

بررسی اثر دما و غلظت بازدارنده دی پتاسیم هیدروژن فسفات بر رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی A106 در محلول کلرید سدیم

امیر محقق^۱، رضا عارفی نیا^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی

^۲ استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی

* نویسنده مسئول: arefinia@um.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۶/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۰۹

چکیده

در این تحقیق اثر بازدارندگی دی پتاسیم هیدروژن فسفات (DKP) بر رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی ASTM A106 در محدوده دمایی از ۲۵ تا ۵۵ °C و غلظت‌های مختلف بازدارنده از ۷ تا ۲۳ mM در محلول ۱ mM از کلرید سدیم با استفاده از روش پلاریزاسیون دینامیکی مطالعه شده است. با افزایش دما از ۲۵ تا ۳۵ °C، دانسیته جریان خوردگی از ۳۰ به ۱۲۰ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ رسید. برهم کنش اثر غلظت بازدارنده و دمای محلول نشان داد که با افزایش دما، سیستم در غلظت‌های بالاتری از بازدارنده دارای رفتار روین^۱ خواهد بود. مکانیسم جذب از طریق پارامترهای ترمودینامیکی نیز مورد بررسی قرار گرفت. با اضافه نمودن ۷ mM از بازدارنده به محلول، مقدار انرژی فعال‌سازی از ۸۲ به ۵۰ kJ/mol کاهش پیدا کرده است که کاهش E_a در حضور بازدارنده بیانگر جذب شیمیایی بازدارنده در سطح فلز کربن استیل می‌باشد. علاوه بر این، نتایج نشان داد که بازدارنده در دماهای بالاتر دارای بازده بیشتری است بطوریکه با افزایش دما از ۲۵ به ۳۵ °C بازده بازدارنده در غلظت ۷ mM DKP از ۳۳ به ۶۷ درصد افزایش یافت. تصویربرداری سطحی SEM و آنالیز طیف‌سنجی EDS نیز تایید کننده نتایج اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی بود.

کلمات کلیدی: بازدارنده خوردگی، دی پتاسیم هیدروژن فسفات، پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، انرژی فعال‌سازی؛

Investigation of Temperature and Inhibitor Concentration Effect of Dipotassium Hydrogen Phosphate on the Corrosion of Carbon Steel in Sodium Chloride Solution

A. Mohagheghi¹, R. Arefinia^{*2}

¹ Ph. D Student of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

² Assistant Professor of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

* Corresponding Author: arefinia@um.ac.ir

Submission: 2017, 09, 18 Acceptance: 2018, 02, 28

Abstract

In this study, the inhibition effect of dipotassium hydrogen phosphate (DKP) on the corrosion behavior of carbon steel ASTM A106 in a temperature range between 25 and 55 °C and an inhibitor concentration range between 7 and 23 mM in 1 mM sodium chloride solution was studied by using the potentiodynamic polarization method. As the temperature rises from 25 to 35 °C, the corrosion current density increases from 30 to 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Interaction between the inhibitor concentration and solution temperature showed that with an increase in temperature, the system will be passivated at higher concentrations of inhibitor. Adsorption mechanism of DKP was investigated by the help of thermodynamic parameters. By addition of 7 mM DKP into the solution, the value of activation energy (E_a) decreased from 82 to 50 kJ/mol. This reduction in the presence of inhibitor indicates the chemical adsorption of inhibitor on carbon steel surface. In addition, results showed that the inhibitor is more efficient at higher temperatures e.g. when the solution temperature increases from 25 to 35 °C at a concentration of 7 mM DKP, the inhibitor efficiency increases from 33 to 67 percent. The electrochemical observations were confirmed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray spectroscopy (EDS).

Keywords: Corrosion inhibitor, Dipotassium hydrogen phosphate, Potentiodynamic polarization, Activation energy;

۱ - مقدمه

فسفات و کلر در حفره‌ها از روش‌های الکتروشیمیایی و خواص میکروساختار^۱ لایه رویین استفاده کردند و به نقش مهم‌تری از بازدارنده در میکرو ساختار فیلم رویین پی‌بردند [۱۲]. تشکیل کریستال‌های اسفنجی و متخلخل^۵، نتیجه دخالت یون بازدارنده فسفات در واکنش داخل حفره می‌باشد [۱۳] و تشکیل رسوب نمک‌های فسفاتی در داخل حفره، عامل دیگری در جلوگیری از خوردگی‌های حفره‌ای می‌باشد [۱۲].

دانشمندان تاثیر دما روی نرخ خوردگی در محیط‌های مختلف نیز مورد بررسی قرار دادند [۲۲-۱۴] اما در حضور یون فسفات تحقیقات کمی در این خصوص انجام شده است. در حضور بازدارنده تغییرات دما علاوه بر اینکه روی انحلال و سرعت خوردگی تاثیرگذار است روی عملکرد بازدارنده با غلظت ثابت نیز موثر می‌باشد، به عبارت دیگر وابستگی بازده بازدارنده به دما و مقایسه انرژی فعال‌سازی و بررسی تغییرات آن در حضور و غیاب بازدارنده بعنوان ویژگی یک بازدارنده قابل تحلیل و بررسی می‌باشد [۱۸، ۲۰، ۲۱]. در تحقیقی که توسط پوپووا^۶ و همکارانش [۱۸] انجام شده است فرآیند خوردگی که در سطح فولاد ساده کربنی در حضور بازدارنده‌های مختلف رخ می‌دهد از طریق انرژی فعال‌سازی مورد بررسی قرار گرفته است که در برخی بازدارنده‌ها مقدار انرژی فعال‌سازی در حضور بازدارنده کاهش یافته است که دلیل آنرا جذب شیمیایی بیان کرده‌اند و در بازدارنده‌هایی که انرژی فعال‌سازی افزایش یافته است جذب از نوع فیزیکی گزارش شده است. بطور کلی در جذب فیزیکی میان بازدارنده و سطح فلز، حضور هر دو نوع بار الکتریکی مثبت و منفی در سطح فلز و اجزای دارای بار الکتریکی در محلول مورد نیاز می‌باشد اما در جذب شیمیایی، اشتراک بار و انتقال بار از ملوکولهای بازدارنده به سطح فلز که سبب پیوندهای شیمیایی می‌شود را شامل می‌گردد [۲۳].

لذا تغییرات دما ابزار مناسبی جهت مطالعه و روشن شدن مکانیسم یک بازدارنده از طریق بدست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی جذب می‌باشد. هیوانگ^۷ و همکارانش [۲۲] نیز تاثیر افزایش دما را بر بازدارندگی سدیم فسفات در محلول حاوی اتیلن گلیکول مورد بررسی قرار دادند هرچند آن‌ها از پارامترهای ترمودینامیکی جهت بررسی مکانیسم بازدارنده استفاده نکردند اما مشاهده کردند با افزایش دما بدلیل کاهش ته‌نشینی و رسوب فسفات در مناطق فعال آندی، نرخ خوردگی نمونه‌ها افزایش یافته است. در تحقیق دیگری که توسط هیگازی^۱ و همکارانش [۲۴] انجام شد، افزایش بازده بازدارنده پایه فسفاتی با بالا بردن دما گزارش شده است که دلیل آنرا تغییر ماهیت جذب بازدارنده در سطح فلز بیان نمودند به طوری که در دمای پایین جذب فیزیکی بوده است و در دماهای بالا فرآیند جذب تغییر ماهیت داده و به جذب شیمیایی تبدیل شده است.

