

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG CHỐNG ĂN MÒN THÉP CCT34 CỦA THIOSEMICACBAZON

Đến tòa soạn 27-9-2019

Nguyễn Thị Bích Hương, Chu Thị Thu Hiền

Khoa Khoa học Cơ bản, Học viện Hậu cần

Khoa CNHH&MT, Trường Đại học Sư phạm kỹ thuật Hưng Yên

SUMMARY

STUDY ON THE CORROSION INHIBITION OF CCT34 STEEL BY THIOSEMICARBAZONE

The benzaldehyde thiosemicarbazone (Hthbz) and acetophenone thiosemicarbazone (Hthacp) were synthesised from the reaction of benzaldehyde or acetophenone and thiosemicarbazide. Structure and spectroscopic of thiosemicarbazones has been studied. The result of methods: IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR show that thiosemicarbazones has been formed and in the thionic state. The influence of them on the corrosion inhibition of CCT34 steel in acid media has been studied. The results of corrosion evaluation via weigh loss method, potentiodynamic polarization and test method for accelerating in a climate cabinet show that: inhibition efficiency based on current density value reaches over 90% with $3,0 \cdot 10^{-4}$ M Hthbz or Hthacp in medium.

Keywords: benzaldehyde thiosemicarbazone, acetophenone thiosemicarbazone, steel, corrosion.

1. MỞ ĐẦU

Các nước công nghiệp phát triển, chi phí cho công tác chống gỉ sét và ăn mòn sắt thép chiếm bình quân khoảng 4% GDP hàng năm. Hàng năm, hàng chục triệu tấn sắt, thép bị han gỉ, bị ăn mòn và gần một nửa sản lượng kẽm trên thế giới được dùng vào việc bảo vệ sắt thép khỏi ăn mòn. Việc tìm ra những biện pháp chống han gỉ sắt thép xây dựng rất cần thiết [1, 2]. Ở Việt Nam, thường dành chi phí cho các phương pháp sơn chống gỉ thông thường nên không ít các công trình sau vài năm sử dụng đã phải nâng cấp bảo dưỡng. Bởi vậy, nghiên cứu về ăn mòn và chống ăn mòn kim loại luôn là một trong các vấn đề thời sự của công nghệ hoá học [8, 9]. Một số nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit đã cho thấy hiệu quả của các thiosemicacbazon nghiên cứu [3, 4, 6]. Tiếp theo các công trình nghiên cứu đó [5, 7, 10], nhóm tác giả tiến hành nghiên

cứu khả năng ức chế ăn mòn thép CCT34 của thiosemicacbazon benzandehit and thiosemicacbazon axetophenon.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, vật liệu

Các hóa chất được sử dụng trong tổng hợp đều là các hóa chất tinh khiết gồm: thiosemicacbazit, axetophenon và benzandehit của Đức, etanol và $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ của Trung Quốc. Vật liệu: thép xây dựng CCT34.

2.2. Kỹ thuật thực nghiệm

Phổ IR được ghi trên máy quang phổ FTIR Affinity - 1S trong vùng $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ và phổ cộng hưởng từ ^1H , ^{13}C - NMR được ghi trên máy Bruker - 500 MHz ở 300 K tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Khả năng ức chế ăn mòn đối với thép CCT34 được khảo sát trong môi trường axit H_3PO_4 3 M ở 25°C bằng phương pháp đo đường cong phân cực trong khoảng

điện thế 0,3 đến - 0,7 V trên máy phân tích cực phổ đa năng CPA - HH5 tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên. Phương pháp thử gia tốc trong tủ khí hậu được thực hiện trong tủ khí hậu Heraeus Votschu HC - 0020 của Cộng hòa Liên bang Đức, Viện Hóa học vật liệu, Viện Khoa học - công nghệ Quân sự.

