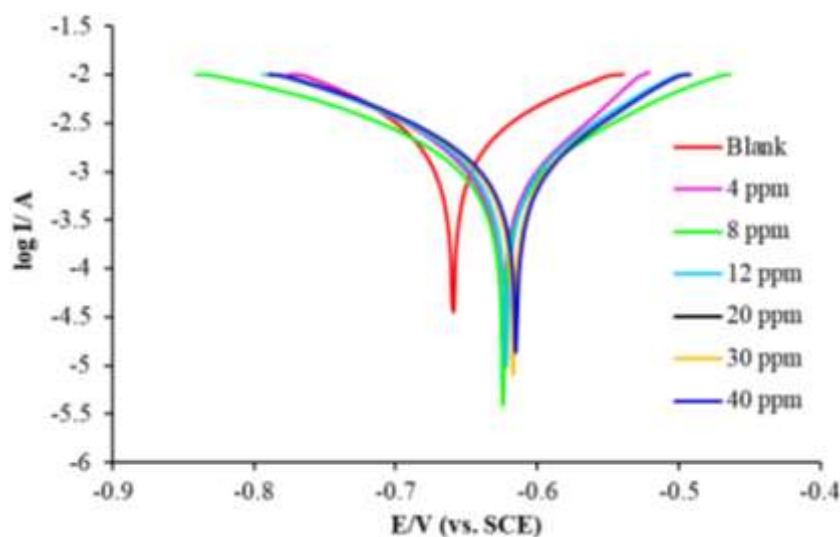
۳-۱- آزمون‌های پلاریزاسیون

شکل ۱ نمودارهای تافل خوردگی نمونه‌ی فولاد A106 در محلول ۰/۵ M سولفوریک اسید بدون Thn و با وجود غلظت‌های مختلف Thn از ۴ تا ۴۰ ppm را نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود، نمودارهای تافل بدست آمده در حضور Thn پایین‌تر از نمودار مربوط به حالت بدون بازدارنده (بلانک) واقع شده است که بیانگر کاهش جریان خوردگی و ایجاد شرایط بازدارندگی خوردگی است. همچنین با توجه به شکل ملاحظه می‌شود که پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا شده است.

جدول ۲ داده‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، مقادیر سرعت خوردگی، بازده بازدارندگی و درجه پوشاندگی سطحی در غلظت‌های مختلف بازدارنده را نشان می‌دهد. براساس داده‌های جدول ۲، ملاحظه می‌شود که با افزودن Thn به محلول اسید، سرعت خوردگی فولاد A106 کاهش یافته است و از غلظت ۴ تا ۸ ppm بازده بازدارندگی روند افزایشی داشته و پس از آن کاهش یافته و تقریباً ثابت باقی مانده است. بیشترین بازده بازدارندگی برای غلظت ۸ ppm حاصل شده است. همچنین ملاحظه می‌شود با افزودن بازدارنده، مقدار شیب کاتدی نسبت به حالت بدون بازدارنده تغییر چندانی نداشته است که بیانگر عدم تغییر در نوع

واکنش کاتدی خوردگی در هر دو وضعیت است. از سوی دیگر، شیب آندی در حضور بازدارنده کاهش یافته است که می‌تواند بیانگر تغییر در مکانیسم واکنش آندی انحلال فلز باشد. این تغییر مکانیسم شامل جذب سطحی مولکول‌های تیونین بر روی سطح فولاد در طی واکنش آندی و انسداد سایت‌های فعال سطح فلز می‌شود که در نتیجه باعث کند شدن سنتیک واکنش انحلال فلز می‌شوند. علاوه بر این، مقدار مقاومت پلاریزاسیون نیز همراه با افزودن تیونین افزایش یافته است. مقادیر R_p گزارش شده با مطالعات پیشین، که در محلول سولفوریک اسید انجام شده است [۴۰-۴۲]، مطابقت دارد.

بر اساس گزارش منتشر شده توسط فریا [۴۳] و لی [۴۴] و همکارانشان برای تعیین نوع بازدارنده، می‌توان از نمودارهای تافل بهره گرفت، بدین صورت که اگر در حضور بازدارنده نسبت به حالتی که بازدارنده وجود ندارد؛ همزمان با کاهش جریان خوردگی میزان جابجایی پتانسیل خوردگی به اندازه 85 mV به سمت مقادیر منفی‌تر یا مثبت‌تر باشد، به ترتیب بازدارنده از نوع کاتدی و آندی خواهد بود. اگر بیشترین میزان جابجایی پتانسیل خوردگی در حضور بازدارنده کمتر از 85 mV باشد، بازدارنده از نوع مختلط می‌باشد. در کار حاضر با توجه به اینکه با افزایش غلظت Thn پتانسیل خوردگی کمتر از مقدار 85 mV به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا شده و هم زمان چگالی جریان خوردگی نیز کاهش یافته است، بنابراین رفتار Thn در محلول $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ از نوع بازدارنده پتانسیل مختلط می‌باشد. به عبارت دیگر بازدارنده Thn بر روی هر دو واکنش مؤثر در خوردگی، یعنی انحلال فلز و آزاد شدن گاز هیدروژن، اثر گذار است ولی با توجه به اینکه پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابجا شده است می‌توان گفت که تیونین بر واکنش آندی انحلال فلز بازدارندگی بیشتری داشته است.



