

한국 부식 학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol.11, No.3, Sept. 1982.

< 研究論文 >

카테콜 添加된 가성소다에 의한 알루미늄 腐蝕反應의
活性化 에너지

金 起 柱
全北大學校 工科大學

Activation Energy for the Corrosion of Aluminium in
aqueous Sodium Hydroxide Containing Catechol.

K. J. Kim,
College of Engineering Jeonbug National University.

Abstract

The energy of activation for the corrosion of aluminium (composition: Si 0.11, Fe 0.20, Ti 0.03% and Al remainder) in aqueous sodium hydroxide (0.1-1.0M) was 9.66 Kcal/mole and for the inhibited by 0.2wt% catechol was 7.78 Kcal/mole in the temperature range 30-70°C.

It can be said that the corrosion reaction was relatively temperature-insensitive by catechol.

1. 序 論

腐蝕反應에서 活性化 에너지에 관한 研究는 몇가지가 알려져 있다^{1,2,3,4,5}. 가성소다 溶液과 같은 강 알칼리 溶液의 腐蝕反應에서는 溫度變化에 따른 腐蝕反應 速度를 活性化 에너지에 의해 豫測할 수 있고, 腐蝕抑制劑의 添加에 의한 活性化 에너지 變化는 抑制劑의 腐蝕抑制 舉動을 把握하는 데 必要하다. 本 研究의 目的은 腐蝕反應 速度에서 活性化 에너지의 重要性을 理論的인 背景에서 밝히는 데 있고, 또 지금까지 進行되고 있는 알칼리性 腐蝕의 페닐 誘導體에 의한 腐蝕抑制性에 관한 研究^{6,7}의 一報인 가성소다의 알루미늄 腐蝕反應에서 活性化 에너지와 腐蝕抑制效果가 있는 것으로 알려진 카테콜⁸을 첨가했을때의 活性化 에너지를 求하여 比較하는데 있다.

2. 理論的 背景

熱力學的인 面과 反應物質의 衝突論的인 面 및 遷移 狀態理論에서 腐蝕反應速度(常數)와 活性化 에너지의

關係를 밝힌다.

(1) 熱力學的인 面

$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ 인 可逆 反應에서 k_1, k_2 를 反應速度常數, ΔH 를 이 反應의 엔탈피 變化量이라 하면

$$k = k_c(\text{평형 상수}) = \frac{k_1}{k_2}, \text{ Van't Hoff 式은}^{9,10}$$

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} \dots \dots \dots (1-1)$$

이다.

ΔH 는 $A \rightleftharpoons B$ 反應의 熱量變化에 해당된다. 그러므로 A, B 物質의 活性化 에너지를 各各 E_1, E_2 라 하면 그 差가 된다.

그래서 $\Delta H = E_1 - E_2$ 를 (1-1)式에 代入하면

$$\frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} = \frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_2)}{dT} \text{가 되며 等式}$$

法¹¹⁾ (equating method)에 의해

$$\frac{E_1}{RT^2} = \frac{d(\ln k_1)}{dT}, \frac{E_2}{RT^2} = \frac{d(\ln k_2)}{dT} \text{가 되어}$$

$$k = A e^{-E/RT} \dots \dots \dots (1-2)$$

式이 얻어진다.

(1-2)式的 k 는 反應速度 常數(k_1, k_2)이고 A 는 積分 常數이며 (1-2)式은 아래니우스의 式이라고도 한다.

(2) 反應物質의 衝突

衝突論에 依하면 腐蝕反應이 反應物質 分子의 衝突로부터 이루어 진다고 할 수 있고, 또한 용매가 反應에 직접 관계되지 않으므로 가성소다 溶液에서의 腐蝕 反應速度 常數 (k)는

$$k = k_g \left(\frac{r_A r_B}{r^\ddagger} \right)_g \text{로 } \frac{r_A r_B}{r^\ddagger} \approx 1 \text{가 되어 결국 } k = k_g \text{가 된}$$

다고 할 수 있다¹⁹⁾.

k_g 는 衝突物質이 氣體일 경우의 反應速度 常數이고 r_A, r_B, r^\ddagger 는 基準狀態에서 反應物 A, B 와 反應物인 A, B 의 活性化 復合體 (activated complex)의 活動度 係數를 의미한다.