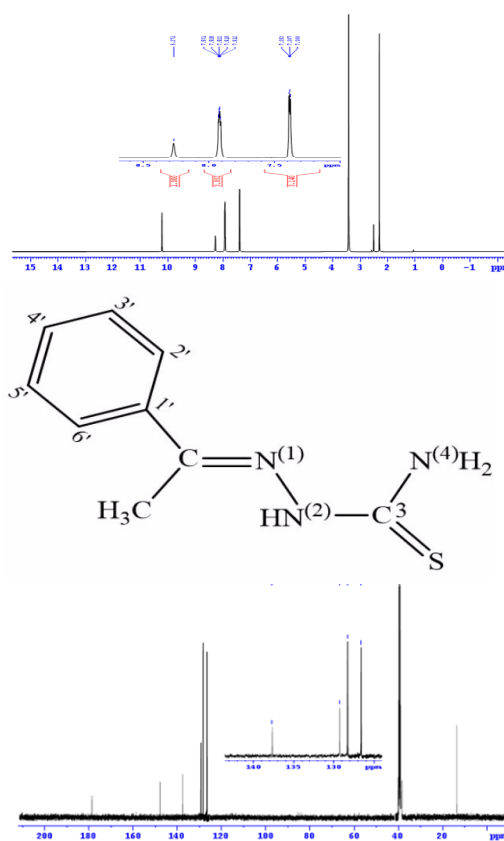
2.3. Tổng hợp Hthbz và Hthacp

Hthbz và Hthacp được tổng hợp thông qua phản ứng ngưng tụ giữa thiosemicacbazit với benzandehit và axetophenon trong môi trường axit với tỷ lệ mol 1 : 1.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu cấu trúc của Hthbz và Hthacp

Cấu trúc của Hthbz và Hthacp được nghiên cứu bằng phương pháp phổ IR và phương pháp phổ ^1H , ^{13}C - NMR. Phổ ^1H , ^{13}C -NMR của Hthacp được đưa ra trên Hình 1. Một số dải dao động hóa trị và các tín hiệu cộng hưởng của hydro và cacbon trên phổ ^1H , ^{13}C -NMR được đưa ra ở Bảng 1.



Hình 1: Phổ ^1H , ^{13}C -NMR của Hthacp

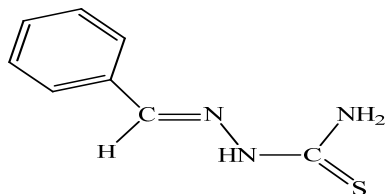
Bảng 1: Qui kết một số dải hấp thụ đặc trưng trong phổ IR và các tín hiệu cộng hưởng trong phổ ^1H , ^{13}C - NMR của Hthbz và Hthacp

Qui kết	Dải hấp thụ, cm^{-1} (IR)		Vị trí, ppm (^1H - NMR)		Qui kết	Vị trí, ppm (^{13}C - NMR)	
	Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp		Hthbz	Hthacp
$\text{N}^{(2)}\text{H}$	3549,	3409,	11,41 (s, 1)	10,22 (s, 1)	$\text{C}=\text{S}(\text{C}^3)$	177,98	178,96
$\text{N}^{(4)}\text{H}$	3420, 3252	3151	8,18; 7,97 (s,1)	8,27 (s, 1); 7,92 (m, 3)	$\text{C}=\text{N}^1$	142,21	147,98
$\text{HC}=\text{N}$	1541	1588	8,05 (s, 1)	-	$\text{C}^{1'}$	134,14	137,66
CNN	1468	1450	-	-	-	-	-
NN	1056	1100	-	-	-	-	-
$\text{C}=\text{S}$	813	764	-	-	-	-	-
$\text{H}^{2',6'}(\text{HC}^{2',6'})$	-	-	7,79; 7,79 (d, 2)	7,92 (m, 3)	$\text{C}^{2',6'}$	128,59	129,27
$\text{H}^{3',5'}(\text{HC}^{3',5'})$	-	-	7,40 (chập, 3)	7,38 (t, 3)	$\text{C}^{3',5'}$	127,24	128,29
$\text{H}^{4'}(\text{HC}^{4'})$	-	-	7,40 (chập, 3)	7,38 (t, 3)	$\text{C}^{4'}$	129,76	126,61
$\text{H}(\text{CH}_3)$	-	-	-	2,30 (s, 3)	CH_3	-	14,02