یکی از موثرترین روش‌های جلوگیری از خوردگی در محلول‌های آبی، استفاده از ترکیبات بازدارنده خوردگی می‌باشد. بازدارنده‌ها ترکیبات آلی یا معدنی هستند که در غلظت‌های کم به سیستم افزوده شده و قادرند با مکانیزم‌های مختلف نرخ خوردگی را کاهش دهند [۱]. عملکرد بازدارنده‌ها به کیفیت فیلم محافظ تشکیل شده در سطح فلز و پایداری آن وابسته می‌باشد [۲ و ۳]. ترکیبات فسفات (PO_4^{3-}) جزء بازدارنده‌های معدنی محسوب می‌شوند و دارای ویژگی غیراکسیدان و مکانیسم حفاظت آندی هستند. بنابراین برای عملکرد مطلوب نیاز به حضور اکسیژن در محلول خوردگی دارند [۴]. در دهه‌های اخیر با توجه به نداشتن خطرات زیست محیطی، کاربری آسان، قیمت پایین و کارایی بالا در محیط‌های مختلف حتی آب آشامیدنی، این بازدارنده مورد توجه محققان قرار گرفته است [۴ و ۵] و تعداد زیادی از مشتقات فسفات بعنوان بازدارنده سنتز شده است [۶]. تری‌سدیم فسفات (Na_3PO_4) یکی از پر مصرف‌ترین بازدارنده‌های پایه فسفات می‌باشد. این نوع بازدارنده بیشتر در بتن برای جلوگیری از خوردگی میلگردهای تقویت کننده استفاده می‌شود [۷]. علاوه بر این از آن در سیستم آب خنک کننده و در برخی موارد بعنوان ضد رسوب نیز استفاده شده است [۵]. در محلول آبی از دی‌سدیم هیدروژن فسفات (Na_2HPO_4) [۴]، دی‌سدیم مونوفلوروفسفات (Na_2PO_3F) [۸] و ساختارهای اصلاح شده مولکولی آن مانند مولیبدنوم روی فسفات [۹] به عنوان مانع کننده استفاده شده است.

با توجه به مطالعاتی که دانشمندان تاکنون انجام داده‌اند، یون فسفات قادر است از طریق جذب الکترواستاتیکی به سمت کاتیون فلزی حرکت کند و با اکسید آهن واکنش داده و سبب تشکیل فیلم محافظ اکسیدی در سطح آهن شود [۴] و یا بدلیل حلالیت پایین نمک‌های فسفاتی از قبیل فسفات آهن دو ظرفیتی ($Fe_2(PO_4)_2$) و فسفات اکسی هیدروکسید آهن سه ظرفیتی ($FePO_4 \cdot xH_2O$) بطور مستقیم در محلول تشکیل رسوب می‌دهد [۱۰]. این مکانیسم‌ها با مسدود کردن مکان‌های فعال آندی در سطح فلز سبب محافظت فلز آهن می‌شوند [۴ و ۱۰]. بطور کلی، محققین فهمیده‌اند که فیلم تشکیل شده توسط بازدارنده‌های فسفاتی از دو لایه شامل: لایه داخلی اکسیدهای آهن مگنتایت^۱ (Fe_3O_4) یا مگمایت^۱ ($\gamma-Fe_2O_3$) و لایه بیرونی فسفات اکسی هیدروکسید آهن ($FePO_4 \cdot xH_2O$) می‌باشد [۱۰]. دانشمندان اثر غلظت یون فسفات در محلول‌های خورنده برای جلوگیری از خوردگی حفره ای را بررسی کرده اند. سولوی^۳ و همکارانش پیشنهاد دادند یک مکانیسم رقابتی برای جذب سطحی بین یون‌های فسفات و کلر در سطح فلز وجود دارد که بر تشکیل فیلم محافظ در کاهش خوردگی حفره‌ای تاثیر می‌گذارد [۱۱]. دیگر دانشمندان جهت بررسی دقیق‌تر مهاجرت یون‌ها

جهت بررسی و ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی بازدارنده، ابتدا هر نمونه به مدت ۶۰ دقیقه در محلول خوردگی برای رسیدن به شرایط پایدار نگهداری شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ۴۰۰- میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز تا مقادیر بالاتر از پتانسیل حفره دار شدن با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام شد.

آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات ساخت شرکت اتولب^۴ مدل ۳۰۲N در سل خوردگی با حجم ۲۰۰ میلی لیتر و شامل الکتروود مرجع Ag/AgCl، الکتروود کمکی پلاتین و فولاد ساده کربنی ASTM A106 بعنوان الکتروود کار در الکترولیت با غلظت‌های مختلف بازدارنده و دماهای مختلف انجام شد. سپس با استفاده از نرم افزار Nova1.11 منحنی‌ها الکتروشیمیایی ترسیم و پارامترهای خوردگی محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

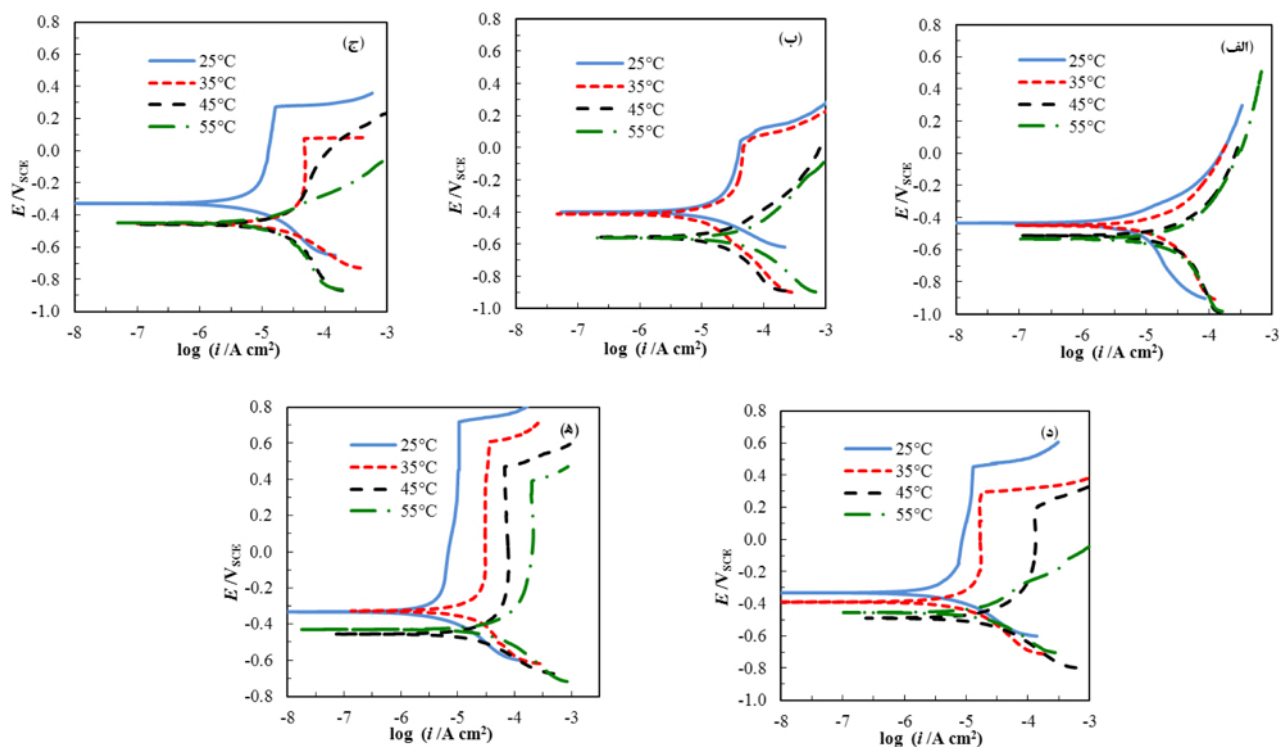
۱-۳- اثر غلظت بازدارنده DKP در دماهای مختلف