反應物 分子의 直徑이 σ 이고 單位體積當 n 分子가 衝突을 할 때 衝突速度를 Z_{AB} 라 하면

$$Z_{AB} = \pi \sigma^2_{AB} \sqrt{\frac{8LT}{\pi\mu}} n_A n_B \\ = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi LT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} C_A C_B \dots\dots\dots(2-1)$$

가 된다.

여기서 σ_{AB} 는 A, B 物質分子의 平均直徑 $\left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)$ 이고 μ 는 A, B 의 換算質量 $\left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)$ 이며 N 은 아보가드로 數 (6.023×10^{23} 분자/몰), L 은 볼츠만 常數 ($R/N, 1.3 \times 10^{-16}$ erg/°k)이고 n_A, n_B 는 A, B 物質의 單位容積當 分子數이며 C_A, C_B 는 A, B 의 濃度 (mole/liter)를 나타낸다.

그런데 A, B 物質分子의 衝突에 의한 反應速度는

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = (\text{비례 상수}) \times \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi LT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} C_A C_B \dots\dots\dots(2-2)$$

이다¹²⁾.

(2-2)式은 衝突分子 모두가 生成物을 만들지는 못하고(비례상수가 1이 아니므로) 그 中 一定한 에너지 水準을 갖는 分子들만이 만들 수 있음을 의미한다. 이 에너지값이 E^\ddagger 이고 反應物質의 活性化에 必要한 에너지 量이다.

E^\ddagger 값 以上인 에너지 水準의 衝突分子數의 分率(2-2式의 비례상수에 해당)은 $e^{-E^\ddagger/RT}$ 이므로¹³⁾ (2-2)式은

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi LT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} C_A C_B e^{-E^\ddagger/RT} \quad (2-3)$$

가 된다. 反應 $A+B \xrightarrow{k} C+D$ 의 反應速度式은

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B^{14)} \dots\dots\dots(2-4)$$

인데 (2-3)式과 (2-4)式을 비교해 보면

$$k(\text{반응속도 상수}) = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi LT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} e^{-E^\ddagger/RT} \dots\dots\dots(2-5)$$

임을 알 수가 있다. (2-5) 식의

$$\left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8\pi LT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)}$$

項은 溫度變化에 큰 影響을 받지 않기 때문에 常數로 간주하여 Z' 라 하면 Z' 는 分子衝突에 의해 成立된 값이므로 衝突頻度라 할 수 있고 (1-2)式의 A 도 같은 뜻을 갖는다고 할 수 있다.

$$(2-5)式은 결국 k = Z' e^{-E^\ddagger/RT} \dots\dots\dots(2-6)$$

이 되며 溫度變化에 의한 k 값은 $e^{-E^\ddagger/RT}$ 項의 E^\ddagger 값의 影響이 크다는 것을 알 수 있다.

(3) 遷移狀態

理論에 依하면 反應物은 不安定한 中間體인 活性化 復合體(activated complex)를 形成하고 自發的으로 分解하여 生成物로 轉換된다. 단 反應物과 活性化 復合體의 濃度사이에는 平衡狀態가 계속되어야 한다. 反應物 A 와 B 가 活性化 復合體 M^\ddagger 을 形成할 때 平衡常數를 k_\ddagger 라 하면

$$A + B \rightleftharpoons M^\ddagger \text{ 이고} \\ k_\ddagger = \frac{C_{M^\ddagger}}{C_A C_B} \text{에서} \\ C_{M^\ddagger} = k_\ddagger C_A C_B \dots\dots\dots(3-1)$$

의 관계가 成立한다. C_A, C_B, C_{M^\ddagger} 은 A, B, M^\ddagger 의 濃度를 나타낸다. 活性化 復合體는 높은 에너지와 振動性을 갖는 不安定한 原子의 復合體이다. 이 振動性이 復合體를 自發的으로 分解시켜 生成物로 만든다.