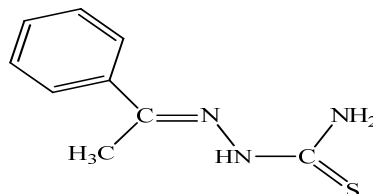
Trên phổ IR của Hthbz và Hthacp đều xuất hiện dải hấp thụ ở vùng $3200 \div 3400 \text{ cm}^{-1}$, đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm NH. Trên

phổ ^1H -NMR của Hthbz và Hthacp proton nhóm N^2H cộng hưởng lần lượt ở 11,41 và 10,22 ppm, $\text{N}^{(4)}\text{H}$ ở 8,18; 7,97 và 8,27; 7,92

ppm. Dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết C = S ở 813 và 764 cm^{-1} , C nhóm này cộng hưởng lần lượt ở 177,98 và 178,96 ppm trên phổ ^{13}C -NMR là bằng chứng cho thấy các thiosemicabazon này đều tồn tại



Thiosemicabazon benzandehit (Hthbz)



Thiosemicabazon axetophenon (Hthacp)

3.2. Kết quả nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn kim loại trên thép CCT34

3.2.1. Kết quả nghiên cứu bằng phương pháp mất khối lượng

Khối lượng của mỗi mẫu thép trước và sau khi ngâm lần lượt là m_0 , m_1 (gam), thời gian ngâm trong dung dịch là 5 giờ. Kết quả nghiên cứu ảnh

hưởng của nồng độ tới khả năng bảo vệ thép CCT34 được trình bày ở Bảng 2. Kết quả ở Bảng 2 cho thấy, khi nồng độ chất ức tăng, tốc độ ăn mòn kim loại giảm và hiệu quả ức chế tăng. Hiệu quả ức chế có thể đạt tới trên 90% và thay đổi không đáng kể khi nồng độ Hthbz đạt từ $2,6 \cdot 10^{-4}$ đến $3,5 \cdot 10^{-4}$ M.

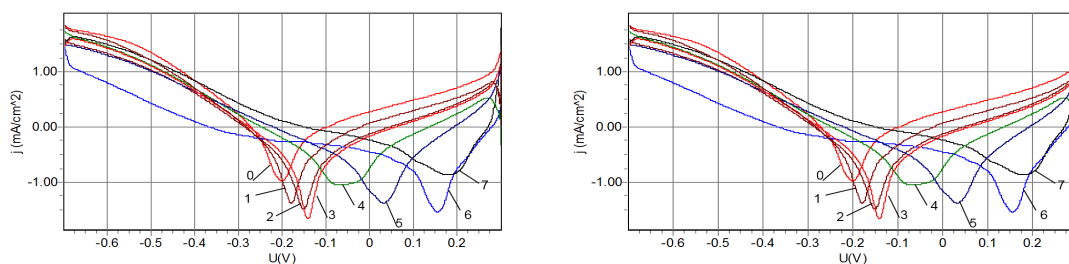
Bảng 2: Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ tới khả năng bảo vệ thép của Hthbz và Hthacp theo phương pháp mất khối lượng

STT	Nồng độ Hthbz hay Hthacp (M)	Khối lượng trước khi ngâm (m_0)		Khối lượng sau khi ngâm (m_1)		Tốc độ ăn mòn (mm/năm)		Hiệu quả bảo vệ (Z%)	
		Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp
1	0	15,533	15,834	15,492	15,791	4,5753	4,7985	-	-
2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	15,982	15,882	15,952	15,851	3,3478	3,4594	26,83	27,91
3	$1,2 \cdot 10^{-4}$	15,908	15,709	15,884	15,683	2,6782	3,3478	41,46	39,53
4	$1,4 \cdot 10^{-4}$	15,437	15,837	15,418	15,819	2,1203	2,0087	53,66	58,14
5	$1,7 \cdot 10^{-4}$	15,675	15,975	15,658	15,959	1,8971	1,7855	58,54	62,79
6	$2,0 \cdot 10^{-4}$	15,716	15,916	15,701	15,902	1,6739	1,5623	63,41	67,44
7	$2,3 \cdot 10^{-4}$	15,748	15,846	15,737	15,836	1,2275	1,1159	73,17	76,74
8	$2,6 \cdot 10^{-4}$	15,842	15,849	15,837	15,844	0,5580	0,5580	87,80	88,37
9	$3,0 \cdot 10^{-4}$	15,88	15,965	15,876	15,961	0,4464	0,4464	90,24	90,70
10	$3,5 \cdot 10^{-4}$	15,852	15,856	15,849	15,853	0,3348	0,3348	92,68	93,02