شکل ۱- منحنی‌های پلاریزاسیون تافل فولاد A106 در محلول سولفوریک اسید 0.5 M در شرایط بدون Thn و با غلظت‌های مختلف از بازدارنده Thn

- 1- Ferreira
- 2- Li

جدول ۲- نتایج آزمون های پلاریزاسیون و محاسبات خوردگی فولاد A106 در محیط $0.5 M H_2SO_4$ و در حضور Thn

θ	$\eta\%$	CR (mpy)	I_{corr} ($mA.cm^{-2}$)	R_p ($\Omega.cm^{-2}$)	E_{corr} (V vs,SCE)	β_c ($V.dec^{-1}$)	β_a ($V.dec^{-1}$)	غلظت Thn/ ppm
-----	-----	909.41	1.988	16.464	-0.659	0.141	0.162	بدون بازدارنده
0.471	47.09	481.14	1.052	21.877	-0.624	0.167	0.078	4
0.569	56.87	392.23	0.857	36.741	-0.624	0.157	0.135	8
0.463	46.30	488.39	1.068	27.455	-0.622	0.154	0.120	12
0.465	46.48	486.69	1.064	27.503	-0.619	0.161	0.116	20
0.461	46.12	489.96	1.071	27.572	-0.617	0.157	0.120	30
0.455	45.54	495.28	1.083	27.239	-0.615	0.161	0.117	40

۲-۳- اندازه گیری های کاهش وزن

مقادیر سرعت خوردگی و بازده بازدارندگی بدست آمده از اندازه گیری های کاهش وزن فولاد A106 در محلول $0.5 M H_2SO_4$ بدون تیونین و در حضور غلظت های ۴، ۸، ۱۲، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ppm از Thn برای مدت زمان ۱۰ ساعت در جدول ۳ آورده شده است. این جدول نشان می دهد که کمترین سرعت خوردگی و بیشترین بازده بازدارندگی برای Thn در محلول $0.5 M H_2SO_4$ در غلظت ۱۲ ppm بدست آمده است. با مقایسه داده های جدول ۳ با جدول های ۲ معلوم می شود که نتایج حاصل از آزمایش های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و اندازه گیری های کاهش وزن در توافق با یکدیگر هستند و بیانگر صحت قابل قبول نتایج هر دو نوع آزمایش باشد. اختلاف های جزئی بین نتایج دو نوع آزمایش می تواند ناشی از طولانی تر بودن آزمایش سنجش کاهش وزن باشد و اینکه در روش کاهش وزن میانگین سرعت خوردگی ولی در روش پلاریزاسیون سرعت خوردگی لحظه ای اندازه گیری می شود [۴۵].

جدول ۳- نتایج بدست آمده از اندازه گیری های کاهش وزن فولاد A106 در محلول $0.5 M H_2SO_4$ و در مدت زمان ۱۰ ساعت.

میانگین $\eta\%$	CR (mpy)	غلظت بازدارنده Thn (ppm)
-----	840.51	بدون بازدارنده
47.76	439.06	4
56.84	362.74	8
58.33	350.26	12
46.08	453.18	20
45.58	457.44	30
46.24	451.85	40

۳-۳- بررسی ایزوترم های جذب

جذب سطحی مولکول های بازدارنده بر روی سطح فلز، یک فرآیند جانشینی است که در طی آن مولکول های آب جذب شده بر روی سطح فلز توسط مولکول های بازدارنده جایگزین می شوند [۴۶]. به منظور درک بهتر مکانیسم جذب بازدارنده و فرآیندهای

الکتروشیمیایی بر روی سطح فلز، ایزوترم‌های جذب مورد بررسی قرار گرفتند. نحوه توزیع غلظت بازدارنده بین توده سیال و سطح فلز با استفاده از ایزوترم‌های جذب تعیین می‌شود. چندین مدل ایزوترم جذب وجود دارند، که در این تحقیق متداول‌ترین آن‌ها که عبارتند از: ایزوترم‌های لانگمویر^۱، فرنلیچ^۲ و تمکین^۳ بررسی شدند. معادله ایزوترم لانگمویر به صورت زیر است [۳۹]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (۸)$$

در این معادله، C غلظت مولی بازدارنده، θ درجه پوشاندگی سطحی، K_{ads} ثابت تعادل فرآیند جذب سطحی است.

