

بررسی اثر هم‌افزایی سدیم نیتريت و سدیم - پتاسیم تارتريت به منظور كنترل خوردگی آرماتورهای فولادی در محلول شبیه‌ساز حفرات بتن

میلاذ جوهری^۱، سعید رضا اله‌کرم^{۲*}، فرشاد تیموری^۱، ایمان اعظمیان^۱

^۱ دانشجو کارشناسی ارشد، گروه مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۰۱

چکیده

خوردگی آرماتورهای فولادی، یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب سازه‌های بتنی است. تاکنون روش‌های حفاظتی متعددی برای کاهش نرخ خوردگی آرماتورهای فولادی سازه‌های بتنی استفاده شده است که در این میان بازدارنده‌های خوردگی به دلیل صرفه اقتصادی، اعمال آسان و بازدهی بالا، نسبت به سایر روش‌ها، با اقبال بیشتری مواجه بوده‌اند. در این پژوهش اثر استفاده هم‌زمان بازدارنده‌های سدیم نیتريت و سدیم - پتاسیم تارتريت بررسی شده است. برای این منظور از آزمون‌های پتانسیل مدار باز، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و قطبش چرخه‌ای در محیط محلول شبیه‌ساز حفرات بتن، استفاده شده است. هدف از انجام این پژوهش، کاهش حداکثری مصرف سدیم نیتريت به دلیل مشکلات زیست محیط گزارش شده برای آن و همچنین اثرات مخرب آن بر روی خواص مکانیکی بتن می‌باشد. نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که ترکیب این دو بازدارنده در غلظت بهینه حاصل، می‌تواند مقاومت خوردگی را تا میزان ۹۱٪ بهبود ببخشد. این میزان بالاتر از بهترین عملکرد هر یک از آن‌ها است و نهایتاً پارامتر هم‌افزایی ۲/۲ برای این ترکیب محاسبه شد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و پارامترهای حاصل از برازش داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به نظر می‌رسد که استفاده هم‌زمان این دو بازدارنده باعث تشکیل یک لایه مسطح، یکنواخت و مقاوم در برابر یون کلرید می‌شود. همچنین طبق نتایج آزمون قطبش چرخه‌ای، استفاده هم‌زمان از این دو بازدارنده سبب افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن به ۶۹۱ mV می‌شود و به طور کلی مقاومت نمونه‌های فولادی را در برابر خوردگی حفره‌ای افزایش می‌دهد.

کلیدواژه: بازدارنده خوردگی، سدیم نیتريت، سدیم - پتاسیم تارتريت، فولاد ساده کربنی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، اثر هم‌افزایی

Investigation of the Synergistic Effect of Sodium Nitrite and Sodium-Potassium Tartrate for Corrosion Control of Steel Reinforcement in the Simulated Concrete Pore Solution

M. Johari¹, S. Alahkaram^{*2}, F. Teymouri¹, I. Azamian¹

1. Master of Science Student, Corrosion Engineering and Protection of Materials Group, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
2. Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

* **Corresponding Author: Saeedreza Alahkaram** (Email: akaram@ut.ac.ir)

Submission: 2020/08/13 Acceptance: 2021/01/20

Abstract

Corrosion of steel bars in reinforcement concrete is the most important factor in the destruction of concrete structures. Till now, several protection methods for reducing the rate of corrosion of steel in reinforced concrete structures have been used, which corrosion inhibitors due to economical, easy to apply and efficiency, compared to other methods, faced with more attention. In this study, the effects of the simultaneous use of sodium nitrite and sodium-potassium tartrate inhibitors have been investigated. For this purpose, open circuit potential tests, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic polarization were used in simulated concrete pore solution. This study aims to reduce the consumption of sodium nitrite due to environmental problems reported for it and also its destructive effects on the mechanical properties of concrete. Electrochemical impedance spectroscopy showed that the combination of these two inhibitors, improves the corrosion resistance by 91%. This rate is higher than the best performance of each of them, and finally, the synergistic parameter of 2/2 was calculated for this combination. According to the scanning electron microscopy images and the parameters obtained from the fitting of the Electrochemical impedance spectroscopy data, it seems that the simultaneous use of these two inhibitors at appropriate concentrations leads to the formation of a flat, uniform and chloride-resistant layer. Also, according to the results of the cyclic polarization test, the simultaneous use of these two inhibitors increases the pitting potential to 691 mV. Generally, it improves the resistance of steel specimens to pitting corrosion.

Keywords: Corrosion inhibitor, Sodium Nitrite, Sodium-Potassium Tartrate, Carbon Steel, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Synergic Effect

۱- مقدمه

بتن یکی از پرمصرف‌ترین مواد مهندسی در صنعت ساخت و ساز است و دوام آن مهم‌ترین مسئله تاثیرگذار بر طول عمر سازه‌های مهندسی است [۱]. خوردگی آرماتورهای فولادی یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب سازه‌های بتنی مسلح می‌باشد [۲]. در محیط‌های دریایی مانند سواحل خلیج فارس، یون کلرید عامل اصلی این اتفاق است. در شرایط ایده‌آل در بتن به علت محیط به شدت قلیایی آن (pH حدود ۱۲ تا ۱۳) و تشکیل لایه روئین محافظ، به صورت تئوری فولاد مصون خواهد بود و این لایه‌ی محافظ سبب کاهش قابل ملاحظه‌ای در میزان خوردگی می‌شود. حضور یون کلرید و رسیدن آن به مقدار بحرانی، سبب شکستن لایه روئین و شدت گرفتن خوردگی موضعی می‌شود [۳]. این پدیده در نسبت Cl^-/OH^- بالاتر از ۰/۶۶-۱/۴ اتفاق می‌افتد [۴].

به منظور بهبود دوام بتن مسلح، از فن آوری‌ها و روش‌های مختلف استفاده شده است، به عنوان مثال پوشش‌دهی [۵]، آب‌بندی و پوشش سطحی بتن [۶]، آرماتور فولادی مخصوص (آرماتور از جنس فولاد ضد زنگ، آرماتور فولادی پوشش‌دهی شده با اپوکسی و ...) [۷ و ۸]، حفاظت الکتروشیمیایی (از جمله حفاظت کاتدی و استخراج الکتروشیمیایی یون کلرید) [۹-۱۳] و بازدارنده‌های خوردگی [۱۴-۱۷]. در این میان، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی به دلیل عملکرد مناسب، اعمال آسان و هزینه کم توجه زیادی را به خود جلب نموده است [۱۸].

از جمله پرکاربردترین بازدارنده‌های معدنی بازدارنده‌های پایه نیتريت هستند. کارایی این بازدارنده‌ها در محیط‌های آلوده به یون کلرید اثبات شده است و کارآمدی آن به دلیل سازگاری زیاد با محیط بتن و هزینه نسبتاً کم آن می‌باشد [۱۹-۲۲]. نیتريت‌ها با توجه به ویژگی اکسید کنندگی خود، به عنوان بازدارنده‌های روئین کننده عمل می‌کنند و لایه روئین را پایدار می‌کنند [۲۵]. علی‌رغم بازده بسیار مناسب، استفاده از این گروه از بازدارنده‌ها به دلیل مشکلات زیست‌محیطی، سمی بودن و

کاهش مقاومت فشاری بتن، محدود شده است [۲۴ و ۲۵]. در پژوهش‌هایی گزارش شده است که با افزایش غلظت بازدارنده‌ی سدیم نیتريت، میزان مقاومت فشاری بتن کاهش می‌شود [۲۷ و ۲۶]. کلسیم نیتريت بر خلاف نمک سدیم و پتاسیم آن، در برخی غلظت‌های مناسب، سبب افزایش مقاومت فشاری بتن می‌شود ولی بازده‌های نسبتاً پایین‌تری را نسبت به سدیم نیتريت نشان داده است [۲۸].