نتایج اندازه گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های فلزی در محیط‌های خوردگی بدون بازدارنده و دارای غلظت‌های مختلف بازدارنده DKP شامل ۷، ۱۱، ۱۷ و ۲۳ میلی مولار (mM) در محلول ۱ mM کلرید سدیم در دمای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی گراد در شکل ۱ نشان داده شده است.

بررسی منابع علمی نشان می دهد تاکنون تحقیقی درباره بازدارنده دی پتاسیم هیدروژن فسفات (DKP) بر خوردگی فولاد ساده کربنی انجام نشده است. در این تحقیق تاثیر دما در غلظت‌های مختلف DKP بر رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول نمکی دارای ۱ mM کلرید سدیم با استفاده از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بررسی و با استفاده از پارامترهای ترمودینامیکی ارزیابی شده است. سطح فلز برای چند حالت مشخص جهت صحت نتایج بدست آمده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) و طیف سنجی انرژی ایکس^۳ (EDS) بررسی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه فلز مورد آزمایش، فولاد کربنی ساده ASTM A106 می باشد که این نمونه به شکل مکعبی با سطح تماس ۱ سانتیمتر مربع پس از مانع در کلیه آزمایش‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. بازدارنده بکار رفته، دی پتاسیم هیدروژن فسفات ساخت شرکت شیمیایی مرک می باشد. نمونه‌های فولادی قبل از استفاده، مطابق با استاندارد ASTM G 59-91، تا سمباده ۲۰۰۰ صیقلی و سپس با استن و آب مقطر شسته و چربی زدایی شد. محیط آزمایش، محلول آبی با ترکیب ۱ mM یون کلر دارای بازدارنده دی پتاسیم هیدروژن فسفات در غلظت‌های مختلف شامل صفر، ۷، ۱۱، ۱۷ و ۲۳ میلی مولار بود.



شکل ۱ - منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای خوردگی فولاد ساده کربنی در دماهای مختلف و محلول ۱mM یون کلر در (الف) عدم حضور بازدارنده و غلظت‌های (ب) ۷، (ج) ۱۱، (د) ۱۷ و (ه) ۲۳mM از بازدارنده DKP بر مبنای پتانسیل الکتروود مرجع Ag/AgCl

مختلف بازدارنده با استفاده از نرم افزار Nova1.11 محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده است. می توان بیان کرد که هر چه مقدار $E_{pit} - E_{corr}$ بیشتر باشد و از طرفی مقدار دانسیته جریان در ناحیه روئین (i_{pass}) کمتر باشد نشان دهنده استحکام بیشتر فیلم محافظ و مقاومت آن در برابر خوردگی حفره‌ای است. لذا می توان هر دو این پارامترها در یک پارامتر جدید با عنوان مقاومت فیلم محافظ R_{film} نشان داد. که بصورت رابطه‌ای که در ادامه آمده است ارائه می شود [۲۶]:

$$R_{film} = \frac{E_{pit} - E_{corr}}{i_{pass}} \quad (1)$$

مقدار بازده بازدارندگی (η) نیز از رابطه ذیل محاسبه می شود [۱]:

$$\eta\% = \left(\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \times 100 \quad (2)$$

که در آن « i_{corr}^0 » و « i_{corr} » دانسیته جریان خوردگی به ترتیب در

بررسی منحنی‌های شکل ۱ نشان می‌دهد برای سیستم بدون بازدارنده در کلیه دماها رفتار خوردگی بصورت فعال می‌باشد و هیچ‌گونه ناحیه‌ی روئین در منحنی پلاریزاسیون مشاهده نمی‌شود بدین معنی که با افزایش پتانسیل، دانسیته جریان نیز افزایش می‌یابد. با اضافه کردن بازدارنده‌ی DKP در غلظت‌های کم مانند ۷ و ۱۱ میلی‌مولار، ابتدا در دماهای پایین رفتار خوردگی به روئین تبدیل می‌شود اما در دماهای بالاتر رفتار هم‌چنان بصورت فعال است. با افزایش غلظت تا ۲۳ mM در همه دماها، ناحیه روئین در منحنی پلاریزاسیون پدیدار شده است و رفتار خوردگی روئین می‌باشد که نشان‌دهنده تشکیل لایه محافظ روی سطح فولاد ساده کربنی است. این رفتار در مطالعه دیگر سیستم‌های دارای یون فسفات با افزایش غلظت بازدارنده روی فلز فولاد نیز مشاهده شده است [۲۵ و

پارامترهای خوردگی شامل دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{cor})، پتانسیل حفره‌دار شدن (E_{pit}) بر مبنای پتانسیل الکترود مرجع Ag/AgCl و براساس روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای فولاد ساده کربنی در دماها و غلظت‌های

جدول ۱ - پارامترهای خوردگی فولاد ساده کربنی براساس روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۱mM یون کلر در غلظت‌های مختلف بازدارنده DKP و در دماهای مختلف بر مبنای پتانسیل الکترود مرجع Ag/AgCl.

η (%)	مقاومت فیلم محافظ ($k\Omega \cdot cm^2$)	پتانسیل حفره‌دار شدن (mV)	دانسیته جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)	پتانسیل خوردگی (mV)	رفتار خوردگی	غلظت DKP (mM)	T (°C)
-	-	-	۳۰	-۴۴۰	فعال	۰	۲۵
۳۳	۱۷/۳	۵۷	۲۰	-۲۸۹	روئین	۷	
۵۳	۲۳/۶	۲۷۰	۱۴	-۲۰۰	روئین	۱۱	
۶۰	۵۳/۸	۴۳۷	۱۲	-۲۰۸	روئین	۱۷	
۷۷	۱۴۰	۷۱۹	۷	-۲۶۱	روئین	۲۳	
-	-	-	۱۲۰	-۴۵۰	فعال	۰	۳۵
۶۷	۱۴/۴	۴۹	۴۰	-۵۲۸	روئین	۷	
۸۰	۱۶/۳	۶۳	۲۴	-۳۲۸	روئین	۱۱	
۸۲	۲۴/۶	۲۸۹	۲۲	-۲۵۳	روئین	۱۷	
۷۸	۳۱/۱	۶۰۸	۲۶	-۲۰۰	روئین	۲۳	
-	-	-	۳۵۰	-۵۱۲	فعال	۰	۴۵
۷۶	-	-	۱۰۰	-۵۵۶	فعال	۷	
۸۶	۳/۶	-۵۰	۵۲	-۲۲۷	روئین	۱۱	
۸۵	۶/۴	۵۸	۵۳	-۲۸۰	روئین	۱۷	
۸۱	۱۱/۲	۴۶۹	۶۶	-۲۶۸	روئین	۲۳	
-	-	-	۵۹۰	-۵۴۰	فعال	۰	۵۵
۸۰	-	-	۱۲۰	-۴۱۳	فعال	۷	
۸۶	-	-	۸۵	-۴۴۹	فعال	۱۱	
۸۵	-	-	۹۰	-۴۵۴	فعال	۱۷	
۷۹	۵/۴	۳۸۸	۱۲۲	-۲۷۶	روئین	۲۳	