معادله خطی ایزوترم فرنلیچ بصورت زیر بیان می‌شود:

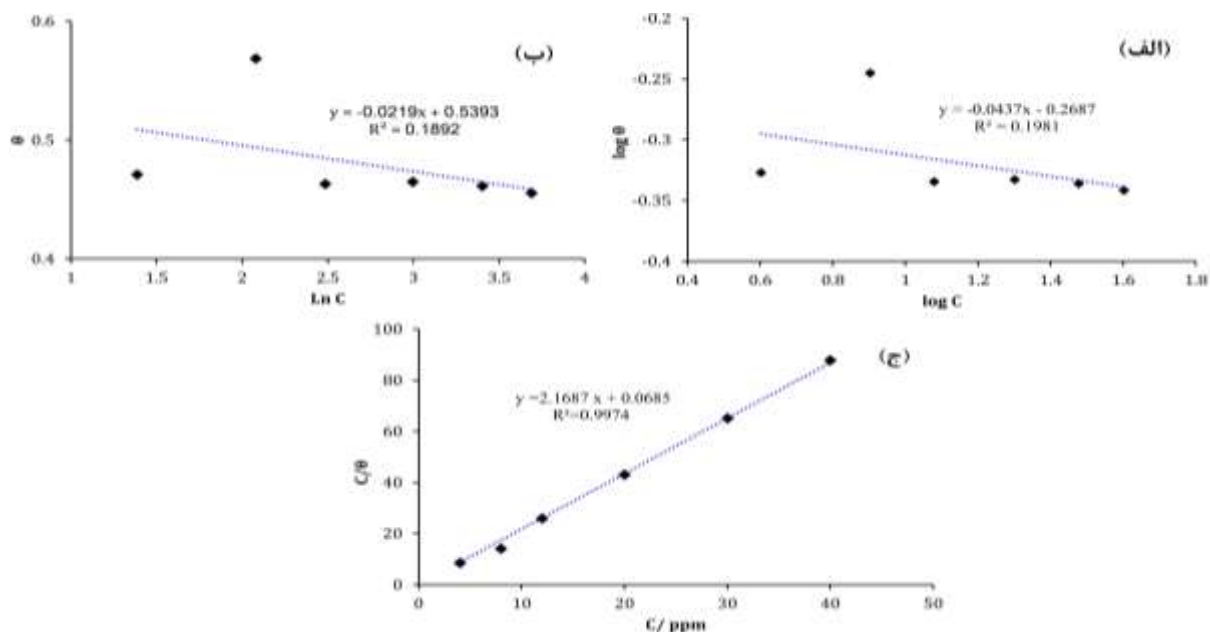
$$\log \theta = \log K_{ads} + n \log C \quad (۹)$$

که در این معادله θ ، C و K_{ads} همان مفاهیم قبلی را دارند و n عددی غیر صحیح بین صفر و یک است و وابسته به شدت جذب است.

رابطه ریاضی ایزوترم تمکین نیز به صورت زیر است:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K_{ads} + \frac{1}{f} \ln C \quad (۱۰)$$

که در این رابطه f عامل برهمکنش مولکولی است که به نیروی برهمکنش عرضی بین مولکول‌های بازدارنده جذب سطحی شده بر روی سطح و به درجه ناهمگنی نمونه فولاد وابسته است.



شکل ۲- نمودارهای ایزوترم جذب (الف) فرنلیچ (ب) تمکین و (ج) لانگمویر برای جذب Thn روی فولاد کربنی A106 در محلول H_2SO_4 در دمای $25^\circ C$