در تحقیقات اخیر در محیط بتن، بازدارنده‌های آلی به دلیل نتایج خوب، سازگاری با محیط زیست، هزینه کم و بی خطر بودن برای سلامت انسان به عنوان مواد افزودنی در بتن مسلح مورد توجه قرار گرفته‌اند. آن‌ها از طریق مکانیزم جذب (فیزیکی یا شیمیایی) و با ایجاد یک لایه نازک محافظ روی سطح آرماتور، از خوردگی فولاد جلوگیری می‌کنند. آمین‌ها، آمینواسیدها و کربوکسیلات‌ها از جمله پر کاربردترین بازدارنده‌های آلی محیط بتن می‌باشد [۲۷]. اورملس و همکاران [۲۹] با مطالعه ۸۰ مورد از بازدارنده‌های آلی محیط بتن، گزارش کرده‌اند که آمین‌ها و آمینواسیدها بر خلاف کربوکسیلات‌ها، بازدارندگی مناسبی بر روی فولاد ساده کربنی در محلول شبیه ساز بتن نداشته‌اند. همچنین آن‌ها بیان نمودند که پلی کربوکسیلات‌ها تاثیر خوبی بر خوردگی حفره‌ای داشته‌اند. سدیم-پتاسیم تارتريت یا نمک راشل یکی از این ترکیبات آلی با دو گروه عاملی کربوکسیلاتی است. این ماده در صنایع مختلف مانند پزشکی، غذایی، آبکاری و ... استفاده می‌شود. همچنین از این ترکیب در تحقیقات مختلف به عنوان بازدارنده خوردگی در محیط بتن و محلول شبیه‌ساز حفرات بتن استفاده شده است [۲۹-۳۱].

در این پژوهش، به بررسی اثر هم‌افزایی بازدارنده سدیم نیتريت و بازدارنده آلی کربوکسیلاتی سدیم-پتاسیم تارتريت، با هدف کاهش هرچه بیشتر میزان مصرف بازدارنده نیتريتی و افزایش بازده بازدارندگی، پرداخته می‌شود. برای این منظور از محلول شبیه‌ساز حفره بتن که در پژوهش‌های متعدد [۱-۳] به منظور بررسی کارایی بازدارنده‌های بتن استفاده می‌شود، بهره برده شد.

^۲Simulated Concrete Pore Solution^۱Sodium-Potassium Tartrate

این محلول با شبیه‌سازی محیط قلیایی بتن و ترکیبات آن به منظور تسریع آزمون‌های لازم برای محیط بتن استفاده می‌شود. همچنین برای بررسی رفتار خوردگی بازدارنده‌ها از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، پلاریزاسیون چرخه‌ای و پتانسیل مدار باز (OCP) و برای بررسی شرایط سطحی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) استفاده شده است.

۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱- آماده سازی نمونه‌ها و محلول‌ها

در این پژوهش از فولاد ساده CK-۴۵ استفاده شده است. نمونه‌ها از آرماتور شماره ۲۰ و به صورت استوانه‌هایی با ارتفاع ۱cm بریده و سطح مقطع این نمونه‌ها توسط سنباده ۱۲۰ تا ۱۲۰۰ آماده سازی سطحی و سپس پولیش شدند. بر روی نمونه‌ها، قبل از قرارگیری در معرض محلول، فرایند چربی زدایی توسط استون نیز انجام شد.

به منظور شبیه سازی محیط بتن، از محلول قلیایی اشباع کلسیم هیدروکسید به همراه سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید استفاده شد. همچنین ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید، برای به وجود آوردن شرایط خورنده به این محلول اضافه شد. ترکیب شیمیایی این محلول در جدول ۱ قابل مشاهده است [۳۲].

جدول ۱. ترکیب شیمیایی محلول شبیه‌ساز حفرات بتن [۳۲]

ترکیب	Ca(OH) ₂	NaOH	KOH	NaCl	pH
غلظت (M)	۰/۰۲	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۶	۱۳

در این پژوهش با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای انجام شده، ۵ غلظت از هر یک از بازدارنده سدیم نیتريت و سدیم-پتاسیم تارتريت، مورد بررسی قرار می‌گیرد [۲۹]. طراحی آزمایش صورت گرفته برای هر یک از بازدارنده‌ها به شرح زیر است:

- سدیم نیتريت؛ ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ مولار
- سدیم-پتاسیم تارتريت؛ ۰/۰۵، ۰/۰۷۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ مولار

بعد از انجام آزمون‌های خوردگی در غلظت‌های ذکر شده و با توجه به نتایج حاصل، ۸ غلظت مختلف از ترکیب سدیم نیتريت با سدیم-پتاسیم تارتريت به منظور بررسی اثر هم‌افزایی آن‌ها انتخاب شده و مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. لازم به ذکر است اولویت اول در این انتخاب‌ها کاهش حداکثری غلظت بازدارنده نیتريت می‌باشد. غلظت‌های ترکیبی انتخابی به شرح جدول ۲ است. از این پس برای خلاصه‌گویی بازدارنده‌های نیتریتی و تارتریتی را به ترتیب با N و T و غلظت هر یک، نشان می‌دهیم.

جدول ۲. طراحی آزمایش هم‌افزایی بازدارنده سدیم نیتريت و بازدارنده‌های آلی

نیتريت - تارتريت		ترکیب مخلوط
N ۰/۱ - T ۰/۰۵	N ۰/۰۵ - T ۰/۰۵	
N ۰/۱ - T ۰/۱	N ۰/۰۵ - T ۰/۱	
N ۰/۱ - T ۰/۱۵	N ۰/۰۵ - T ۰/۱۵	
N ۰/۱ - T ۰/۲	N ۰/۰۵ - T ۰/۲	

۲-۲- آزمون‌های خوردگی

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها و طراحی سل مناسب، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۴۸ ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول شبیه‌ساز به همراه ۳/۵٪ وزنی یون کلرید و همراه با هر یک از بازدارنده‌ها در غلظت‌های ذکر شده، توسط دستگاه EG&G مدل ۲۷۳ و در محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱mHz انجام شد. همه‌ی این آزمون‌ها تکرار شده و نتایج ارائه شده مربوط به میانگین دو آزمون می‌باشد. بازده بازدارندگی هر بازدارنده با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد؛ همچنین برای محاسبه پارامتر هم‌افزایی از رابطه ۲ استفاده شد [۳۳].

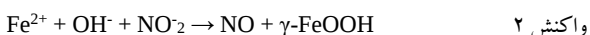
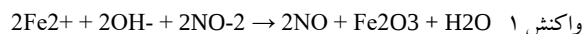
$$\eta = \frac{R_{ct}^i - R_{ct}^0}{R_{ct}^i} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$S = \frac{1 - \eta_A - \eta_B + \eta_A \eta_B}{1 - \eta_{AB}} \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این روابط η بازده بازدارندگی، R_{ct}^i و R_{ct}^0 مقاومت انتقال بار در حالت شاهد و حاوی بازدارنده و S پارامتر هم‌افزایی می‌باشد.

آزمون پتانسیل مدار باز برای هر یک از غلظت‌ها در طی مدت ۴۸ ساعت غوطه‌وری برای هر یک از نمونه‌ها انجام شد. در زمان‌های ابتدایی بازه‌های زمان اندازه‌گیری پتانسیل کوتاه و به

غلظت، سبب افزایش میزان پوشاندگی سطح توسط فیلم حاصل و در نتیجه قطع تماس سطح با محلول مهاجم می‌شود و باعث به حداقل رسیدن خوردگی آرماتور فولادی می‌شود.



