



بررسی بازدارندگی خوردگی ترکیبات دارای گروه مرکاپتو جهت فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار طی زمان غوطه‌وری

محمد مهدویان احدی^{۱*}، شبنم اشهری^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- کارشناس ارشد، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۶/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۰/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۶/۲۰

چکیده

اثر بازدارندگی خوردگی ترکیبات ۲- مرکاپتو بنز ایمیدازول (MBI) و ۲- مرکاپتو بنز اوکسازول (MBO) بر روی فولاد نرم در محیط اسیدکلریدریک به کمک آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد و مشاهده شد که هر دوی این ترکیبات دارای اثر بازدارندگی خوردگی بر روی فولاد نرم می‌باشند. بررسی رفتار الکتروشیمیایی فولاد نرم در محلول‌های آزمون نشان داد که با افزایش زمان‌های غوطه‌وری از ۱۵ تا ۳۰۰ دقیقه مقاومت در برابر خوردگی نمونه‌ها بیشتر می‌شود و در زمان‌های غوطه‌وری یکسان MBI دارای بازدارندگی خوردگی بهتری نسبت به MBO می‌باشد. محاسبات شیمی کوانتوم برای MBI و MBO توسط نرم‌افزار Hyperchem7 انجام شد. نتیجه محاسبات نشان داد عملکرد بازدارندگی بهتر MBI نسبت به MBO می‌تواند به سبب بار منفی اتم نیتروژن پایرولی نسبت به اتم اکسیژن صورت گرفته باشد. این موضوع پروتونه شدن این ترکیبات را تسهیل می‌نماید و به دنبال آن جذب روی سطح فلز راحت‌تر صورت می‌پذیرد.

واژه‌های کلیدی: بازدارنده خوردگی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، اسیدکلریدریک، فولاد نرم.

Evaluation of Corrosion Inhibition of Mercapto Functional Compounds for Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid Solution During Immersion Time

M. Mahdavian Ahadi*, S. Ashhari

Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

Corrosion inhibition effect of 2-mercaptobenzimidazole (MBI) and 2-mercaptobenzoxazole (MBO) compounds on steel in hydrochloric acid solution was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and it was observed that both of these compounds have corrosion inhibition effect on mild steel. Evaluation of electrochemical behavior in test solutions showed that by increasing the immersion time from 15 to 300 min corrosion resistance of samples are increased and at the same immersion time MBI have the better corrosion inhibition in comparison to MBO. Quantum chemical calculations were performed using Hyperchem7 software for MBI and MBO. The results of calculations showed superior inhibition efficiency of MBI in comparison to MBO, which could be attributed to the more negative charge of pyrrole-like nitrogen atom in comparison to oxygen atom. This can cause easier protonation and consequently adsorption on the metal surface occurs easily. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 65-70 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Corrosion inhibitors, Electrochemical impedance spectroscopy, Hydrochloric acid, Mild steel.

۱- مقدمه

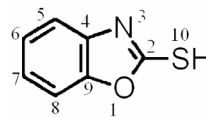
به سبب اهمیت خوردگی فولاد و آلیاژهای آن در صنایع مختلف مطالعات زیادی بر روی روش‌های مختلف پیشگیری از خوردگی فولاد انجام شده است. یکی از این روش‌ها استفاده از بازدارنده‌های خوردگی است. بازدارنده‌ها موادی هستند که می‌توانند در مقادیر بسیار کم، خوردگی فلزات در محیط‌های خوردنده را کنترل کنند [۱]. بازدارنده‌های آلی در مدت سه دهه گذشته به علت اثرات بسیار مؤثر و قیمت مناسب، به دفعات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند [۲]. این بازدارنده‌ها می‌توانند دارای ساختارهای شیمیایی مختلفی باشند که یکی از آنها ترکیبات دارای گروه مرکاپتو می‌باشند. این ترکیبات می‌توانند دارای ساختارهای آزو، پیریدین و ... باشند. مشاهده شده است که ترکیباتی که دارای اتم‌های N و S هستند بازدارندگی بسیار خوبی در محیط‌های اسیدی دارند. میزان و چگونگی جذب این بازدارنده‌ها بر روی سطوح فلزات در محیط‌های اسیدی به شدت وابسته به میزان مسطح بودن مولکول و تعداد جفت الکترون‌های آزاد موجود بر روی اتم‌ها است [۳-۶]. تا به حال تحقیقات زیادی بر روی خواص بازدارندگی از خوردگی ترکیبات دارای گروه مرکاپتو بر روی فلزات مختلف مانند مس [۷، ۸]، برنج [۹] و فولاد [۱۰-۱۳] انجام شده است. استفاده از آزمون EIS در ارزیابی عملکرد بازدارنده‌های خوردگی بسیار سودمند است و تحقیقات فراوانی در ارتباط با ارزیابی عملکرد محلول‌های خوردنده حاوی مواد بازدارنده و سطح فعال توسط آزمون EIS انجام گرفته است [۱۴-۲۱]. با این حال بررسی رفتار الکتروشیمیایی فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک در حضور MBI و مقایسه بازده بازدارندگی آن با MBO کاری است که پیش از این صورت نگرفته است.