- 1- Langmuir
- 2- Freundlich
- 3- Temkin

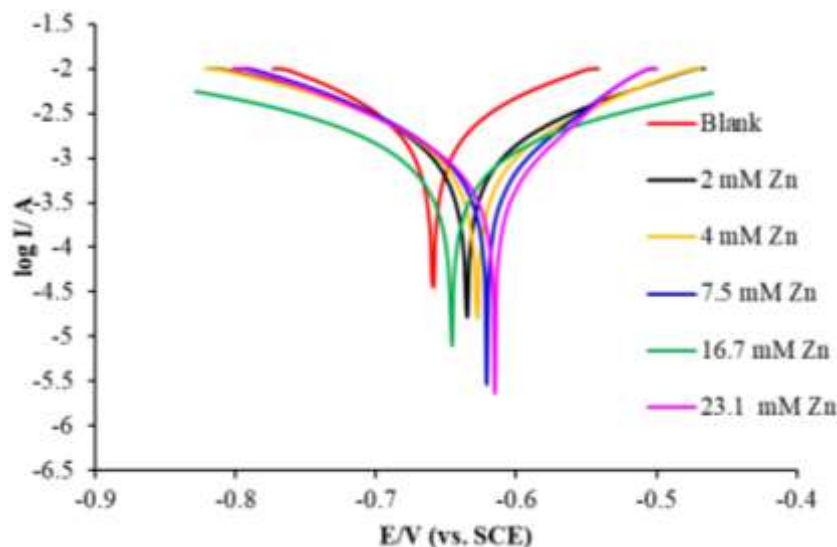
شکل ۲ ایزوترم‌های فرندلیچ، تمکین و لانگمویر برای جذب Thn بر روی سطح فولاد در محیط H_2SO_4 را نشان می‌دهند. با توجه به ضریب همبستگی (R^2) نمودارها، مشخص است که فرآیند جذب Thn بر روی سطح فولاد از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. می‌توان از نمودار ایزوترم لانگمویر K_{ads} ، ثابت تعادل جذب سطحی، و ΔG_{ads}^0 انرژی آزاد استاندارد جذب سطحی را بدست آورد. K_{ads} معکوس عرض از مبدأ ایزوترم لانگمویر است و ΔG_{ads}^0 نیز از رابطه ۱۱ قابل محاسبه است:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} e^{-\left(\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)} \quad (11)$$

که در این رابطه ۵۵/۵ غلظت آب در محلول بر حسب mol L^{-1} ، R نیز ثابت عمومی گازها و برابر با $8.3144 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ بوده و T دمای مطلق بر حسب کلونین می‌باشد [۴۶]. در این کار مقادیر K_{ads} و ΔG_{ads}^0 به ترتیب برابر $4.19 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}$ و 4 kJ.mol^{-1} و $47/73$ - بدست آمده است. بزرگی K_{ads} ، نشان دهنده سهولت جذب سطحی Thn بر روی سطح فولاد است. همچنین منفی بودن ΔG_{ads}^0 ، نشان دهنده خود بخودی بودن فرآیند جذب سطحی است و بزرگ بودن ΔG_{ads}^0 می‌تواند بدین معنی باشد که تمایل مولکول‌های Thn برای جذب شدن بر روی سطح فولاد بسیار زیاد است. بطور کلی مقادیر ΔG_{ads}^0 حدود 20 kJ mol^{-1} - و مثبت‌تر از آن دلالت بر جذب فیزیکی و مقادیر در حدود 40 kJ mol^{-1} - و منفی‌تر از آن دلیل بر جذب شیمیایی است [۴۷]. توجه به مقدار ΔG_{ads}^0 بدست آمده، جذب سطحی Thn بر روی سطح فولاد، می‌تواند مکانیسم شیمیایی داشته باشد.

۳-۴- ارزیابی خوردگی با وجود مخلوط Thn و Zn^{2+}

به منظور بررسی اثر حضور همزمان یون‌های روی و Thn در محلول H_2SO_4 ، ابتدا منحنی‌های تافل فولاد A106 در محیط اسیدی و در حضور غلظت‌های مختلف Zn^{2+} ثبت شدند و سپس این منحنی‌ها برای مخلوط Thn و یون‌های روی با غلظت‌های مختلف بدست آمد. شکل ۳ منحنی‌های تافل بدست آمده برای نمونه‌ی فولاد A106 در محلول 0.5 M سولفوریک اسید و با وجود غلظت‌های مختلف Zn^{2+} (0.1 - $2/23 \text{ mM}$) را نشان می‌دهد. براساس داده‌های جدول ۴، ملاحظه می‌شود که بیشترین بازده بازدارندگی در غلظت $16/7 \text{ ppm}$ از Zn^{2+} حاصل شده است، بنابراین می‌توان این غلظت را به عنوان غلظت بهینه برای بررسی اثر هم‌افزایی با Thn انتخاب نمود.