گارس و همکاران [۲۲] نیز در مطالعه بر روی بازدارنده نیتريت به نتایج مشابه رسیده‌اند و گزارش کرده‌اند که با افزایش غلظت در pH های قلیایی، کارایی و تاثیر این بازدارنده افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که ظرفیت CPE^۲ با افزایش غلظت این بازدارنده روند کاهشی داشته است که این امر به دلیل افزایش ضخامت فیلم اکسیدی تشکیل شده روی سطح و در نتیجه افزایش ضخامت لایه دوگانه و کاهش ظرفیت خازن، می‌باشد. همچنین با توجه به بازده‌های گزارش شده در این آزمون، غلظت ۰/۶ مولار این بازدارنده به عنوان غلظت بهینه آن گزارش شده است.

مکانیزم حفاظت برای بازدارنده‌های آلی از طریق جذب روی سطح و تشکیل یک فیلم نازک محافظ می‌باشد. در مورد بازدارنده‌ی تارتريت، با توجه به جدول ۳ و شکل ۱-ب، مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت این بازدارنده تا ۰/۱ مولار، مقاومت خوردگی در آرماتور فولادی افزایش می‌یابد ولی با افزایش بیشتر غلظت به مرور مقاومت لایه در برابر یون‌های مهاجم کاهش یافته و احتمال تخریب آن افزایش می‌یابد. مقدار ۰/۱ مولار غلظت بهینه این بازدارنده می‌باشد. در این غلظت کمترین میزان ظرفیت CPE نیز نشان داده شده است که می‌تواند نشان دهنده‌ی کیفیت فیلم محافظ و لایه‌ی جذبی شکل گرفته‌شده باشد. علت این اتفاق که با افزایش بیشتر در غلظت بازدارنده‌های کربوکسیلاتی کاهش بازده رخ می‌دهد، با توجه به تحقیقات اورملس و همکاران [۲۹] می‌تواند دلایل مختلفی از جمله تاثیر بر همکنش‌های جانی، میزان تمایل به الکترون‌دهی، ممانعت فضایی مولکول‌ها و اثر جاذبه الکترواستاتیکی، داشته باشد و کلیه این عوامل می‌توانند بر میزان جذب بازدارنده آلی بر روی سطح فلز مؤثر باشند.

مرور بازه‌های زمانی طولانی تر شده‌است. در هر بار ثبت داده‌ها، پتانسیل سنجی به مدت ۳۰ ثانیه و به وسیله الکتروود مرجع Ag/AgCl انجام شد.

با توجه به نتایج حاصل از این آزمون‌ها غلظت‌های بهینه هر بازدارنده مشخص شد و آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای نیز بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری، در غلظت‌های بهینه انجام شد و بازده بازدارنده‌ها با استفاده از رابطه‌ی ۳ محاسبه شد.

$$\eta = \frac{i_{corr} - i_{corr}^0}{i_{corr}} \times 100 \quad \text{رابطه (۳)}$$

در این روابط η بازده بازدارندگی، i_{corr} و i_{corr}^0 جریان خوردگی در حالت شاهد و حاوی بازدارنده می‌باشد.

۳-۲- بررسی ساختار میکروسکوپی

به منظور بررسی تاثیر استفاده از بازدارنده‌های مورد بررسی، مکان‌نگاری سطحی آن‌ها بعد از غوطه‌وری به مدت ۴۸ ساعت در محلول شبیه‌ساز به همراه غلظت بهینه بازدارنده‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین به منظور بررسی دقیق‌تر و مطالعه بر روی حفرات تشکیل شده بر روی سطح و پستی و بلندی‌های ایجاد شده، از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد.

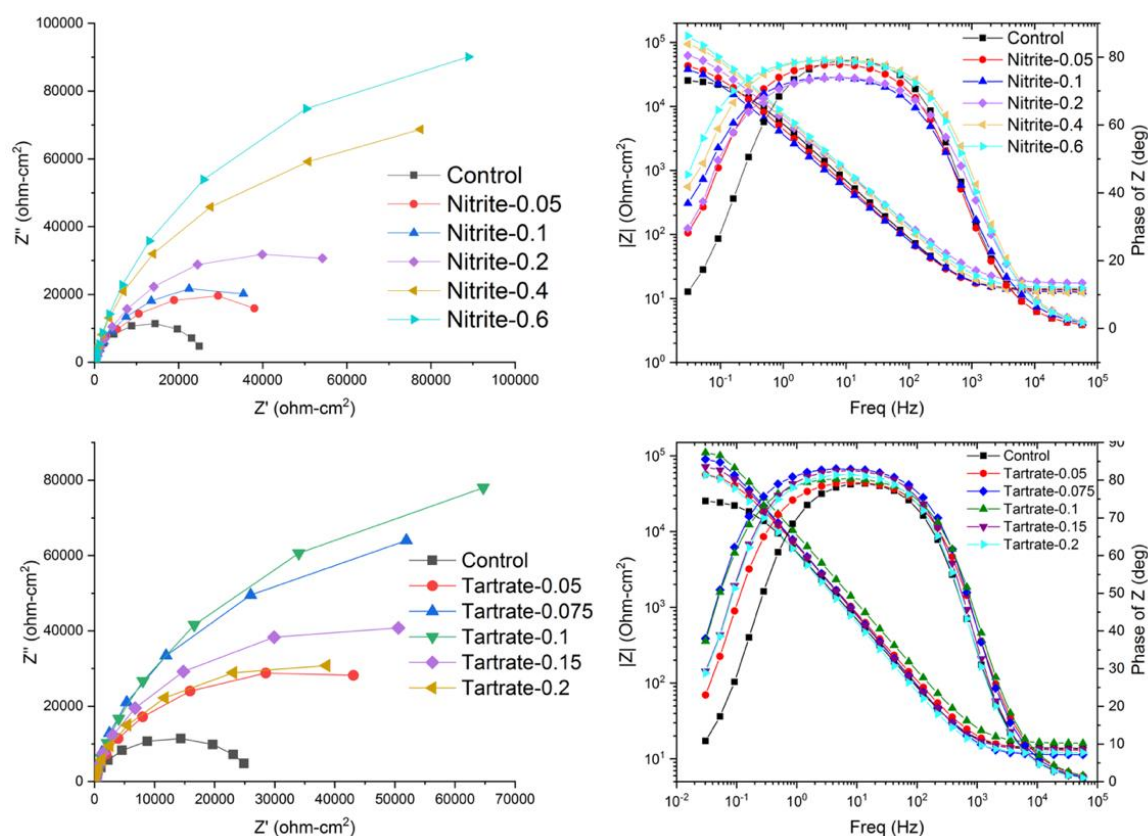
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

شکل ۱ نمودار باد و نایکوئست مربوط به غلظت‌های مختلف بازدارنده‌های سدیم نیتريت و سدیم-پتاسیم تارتريت را نشان می‌دهد. فرایند برازش کلیه داده‌ها توسط نرم افزار ZSimpWin و با مدار ساده رندلز انجام شده‌است. همچنین اطلاعات مربوط به این نمودارها در جدول ۳ قابل مشاهده می‌باشند. در مورد بازدارنده‌ی نیتريت، با توجه به شکل ۱-الف و اطلاعات جدول ۳، مشاهده می‌شود که مقدار مقاومت انتقال بار (R_{ct}) زمانی که غلظت نیتريت از ۰/۰۵ به ۰/۶ مولار می‌رسد، یک روند افزایشی داشته است. این اتفاق نشان می‌دهد که نیتريت از طریق مکانیزم پایدار کردن فیلم روئین، مطابق واکنش ۱ و ۲، لایه‌ای محافظ روی سطح فلز تشکیل می‌دهد که مطابق پژوهش‌های محققین [۳۴]، این فیلم از جنس Fe_2O_3 و FeOOH می‌باشد. افزایش

^۲Constant Phase Element

^۱Randles Circuit



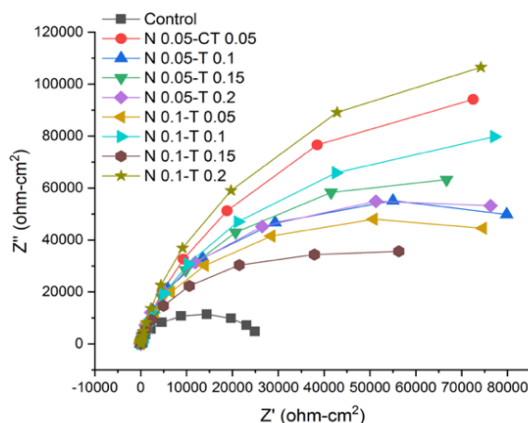
شکل ۱. نمودار نایکوئست و باد بازدارنده‌های الف) سدیم نیتريت، ب) سدیم-پتاسیم تارتريت در غلظت‌های متفاوت.