Như vậy, từ kết quả nghiên cứu bằng phương pháp mất khối lượng có thể lựa chọn nồng độ $3,0 \cdot 10^{-4}$ M để tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến khả năng ức chế ăn mòn kim loại bằng phương pháp đo đường cong phân cực.

3.2.2. Kết quả nghiên cứu bằng phương pháp đo đường cong phân cực

Kết quả nghiên cứu khả năng bảo vệ thép của Hthbz và Hthacp theo thời gian với nồng độ của mẫu thử là $3,0 \cdot 10^{-4}$ M. Đường cong phân cực được đưa ra ở Hình 2. Các kết quả thu được được chỉ ra trong Bảng 3.



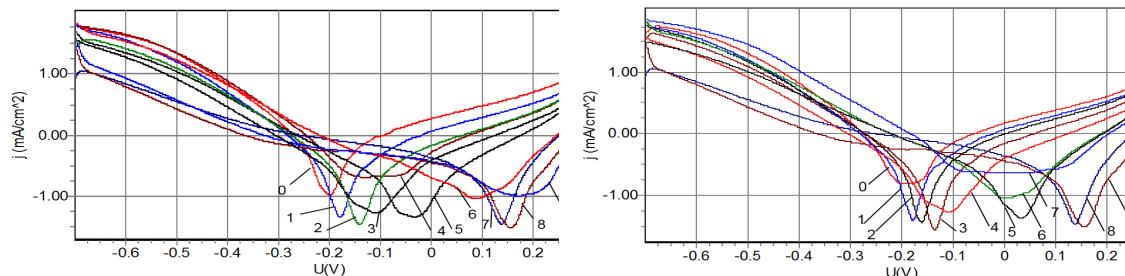
Hình 2. Đường cong phân cực dạng log của thép CCT34 ngâm trong môi trường etanol chứa H_3PO_4 3 M với chất ức chế Hthbz (trái) và Hthacp (phải) (0 phút - 0, 5 phút - 1, 10 phút - 2, 20 phút - 3, 30 phút - 4, 50 phút - 5, 70 phút - 6, 100 phút - 7)

Bảng 3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng ức chế ăn thép CCT34 của Hthbz và Hthacp

STT	Thời gian (phút)	I (mA/cm ²)		V _{âm} (mm/năm)		Hiệu quả bảo vệ Z (%)	
		Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp
0	0	0,4235	0,4601	4,5476	4,3479	-	-
1	5	0,2815	0,2936	3,0192	3,0165	33,52	36,19
2	10	0,2473	0,2473	2,4730	2,5432	41,68	46,25
3	20	0,1853	0,1771	1,8219	1,8212	56,24	61,51
4	30	0,1306	0,1302	1,3378	1,3388	69,16	71,70
5	50	0,1083	0,0853	1,1135	1,1140	74,41	81,46
6	70	0,0413	0,0563	0,4956	0,4615	90,25	87,76
7	100	0,0396	0,0416	0,4464	0,3698	90,65	90,95

Đường cong phân cực dạng log của mẫu thép CCT34 trong dung dịch etanol chứa H_3PO_4 3 M có mặt chất ức chế Hthbz hoặc Hthacp $3,0 \cdot 10^{-4}$ M đều giảm mật độ dòng anot và catot so với đường trong dung dịch không chứa chất ức chế. Dạng đường đo khi thời gian càng tăng thì càng thấp đi và đều thấp hơn so với dạng đường đo ở thời gian 0 phút và ở thời gian ngâm mẫu là 70 phút và 100 phút gần như trùng nhau. Kết quả cho thấy, khi vừa nhúng tấm thép vào dung dịch chất ức chế (nồng độ chất ức chế là 0 M) thì tốc độ ăn mòn là 4,5476 và 4,3479 mm/năm lần lượt