غیاب و در حضور بازدارنده در یک دمای ثابت است. نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که بطور کلی رفتار خوردگی در غیاب بازدارنده و هم‌چنین در غلظت‌های پایین بازدارنده و دمای بالا، بصورت فعال می‌باشد. مثلاً برای غلظت ۷ mM و در دمای پایین (کمتر از ۳۵ درجه سانتی‌گراد)، غیر فعالسازی سطح در محدوده کوچکی از پتانسیل اتفاق می‌افتد و در دماهای بیش از ۳۵ °C رفتار خوردگی به فعال تبدیل می‌شود. با افزایش غلظت تا ۱۱ و ۱۷ میلی‌مولار، رفتار خوردگی بازدارنده در دماهای بالاتر (در دمای ۴۵ °C) روئین بوده است. در غلظت ۲۳ mM حتی با افزایش دما تا ۵۵ °C لایه محافظ تشکیل شده در سطح فلز از بین نرفته و رفتار خوردگی بصورت روئین است. این تغییرات رفتار خوردگی در غلظت‌های مختلف بازدارنده نشان‌دهنده این موضوع است که با افزایش دما محلول، غلظت بازدارنده مورد نیاز برای ایجاد یک لایه روئین در سطح فولاد ساده کربنی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، با افزایش غلظت بازدارنده استحکام لایه روئین در برابر خوردگی حفره‌ای نیز افزایش یافته است.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود در دمای ۲۵ °C با افزایش غلظت بازدارنده تا ۲۳ mM دانسیته جریان خوردگی از $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ کاهش می‌یابد و در نتیجه بازده بازدارنده نیز به ۷۷ درصد افزایش می‌یابد. افزایش دما در عدم حضور بازدارنده تاثیر چشمگیری بر دانسیته جریان خوردگی دارد بگونه‌ای که با افزایش دما از ۲۵ °C تا ۳۵ °C، دانسیته جریان از $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ می‌رسد و حدود چهار برابر می‌شود و با افزایش بیشتر دما تا ۵۵ °C به $590 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ می‌رسد که دلیل آن را می‌توان به کاهش مقاومت فیلم محافظ و هم‌چنین افزایش سرعت انحلال یون‌های فلزی مرتبط کرد. اما با اضافه کردن بازدارنده در مقادیر اندک (۷ mM)، دانسیته جریان خوردگی در دمای ۳۵ °C نسبت به محلول فاقد بازدارنده به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است و به مقدار $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ رسیده است. علاوه بر این، در غلظت‌های بالای بازدارنده (۲۳ mM) حتی در دمای ۵۵ °C مقدار دانسیته جریان خوردگی ($120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) حدود یک پنجم سیستم بدون بازدارنده است که نشان‌دهنده عملکرد مطلوب بازدارنده در دماهای بالا است.

در سیستم‌هایی که دارای ناحیه روئین (ثابت بودن دانسیته جریان آندی با افزایش پتانسیل) در شاخه آندی منحنی‌های پلاریزاسیون می‌باشند، علاوه بر دانسیته جریان روئین، پتانسیل حفره‌دار شدن (E_{pit}) محدوده روئین ($E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$) که نشان‌دهنده‌ی میزان مقاومت فلز در برابر خوردگی حفره‌ای می‌باشد، نیز باید مورد توجه قرار

گیرد [۶]. برای بررسی بهتر اثر هم‌زمان جریان خوردگی و محدوده روئین می‌توان از مقاومت فیلم (R_{film}) که نشان‌دهنده تاثیر هر دو می‌باشد استفاده کرد. نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که در غلظت ۷ mM از DKP هرچند افزایش غلظت بازدارنده سبب کاهش قابل ملاحظه دانسیته جریان و کاهش نرخ خوردگی شده است ولی بدلیل کوچک بودن محدوده روئین ($E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$)، مقدار R_{film} کم است. برای توجیه این رفتار می‌توان فرض کرد که احتمالاً فیلم محافظ دارای تراکم و در نتیجه قدرت پوشانندگی مناسب سطح فلز است اما ضخامت این لایه روئین کم است و توانایی مقاومت در برابر اعمال پتانسیل‌های بالا را ندارد و زود شکسته می‌شود [۲۷]. می‌توان فهمید که در همه دماها با افزایش غلظت بازدارنده تا ۲۳ mM مقاومت فیلم محافظ (R_{film}) افزایش می‌یابد. اگرچه دانسیته جریان خوردگی در برخی غلظت‌ها افزایش می‌یابد ولی هم‌زمان مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای (E_{pit}) نیز افزایش یافته است ولی تاثیر عامل دوم در افزایش مقاومت فیلم محافظ روی سطح فلز بیشتر است. به عبارت دیگر می‌توان نتیجه گرفت با افزایش غلظت بازدارنده احتمالاً ضخامت فیلم محافظ افزایش یافته است ولی فیلم تشکیل شده دارای تخلخل بیشتری است. افزایش مقدار R_{film} را می‌توان به تاثیر غالب بازدارنده در رقابت با یون خورنده برای جلوگیری از ایجاد خوردگی حفره‌ای و ایجاد پایداری در فیلم محافظ مرتبط دانست [۶].

دقت در شکل ۱ و نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش دما، پتانسیل حفره‌دار شدن (E_{pit}) کاهش می‌یابد لذا با توجه به کاهش محدوده‌ی روئین ($E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$) و افزایش دانسیته جریان، مقاومت فیلم محافظ با افزایش دما کم می‌شود. بگونه‌ای که برای رسیدن به R_{film} مطلوب در یک غلظت مشخص بازدارنده در صورت افزایش دما، می‌بایستی غلظت بازدارنده را نیز افزایش داد بطور مثال وقتی در غلظت ۱۱ mM، دما از ۳۵ به ۴۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یابد، برای حفظ مقاومت فیلم نیاز است که غلظت بازدارنده نیز به ۲۳ mM افزایش یابد.