این تحقیق از آن جهت حائز اهمیت است که هر دو ترکیب دارای حلقه آزول و اتم گوگرد می‌باشند و مقایسه عملکرد این دو ترکیب می‌تواند راه را برای بهینه‌سازی ساختار مولکول بازدارنده‌ها هموارتر نماید.

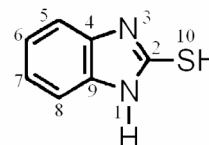
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

اسید کلریدریک و ترکیبات MBI و MBO از شرکت مرک^۱ تهیه شدند. ساختار شیمیایی این ترکیبات در شکل ۱ نشان داده شده است.



ب



الف

شکل ۱: ساختار شیمیایی بازدارنده‌ها الف (MBI) ب (MBO).

1- Merck

۲-۲- روش کار

تهیه نمونه

ابتدا نمونه‌هایی از فولاد نرم با ضخامت ۲ میلی‌متر در ابعاد ۶×۲ سانتی‌متر برش داده شدند. سپس با استفاده از کاغذ سمباده در مش‌های ۶۰۰ و ۸۰۰ سطح نمونه‌ها آماده‌سازی و با استون چربی‌زدایی شد. تنها یک سطح مربعی به ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر از نمونه‌های فلزی جهت تماس با محلول‌های آزمون در نظر گرفته شد و مابقی سطح نمونه با استفاده از مخلوط بی‌زوکس-کلوفونی^۲ پوشانده شد. غلظت‌های ۱ میلی‌مولار از بازدارنده‌ها در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک با استفاده از آب مقطر تهیه شد.

نمونه‌های آماده‌سازی شده فولاد نرم در محلول‌های تهیه شده غوطه‌ور شدند و در زمان‌های مختلف (۱۵، ۷۵، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه) آزمون EIS^۳ بر روی نمونه‌ها انجام شد. این آزمون به کمک دستگاه^۴ در سیستم سه الکترودی در محدوده فرکانسی 10kHz-10mHz انجام شد. الکتروود مرجع الکتروود نقره-کلرید نقره و الکتروود کمکی نیز گرافیت بود. در این تحقیق محلول اسید کلریدریک یک مولار عاری از بازدارنده به عنوان محلول مرجع^۵ در نظر گرفته شد.

بررسی اثر ساختار شیمیایی بر میزان بازدارندگی توسط نرم‌افزار هایپرکم^۶ صورت گرفت. برای انجام محاسبات از روش نیمه تجربی AM1^۷ و از الگوریتم پولاک-ریبیر^۸ با حد رواداری تغییرات سطوح انرژی برابر ۰.۰۱ کیلوکالری بر مول استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

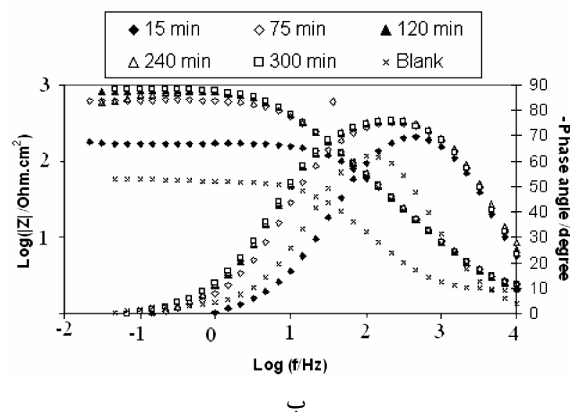
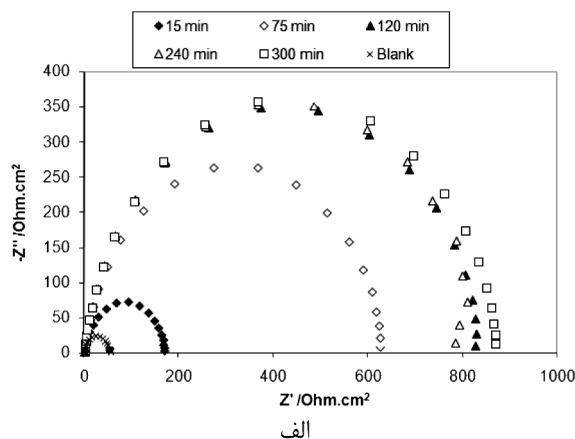
۳-۱- آزمون EIS