جدول ۳. اطلاعات حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های حاوی بازدارنده‌های نیتريت و تارتريت در

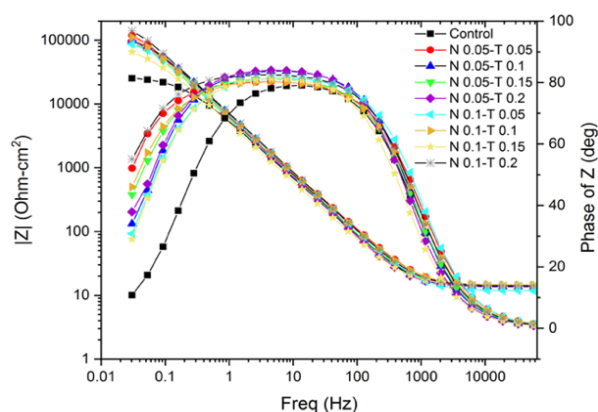
غلظت‌های مختلف

بازده بازدارندگی (%)	CPE _{dl}		مقاومت انتقال بار ($\Omega \cdot cm^2$)	مقاومت محلول ($\Omega \cdot cm^2$)	بازدارنده و غلظت (M)
	n	ظرفیت ($\Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^{-2} \times 10^{-5}$)			
-	۰/۹۰۷۵	۳/۳۷	۲۶۴۹۰	۱۳/۸	شاهد
۴۸/۶	۰/۸۸۵۳	۴/۳۴	۵۱۵۰۰	۱۳/۴۸	N ۰/۰۵
۵۴	۰/۸۴۰۸	۵/۷۹	۵۷۶۴۰	۱۲/۶	N ۰/۱
۶۸/۴	۰/۸۳۹۶	۳/۲۸	۸۳۷۶۰	۱۷/۲۴	N ۰/۲
۸۱/۷	۰/۸۹۲۳	۲/۶۴	۱۴۴۷۰۰	۱۲/۱۵	N ۰/۴
۸۷/۹	۰/۸۸۷۹	۲/۴۸	۲۱۹۸۰۰	۱۴/۶۱	N ۰/۶
۶۱/۴	۰/۸۹۹۶	۲/۹۰	۶۸۵۹۰	۱۳/۰۴	T ۰/۰۵
۸۲/۴	۰/۹۳۳	۲/۶۴	۱۵۰۳۰۰	۱۱/۳۴	T ۰/۰۷۵
۸۶/۴	۰/۹۰۴۶	۲/۰۸	۱۹۴۱۰۰	۱۶/۰۲	T ۰/۱
۷۱/۰	۰/۹۳۲	۲/۷۱	۹۱۴۹۰	۱۳/۳۱	T ۰/۱۵
۶۲/۲	۰/۹۲۲۲	۳/۵۱	۷۰۰۳۰	۱۲/۰۸	T ۰/۲

ترکیب $T0.05-N0.05$ نیز بازده ۹۰٪ داشته است. این اتفاق مربوط به اثر هم‌افزایی بازدارنده سدیم نیتريت و سدیم-پتاسیم تارتريت است که در آن لایه تارتريت-آهن بیرونی‌ترین لایه شکل گرفته شده است [۳۵]. پارامتر هم‌افزایی برای ترکیبات مختلف بر اساس بازده حاصل محاسبه شده و در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در ۳ ترکیب غلظتی، پارامتر هم‌افزایی بالاتر از ۱ گزارش شده است. بیشترین پارامتر هم‌افزایی مربوط به ترکیب $T0.05-N0.05$ با $S=2/1$ و ترکیب $T0.05-N0.05$ می‌باشد. در این ترکیب‌ها غلظت نیتريت به ترتیب ۶ و ۱۲ برابر نسبت به غلظت بهینه بازدارنده نیتريت کاسته شده و بازده بالاتری نیز گزارش شده است.



شکل ۲ نمودار باد و نایکوئست مربوط به غلظت‌های ترکیبی از بازدارنده نیتريت به همراه بازدارنده تارتريت را نشان می‌دهد. همچنین اطلاعات مربوط به این نمودارها در جدول ۴ قابل مشاهده می‌باشند. همانطور که مشاهده می‌شود، نسبت به نمونه شاهد تمامی این بازدارنده‌ها نتیجه نسبتاً مطلوبی ارائه داده‌اند. بهترین نتیجه و بالاترین مقاومت انتقال بار، مربوط به ترکیب ۰/۱ نتیجه و بالاترین مقاومت انتقال بار، مربوط به ترکیب $T0.05-N0.05$ با راندمان ۹۱٪ می‌باشد. در این ترکیب کمترین ظرفیت CPE نیز حاصل شده که نشان از بهبود کیفیت فیلم جذبی نسبت به سایر ترکیب‌ها دارد. همچنین بالا بودن مقدار n در این ترکیب غلظتی، نشان از یکدستی فیلم جذب شده و رفتار نزدیک به خازن ایده‌آل آن دارد.

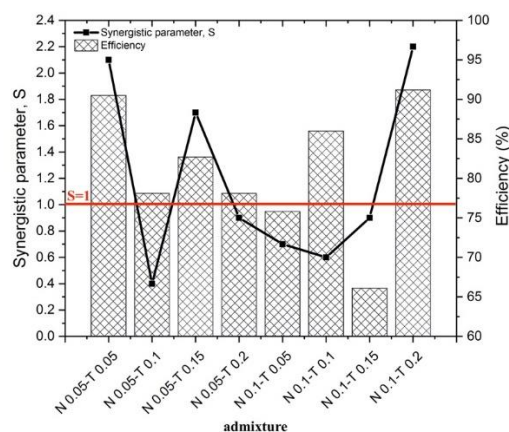


شکل ۲. نمودار باد و نایکوئست مربوط به غلظت‌های ترکیبی از بازدارنده نیتريت به همراه بازدارنده سدیم-پتاسیم تارتريت

جدول ۴. اطلاعات حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های حاوی بازدارنده‌های ترکیبی

پارامتر هم‌افزایی	بازده (%)	CPE _{dl}		مقاومت انتقال بار ($\Omega \cdot cm^2$)	مقاومت محلول ($\Omega \cdot cm^2$)	بازدارنده و غلظت (M)
		n	ظرفیت ($\Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^{-2} \times 10^{-5}$)			
-	-	۰/۹۰۷۵	۳/۳۷	۲۶۴۹۰	۱۳/۸	شاهد
۲/۱	۹۰/۵	۰/۹۰۰۶	۲/۸۴	۲۷۸۰۰	۱۳/۷۶	$N0.05-T0.05$
۰/۴	۷۸/۱	۰/۹۱۳۴	۲/۵۸	۱۲۰۹۰۰	۱۳/۵۵	$N0.05-T0.1$
۱/۷	۸۲/۷	۰/۹۱۳۵	۳/۱۴	۱۵۳۰۰۰	۱۳/۸۵	$N0.05-T0.15$
۰/۹	۷۸/۱	۰/۹۱۸۹	۲/۷۷	۱۲۱۰۰۰	۱۳/۹۲	$N0.05-T0.2$
۰/۷	۷۵/۸	۰/۹۱۸۱	۲/۷۲	۱۰۹۶۰۰	۱۱/۸	$N0.1-T0.05$
۰/۶	۸۶	۰/۹۰۲۸	۲/۹۲	۱۸۹۸۰۰	۱۴/۴۸	$N0.1-T0.1$
۰/۹	۶۶/۱	۰/۹۲۰۳	۳/۶۵	۷۸۱۰۰	۱۴/۶۸	$N0.1-T0.15$
۲/۲	۹۱/۲	۰/۹۲۵۹	۲/۵۴	۳۰۱۸۰۰	۱۴/۱۲	$N0.1-T0.2$