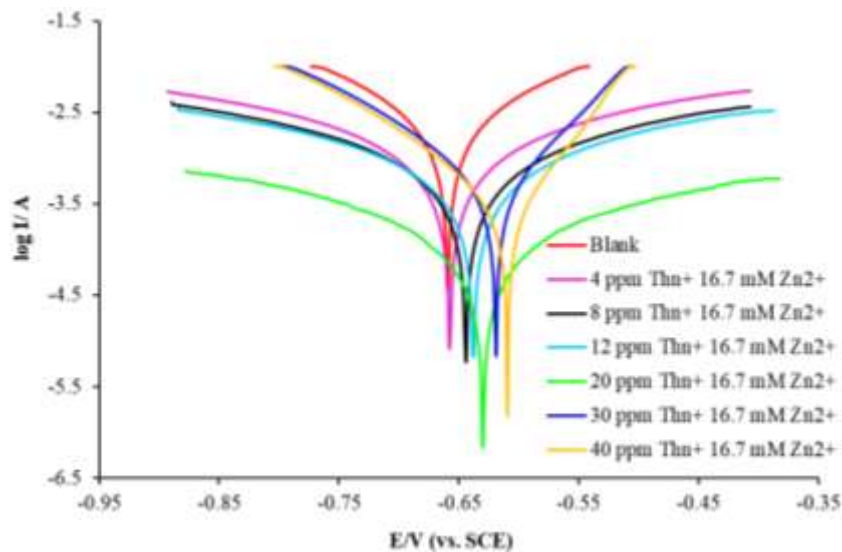


شکل ۳- منحنی‌های پلاریزاسیون تافل‌های فولاد A106 در محلول ۰/۵ M سولفوریک اسید حاوی غلظت‌های مختلف Zn^{2+}

جدول ۴- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و محاسبات خوردگی فولاد A106 در محیط ۰/۵ M H_2SO_4 و در حضور Zn^{2+}

θ	$\eta\%$	CR (mpy)	I_{corr} ($mA \cdot cm^{-2}$)	R_p ($\Omega \cdot cm^{-2}$)	E_{corr} (V vs. SCE)	β_c ($V \cdot dec^{-1}$)	β_a ($V \cdot dec^{-1}$)	غلظت Zn^{2+} (mM)
-----	-----	909.41	1.988	16.464	-0.659	0.141	0.162	بدون Zn^{2+}
0.480	48.02	472.76	1.033	25.215	-0.635	0.133	0.109	2
0.533	53.33	424.43	0.928	28.086	-0.628	0.137	0.107	4
0.578	57.80	383.81	0.839	31.059	-0.621	0.134	0.109	7.5
0.662	66.18	307.53	0.672	38.763	-0.646	0.138	0.106	16.7
0.627	62.71	339.11	0.741	35.154	-0.615	0.134	0.109	23.1

شکل ۴ منحنی‌های تافل نمونه‌ی فولاد A106 در محلول ۰/۵ M سولفوریک اسید و با وجود غلظت‌های مختلف Thn (ppm) ۰/۰-۴/۴۰ و غلظت ثابتی از Zn^{2+} (۱۶/۷ ppm) را نشان می‌دهند. جدول ۵ داده‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، مقادیر سرعت خوردگی، بازده بازدارندگی و درجه پوشاندگی سطحی برای این سیستم‌ها را نشان می‌دهد. براساس داده‌های جدول ۵، ملاحظه می‌شود که در حضور مخلوط یون‌های روی و Thn نسبت به حالتی که Thn به تنهایی در محیط حضور دارد، سرعت خوردگی فولاد A106 کاهش بیشتری نشان داده و بازده بازدارندگی نیز افزایش یافته است. بیشترین بازده بازدارندگی برای سیستم شامل ۲۰ ppm از Thn و ۱۶/۷ mM از Zn^{2+} حاصل شده است، بنابراین می‌توان این سیستم را به عنوان سیستم بهینه بازدارنده برای محیط ۰/۵ M H_2SO_4 انتخاب نمود.



شکل ۴- منحنی‌های پلاریزاسیون تافل‌های فولاد A106 در محلول ۰/۵ M H_2SO_4 سولفوریک اسید حاوی مخلوط Thn با غلظت متفاوت و Zn^{2+} با غلظت ثابت ۱۶/۷ mM

جدول ۵- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و نتایج محاسبات خوردگی فولاد A106 در محیط ۰/۵ M H_2SO_4 حاوی غلظت‌های مختلف Thn و غلظت ثابت ۱۶/۷ mM از Zn^{2+}

θ	$\eta\%$	CR (mpy)	I_{corr} ($mA.cm^{-2}$)	R_p ($\Omega.cm^{-2}$)	E_{corr} (V vs,SCE)	β_c (V.dec ⁻¹)	β_a (V.dec ⁻¹)	غلظت Thn (ppm)
---	---	909.41	1.988	16.464	-0.659	0.141	0.162	بدون بازدارنده
0.71	71.20	261.97	0.573	45.504	-0.658	0.128	0.113	4
0.80	80.17	180.32	0.394	66.107	-0.644	0.126	0.114	8
0.83	82.60	158.28	0.346	75.315	-0.637	0.129	0.112	12
0.97	96.78	29.31	0.064	406.664	-0.630	0.127	0.114	20
0.68	68.03	290.78	0.636	40.997	-0.619	0.122	0.118	30
0.78	77.61	203.60	0.445	58.550	-0.610	0.119	0.121	40