شکل ۲ نمودارهای نایکوئیست^۹ و باد^{۱۰} به دست آمده از آزمون EIS بر روی فولاد نرم غوطه‌ور در محلول شامل MBI در زمان‌های غوطه‌وری مختلف را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری شعاع نیم دایره‌ها که نمادی از مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها می‌باشد، بیشتر شده است. همچنین از مقایسه نمودارهای مربوط به نمونه‌ای که ۳۰۰ دقیقه در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک حاوی بازدارنده و نمونه‌ای که ۳۰۰ دقیقه در محلول مرجع غوطه‌ور بوده می‌توان نتیجه گرفت که MBI اثر بسیار خوبی در کنترل خوردگی فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک دارد. قابل ذکر است مقاومت

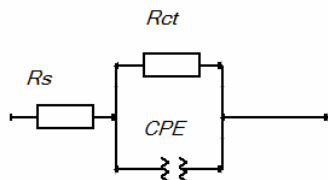
- 2- Beeswax-Colophony
- 3- Electrochemical Impedance Spectroscopy
- 4- IVIUM COMPCTSTAT
- 5- Blank
- 6- Hyperchem
- 7- Austin Model 1
- 8- Polak-Ribiere
- 9- Nyquist
- 10- Bode

انجام گرفت. در شکل ۴، R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE المان ثابت فازی است. نمونه‌ای از نمودارهای برازش شده جهت نمایش نحوه برازش در شکل ۵ نشان داده شده است.

المان CPE خود دارای دو پارامتر n و Y_0 می‌باشد که به ترتیب نمایانگر میزان ناهمگونی لایه دوگانه یا انحراف از خازن ایده‌آل و هدایت الکتریکی المان CPE است. این دو پارامتر همراه با مقاومت انتقال بار برای نمونه‌ها در زمان‌های غوطه‌وری مختلف محاسبه شده و نتایج در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۳: نمودارهای نایکوئیست (الف) و باد (ب) مربوط به زمان‌های غوطه‌وری مختلف فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار حاوی ۱ میلی‌مولار از ترکیب MBO.



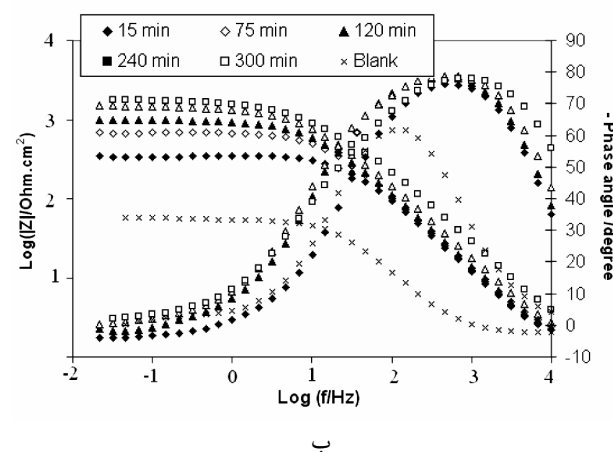
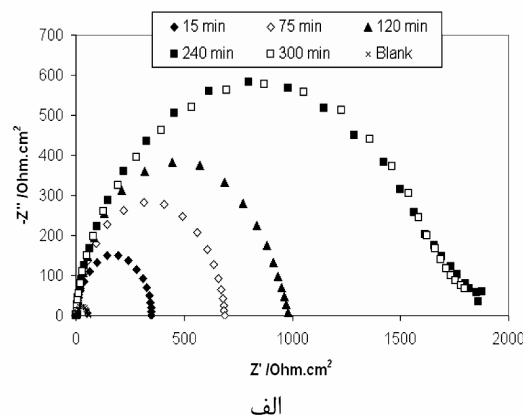
شکل ۴: مدار الکتریکی معادل.