이 때 振動數를 ν 라 하고 生成物의 生成速度를 R_1 라 하면

$$R_1 = \nu C_{M^\ddagger} \text{ (molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}) \dots\dots\dots(3-2)$$

인데 (3-1)式을 代入하면

$$R_1 = \nu k_\ddagger C_A C_B \dots\dots\dots(3-3)$$

가 된다.

그러나 反應 $A+B \rightleftharpoons M^\ddagger \rightarrow AB$ 의 제 1 단계 反應인 $A+B \rightarrow AB$ 의 反應速度를 R_2 라 하면

$$R_2 = k C_A C_B \dots\dots\dots(3-4)$$

이고 $R_1 = R_2$ 이므로 (3-3)式과 (3-4)式에서

$$k = \nu k_\ddagger \dots\dots\dots(3-5)$$

가 된다.

k_\ddagger 는 分子 狀態合(molecular partition function)인 f'

와는 $k_{\neq} = f'_{\neq} / f_A f_B^{15)}$ 의 관계가 成立하고 또 $f' = f e^{-\epsilon_0 / RT}$ 이다. f 는 零點에너지(ϵ_0)에서의 狀態合을 뜻한다.

$$\begin{aligned} \text{그러므로 } k_{\neq} &= f'_{\neq} / f_A f_B = \frac{f_{\neq}}{f_A f_B} e^{-(\epsilon_0 \neq - \epsilon_{0A} - \epsilon_{0B}) / RT} \\ &= \frac{f_{\neq}}{f_A f_B} e^{-E_0 / RT} \quad \dots\dots (3-6) \end{aligned}$$

이다. $E_0 = N_0(\epsilon_{0\neq} - \epsilon_{0A} - \epsilon_{0B})$ 이고 N_0 는 영점에서 아보가드로수이다.

振動狀態合을 f_v 라 하면 $f_{\neq} = f_v f^*$ 인데 f^* 는 f_{\neq} 중 f_v 를 인수분해 한 나머지이다. 또 $f_v = \frac{LT}{h\nu} e^{-h\nu / 2LT}$ 이며 h 는 프랑크 상수이다.

ν 가 작고 $h\nu / LT \ll 1$ 이면 $e^{-h\nu / 2LT} \approx 1$ 로 $f_v = LT / h\nu$ 가 되고 $f_{\neq} = f_v f^* = \frac{LT}{h\nu} e^{-h\nu / 2LT} f^* = \frac{LT}{h\nu} f^*$ 가 되며 이식에 (3-6)식을 代入하면

$$k_{\neq} = \frac{LT}{h\nu} \cdot \frac{f^*}{f_A f_B} e^{-E_0 / RT} \quad \dots\dots (3-7)$$

이 된다.

$$k^* = \frac{f^*}{f_A f_B} e^{-E_0 / RT} \text{ 라면 (3-7)식은}$$

$$k_{\neq} = \frac{LT}{h\nu} k^* \quad \dots\dots (3-8)$$

이 된다.

(3-8)식의 $\frac{LT}{h\nu}$ 는 無次元이므로 k^* 역시 平衡常數의 一種이라 할 수 있다.