دانشمندان زیادی در خصوص بازدارندگی فسفات مطالعه و تحقیق کرده‌اند [۱۰ و ۳۰-۲۸]. آن‌ها پیشنهاد کردند که روئین شدن فولاد ساده کربنی در حضور فسفات بدلیل تشکیل لایه روئین دو بخشی می‌باشد. در قسمت داخلی فیلم روئین شامل اکسید آهن بوده که در محلول بدون اکسیژن از نوع Fe_3O_4 (مگنتیت) و در حضور اکسیژن و یا با اعمال پتانسیل‌های بالا Fe_2O_3 تبدیل به $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (مگمایت) می‌شود. بخش خارجی فیلم محافظ شامل کمپلکس فسفات آهن می‌باشد. حضور ترکیبات فسفات داخل ساختار لایه خارجی از

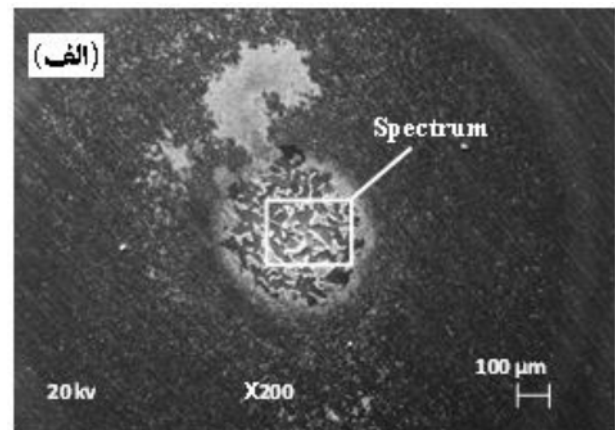
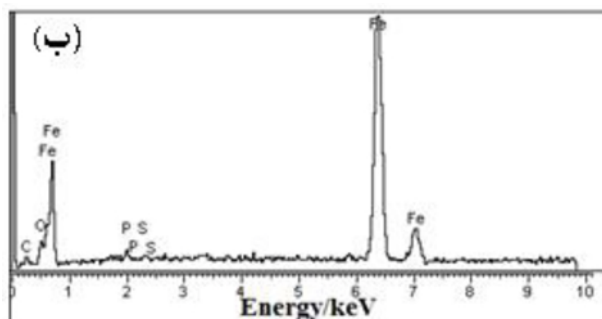
فولاد کربنی در محلول حاوی ۱ mM کلراید و ۷ mM بازدارنده DKP پس از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۲ نمایش داده شده است. کاملاً واضح است که شکست فیلم روئین با تشکیل یک حفره نسبتاً بزرگ رخ داده است به طوری که رنگ سفید در سطح حفره نشان دهنده رسوب کمپلکس فسفات می‌باشد. این مشاهدات به رقابت شدید بین یون‌های کلراید و یون فسفات در جذب سطح فلز دلالت دارد که نتیجه آن غالب شدن یون‌های کلراید تحت پلاریزاسیون آندی بوده است. علاوه بر این، فسفات و اکسیدهای آهن بدلیل خاصیت تشکیل فیلم در سطح فلز ته‌نشین می‌شوند لذا آنالیز EDS در شکل ۲- ب حضور عناصر O، Fe و P روی سطح فلز را نشان می‌دهد که شواهد برای ساختار فیلم روئین تشکیل شده از یک فیلم شامل اکسید آهن و کمپلکس فسفات آهن را تایید می‌کند اما یون کلر با تشکیل کمپلکس‌های محلول از روی سطح فلز از طریق فیلم به درون الکترولیت انتقال میابد و لذا در سطح فیلم و آنالیز EDS نمایان نمی‌شود.

شکل ۳ تصویر SEM و آنالیز EDS از مورفولوژی سطح فولاد کربنی در محلول حاوی ۱ mM کلراید و ۱۷ mM بازدارنده DKP در دمای ۵۵ °C را نشان می‌دهد. تصویر SEM در شکل ۳ فیلم محافظ ضخیم و متراکم را نشان می‌دهد که حاکی از عملکرد مناسب بازدارنده در نتیجه رسوب کمپلکس فسفات آهن روی حفرات موجود در فیلم روئین در دمای ۵۵ °C می‌باشد به طوری که از نفوذ یون‌های کلراید جلوگیری می‌نماید و اجازه شروع خوردگی حفره‌ای داده نشده است. حضور عناصر O، Fe و P در آنالیز EDS نشان‌دهنده ساختار فیلم روئین متشکل از اکسید آهن و کمپلکس فسفات آهن می‌باشد و در نقاطی که

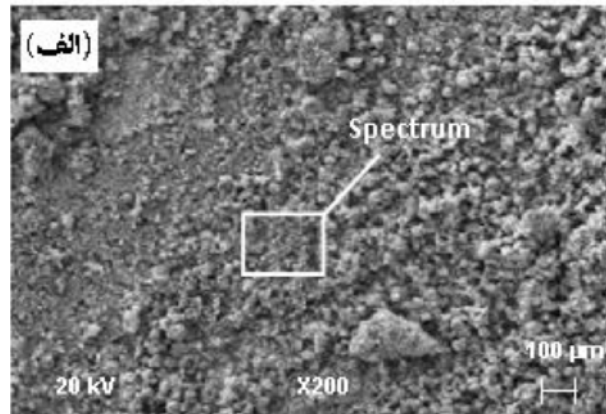
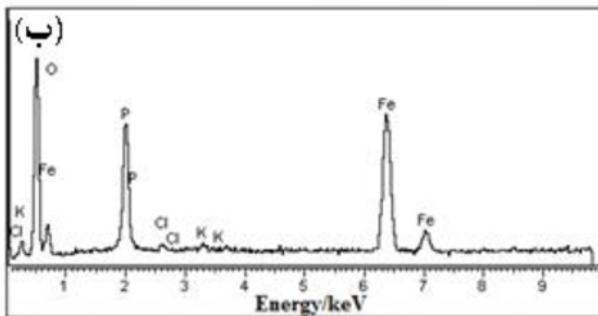
طریق آنالیزهای سطحی از قبیل XPS و AES [۱۰]، طیف‌سنجی رامان^۱ [۳۱] الیسومتری^۲ [۲۹] و اشعه ایکس [۳۲] تایید شده است. هنگامی که یک فلز در محلول‌های آبی غوطه‌ور می‌شود، فلز اغلب با فیلم‌هایی حاصل از رسوب محصولات خوردگی مانند هیدروکسیدها یا اکسیدهای هیدروژن فلز پوشانده می‌شود. این فیلم رسوب کرده در سطح فلز مانند ژل الکترولیتی عمل می‌کنند از آنجایی که فیلم‌های رسوب در اکثر موارد دارای ویژگی یون-گزینشی هستند، رفتار خوردگی فلزات تحت تأثیر انتقال یون‌های انتخابی از طریق فیلم‌های رسوب از داخل محلول به سطح فلز و برعکس خواهد بود. لذا همانطور که در برخی از مطالعات انجام شده روی خوردگی حفره‌ای گزارش شده است، مکانیزم بازدارندگی یون‌های فسفات در مقابل یون‌های خوردنده به ماهیت یون-گزینشی^۳ فیلم روئین نسبت داده شده است به طوری که قسمت خارجی فیلم روئین در حضور بازدارنده کاتیون-گزینشی^۴ شده و یون‌های Cl⁻ را از سطح فلز دفع می‌نماید و از شروع خوردگی حفره‌ای ممانعت خواهد کرد [۳۳ و ۳۴].