نمونه فولادی در محلول مرجع طی زمان تغییر محسوسی نداشته است، از این رو جهت مقایسه با محلول‌های دارای بازدارنده اطلاعات مربوط به نمونه مرجع در ۳۰۰ دقیقه گزارش شده است.

نمودار باد طی زمان غوطه‌وری نمونه‌ها افزایش امپدانس در فرکانس‌های پایین را نشان می‌دهد که تأیید کننده افزایش مقاومت پلاریزاسیون در حضور MBI می‌باشد.

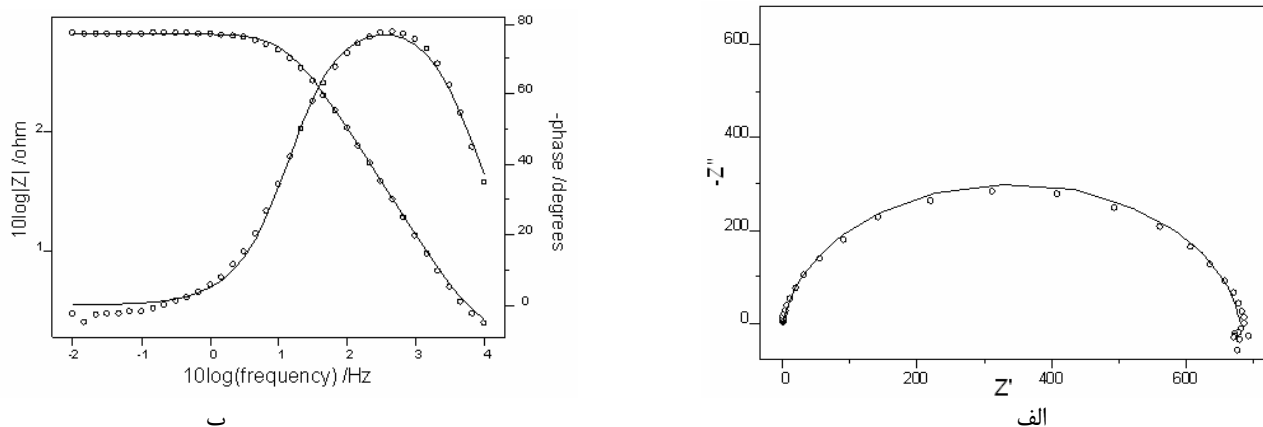
شکل ۳ نمودارهای نایکوئیست و باد به دست آمده از آزمون EIS بر روی فولاد نرم غوطه‌ور در محلول شامل MBO را نشان می‌دهد.

تحلیل پاسخ‌های فرکانس نمونه‌ها به کمک نرم‌افزار^۱ و با برازش نقاط توسط مدار معادل الکتریکی که در شکل ۴ نشان داده شده است،



شکل ۲: نمودارهای نایکوئیست (الف) و باد (ب) مربوط به زمان‌های غوطه‌وری مختلف فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار حاوی ۱ میلی‌مولار از ترکیب MBI.

1- Ivium Equivalent Circuit Evaluator



شکل ۵: نمودار نایکوئیست (الف) و باد (ب) برازش شده مربوط به نمونه‌ای که در محلول اسید کلریدریک حاوی MBI به مدت ۷۵ دقیقه غوطه‌ور شده است.

جدول ۱: مقادیر مقاومت انتقال بار، Y_0, n مربوط به بازدارنده MBI و MBO.

نوع نمونه	زمان غوطه‌وری (دقیقه)	مقاومت انتقال بار ($\Omega.cm^2$)	Y_0 ($\mu.s^n.\Omega^{-1}.cm^{-2}$)	n	C ($\mu F.cm^{-2}$)
BLANK	۳۰۰	۵۴,۴۶	۱۰۸,۷	۰,۹۳	۳۳,۸
MBI	۱۵	۳۶۵,۶	۱۰,۵۸	۰,۹۳	۷,۰
	۷۵	۶۷۸,۴	۹,۵۶	۰,۹۲	۶,۲
	۱۲۰	۱۰۰۲	۸,۲۳۱	۰,۹۱	۵,۲
	۲۴۰	۱۹۵۱	۳,۱۷۲	۰,۹	۱,۸
	۳۰۰	۱۹۹۰	۲,۵۹۹	۰,۸۸	۱,۳
MBO	۱۵	۱۶۹,۸	۱۷,۸۰	۰,۹۳	۱۱,۱۲
	۷۵	۶۱۶,۴	۱۶,۳۹	۰,۹۲	۱۰,۹۹
	۱۲۰	۸۲۶,۳	۱۵,۵۶	۰,۹	۹,۵
	۲۴۰	۸۷۲,۱	۱۴,۶۸	۰,۹	۹,۰
	۳۰۰	۹۹۹,۱	۱۲,۹۲	۰,۹	۷,۹

همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود مقادیر مقاومت انتقال بار مربوط به نمونه‌هایی از فولاد نرم که در محلول‌های حاوی بازدارنده غوطه‌ور شده‌اند با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش می‌یابد که این به علت افزایش مقادیر جذب شده بازدارنده‌ها بر روی سطح فولاد نرم با افزایش زمان غوطه‌وری و ایجاد لایه‌ای بر روی سطح می‌باشد. n که نمادی از میزان ناهمگون بودن سطح می‌باشد با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش می‌یابد، یعنی سطح فولاد با گذشت زمان ناهمگن‌تر می‌شود. علت اصلی این پدیده، خوردگی غیر یکنواخت سطح نمونه‌ها است. نمونه‌های فولادی به لحاظ ریزساختاری، دارای ساختاری کاملاً ناهمگون می‌باشند و انواع نقص‌ها در سطح یک نمونه می‌تواند وجود

داشته باشد که دلیل عمده پیدایش این نقص‌ها وجود مرز دانه‌ها می‌باشد [۲۲]. در مجاورت اسیدکلریدریک خوردگی از نقاط ضعیف‌تر شروع می‌شود و ادامه خوردگی می‌تواند باعث ایجاد سطحی ناهمگون‌تر طی زمان گردد. در مورد نمونه‌هایی که به مدت ۳۰۰ دقیقه در محلول‌های حاوی بازدارنده‌های MBI، MBO و محلول مرجع غوطه‌ور بوده‌اند نیز مقادیر مقاومت پلاریزاسیون به ترتیب ۱۹۹۰، ۹۹۹ و ۵۴ اهم سانتی‌متر مربع بوده که این مقادیر نتیجه‌بخش بودن MBI و MBO در کاهش میزان خوردگی فولاد نرم در محیط اسیدی را تأیید می‌کنند. مقادیر ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی (C_{dl}) با جای‌گذاری مقادیر Y_0 و n از المان CPE و Rct در رابطه ۱

به دست آمد [۲۳].

$$C_{dl} = (Y_0 \cdot R^{-1-n})^{1/n} \quad (1)$$

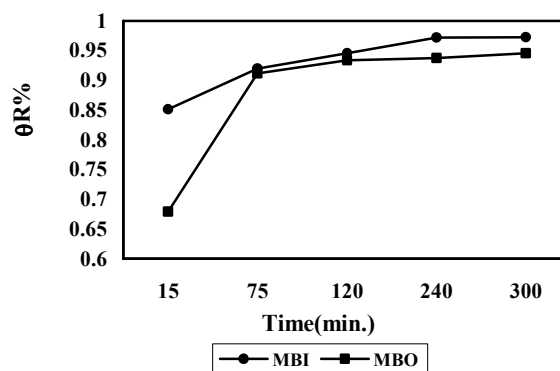
مقادیر میزان پوشیدگی سطح (θ_R) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد.

$$\theta_R = 1 - (R_{ct})_{blank} / (R_{ct})_{Inh} \quad (2)$$

در رابطه ۲ شاخص‌های Inh و blank به ترتیب نشان دهنده مقادیر مقاومت و ظرفیت در حضور و غیاب بازدارنده می‌باشند. نتایج به دست آمده از رابطه بالا در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. شکل ۶ نشان دهنده افزایش میزان پوشیدگی سطح با افزایش زمان غوطه‌وری است، به گونه‌ای که روند افزایش θ_R در زمان‌های ابتدایی غوطه‌وری به شدت صعودی است ولی با گذشت زمان تا حدود ۷۵ دقیقه، شیب افزایش مقادیر θ_R کمتر می‌شود. جذب شدید بازدارنده‌ها در دقایق ابتدایی به وجود مناطق جذبی فراوان بر روی سطح مربوط می‌شود به گونه‌ای که بازدارنده‌ها سطح وسیعی را می‌پوشانند و تنها مناطق جذبی کوچکی بر روی سطح باقی می‌ماند. در زمان‌های غوطه‌وری طولانی‌تر، بازدارنده‌ها این مناطق محدود را نیز به تدریج اشغال می‌کنند تا تعادل ترمودینامیک پتانسیل شیمیایی بازدارنده‌ها در محلول و سطح فلز برقرار گردد.