(3-8)식을 (3-5)식에 代入하면

$$k = \frac{LT}{h} k^* \dots\dots (3-9) \text{을 얻는다.}$$

k^* 를 표준 活性化反應의 平衡常數라고 하면 표준 活性化 自由에너지로 나타낼 수 있다. 즉 $\ln k^* = -\frac{\Delta G^*}{RT}$

(ΔG^* : 표준 焓성화 자유에너지 변화량)에서

$$k^* = e^{-\Delta G^* / RT} \text{이다.}$$

이 식을 (3-9)식에 代入하면 $k = \frac{LT}{h} e^{-\Delta G^* / RT}$ 이며 $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ 의 관계이므로

$$k = \frac{LT}{h} e^{\Delta S^* / R} e^{-\Delta H^* / RT} \quad \dots\dots (3-10)$$

이 된다. (3-10)식의 $e^{\Delta S^* / R}$ 는 ΔS^* 가 溫度변화에 鈍하여 常數로 취급할 수 있으므로 $k \propto T e^{-\Delta H^* / RT}$ 가 성립한다.

만일 反應物質이 活性化 狀態로 될 때 에너지 변화량을 ΔE^* 라하면

$$\frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{\Delta E^*}{RT^2} \quad \dots\dots (3-11)$$

의 관계가 성립된다.

(3-9)식을 변형하면 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln k^*}{dT}$ 가 되고 이식과 (3-11)식에서

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta E^*}{RT^2} = \frac{RT + \Delta E^*}{RT^2} \quad \dots\dots (3-12)$$

가 얻어진다.

$$E_{\text{exp}} \text{를 活性化 에너지 實驗值라고 하면 } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{\text{exp}}}{RT^2}$$

이므로 (3-12)식과 比較하면

$$E_{\text{exp}} = RT + \Delta E^* \quad \dots\dots (3-13)$$

이다. 또 $\Delta H^* = \Delta E^* + P\Delta V^*$ 인데 ΔV^* 는 反應物이 活性化 狀態로 변화됨에 따른 容積變化를 의미한데 溶液內의 腐蝕反應에서는 ΔV^* 는 거의 무시되기 때문에 $\Delta H^* = \Delta E^*$ (=活性化에너지)¹⁷⁾가 되어 (3-13)식은

$$E_{\text{exp}} = \Delta H^* + RT \quad \dots\dots (3-14)$$

가 된다. 그러므로 (3-10)식은

$$\begin{aligned} k &= \frac{LT}{h} e^{\Delta S^* / R} \cdot e^{-(E_{\text{exp}} - RT) / RT} \\ &= e^{\frac{LT}{h} e^{\Delta S^* / R} \cdot e^{-E_{\text{exp}} / RT}} \quad \dots\dots (3-15) \end{aligned}$$

가 된다.

(3-15)식의 E_{exp} 는 實驗에 의해 구해지는 活性化 에너지를 의미한다¹⁶⁾.

결국 $k \propto T e^{-E_{\text{exp}} / RT}$ 이며 溫度變化에 의한 反應速度 常數는 活性化 에너지의 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

3. 實 驗

試片은 크기 5cm×4cm, 두께 0.8mm인 平滑한 直四角形으로 上部中心에 直徑 10mm의 구멍을 만들어 혹크에 걸 수 있게 되어있고 Si: 0.11%, Fe: 0.20%, Ti: 0.03%의 成分을 갖는 市販品 알미늄板이다. 試片 表面은 에칠알콜 가제로 黴아낸 후 트리클로로에 킬렌, 에칠알콜, 에테르順으로 충분히 씻고 空氣中에서 건조하여 實驗에 使用했다.

試藥用 가성소다도 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 M NaOH를 調劑하였고, 特級 카테콜을 利用했다.

反應溫度는 30°C에서 10°C씩 증가하여 100°C까지를 범위로 擇했다.

反應時間은 30分間을 유지하였으며 알미늄 腐蝕反應은 알미늄의 무게 減量을 조사하여 腐蝕反應速度로 定했다. 3번씩 反復實驗하여 平均값을 메타타로 취하였다.