به منظور بررسی بیشتر اثر دو بازدارنده بر عملکرد یکدیگر در یک محیط خورنده از پارامتر هم‌افزایی^۱ (S) استفاده می‌شود که با رابطه ۱۲ تعریف می‌شود [۱۲ و ۴۸]:

$$S = \frac{1-\theta_{1+2}}{1-\theta'_{1+2}} \quad (12)$$

که $\theta_{1+2} = (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1\theta_2)$ پوشش سطحی بازدارنده Thn، θ_2 پوشش سطحی افزودنی Zn^{2+} و θ'_{1+2} پوشش سطحی تجربی مشاهده شده برای مخلوط Thn و Zn^{2+} می‌باشد. اگر هیچ برهمکنشی بین دو بازدارنده وجود نداشته باشد، S به سمت ۱

1- Synergism parameter

میل می‌کند و هرگاه $\delta > 1$ باشد نشان دهنده اثر هم‌افزایی دو بازدارنده می‌باشد. در مواردی که $\delta < 1$ باشد اثر ضد هم بودن^۱ دو بازدارنده غالب خواهد بود که این ممکن است به دلیل جذب سطحی به صورت رقابتی باشد [۴۹، ۴۸، ۱۲].

جدول ۶- مقادیر پارامتر هم‌افزایی، δ ، بدست آمده برای سیستم شامل بازدارنده Thn و Zn^{2+}

S	غلظت Thn (ppm)	غلظت Zn^{2+} (mM)
0.62	4	16.7
0.74	8	
1.04	12	
5.61	20	
0.57	30	
0.82	40	

جدول ۶ مقادیر پارامتر هم‌افزایی (δ) که برای غلظت‌های مختلف Thn و $16/7$ mM از Zn^{2+} ، با استفاده از داده‌های منحنی‌های پلاریزاسیون محاسبه شده است، را ارائه می‌کند. چنانچه ملاحظه می‌شود، برای غلظت‌های ۱۲ و 20 ppm Thn مقادیر δ بزرگتر از ۱ شده و برای سایر غلظت‌ها مقدار δ کمتر از ۱ بدست آمده است. این نتایج ثابت می‌کنند که برای غلظت‌های ۱۲ و 20 ppm، افزایش در بازده بازدارندگی Thn در نتیجه افزودن Zn^{2+} به محیط، ناشی از اثر هم‌افزایی است.

۳-۵- مکانیسم هم‌افزایی

برهمکنش بین Thn و Zn^{2+} که منجر به ایجاد اثر هم‌افزایی در بازدارندگی خوردگی شده است را می‌توان با توجه به ساختار Thn (شمای ۱) و بار سطحی فلز توجیه کرد. بار سطح فلز از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$\text{Surface charge} = E_{corr} - E_{q=0} \quad (13)$$

که در این رابطه E_{corr} و $E_{q=0}$ به ترتیب پتانسیل خوردگی در غیاب بازدارنده و پتانسیل بار صفر^۲ هستند [۵۰]. مقدار E_{corr} بدست آمده در محلول $0/5$ M H_2SO_4 نسبت به الکتروود مرجع $0/659$ V SCE شده است. پیش از این، مقدار $E_{q=0}$ برای آهن در محلول H_2SO_4 نسبت به الکتروود مرجع $0/550$ V SCE بدست آمده است [۳۳]. بار سطحی فولاد کربنی مورد استفاده در این کار برابر $0/109$ V- محاسبه می‌شود. بنابراین، ابتدا یک لایه از کاتیون‌های Zn^{2+} از طریق جاذبه الکتروستاتیکی جذب سطح فلز می‌شود و سپس در اثر تشکیل کمپلکس بین Thn و Zn^{2+} ، فیلمی از Thn نیز، به عنوان لایه دوم، بر روی فلز می‌پوشاند. بنظر می‌رسد تشکیل کمپلکس Zn-Thn بر روی سطح فلز بصورت مؤثر اتفاق افتاده است زیرا افزایش اثر بازدارندگی در حالت مخلوط Thn و Zn^{2+} نسبت به حالتی که هر یک از این دو ماده به صورت تنهایی بکار می‌روند، قابل توجه است. البته در حالتی که Thn به تنهایی نیز بکار می‌رود به دلیل اینکه خود Thn و فرم پروتونه شده آن در محیط اسیدی، یعنی $[ThnH_x]^{(x+1)+}$ ، دارای بار مثبت هستند می‌توانند از طریق جاذبه الکتروستاتیکی جذب سطح فلز شوند، اما اثر پوشاندگی این‌ها کمتر از کمپلکس است.