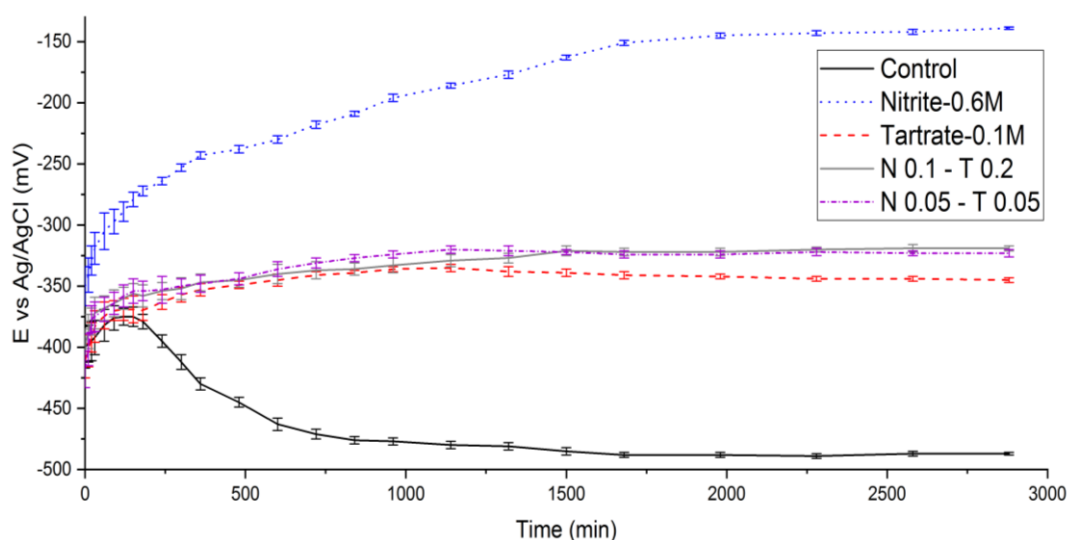
بن منصور و همکاران [۳۶] تاثیر این نسبت را بررسی کردند. نتایج این تحقیق نشان می‌داد که برای نسبت‌های کوچکتر از یک ($\frac{Cl^-}{OH^-} < 1$)، لایه محافظ روئین ایجاد شده بر روی سطح فلز مقاومت خوبی را از خود نشان می‌دهد و میزان پتانسیل به سمت مقادیرهای مثبت تر تغییر کرده است. اما برای نسبت‌های بزرگتر از یک، یون کلرید بر یون هیدروکسید غلبه کرده و سبب شکستن لایه روئین می‌شود. به بیان دیگر، در این حالت یون‌های هیدروکسید که وظیفه ترمیم لایه پسیو را بر عهده دارند توانایی مقابله با یون‌های کلرید را نداشته و تخریب لایه روئین نسبت به ترمیم آن سرعت بیشتری دارد. به همین دلیل میزان پتانسیل روند کاهشی را در پی می‌گیرد هر چه این نسبت از ۱ بزرگ تر باشد میزان پتانسیل گزارش شده منفی تر می‌باشد. در واقع بین تشکیل لایه روئین توسط یون هیدروکسید و شکستن آن توسط یون کلرید یک سری واکنش‌های رقابتی وجود دارد که در میزان‌های مشخص، برنده هر واکنش مشخص می‌باشد [۳۷]. در شکل ۴ میزان نوسان‌های در زمان ثبت پتانسیل در هر نقطه نشان داده شده است و همانطور که مشاهده می‌شود در زمان‌های ابتدایی، میزان این نوسان‌ها بیشتر از زمان‌های بعدی است که این نشان دهنده واکنش‌های رقابتی بیان شده در زمان‌های ابتدایی و تا غلبه یکی بر دیگری می‌باشد.



شکل ۳. بازده و پارامتر هم‌افزایی ترکیب‌ها مختلف از بازدارنده‌های سدیم نیتريت و سدیم-پتاسیم تارتريت

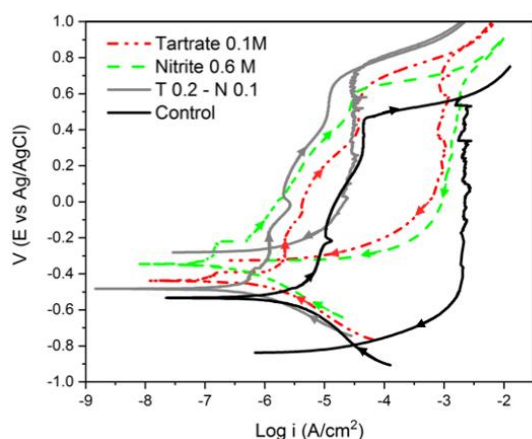
۳-۲- آزمون پتانسیل مدار باز

با توجه به اطلاعات حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، غلظت‌های بهینه بازدارنده سدیم نیتريت، سدیم - پتاسیم تارتريت و همچنین دو غلظت برتر از ترکیب بازدارنده‌ها به همراه نمونه شاهد مورد ارزیابی توسط آزمون پتانسیل مدار باز قرار گرفتند. شکل ۴ منحنی پتانسیل-زمان این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مقدار پتانسیل مدار باز برای نمونه شاهد با توجه به پژوهش‌های محققان دیگر به شدت وابسته به نسبت یون کلرید به یون هیدروکسید می‌باشد. در پژوهشی،



شکل ۴. پتانسیل مدار باز نمونه‌های شاهد و حاوی بازدارنده در مدت ۴۸ ساعت غوطه‌وری.

این بازدارنده نیز به مراتب کوچکتر از سایر موارد می‌باشد و این بدین معنی است که، این بازدارنده می‌تواند پس از روئین نمودن سطح، مقاومت بهتری در برابر رشد حفرات از قبل تشکیل شده از خود نشان دهد، علاوه بر آن دانسته جریان آندی آن در مسیر بازگشت (i_{peak})، به مراتب از همهی نمونه‌ها کمتر است. همچنین E_{rep} مربوط به این ترکیب از دیگر بازدارنده‌ها مثبت‌تر می‌باشد که بیانگر بالا بودن قابلیت روئین شدن مجدد سطح می‌باشد. با توجه به نزدیک بودن پتانسیل خوردگی برای بازدارنده تارتريت و بازدارنده ترکیبی با نمونه شاهد، مکانیزم ترکیبی برای این بازدارنده‌ها پیش‌بینی می‌شود. اهمیت بالاتر قرار گرفتن E_{rep} نسبت به پتانسیل خوردگی در حضور بازدارنده به این موضوع باز می‌گردد که در حد فاصل E_{rep} و E_{corr} حفرات جدیدی تشکیل نمی‌شود و دانسته جریان موجود تنها صرف رشد حفراتی می‌گردد که از قبل در سطح فلز وجود داشته‌اند. علاوه بر اینکه در محدوده E_{rep} تا پتانسیل شکست فیلم روئین (E_{pit}) علاوه بر اینکه حفره جدیدی تشکیل نمی‌شود، در این محدوده حفرات قبلی نیز امکان رشد ندارند. لذا قرار گرفتن پتانسیل فعال‌سازی مجدد در مقادیر بالاتر، به معنای پایداری هرچه بیشتر لایه جذبی حاصل از حضور بازدارنده آلی، در برابر تغییر شرایط خوردنده است [۳۶].