4. 結果 및 考察

(1) NaOH의 알미늄 腐蝕反應

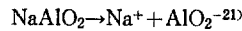
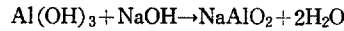
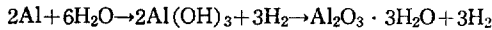
알미늄 금속은 산소 親和力이 대단하기 때문에 산소

와 自發的인 反應으로 表面에 산화皮膜을 形成한다¹⁾. 皮膜은 空氣中이나 pH 4.5~8.5 범위의 溶液에서는 防蝕性이 있으나 pH 4.5~8.5 外의 溶液에서는 알미늄 금속 特有的인 兩性(amphoterism)에 의해 溶解되기 쉽다^{2, 18)}.

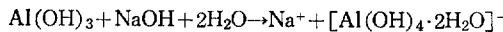
實驗液은 0~1.5 Mole 的 NaOH 로 pH=7인 溶液과 酸度의 범위가 10<pH≤14인 溶液이다.

溶解反應에는 다음 몇가지의 說이 있다.

① Straumanis Q Brakss 說²⁰⁾



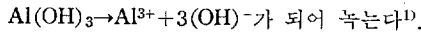
② Putillova 說²²⁾



가 되어 알미늄 aquo ion 을 形成하여 溶解한다.

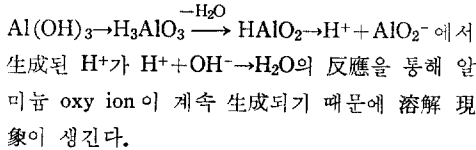
③ 기타 說

㉑ 生成된 $Al(OH)_3$ 은 溶液의 pH 범위가 4.1~10 에서만 침전化하여 防蝕效果가 있으므로 實驗溶液에서는



㉒ $Al(OH)_3 \rightleftharpoons AlO_2^- + 3H^+$ 가 되고 生成된 H^+ 는 實驗 溶液中의 알칼리性인 OH^- 와 反應하여 $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ 가 되면서 平衡이 깨져 계속 녹게 된다¹⁸⁾.

㉓ 알미늄 oxy ion 形成¹⁸⁾



(2) 濟性化 에너지 推定

Fig. 1은 알미늄 試片을 가성소다液에 30分間 浸漬하여 溫度變化에 따른 무게 減量을 나타낸 것이다.

試片은 70°C, 1.5M 과 80°C, 1.0M 的 가성소다에서 는 完全히 溶解된다.

0.01M 가성소다는 反應性이 消極的인데 이는 알칼리性의 自然消耗에 起因된 것으로 알려져 있다⁷⁾.

0.1M 과 1.0M 的 가성소다에 0.2wt% 的 카테콜이 添加된 알미늄 腐蝕反應에서 온도 (30°C~70°C) 的 영향을 알미늄 무게 減量에 依해 Fig. 2에 나타냈다.

카테콜은 이 反應에서 腐蝕促進性과 抑制性을 갖고 있다. 이와같은 特性에 關해서는 이미 발표된 바 있다^{2, 7)}.

Fig. 2로 부터 카테콜의 二重性은 反應物의 濃度 및 溫度와 關係가 있음을 알 수 있다.