۲-۲- محاسبات شیمی کوانتوم

دو مولکول MBI و MBO تنها در اتم شماره یک خود تفاوت دارند (شکل ۱) بدین معنی که هر دو دارای اتم نیتروژن از نوع پیریدین (اتم شماره ۳) و اتم گوگرد در موقعیت دوم حلقه آزولی هستند اما در موقعیت اول حلقه آزولی MBI دارای اتم نیتروژن از نوع پایرول و



شکل ۶: مقادیر مربوط به θ_R دو بازدارنده MBI (◆) و MBO (■).

MBO دارای اتم اکسیژن است. نتیجه محاسبات شیمی کوانتوم برای دو مولکول MBI و MBO در جدول ۲ آورده شده است. بررسی نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که با تغییر اتم شماره یک در حلقه آزولی از نیتروژن پایرولی در مولکول MBI به اتم اکسیژن در مولکول MBO بار روی این عضو از حلقه آزولی از ۰,۲۲۲- به ۰,۱۴۸- تغییر می‌کند. مثبت‌تر شدن بار روی اتم شماره ۳ نیز صورت می‌گیرد به گونه‌ای که با تغییر این اتم میزان بار از ۰,۱۵۴- به ۰,۱۰۸- تغییر می‌کند. به واسطه کاهش میزان بار منفی در این موقعیت‌ها نرخ پروتونه شدن این ترکیبات در محلول اسیدی کاهش می‌یابد. از آنجا که سطح فولاد نرم در محیط اسیدی به واسطه جذب ویژه کلر، بار منفی دارد می‌توان نتیجه گرفت افت میزان جذب MBO نسبت به MBI می‌تواند به سبب کاهش نرخ پروتونه شدن این ترکیبات صورت گرفته باشد. با وجود مثبت‌تر شدن بار روی اتم گوگرد با تغییر اتم شماره ۱ از نیتروژن به اکسیژن بازدارندگی خوردگی افزایش نیافته است که می‌تواند توجیه کننده مؤثرتر بودن عامل پروتونه شدن نسبت به بار روی اتم گوگرد باشد. همچنین میزان انرژی HOMO (بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده) مولکول MBI مثبت‌تر از میزان این انرژی در مولکول MBO است. هرچه انرژی HOMO مثبت‌تر باشد الکترون‌ها سهل‌تر می‌توانند در اختیار جزء گیرنده الکترون- که در سطح فولاد نرم عمدتاً آهن و یون آهن دوظرفیتی می‌باشد- قرار گیرند که می‌تواند توجیه کننده عملکرد بهتر MBI نسبت به MBO باشد.

جدول ۲: نتایج محاسبات شیمی کوانتوم توسط روش نیمه تجربی AM1 برای دو ترکیب MBI و MBO.

MBO	MBI	پارامترهای کوانتومی*
-۰,۱۴۸	-۰,۲۲۲	بار روی اتم شماره ۱
-۰,۱۰۸	-۰,۱۵۴	بار روی اتم شماره ۳
۰,۲۸۶	۰,۱۸۳	بار روی اتم گوگرد
-۸,۸۲۶۰۴۲	-۸,۵۱۶۴۸	انرژی HOMO (الکترون ولت)

* بار واحد معادل $10^{-19} \times 1,602$ کلمب است.

1- Highest Occupied Molecular Orbital

۴- نتیجه گیری

بازدارنده‌ها بر روی سطح فولاد می‌باشد. بازدارندگی خوردگی MBI بیشتر از بازدارندگی خوردگی MBO می‌باشد که می‌تواند مربوط به بارمغنی بیشتر بر روی اتم نیتروژن پایروولی MBI در مقایسه با بار اتم اکسیژن MBO و انرژی HOMO مثبت تر MBO نسبت به MBO باشد.