- 1- Antagonistic effect
- 2- Zero charge potential

یک مکانیسم دیگر برای توجیه اثر هم افزایی Zn^{2+} و Thn بدین صورت است که ابتدا فیلمی از Thn و $[ThnH_x]^{(x+1)+}$ با جانشینی بجای مولکول های آب بر روی سطح فلز از طریق جاذبه الکتروستاتیکی جذب سطحی می شود و سپس یون های Zn^{2+} با قرار گرفتن در فضاهای خالی مابین مولکول های Thn و $[ThnH_x]^{(x+1)+}$ فرآیند پوشش را تکمیل می کنند. علاوه بر این، یون های Zn^{2+} توانایی تشکیل کمپلکس با Thn را دارند و این ویژگی باعث تثبیت و فشردگی بیشتر مولکول های Thn بر روی سطح فولاد می شود.

۴- نتیجه گیری

در این کار پژوهشی اثر بازدارندگی تیونین به تنهایی و به صورت مخلوط با Zn^{2+} برای جلوگیری از خوردگی فولاد کربنی A 106 در محیط H_2SO_4 ۰/۵ مولار به کمک آزمون های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و اندازه گیری های کاهش وزن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که Thn می تواند تا حدودی اثر بازدارندگی داشته باشد. همچنین مشخص شد که Thn در محیط H_2SO_4 به عنوان بازدارنده مختلط رفتار می کند. نتایج هر دو روش پلاریزاسیون و کاهش وزن با هم در توافق بودند. با بررسی پارامتر هم افزایی (S) معلوم شد که حضور همزمان Zn^{2+} و Thn باعث ایجاد اثر هم افزایی می شود و بازده بازدارندگی در حالت مخلوط این دو ماده به مراتب بیشتر از حالت تنهایی هر کدام از آنهاست. بیشترین بازده بازدارندگی در حدود ۹۷٪ با بکارگیری مخلوط Thn و Zn^{2+} با غلظت به ترتیب برابر با ۲۰ ppm و ۱۶/۷ mM بدست آمد. علاوه بر این مشخص شد که فرآیند جذب Thn بر روی سطح فولاد در این محیط از ایزوترم لانگمویر پیروی می کند و فرآیند جذب بطور خودبخودی و با مکانیسم غالب شیمیایی انجام می شود. بررسی مکانیسم جذب سطحی نشان داد که در حالت استفاده از مخلوط Zn^{2+} و Thn، ابتدا لایه ای از Zn^{2+} روی سطح فولاد را پوشش می دهد و سپس کمپلکسی بین فرم پروتونه شده تیونین و Zn^{2+} بر روی سطح فولاد تشکیل می شود.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد لامرد به خاطر حمایت از این کار پژوهشی اعلام می نمایند.

۶- مراجع

- [1] M. El Faydy, M. Galai, A. El Assry, A. Tazouti, R. Touir, B. Lakhri and M. Ebn Touhami, *Journal of Molecular Liquids*, **219** (2016) 396.
- [2] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma and E.E. Ebenso, *Journal of Molecular Liquids*, **256** (2018) 565.
- [3] F. Atabaki, Sh. Jahangiri, *Journal of Applied Chemistry*, **41** (2017) 67.