شکل ۵. نمودار پلاریزاسیون چرخه‌ای نمونه شاهد و

نمونه‌های حاوی بازدارنده‌های سدیم نیتريت، سدیم - پتاسیم تارتريت و بازدارنده ترکیبی بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری.

برای نمونه شاهد میزان پتانسیل گزارش شده از مقدار 400 mV - شروع شده و در دو ساعت ابتدایی، این مقدار روند افزایشی داشته است و تا عددی نزدیک به 375 mV - بالا می‌رود اما پس از آن روند کاهشی را پیش می‌گیرد و بعد از گذشت ۲۶ ساعت به میزان ثابت و پایدار (485 mV -) می‌رسد. روند افزایشی ۲ ساعت ابتدایی به دلیل تشکیل لایه روئین اولیه می‌باشد و روند کاهشی بعدی به دلیل غلبه یون کلرید بر لایه غیرفعال تشکیل شده و شکستن آن است. در مورد نمونه حاوی بازدارنده تارتريت، میزان پتانسیل روند افزایش داشته و نسبت به نمونه شاهد مثبت‌تر می‌باشد که این نشان دهنده پایداری لایه محافظ بر سطح فلز در حضور این بازدارنده می‌باشد. در مورد بازدارنده نیتريت، میزان تغییر پتانسیل به مراتب بیشتر از سایر موارد است که این نشان از مکانیزم آندی این بازدارنده و تشکیل یک لایه محافظ بر روی سطح فلز می‌باشد [۳۸]. همانطور که مشاهده می‌شود برای بازدارنده‌های ترکیبی پتانسیل نزدیک به پتانسیل گزارش شده برای تارتريت می‌باشد و فقط مقدار کمی به سمت مقادیر مثبت انتقال پیدا کرده است. با توجه به اختلاف نسبتاً کم پتانسیل پایدار بازدارنده تارتريت نسبت به نمونه شاهد، مکانیزم عملکرد این بازدارنده از نوع مخلوط می‌باشد و با اضافه شدن نیتريت به آن، سهم رفتار آندی آن مقداری بیشتر شده است.

۳-۴- آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای

با توجه به نتایج EIS، غلظت بهینه بازدارنده‌ها به همراه نمونه شاهد برای آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای انتخاب شدند. شکل ۵ نتایج مربوط به این آزمون را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، بازدارنده نیتريت پتانسیل خوردگی را تا حد زیادی به سمت مقادیر مثبت‌تر هدایت کرده است و این نکته تاییدی بر رفتار آندی این بازدارنده می‌باشد.

با توجه به جدول ۵ که اطلاعات استخراج شده از این نمودار را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که هر ۳ بازدارنده کاهش قابل توجهی را در چگالی جریان خوردگی سبب شده‌اند. در این میان E_{pit} مربوط به بازدارنده ترکیبی بالاتر از دیگر بازدارنده‌ها است و همچنین حلقه رفت و برگشتی مربوط به

جدول ۵. پارامترهای استخراج شده از آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای برای نمونه‌ی شاهد و غلظت‌های بهینه از هر بازدارنده

بازدارنده و غلظت (M)	E_{corr} (mV)	$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	β_c	β_a	E_{rep} (mV)	E_{pit} (mV)
شاهد	-۵۱۵	۱/۷۷۸	-۰/۱۷۸	۰/۱۵۶	-۷۹۰	۴۶۴
T ۰/۱	-۴۴۴	۰/۵۸۴	-۰/۱۰۷	۰/۲۰۳	-۳۲۲	۵۷۶
N ۰/۶	-۳۰۳	۰/۱۲۸	-۰/۱۳۱	۰/۷۳۷	-۳۰۹	۶۲۴
T ۰/۲ - N ۰/۱	-۴۶۶	۰/۳۶۴	-۰/۱۳۲	۰/۳۰۱	-۲۵۳	۶۹۱

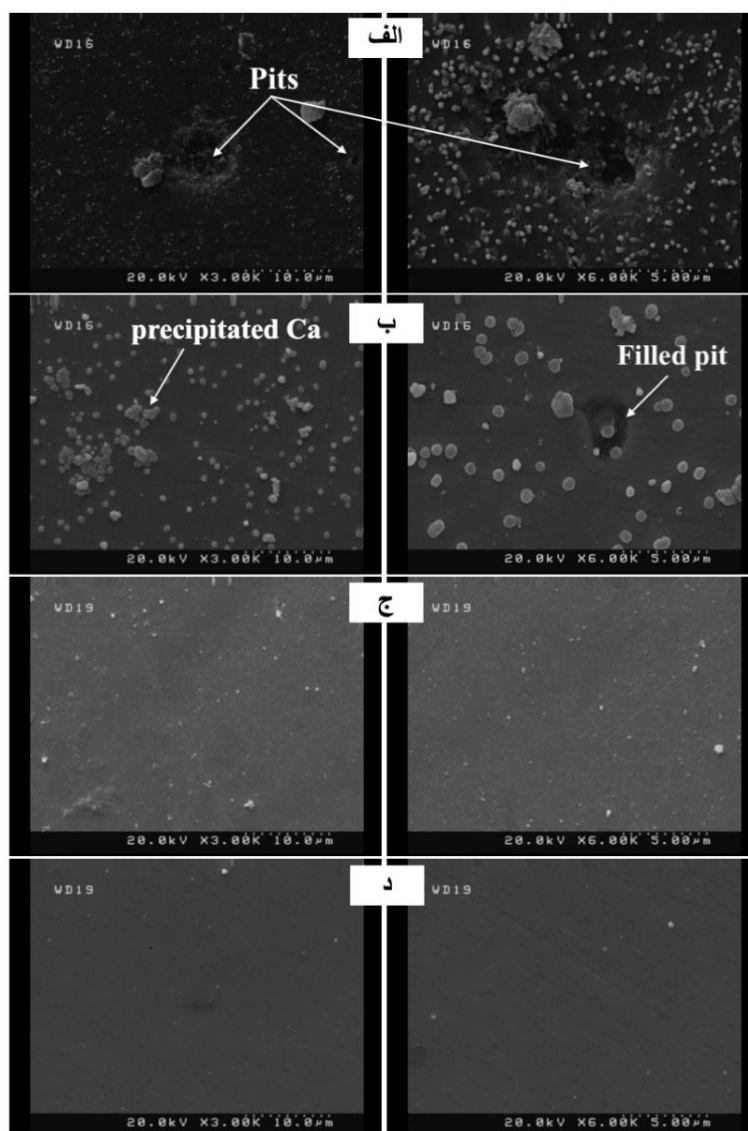
بیشتر و نمودار آنالیز نقطه‌ای EDS را برای این نمونه نشان می‌دهد. با توجه به آنالیز EDS نقطه‌ای انجام شده بر روی این رسوبات، مقداری کلسیم در ترکیب آن‌ها مشاهده شده است. این اتفاق نشان دهنده‌ی تشکیل رسوب توسط کلسیم و یون‌های بازدارنده بر روی سطح می‌باشد. پارامتر توان CPE (n) محاسبه شده در آزمون EIS برای این بازدارنده نیز عدم یکنواختی لایه تشکیل شده روی سطح را تایید می‌کند. در شکل ۶-ب، در بزرگنمایی بزرگ‌تر یک حفره ایجاد شده بر روی سطح مشاهده می‌شود که توسط رسوبات تشکیل شده پر شده‌اند. این پدیده سبب غیر فعال شدن حفره و عدم رشد بیشتر آن می‌شود.