đối với Hthbz, Hthacp. Khi thời gian ngâm tăng dần thì tốc độ ăn mòn lại giảm dần và hiệu quả bảo vệ lại tăng dần. Đến thời gian 70 phút thì hiệu quả bảo vệ có thể đạt tới 90% và khi ngâm thêm đến 100 phút thì hiệu quả bảo vệ tăng chậm đạt 91,06% với Hthbz và 90,95% với Hthacp. Như vậy, thời gian ngâm mẫu được lựa chọn để tiến hành nghiên cứu tiếp theo là 100 phút. Kết quả nghiên cứu khả năng bảo vệ thép của Hthbz và Hthacp ở các nồng độ khác nhau với thời gian ngâm mẫu là 100 phút, ở 25°C được đưa ra ở Hình 5.



Hình 3. Đường cong phân cực dạng log của thép CCT34 ngâm trong môi trường etanol chứa H_3PO_4 3 M không chứa và chứa Hthbz (trái) và Hthacp (phải) ($1,0 \cdot 10^{-4} M$ - 1, $1,2 \cdot 10^{-4} M$ - 2, $1,4 \cdot 10^{-4} M$ - 3, $1,7 \cdot 10^{-4} M$ - 4, $2,0 \cdot 10^{-4} M$ - 5, $2,3 \cdot 10^{-4} M$ - 6, $2,6 \cdot 10^{-4} M$ - 7, $3,0 \cdot 10^{-4} M$ - 8, $3,5 \cdot 10^{-4} M$ - 9)

Từ Hình 3 có thể nhận thấy nồng độ chất ức chế tăng thì hiệu quả bảo vệ thép CCT34 cũng

tăng. Kết quả tính toán giá trị cường độ dòng và tốc độ ăn mòn được đưa ra ở Bảng 4.

Bảng 4: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Hthbz và Hthacp đến khả năng ức chế ăn mòn thép CCT34

STT	Nồng độ Hthbz hay Hthacp (M)	E _{âm} (V)		I (mA/cm ²)		V _{âm} (mm/năm)		Hiệu quả bảo vệ Z (%)	
		Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp
0	0	-0,2017	-0,2156	0,4429	0,4422	4,5479	4,5479	-	-
1	1,0.10 ⁻⁴	-0,0891	-0,0845	0,3378	0,3376	3,4740	3,4740	23,73	23,65
2	1,2.10 ⁻⁴	-0,1796	-0,1564	0,2636	0,2615	2,7192	2,7656	40,48	40,86
3	1,4.10 ⁻⁴	-0,1673	-0,1462	0,2206	0,2201	2,2692	2,2678	50,18	50,22
4	1,7.10 ⁻⁴	-0,0975	-0,0915	0,1775	0,1724	1,8212	1,7731	59,92	61,01
5	2,0.10 ⁻⁴	0,0296	0,0215	0,1445	0,1449	1,4860	1,4860	67,38	67,23
6	2,3.10 ⁻⁴	0,0812	0,0798	0,0863	0,1156	1,0879	1,0957	80,51	73,86
7	2,6.10 ⁻⁴	0,1255	0,1156	0,0539	0,0548	0,5535	0,7014	87,83	87,61
8	3,0.10 ⁻⁴	0,1705	0,1802	0,0446	0,0420	0,4791	0,3901	89,93	90,50
9	3,5.10 ⁻⁴	2,2103	2,3123	0,0392	0,0375	0,3836	0,2899	91,15	91,52

Kết quả cho thấy khi nồng độ tăng, hiệu suất ức chế tăng, nghĩa là tốc độ ăn mòn giảm. Nồng độ tăng đến 3,0.10⁻⁴ M thì tốc độ ăn mòn giảm chậm, khi tăng nồng độ lên 3,5.10⁻⁴ M thì hiệu suất bảo vệ tăng nhưng không đáng kể. Do vậy, nồng độ của Hthbz và Hthacp bằng 3,0.10⁻⁴ M là tối ưu cho việc ức chế ăn mòn thép CCT34.