۲-۳- ارزیابی سطحی فلز

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای ارزیابی ظاهری فیلم روئین تشکیل شده و بررسی خوردگی حفره‌ای در سطح فلز پس از انجام آزمایش پلاریزاسیون در حضور غلظت‌های مختلف فسفات استفاده شد. علاوه بر این، از طریق آنالیز طیف‌سنجی انرژی ایکس (EDS) روی فیلم محافظ می‌توان بصورت موضعی مقادیر عناصر تشکیل‌دهنده فیلم محافظ را اندازه‌گیری نمود و مکانیسم پیشنهاد شده در روش‌های الکتروشیمیایی را بررسی و صحت‌گذاری نمود. تصویر SEM و آنالیز EDS از سطح



شکل ۲- الف) تصویر SEM و ب) طیف EDS از سطح فولاد کم کربن A106 پلاریزه شده در محلول ۱mM کلراید سدیم بهمراه ۷mM بازدارنده DKP در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۳- الف) تصویر SEM و ب) طیف EDS فولاد کم کربن A106 پلاریزه شده در محلول ۱mM کلراید سدیم به همراه ۱۱mM بازدارنده DKP در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد.

مقادیر جریان خوردگی برای هر غلظت در چهار دما طبق معادله آرنیوس، مقدار انرژی فعال‌سازی بدست آمد [۱۷]:

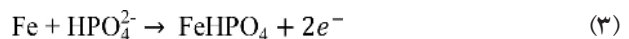
$$i_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (۴)$$

در رابطه‌ی فوق E_a انرژی فعال‌سازی آزادسازی یون‌های فلزی، R ثابت گازها، T دمای مطلق و A ضریب ثابت می‌باشد. با توجه به مقادیر جدول ۱، از ترسیم لگاریتم دانسیته جریان در محلول بدون بازدارنده و دارای غلظت‌های مختلف بازدارنده‌ی DKP شامل ۷، ۱۱، ۱۷ و ۲۳ میلی‌مولار برحسب $1/T$ مطابق شکل ۴ خط راستی با ضریب رگرسیون بالا (حداقل ۹۷ درصد) حاصل می‌شود. شیب حاصل از این خط طبق رابطه (۳) برابر $-E_a/R$ می‌باشد و لذا از این طریق می‌توان انرژی فعال‌سازی را برای محلول با غلظت‌های مختلف بازدارنده بدست آورد که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.

با توجه به بررسی نتایج جدول ۲ مشاهده می‌شود با اضافه نمودن ۷ میلی‌مولار از بازدارنده به محلول، مقدار انرژی فعال‌سازی از ۸۲ به ۵۰ kJ/mol کاهش پیدا کرده است از این رو با توجه به کاهش E_a در حضور بازدارنده می‌توان گفت فرآیند آزادسازی یون‌های فلزی و واکنش بازدارنده در سطح فلز از نوع شیمیایی می‌باشد [۱۶، ۲۰ و ۲۳].

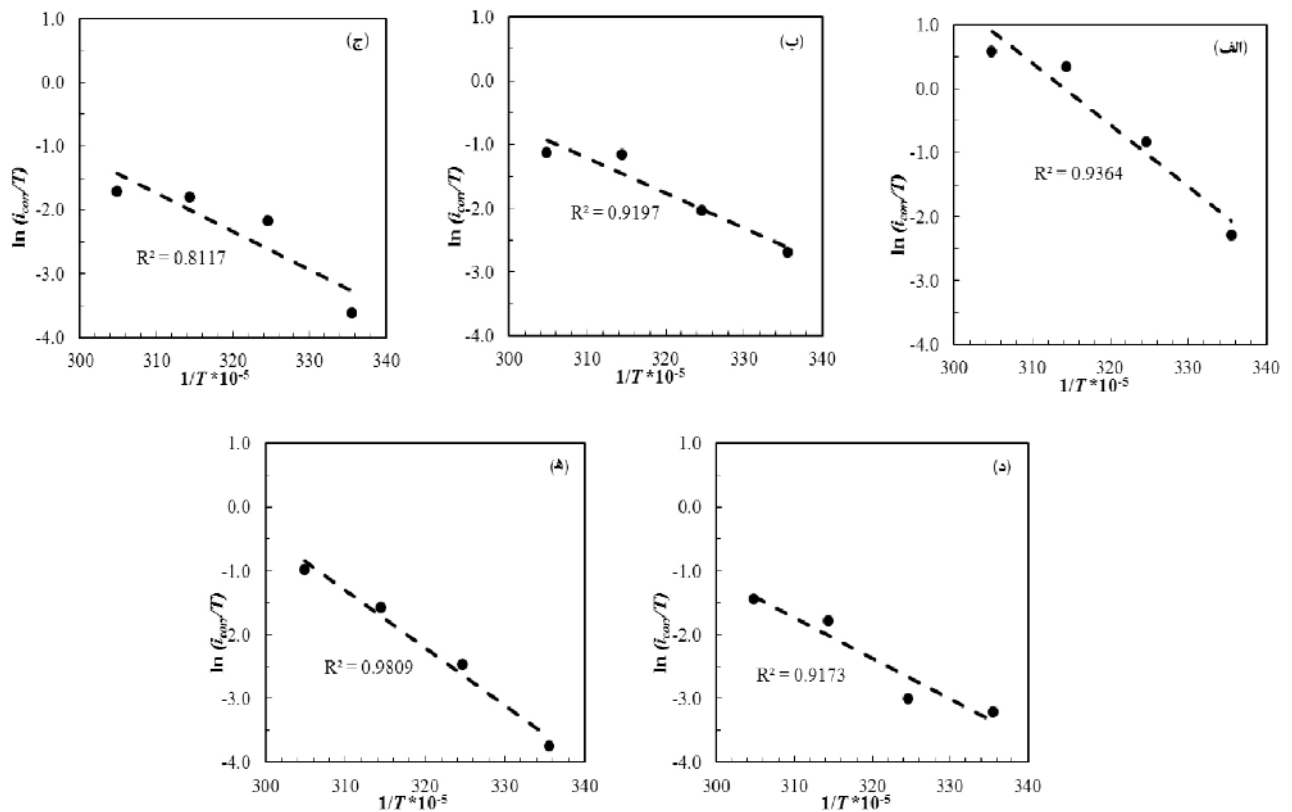
بازدارنده‌های خوردگی را می‌توان از نظر تغییرات انرژی فعال‌سازی نسبت به دما به سه گروه تقسیم‌بندی کرد [۲۳]: الف - بازدارنده‌هایی که با اضافه کردن به محلول، انرژی فعال‌سازی آن‌ها افزایش می‌یابد در این بازدارنده‌ها با افزایش دما، بازده آن‌ها

احتمال خوردگی حفره‌ای بوده است رسوب نموده است. در محلول نسبتاً قلیایی ($\text{pH}=8.7$) فسفات بیشتر از نوع HPO_4^{3-} تشکیل می‌شود. لذا هنگامی که کربن استیل در معرض با این محیط قرار می‌گیرد لایه فسفات آهن با اکسید آهن از طریق مکانیسم انحلال - رسوب ترکیب می‌شود [۴ و ۳۵]:



البته همان‌طور که قبلاً نیز گزارش شده است [۳۶] زمان طولانی در حضور اکسیژن و یا با استفاده از پلاریزاسیون آندی سبب تبدیل FeHPO_4 به فسفات فرس و سپس به فسفات فریک می‌شود. لایه فسفات سبب پایداری و تثبیت لایه داخلی اکسید آهن در مقابل یون‌های مخرب کلراید می‌شود. با توجه به این مفهوم، می‌توان گفت که مناطقی که فیلم روئین در سطح فلز تشکیل شده است منعکس‌کننده رقابت جدی بین یون‌های کلراید و فسفات در منافذ ریز فیلم روئین می‌باشد [۱۰]. در هر صورت، در شرایط بروز خوردگی حفره‌ای در غلظت‌های پایین بازدارنده، یون‌های کلراید به دلیل اندازه کوچک خود می‌تواند از طریق نفوذ به منافذ موجود در فیلم روئین به سطح فلز برسد و باعث شکست لایه اکسید آهن شود.