تصویر ۶-ج مربوط به نمونه حاوی بازدارنده تارتريت می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با استفاده از این بازدارنده یک سطح صاف همراه با مقدار کمی غیر یکنواختی ایجاد شده است و حفره‌ای بر روی سطح مشاهده نمی‌شود. تصویر ۶-د مربوط به نمونه ترکیبی T ۰/۲ - N ۰/۱ می‌باشد. در این تصاویر سطحی کاملاً مسطح مشاهده می‌شود. پارامتر n به دست آمده از آزمون EIS برای این بازدارنده نشان از یکنواختی کامل لایه روئین تشکیل شده بر روی سطح می‌باشد. با توجه به این پارامتر و تصاویر SEM، ثابت می‌شود که استفاده هم‌زمان از بازدارنده سدیم نیتريت و سدیم-پتاسیم تارتريت سبب پایداری و یکنواختی بیشتر لایه روئین تشکیل شده روی سطح، و در نتیجه بهبود رفتار خوردگی، شده است.

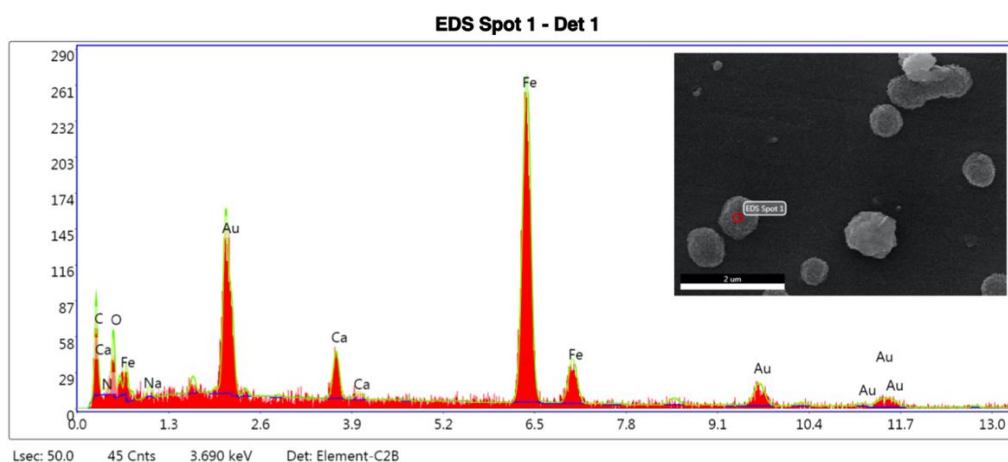
نکته حائز اهمیت دیگر، نواسانات موجود در شاخه آندی در هنگام افزایش پتانسیل از E_{corr} تا نزدیکی پتانسیل شکست فیلم است. این نواسانات که در واقع ناشی از افزایش و کاهش لحظه‌ای دانسیته جریان می‌باشد، به واکنش‌های آندی احتمالی در داخل محیط بستگی دارد. با افزایش اختلاف ولتاژ، بسته به ترکیبات شیمیایی موجود در داخل محلول واکنش‌های آندی مختلف در پتانسیل مربوط به خود فعال می‌شوند. هریک از این واکنش‌ها به لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی دارای یک دانسیته جریان مشخص هستند که سبب انتقال شاخه آندی به سمت راست نمودار می‌شوند. از این رو می‌توان گفت که جهش‌های پله‌ای در مسیر رفت شاخه آندی بازدارنده تارتريت و ترکیبی، به علت فعال شدن واکنش‌های آندی مختلف می‌باشد [۳۹].

۳-۵- مطالعات مورفولوژی سطح

شکل ۶ تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. این تصاویر برای غلظت بهینه هریک از بازدارنده‌ها تهیه شده است. شکل ۶-الف تصاویر مربوط به نمونه شاهد را در دو بزرگنمایی نشان می‌دهد؛ در این تصاویر حفره‌هایی بر روی سطح مشاهده می‌شود و سطح نسبت به تصاویر دیگر خشن‌تر است که نشان از تخریب لایه روئین و انجام فرایند خوردگی حفره‌ای می‌باشد [۴۰]. تصویر ۶-ب مربوط به نمونه حاوی بازدارنده سدیم نیتريت است؛ در این تصویر رسوبات پراکنده‌ای بر روی سطح مشاهده می‌شود. شکل ۷ تصویر یکی از این رسوبات را با بزرگنمایی



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نمونه شاهد و غلظت‌های بهینه بازدارنده‌های (ب) سدیم نیتريت (۰/۶ مولار)، (ج) سدیم-پتاسیم تارتريت (۰/۱ مولار) و (د) بازدارنده ترکیبی (۰/۱+۰/۲ T). (T)



شکل ۷. آنالیز EDS نقطه‌ای نمونه حاوی بازدارنده سدیم نیتريت.

نتیجه‌گیری

استفاده از بازدارنده سدیم نیتريت در غلظت بهینه آن نتیجه مطلوبی را ارائه می‌دهد. با توجه به محدودیت‌های موجود در استفاده از این بازدارنده، از جمله سمی بودن و تاثیر بر خواص مکانیکی بتن در غلظت‌های بالا، مصرف آن در غلظت زیاد مناسب نمی‌باشد. با استفاده از بازدارنده‌ی آلی سدیم-پتاسیم تارتريت و استفاده هم‌زمان از آن در کنار غلظت کم سدیم نیتريت، می‌توان به بازدهی ۹۱٪ که بیشتر از بازده بهینه هر یک از این دو بازدارنده است، دست یافت. پارامتر هم‌افزایی برای ترکیب بهینه این دو بازدارنده ۲/۲ گزارش شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، ایجاد یک فیلم روئین پایدار، مسطح، یکنواخت و بدون حفره را نشان دادند و با توجه به نتایج آزمون‌های EIS و OCP این فیلم در برابر عامل خورنده (یون کلرید) مقاومت خوبی از خود نشان داد. همچنین با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای استفاده هم‌زمان از این بازدارنده‌ها سبب افزایش مقاومت به خوردگی حفره‌ای و توانایی تشکیل مجدد لایه روئین، شده است.

مراجع

- [1] Bogue, Robert Herman. The chemistry of Portland cement. Vol. 79. No. 4. LWW, 1955.
- [2] El-Reedy, Mohamed Abdallah. Steel-reinforced concrete structures: Assessment and repair of corrosion. CRC press, 2017.
- [3] Dong, Ze Hua, Wei Shi, Guo An Zhang, and Xing Peng Guo. "The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution." *Electrochimica acta* 5۶, ۱۷ (2011): 5890-5897.
- [4] Hausmann, D. A. "A probability model of steel corrosion in concrete." *Materials performance* 37, no. 10 (1998): 64-68.
- [5] Seneviratne, A. M. G., G. Sergi, and C. L. Page. "Performance characteristics of surface coatings applied to concrete for control of reinforcement corrosion." *Construction and Building Materials* 14, no. 1 (2000): 55-59.
- [6] Srewil, Eng Yaseen, and Harald Schorn. "Cracks of concrete and repair works & case study." In Dresden. Module G-4 Dresden seminar "Rehabilitation Engineering. 2006.
- [7] Assaad, Joseph J., and Camille A. Issa. "Bond strength of epoxy-coated bars in underwater concrete." *Construction and Building Materials* 30 (201۲): ۶۶۷-۶۷۴.
- [8] Bellezze, T., D. Timofeeva, G. Giuliani, and G. Roventi. "Effect of soluble inhibitors on the corrosion behaviour of galvanized steel in fresh concrete." *Cement and Concrete Research* 107 (2018): 1-۱۰.
- [9] Cañón, A., Pedro Garcés, M. A. Climent, J. Carmona, and Emilio Zornoza. "Feasibility of electrochemical chloride extraction from structural reinforced concrete using a sprayed conductive graphite powder-cement paste as anode." *Corrosion science* ۷۷ (۲۰۱۳): ۱۲۸-۱۳۴.
- [10] Liu, Yajun, and Xianming Shi. "Electrochemical chloride extraction and electrochemical injection of corrosion inhibitor in concrete: state of the knowledge." *Corrosion Reviews* 27, no. 1-۲ (۲۰۰۹): ۵۳-۸۲.
- [11] Sánchez, M., and M. C. Alonso. "Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of calcium nitrite." *Construction and Building Materials* 25, no. 2 (2011): 873-8۷۸.
- [12] Orellan, J. C., Gilles Escadeillas, and G. Arliguie. "Electrochemical chloride extraction: efficiency and side effects." *Cement and concrete research* 34, no. 2 (۲۰۰۴): ۲۲۷-۲۳۴.
- [13] Fajardo, G., G. Escadeillas, and G. Arliguie. "Electrochemical chloride extraction (ECE) from steel-reinforced concrete specimens contaminated by "artificial" sea-water." *Corrosion Science* 4۸, ۱ (۲۰۰۶): ۱۱۰-۱۲۵.