3.2.3. Kết quả thử nghiệm khả năng bảo vệ thép CCT34 của Hthbz và Hthacp bằng phương pháp thử gia tốc trong tủ khí hậu

Nồng độ chất ức chế Hthbz, Hthacp lần lượt là 0,0.10⁻⁴; 1,0.10⁻⁴; 1,2.10⁻⁴; 1,4.10⁻⁴; 1,7.10⁻⁴; 2,0.10⁻⁴; 2,3.10⁻⁴; 2,6.10⁻⁴; 3,0.10⁻⁴; 3,5.10⁻⁴ M tương ứng với các ký hiệu mẫu thép M₁₀ đến M₁₉ và M₂₀ đến M₂₉. Kết quả của phương pháp thử gia tốc trong tủ khí hậu được chỉ ra ở Bảng 5.

Bảng 5: Kết quả thử nghiệm khả năng bảo vệ thép của Hthbz và Hthacp trong tủ khí hậu

Mẫu thử	Khả năng bảo quản (Chu kỳ - mức độ gỉ theo thang Re)							
	5		10		15		20	
	Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp	Hthbz	Hthacp
M ₁₀	Re ₉	Re ₉	Re ₁₀	Re ₁₀	-	-	-	-
M ₁₁	Re ₈	Re ₉	Re ₉	Re ₉	Re ₁₀	Re ₁₀	-	-
M ₁₂	Re ₈	Re ₈	Re ₈	Re ₈	Re ₉	Re ₉	Re ₁₀	Re ₁₀
M ₁₃	Re ₇	Re ₇	Re ₇	Re ₈	Re ₈	Re ₉	Re ₉	Re ₁₀
M ₁₄	Re ₇	Re ₇	Re ₇	Re ₇	Re ₇	Re ₈	Re ₉	Re ₉
M ₁₅	Re ₆	Re ₆	Re ₆	Re ₇	Re ₇	Re ₈	Re ₈	Re ₉
M ₁₆	Re ₅	Re ₅	Re ₆	Re ₆	Re ₆	Re ₇	Re ₇	Re ₈
M ₁₇	Re ₄	Re ₅	Re ₄	Re ₅	Re ₅	Re ₆	Re ₆	Re ₇
M ₁₈	Re ₃	Re ₄	Re ₄	Re ₄	Re ₄	Re ₅	Re ₅	Re ₆
M ₁₉	Re ₃	Re ₃	Re ₄	Re ₄	Re ₄	Re ₄	Re ₅	Re ₆

Phương pháp thử gia tốc trong tủ khí hậu được tiến hành ở điều kiện theo tiêu chuẩn ГОСТ 9054 - 75,

môi trường và nhiệt độ thử nghiệm 3% NaCl, 60 °C. Kết quả cho thấy các mẫu chưa ngâm trong chất ức