۳-۳ - بررسی انرژی فعال‌سازی پارامترهای ترمودینامیکی با توجه به تغییرات انرژی فعال‌سازی در حضور و عدم حضور بازدارنده و وابستگی بازده بازدارنده به دما می‌توان مکانیسم بازدارندگی در سطح فلز را مورد بررسی قرار داد. با استفاده از



شکل ۴ - محاسبه انرژی فعال‌سازی برای خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول ۱mM یون کلر در (الف) بدون بازدارنده و غلظت‌های (ب) ۷، (ج) ۱۱، (د) ۱۷ و (ه) ۲۳mM بازدارنده DKP.

جدول ۲ - مقادیر محاسبه شده انرژی فعال‌سازی (Ea) فولاد ساده کربنی در محلول ۱mM یون کلر در غلظت‌های مختلف بازدارنده DKP

۲۳	۱۷	۱۱	۷	۰	غلظت بازدارنده (mM)
۷۷	۵۶	۵۴	۵۰	۸۲	انرژی فعال‌سازی (kJ/mol)
۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۷	ضریب همبستگی

افزایش دما از 25°C به 35°C بازده بازدارنده در غلظت ۷ میلی‌مولار از ۳۳ به ۶۷ درصد افزایش می‌یابد. این افزایش بازده در غالب غلظت‌ها مشهود است و حتی با افزایش بیشتر دما تا 55°C بازده بازدارنده به ۸۰ درصد در غلظت ۲۳ میلی‌مولار می‌رسد که با رفتار بازدارنده در گروه ج مطابقت دارد. با بررسی تغییرات انرژی فعال‌سازی در جدول ۲ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت بازدارنده از ۷ تا ۲۳ میلی‌مولار، میزان Ea از ۵۰ تا ۷۷ kJ/mol افزایش یافته است که این افزایش می‌تواند بدلیل افزایش جذب ملکول‌های بازدارنده در سطح فلز و افزایش

کم شده است. ب - بازدارنده‌هایی که انرژی فعال‌سازی آن‌ها در حضور و عدم حضور بازدارنده تقریباً یکسان بوده است بازده آن‌ها با تغییرات دما، تغییر محسوسی نداشته است. ج - بازدارنده‌هایی که با اضافه کردن به محلول، مقدار E_a آن‌ها کاهش می‌یابد که با افزایش دما، بازده این نوع بازدارنده افزایش یافته است [۱۸]. لذا در این تحقیق با توجه به اینکه با اضافه کردن بازدارنده به محلول انرژی فعال‌سازی از ۸۲ به ۵۰ kJ/mol کاهش یافته است بنابراین مطابق با گروه ج انتظار می‌رود با افزایش دما، بازده بازدارنده نیز افزایش یابد که مثلاً با بررسی نتایج جدول ۱ مشاهده می‌شود با

مقاومت فیلم محافظ باشد [۱۸ و ۲۰].

نتیجه گیری

تاثیر افزایش دما در غلظت‌های مختلف بازدارنده‌ی DKP را بر رفتار خوردگی فلز کربن استیل ASTM A106 در محیط خوردنده‌ی حاوی ۱ mM از کلرید سدیم با استفاده از روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون دینامیکی و محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بدست آمده نشان داد:

- نتایج نشان داد رفتار خوردگی در محلول استفاده شده در این تحقیق در غیاب بازدارنده بصورت فعال بود و حتی با اضافه کردن مقادیر اندک یون فسفات، هرچند دانسیته جریان خوردگی کاهش یافت اما بازدارنده قادر به ایجاد لایه روئین روی سطح فلز نبود. اما در غلظت‌های بالاتر، بازدارنده دانسیته جریان خوردگی به مقدار قابل توجهی کاهش یافت و سطح کربن استیل توسط فسفات غیر فعال گردید که دلیل آن تشکیل فیلم محافظ متراکم دولایه‌ای در سطح فلز و مقدار مطلوب مقاومت فیلم محافظ (R_{film}) است.
- افزایش دما حتی به مقدار اندک در عدم حضور بازدارنده بدلیل تسریع واکنش‌های الکتروشیمیایی و هم‌چنین تسریع نفوذ اجزای شرکت کننده در واکنش خوردگی به داخل سطح، دانسیته جریان خوردگی را افزایش داد. با اضافه کردن بازدارنده، میزان افزایش دانسیته جریان خوردگی بشدت کاهش یافت که حاکی از عملکرد مطلوب این بازدارنده در دماهای بالا است.
- تصاویر SEM در غلظت پایین بازدارنده حضور حفرات نسبتاً بزرگ را در سطح فلز را نشان داد و در غلظت‌های بالا، فیلم محافظ و متراکم نیز در تصاویر مشهود بود. با توجه به قلیایی بودن محلول در حضور بازدارنده، یون‌های فسفات بیشتر از نوع PO_4^{2-} بوده و لایه محافظ از ترکیب فسفات آهن با اکسید آهن از طریق مکانسیم انحلال - رسوب تشکیل شده است که حضور عناصر O، Fe و P روی سطح فلز بوسیله آنالیز EDS تایید کننده مکانسیم و نشان‌دهنده ساختار فیلم دولایه‌ای می‌باشد.
- با اضافه نمودن بازدارنده به محلول، مقدار انرژی فعال‌سازی کاهش یافت لذا فرآیند آزادسازی یون‌های فلزی و محافظت بازدارنده در سطح فلز از نوع شیمیایی می‌باشد. هم‌چنین بازده بازدارنده با افزایش دما، زیاد شد و این افزایش بازده در غالب غلظت‌ها مشهود بود که با توجه به کاهش انرژی فعال‌سازی در حضور بازدارنده، این موضوع منطقی است.

تقدیر و تشکر

از شرکت گاز استان خراسان رضوی جهت فراهم آوردن امکانات و تجهیزات دستگاهی در محل آزمایشگاه آزمون‌های حفاظت صنعتی

مراجع

- [1] V.S. Sastri, Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice, Wiley, fourth Ed. 2011.
- [2] R.W. Revie, H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, Wiley, fourth Ed. 2008.
- [3] D. Clover, B. Kinsella, B. Pejicic, R. De Marco, The influence of microstructure on the corrosion rate of various carbon steels, Journal of applied electrochemistry, Vol. 35, No. 2, 2005, Pp. 139-149.
- [4] M. Reffass, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou, P. Refait, Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in $NaHCO_3 + NaCl$ electrolytes, Electrochimica Acta, Vol. 54, No. 18, 2009, Pp. 4389-4396.
- [5] H. Kumar, V. Saini, D. Kumar, R. Chaudhary, Influence of trisodium phosphate (TSP) anti-salant on the corrosion of carbon steel in cooling water systems, Indian Journal of Chemical Technology, Vol. 16, No. 5, 2009, Pp. 401-410.
- [6] J. Shi, W. Sun, Effects of phosphate on the chloride-induced corrosion behavior of reinforcing steel in mortars, Cement and Concrete Composites, Vol. 45, 2014, Pp. 166-175.
- [7] N. Etteyeb, L. Dhouibi, H. Takenouti, M.C. Alonso, E. Triki, Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na_3PO_4 , Electrochimica Acta, Vol. 52, No. 27, 2007, Pp. 7506-7512.