با توجه به نتایج به دست آمده از انجام آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و محاسبات شیمی کوانتوم می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌های فولادی در محلول اسیدی حاوی ترکیبات دارای مرکاپتو مقاومت انتقال بار افزایش و ظرفیت لایه دوگانه الکترونیکی کاهش می‌باشد که موید افزایش میزان جذب این

۵- مراجع

1. D. R. Crown, Principles and application of electrochemistry, blackie academic & professional, 1994.
2. G. Trabaneli, V. Carassiti, in: M. G. Fontana, R. W. Staehle (Eds.), Advances in Corrosion Science and Technology. Plenum, New York. 1(1970), 147.
3. M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. V. Iyer, Influence of molecular structure of substituted benzothiazoles on corrosion inhibition and hydrogen permeation through mild steel in sulphuric acid. *Br. Corros. J.* 32(1997), 72-76.
4. M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer, Influence of substituted benzothiazoles on corrosion in acid solution. *J. Appl. Electrochem.* 26(1996), 1253-1258.
5. M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer, Influence of some thiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Anti-Corros. Meth. Mater.* 43(1996), 5-8.
6. M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Iyer, Influence of heterocyclic anils on corrosion inhibition and hydrogen permeation through mild steel in acid chloride environments. *Corros.* 53(1997), 475.
7. H. Tavakoli, T. Shahrabi, M. G. Hosseini, Synergistic effect on corrosion inhibition of copper by sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) and 2-mercaptobenzoxazole. *Mater. Chem. Phys.* 109(2008), 281-286
8. A. Lalitha, S. Ramesh, S. Rajeswari, Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants. *Electrochim. Acta.* 51(2005), 47-55.
9. K. Ramji, D. R. Cairns, S. Rajeswari, Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution. *Appl. Surf. Sci.* 254(2008), 4483-4493.
10. M. Z. A. Rafiquee, N. Saxena, S. Khana, M. A. Quraishi, Influence of surfactants on the corrosion inhibition behaviour of 2-aminophenyl-5-mercapto-1-oxa-3,4-diazole (AMOD) on mild steel. *Mater. Chem. Phys.* 107(2008), 528-533.
11. M. A. Quraishi, H. K. Sharma, 4-Amino-3-butyl-5-mercapto-1,2,4-triazole: a new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid. *Mater. Chem. Phys.* 78(2002), 18-21.
12. M. A. Quraishi, D. Jamal, Corrosion inhibition by fatty acid oxadiazoles for oil well steel (N-80) and mild steel. *Mater. Chem. Phys.* 71(2001), 202-205.
13. P. Morales-Gila, G. Negron-Silvab, M. Romero-Romoa, C. Angeles-Chavez, M. Palomar-Pardave, Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules. *Electrochim. Acta.* 49(2004), 4733-4741.
14. M. Mahdavian, M. M. Attar, Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel. *Corros. Sci.* 51(2009), 409-414.
15. R. Naderi, M. Mahdavian, M. M. Attar, Electrochemical behavior of organic and inorganic complexes of Zn(II) as corrosion inhibitors for mild steel: Solution phase study. *Electrochim. Acta.* 54(2009), 6892-6895.
16. M. G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5 M H₂SO₄ solution. *Electrochim. Acta.* 52(2007), 3680-3685.
17. H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M. G. Hosseini, EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution. *Corros. Sci.* 50(2008), 3363-3370.
18. M. Mahdavian, A. R. Tehranibagha, S. Ashhari, Study the anticorrosive behavior of a gemini cationic surfactant in comparison to its monomeric counterparts on mild steel in acidic media. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 1-7.
19. M. G. Hosseini, H. Tavakoli, T. Shahrabi, Synergism in copper corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and 2-mercaptobenzoimidazole. *Appl. Electrochem.* 38(2008), 1629-1636.
20. A. K. Satpati, P. V. Ravindran, Electrochemical study of the inhibition of corrosion of stainless steel by 1,2,3-benzotriazole in acidic media. *Mater. Chem. Phys.* 109(2008), 352-359.
21. N. Bahrami Panah, Study of the anticorrosive properties of polypyrrole/polyaniline composite (as a conductive polymer) via electrochemical techniques. *J. Color. Sci. Tech.* 1(2009), 57-65.
22. E. Lunarska, Y. Jagodzinki, K. Nikiforow, Grain boundary relaxation of hydrogen precharged mild and Cr steels. *J. Alloys Compd.* 310(2000), 205-208.
23. F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium. *Corros. Sci.* 51(2009), 1628-1635.