chế Hthbz và Hthacp (kí hiệu M₁₀, M₂₀) không có khả năng chống ăn mòn kim loại. Với các mẫu đã ngâm trong dung dịch Hthbz hay Hthacp ở các nồng độ khác nhau tỏ ra khả hiệu quả trong chống ăn mòn. Khi số chu kỳ thử tăng dần, khả năng bảo vệ giảm. Khi nồng độ chất ức chế tăng, khả năng bảo vệ tăng lên theo. Nồng độ các chất ức chế đạt 3,0.10⁻⁴ M thì khả năng bảo vệ kim loại đạt 92 đến 97 % ở chu kỳ thử 10 đối với cả hai chất. Kết quả này cho thấy khả năng bám dính của phức chất tạo thành trên bề mặt thép là tương đối tốt, khả năng bảo vệ của cả hai chất tương đương nhau.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả qui gán và phân tích trên cho thấy Hthbz và Hthacp đã được tạo thành và đều là các chất tinh khiết. Công thức cấu tạo đúng với công thức dự kiến và đều tồn tại dạng thion trong điều kiện ghi phổ. Kết quả quá trình nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của Hthbz và Hthacp cho thấy, cả hai chất đều có khả năng ức chế ăn mòn đối với thép CCT34 tương đối cao. Kết quả nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn thép thông qua các phương pháp mất khối lượng, phương pháp điện hoá và phương pháp thử gia tốc trong tủ khí hậu đều cho kết quả tương đương nhau. Hiệu quả ức chế có thể đạt trên 90 %. Kết quả nghiên cứu bằng phương pháp điện hoá cho thấy hiệu quả ức chế tối ưu ở nồng độ chất ức chế là 3,0.10⁻⁴ M, thời gian ngâm mẫu là 100 phút. Kết quả nghiên cứu khả năng bảo vệ thép bằng phương pháp gia tốc trong tủ khí hậu cho thấy hiệu quả bảo vệ tốt ở chu kỳ thử 5 và chu kỳ thử 10. Kết quả này mở ra hướng nghiên cứu về việc sử dụng thiosemicacbazon benzandehit và thiosemicacbazon axetophenon làm phụ gia cho các sản phẩm mỡ bôi trơn và sơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cao Duy Tiến, Đặng Văn Phú, Lê Quang Hùng, Phạm Văn Khoan (1999), “Chống ăn mòn các công trình bê tông và bê tông cốt thép vùng biển; Hội thảo chống ăn mòn và bảo vệ các công trình bê tông và bê tông cốt thép vùng biển Việt Nam”, *Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng*.
2. Lê Ngọc Quang, Nguyễn Huy Quang (2004), “Ăn mòn cốt thép trong kết cấu bê tông cốt thép vùng biển miền Trung Việt Nam”, *Hội*

thảo toàn quốc lần 1 về sự cố và hư hỏng công trình xây dựng.

3. Abdul Amir H. K., Abu B. M., Leiqaa A. H. (2014), “Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by New Coumarin”, *Materials*, pp. 4335 - 4348.
4. Ekpe U.J. , Ibok U.J. , Ita B.I. , Offiong O.E. , Ebenso E.E. (1995), “Inhibitory action of methyl and phenyl thiosemicarbazone derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid”, *Materials Chemistry and Physics*, pp. 87 - 93.
5. El-Shafei A.A., Moussa M.N.H., El-Far A.A. (2001), “Corrosion inhibition character of thiosemicarbazide and its derivatives for C-steel in hydrochloric acid solution”, *Materials Chemistry and Physics*, pp. 175 - 180.
6. Lakshmi M., Preeti C., Varshney A.K., Varshney S. (2018), “4-Ethylcyclohexanone thiosemicarbazone as Corrosion Inhibitor for Iron Metal in 0.5 N Hydrochloric Acid Solutions”, *International Journal of ChemTech Research*, pp. 337 - 346.
7. Mariana A. A., Marcia C. C., Aurea E. (2017), “Anticorrosive Activity of 2-Hydroxy benzaldehydethiosemicarbazone for AISI 1020 Carbon Steel in Acid Medium”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp. 852 - 860.
8. Sam J., Jeevana R., Aravindakshan K.K., Abraham J. (2017), “Corrosion inhibition of mild steel by N(4)- substituted thiosemicarbazone in hydrochloric acid media”, *Egyptian Journal of Petroleum*, pp. 405 - 412.
9. Shanmuga V. P., Uma C. R., Balachandran V., Velrani S. (2018), “Corrosion and Quantum Studies of Alkyl Substituted Piperidin-4-Ones with Thiosemicarbazone on Mild Steel in an Acidic Medium”, *Journal of Science and Technology*, pp. 44 - 52.
10. Poornima T., Jagannath N. and Nityananda S.A. (2012), “Effect of Diacetyl Monoxime Thiosemicarbazone on the Corrosion of Aged 18 Ni 250 Grade Maraging Steel in Sulphuric Acid Solution”, *Journal of Metallurgy*, pp. 213 - 226.