- [8] D.M. Bastidas, M. Criado, V. La Iglesia, S. Fajardo, A. La Iglesia, J. Bastidas, Comparative study of three sodium phosphates as corrosion inhibitors for steel reinforcements, Cement and Concrete Composites, Vol. 43, 2013, Pp. 31-38.
- [9] B.-i. LIN, J.-T. Lu, K. Gang, L. Jun, Growth and corrosion resistance of molybdate modified zinc phosphate conversion coatings on hot-dip galvanized steel, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 17, No. 4, 2007, Pp. 755-761.
- [10] I.V. Sieber, H. Hildebrand, S. Virtanen, P. Schmuki, Investigations on the passivity of iron in borate and phosphate buffers, pH 8.4, Corrosion Science, Vol. 48, No. 11, 2006, Pp. 3472-3488.
- [11] T. Soylev, M. Richardson, Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report, Construction and Building Materials, Vol. 22, No. 4, 2008, Pp. 609-622.
- [12] J.-W. Jang, M.G. Hagen, G.M. Engstrom, I. Iwasaki, Cl⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ distribution in concrete slabs ponded by corrosion-inhibitor-added deicing salts, Advanced Cement Based Materials, Vol. 8, No. 3, 1998, Pp. 101-107.
- [13] K. Sagoe-Crentsil, S. Jin, F. Glasser, Characteristics of corrosion inhibition admixtures in OPC paste with chloride additions Part II: Microstructures and mechanisms, Magazine of Concrete Research, Vol. 43, No. 157, 1991, Pp. 275-280.
- [14] M. Srivastava, P. Tiwari, S.K. Srivastava, R. Prakash, G. Ji, Electrochemical investigation of Irbesartan drug molecules as an inhibitor of mild steel corrosion in 1 M HCl and 0.5 M H₂SO₄ solutions, Journal of Molecular Liquids, Vol. 236, 2017, Pp. 184-197.
- [15] M. Muralisankar, R. Sreedharan, S. Sujith, N.S.P. Bhuvanesh, A. Sreekanth, N(1)-pentyl isatin-N(4)-methyl-N(4)-phenyl thiosemicarbazone (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild steel in HCl, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 695, 2017, Pp. 171-182.
- [16] S.M. Tawfik, N.A. Negm, Synthesis, characterization and evaluation of some anionic surfactants with phosphate group as a biodegradable corrosion inhibitor for carbon steel in acidic solution, Journal of Molecular Liquids, Vol. 215, 2016, Pp. 185-196.
- [17] M.P. Desimone, G. Gordillo, S.N. Simison, The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution, Corrosion Science, Vol. 53, No. 12, 2011, Pp. 4033-4043.
- [18] A. Popova, Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles, Corrosion Science, Vol. 49, No. 5, 2007, Pp. 2144-2158.
- [19] S. Zor, B. Yazıcı, M. Erbil, Inhibition effects of LAB and LABS on iron corrosion in chlorine solutions at different temperatures, Corrosion Science, Vol. 47, No. 11, 2005, Pp. 2700-2710.
- [20] D. Gopi, N. Bhuvaneshwaran, S. Rajeswarai, K. Ramadas, Synergistic effect of thiourea derivatives and non-ionic surfactants on the inhibition of corrosion of carbon steel in acid environments, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 47, No. 6, 2000, Pp. 332-339.
- [21] V. Branzoi, F. Branzoi, M. Baibarac, The inhibition of the corrosion of Armco iron in HCl solutions in the presence of surfactants of the type of N-alkyl quaternary ammonium salts, Materials chemistry and physics, Vol. 65, No. 3, 2000, Pp. 288-297.
- [22] D. Huang, J. Hu, G.-L. Song, X. Guo, Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the

- corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 27, 2011, Pp. 10166-10178.
- [23] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science*, Vol. 45, No. 1, 2003, Pp. 33-58.
- [24] M.A. Hegazy, A.S. El-Tabei, A.H. Bedair, M.A. Sadeq, An investigation of three novel nonionic surfactants as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5M H₂SO₄, *Corrosion Science*, Vol. 54, 2012, Pp. 219-230.
- [25] Y. Tang, X. Zhao, J. Mao, Y. Zuo, The electrochemical characteristics of pitting for two steels in phosphate buffer solution with chloride, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 116, No. 2, 2009, Pp. 484-488.
- [26] M. Hayyan, S.A. Sameh, A. Hayyan, I.M. AlNashef, Utilizing of sodium nitrite as inhibitor for protection of carbon steel in salt solution, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, No. 8, 2012, Pp. 6941-6950.
- [27] S. Refaey, S.A. El-Rehim, F. Taha, M. Saleh, R. Ahmed, Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO₄³⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, and NO₂⁻ anions, *Applied surface science*, Vol. 158, No. 3, 2000, Pp. 190-196.
- [28] W. Kozlowski, J. Flis, An ellipsometric study of the effect of phosphate anions in borate solution on anodic films grown on iron, *Corrosion Science*, Vol. 32, No. 8, 1991, Pp. 861-875.
- [29] Z. Szklarska-Smialowska, R. Staehle, Ellipsometric study of the formation of films on iron in orthophosphate solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 121, No. 11, 1974, Pp. 1393-1401.
- [30] L. Yohai, M. Vazquez, M. Valcarce, Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments, *Electrochimica Acta*, Vol. 102, 2013, Pp. 88-96.
- [31] L. Yohai, W. Schreiner, M. Vázquez, M.B. Valcarce, Phosphate ions as effective inhibitors for carbon steel in carbonated solutions contaminated with chloride ions, *Electrochimica Acta*, Vol. 202, No. Supplement C, 2016, Pp. 231-242.
- [32] M. Pryor, M. Cohen, The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron by solutions of sodium orthophosphate, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 98, No. 7, 1951, Pp. 263-272.
- [33] J. Soltis, Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review, *Corrosion Science*, Vol. 90, 2015, Pp. 5-22.
- [34] S. Virtanen, H. Böhni, Passivity, breakdown and repassivation of glassy Fe-Cr-P alloys, *Corrosion Science*, Vol. 31, 1990, Pp. 333-342.
- [35] M. Ergun, A.Y. Turan, Pitting potential and protection potential of carbon steel for chloride ion and the effectiveness of different inhibiting anions, *Corrosion Science*, Vol. 32, No. 10, 1991, Pp. 1137-1142.
- [36] G. Vatankhah, H. Menard, L. Brossard, Effect of sulfate and chloride ions on the electrochemical behavior of iron in aqueous phosphate solutions, *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 28, No. 9, 1998, Pp. 999-1004.