- [4] D. Thirumoolan, V.A. Katkar, G. Gunasekaran, T. Kanai and K.A. Basha, *Progress in Organic Coatings*, **77** (2014) 1253.
- [5] B. Zerga, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, R. Touir, M. Taleb, M. Sfaira, M. Bennajeh and I. Forssal, *International Journal of Electrochemical Science*, **7** (2012) 471.
- [6] S.H. Kumar and S. Karthikeyan, *Journal of Materials and Environmental Science*, **3** (2012) 925.
- [7] F. Davoodi and I. Danaee, *Journal of Applied Chemistry*, **47** (2018) 45, in Persian.
- [8] R. Solmaz, *Corrosion Science*, **79** (2014) 169.
- [9] R. Fuchs-Godec and G. Miomir, Pavlovic, *Corrosion Science*, **58** (2012) 192.
- [10] X. Li, S. Deng, H. Fu and G. Mu, *Corrosion Science*, **52** (2010) 1167.
- [11] A.A. Farag and M.A. Hegazy, *Corrosion Science*, **74** (2013) 168.
- [12] S.A. Umoren and M.M. Solomon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5** (2017) 246.
- [13] J. Hu, D. Huang, G.L. Song, X. Guo, *Corrosion Science*, **53** (2011) 4093.
- [14] F. Baghaei Ravari, A. Dadgareenezhad, *Journal of Chilean Chemical Society*, **58** (2013) 1853.
- [15] N. Asadi, R. Naderi, M. Mahdavian, *Progress in Organic Coatings*, **132** (2019) 29.
- [16] Z. Sanaei, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, *Dyes and Pigments*, **139** (2017) 218.
- [17] M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Z. Sanaei, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.056>.
- [18] L.B. Tang, G.N. Mu and G.H. Liu, *Corrosion Science*, **45** (2003) 2251.
- [19] L.B. Tang, X.M. Li, N. Li, Q. Qu, G.N. Mu and G.H. Liu, *Materials Chemistry and Physics*, **94** (2005) 353.
- [20] E.E. Oguzie, C. Unaegbu, C.N. Ogukwea, B.N. Okolue and A.I. Onuchuku, *Materials Chemistry and Physics*, **84** (2004) 363.
- [21] E.E. Ebenso and E.E. Oguzie, *Materials Letters*, **59** (2005) 2163.
- [22] A.I. Onen¹, O.N. Maitera¹, J. Joseph¹ and E.E. Ebenso, *International Journal of Electrochemical Science*, **6** (2011) 2884.
- [23] E.E. Oguzie, *Materials Chemistry and Physics*, **87** (2004) 212.
- [24] E.E. Oguzie and E.E. Ebenso, *Pigment & Resin Technology*, **35** (2006) 30.
- [25] E.E. Oguzie, G.N. Onuoha and A.I. Onuchuku, *Materials Chemistry and Physics*, **89** (2005) 305.
- [26] E.E. Oguzie, *Materials Letters*, **59** (2005) 1076.
- [27] E. Oguzie, C. Akalezi and C. Enenebeaku, *Pigment & Resin Technology*, **38** (2009) 359.
- [28] E.E. Oguzie, V.O. Njoku, C.K. Enenebeaku, C.O. Akalezi and C. Obi, *Corrosion Science*, **50** (2008) 3480.
- [29] J. Sathiyabama, S. Rajendran, J.A. Solvi and A.J. Amalraj, *Indian Journal of Chemical Technology*, **15** (2008) 462.
- [30] E.E. Ebsenso, H. Alemu, S.A. Umoren and I.B. Obot, *International Journal of Electrochemical Science*, **3** (2008) 1325.

- [31] X. Li, S. Deng and H. Fu, *Corrosion Science*, **52** (2010) 3413.
- [32] S.D. Deng, X.H. Li, H. Fu, *Journal of Applied Electrochemistry*, **40** (2010) 2107.
- [33] S. Deng, X. Li and H. Fu, *Corrosion Science*, **53** (2011) 3596.
- [34] S. Deng, X. Li and H. Fu, *Corrosion Science*, **53** (2011) 760.
- [35] J. E. Bringas, *Handbook of Comparative World Steel Standards*, 3rd Edition, ASTM International Publication, (2004).
- [36] A. Poursaee, *Cement and Concrete Research*, **40** (2010) 1451.
- [37] S.C. Sahu, A.K. Samantara, M. Seth, S. Parwaiz, B.P. Singh, P.C. Rath and B.K. Jena, *Electrochemistry Communication*, **32** (2013) 22.
- [38] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani and A. Gandomi, *Corrosion Science*, **50** (2008) 2172.
- [39] N.A. Negm, N.G. Kandile, E.A. Badr and M.A. Mohammed, *Corrosion Science*, **65** (2012) 94.
- [40] M. Bouklah, B. Hammouti, A. Aouniti, M. Benkaddour, A. Bouyanzer, *Applied Surface Science*, **252** (2006) 6236.
- [41] Peter C. Okafor, Yugui Zheng, *Corrosion Science*, **51** (2009) 850.
- [42] R.Saratha, V.G. Vasudha, *E-Journal of Chemistry*, **6** (2009) 1003.
- [43] E.S. Ferreira, C. Giancomelli, F.C. Giacomelli and A. Spinelli, *Materials Chemistry and Physics*, **83** (2004) 129.
- [44] W.H. Li, Q. He, C.L. Pei and B.R. Hou, *Journal of Applied Electrochemistry*, **38** (2008) 289.
- [45] F. Bentiss, M. Lebrini and M. Lagreneé, *Corrosion Science*, **47** (2005) 2915.
- [46] X. Wang, H. Yang, F. Wang, *Corrosion Science*, **52** (2010) 1268.
- [47] S. Garai, S. Garai, P. Jaisankar, J.K. Singh and A. Elango, *Corrosion Science*, **60** (2012) 193.
- [48] A.Y. Musa, A.B. Mohamad, A.A. H. Kadhum, M.S. Takriff and L.T. Tien, *Corrosion Science*, **53** (2011) 3672.
- [49] U.M. Eduok, S.A. Umoren and A.P. Udoh, *Arabian Journal of Chemistry*, **5** (2012) 325.
- [50] F. Bentiss, M. Traisnel and M. Lagrenee, *Corrosion Science*, **42** (2000) 127.