- [14] Quraish, M. A., D. K. Nayak, B. N. Singh, V. Kumar, and K. K. Pandey. "Experimental studies on effects of sodium citrate, calcium nitrite and hexamine as corrosion inhibitor in concrete." *J. Steel. Struct. Constr* 2 (2017): ۱۰۰-۱۱۷.
- [15] Bavarian, Behzad, Akinbosede Oluwaseye, Lisa Reiner, and Jessica Meyer. "Migrating Corrosion Inhibitors to Protect Reinforced Concrete Structures." In *International Conference Corrosion*, pp. 1-8. 2018.
- [16] Sun, Congtao, Mingshi Chen, Haibing Zheng, Peng Zhang, Yantao Li, and Baorong Hou. "The effect of amino-alcohol-based corrosion inhibitors on concrete durability." *Canadian Journal of Civil Engineering* 46, no. ۹ (۲۰۱۹): ۷۷۱-۷۷۶.
- [17] Seyhan, Engin Cueneyt, Fred Goodwin, and I-Wen Evan Huang. "Corrosion protection of steel reinforcement by using surface applied corrosion inhibitors." In *MATEC Web of Conferences*, vol. 289, p. 05001. EDP Sciences, ۲۰۱۹.
- [18] Jiang, ShaoBo, LinHua Jiang, ZhuYin Wang, Ming Jin, Shuya Bai, Shiqi Song, and Xiancui Yan. "Deoxyribonucleic acid as an inhibitor for chloride-induced corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions." *Construction and Building Materials* 1۵۰ (۲۰۱۷): ۲۳۸-۲۴۷.
- [19] Østnor, T. A., and H. Justnes. "Anodic corrosion inhibitors against chloride induced corrosion of concrete rebars." *Advances in applied ceramics* 110, no. 3 (2011): 131-136.
- [20] Song, Yilin, Junzhe Liu, Hui Wang, and Haibin Shu. "Research Progress of Nitrite Corrosion Inhibitor in Concrete." *International Journal of Corrosion* 2019 (2019).
- [21] Sideris, K. K., and A. E. Savva. "Durability of mixtures containing calcium nitrite based corrosion inhibitor." *Cement and concrete composites* 27, no. 2 (2005): 277-287.
- [22] Garcés, P., P. Saura, E. Zornoza, and C. Andrade. "Influence of pH on the nitrite corrosion inhibition of reinforcing steel in simulated concrete pore solution." *Corrosion Science* 53, no. 12 (2011): 3۹۹۱-۴۰۰۰.
- [23] Page, C. L., V. T. Ngala, and M. M. Page. "Corrosion inhibitors in concrete repair systems." *Magazine of Concrete Research* 52, no. 1 (2000): 25-37.
- [24] Lee, Han-Seung, Hwa-Sung Ryu, Won-Jun Park, and Mohamed A. Ismail. "Comparative study on corrosion protection of reinforcing steel by using amino alcohol and lithium nitrite inhibitors." *Materials* 8, no. 1 (2015): ۲۵۱-۲۶۹.
- [25] Garcés, P., P. Saura, A. Méndez, E. Zornoza, and C. Andrade. "Effect of nitrite in corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores of concrete in the propagation period." *Corrosion science* 50, no. 2 (2008): 498-۵۰۹.
- [26] Okeniyi, Joshua Olusegun, Olugbenga Adeshola Omotosho, Oluseyi Olanrewaju Ajayi, and Cleophas Akintoye Loto. "Effect of potassium-chromate and sodium-nitrite on concrete steel-rebar degradation in sulphate and saline media." *Construction and Building Materials* 5۰ (۲۰۱۴): ۴۴۸-۴۵۶.
- [27] Lee, Han-Seung, Velu Saraswathy, Seung-Jun Kwon, and Subbiah Karthick. "Corrosion inhibitors for reinforced concrete: a review." *Corrosion inhibitors, principles and recent applications* (۲۰۱۸): ۹۵.
- [28] Berke, N. S., and A. Rosenberg. "Calcium nitrite corrosion inhibitor in concrete." In *Admixtures Concr. Proc. Int. Symp.*, p. 251. Chapman and Hall London, 1990.
- [29] Ormellese, Marco, Luciano Lazzari, Sara Goidanich, Gabriele Fumagalli, and Andrea Brenna. "A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete." *Corrosion Science* 5۱, ۱۲ (۲۰۰۹): ۲۹۵۹-۲۹۶۸.
- [30] Wang, Shifang, et al. "Corrosion Inhibition effect of Antimony Potassium Tartrate for Q235 Carbon Steel in NaCl Solutions." *Int. J. Electrochem. Sci* 13.1 (2018): 842-8۵۱.
- [31] Diamanti, MARIA VITTORIA, et al. "Molecular modelling and electrochemical evaluation of organic inhibitors in concrete." *Corrosion Science* 100 (2015): 231-2۴۱.
- [32] Al-Sodani, Khaled A. Alawi, Omar S. Baghabra Al-Amoudi, Mohammed Maslehuddin, and Mohammed Shameem. "Efficiency of corrosion inhibitors in mitigating corrosion of steel under elevated temperature and chloride concentration." *Construction and Building Materials* 1۶۳ (۲۰۱۸): ۹۷-۱۱۲.

- [33] Hu, Junying, Daobing Huang, Guang-Ling Song, and Xingpeng Guo. "The synergistic inhibition effect of organic silicate and inorganic Zn salt on corrosion of Mg-۱۰۰۰-۳۰ alloy." *Corrosion Science* 5۳, ۱۱. ۱۲ (۲۰۱۱): ۴۰۹۳-۴۱۰۱.
- [34] Söylev, Tayfun Altuğ, and M. G. Richardson. "Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report." *Construction and Building Materials* 22.4 (2008): 609-6۲۲.
- [35] Vishnudevan, M. "Synergistic influence of nitrite on inhibition of mild steel corrosion in chloride contaminated alkaline solution." *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* 9, no. 4 (2012): 17-27.
- [36] Mansour, H. B., Dhouibi, L., & Idrissi, H. (2018). Effect of Phosphate-based inhibitor on prestressing tendons corrosion in simulated concrete pore solution contaminated by chloride ions. *Construction and Building Materials*, 171, 250-260.
- [37] Fazayel, A. S., M. Khorasani, and A. A. Sarabi. "The effect of functionalized polycarboxylate structures as corrosion inhibitors in a simulated concrete pore solution." *Applied Surface Science* 441 (2018): 895-9۱۳.
- [38] Dhouibi, L., et al. "Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite." *Materials and Structures* 36.8 (2003): 530-540.
- [39] Esmailzadeh, S., Aliofkhazraei, M., & Sarlak, H. (2018). Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54(5), 976-۹۸۹.
- [40] Mohammadi, Saeed, Fatemeh Baghaei Ravari, and Athareh Dadgarinezhad. "Improvement in corrosion inhibition efficiency of Molybdate-based inhibitors via addition of Nitroethane and zinc in stimulated cooling water." *ISRN Corrosion* 2۰۱۲ (۲۰۱۲).