0.2wt% 카테콜의 腐蝕抑制效果는 一般化된 式⁸⁾을

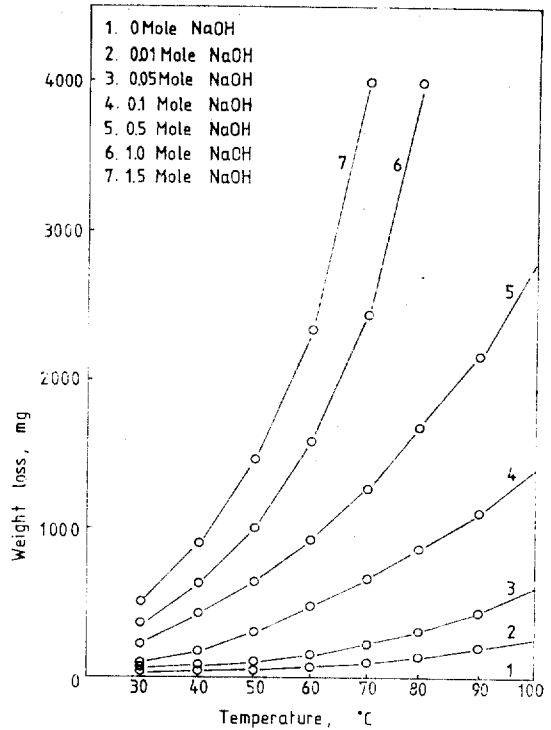


Fig 1. Influence of temperature on the weight loss of aluminium sheet in NaOH at different concentrations.

利用하여 구하면⁻ -45.1%~8.5% (0.1M NaOH에서) 와 -12.1%~13.1% (1.0M NaOH에서)가 된다.

가성소다의 各 濃度와 溫度增加에 따른 腐蝕反應의 活性化 에너지는 式 $E = \frac{2.303RT_1T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{\rho_2}{\rho_1}$ 로 구하여 Table 1에 收錄하였다.

ρ_1, ρ_2 는 溫度 T_1, T_2 (°K)에서 무게감량을 의미한다 30°C~70°C에서 0.1M 과 1.0M 的 가성소다와 알미늄 反應의 活性化 에너지는 9.66kcal/mole 이다.

各 反應의 活性化 에너지는 거의 비슷하나 1.0M 가성소다의 活性化 에너지가 0.1M 가성소다에 비해 약간 크다. 이는 溫度에 對한 反應의 敏感度가 0.1M 가성소다에서보다 크다는 것을 의미한다. 따라서 1.0M 가성소다의 腐蝕速度比는 0.1M 가성소다에 의한 것보다 크다는 것을 豫測할 수 있다.

카테콜 添加에 따른 活性化 에너지의 變化는 Table 1의 괄호內의 數值로 나타냈다. 그 平均値는 7.78kcal/mole 이며 카테콜이 添加된 狀態에서도 역시 1.0M 가성소다에 의한 活性化 에너지가 약간 크다. 따라서 1.0M 가성소다와 알미늄의 腐蝕反應 樣相은 카테콜 添加에

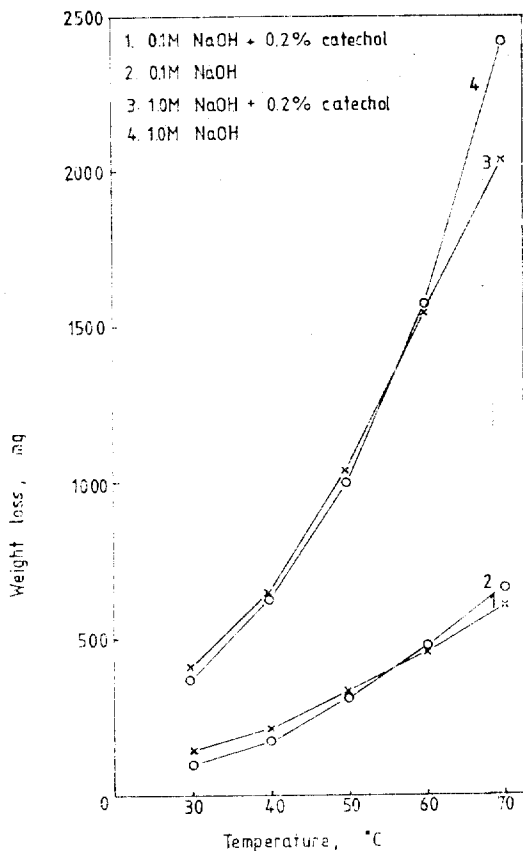


Fig 2. Influence of temperature on the weight loss of aluminium in NaOH containing 0.2% catechol.

Table 1. Energy of activation, E, for the corrosion of aluminium in NaOH

Con. of NaOH	E, Kcal/mole, temperature range:					Mean value of E, Kcal/mole
	30—40°C	40—50°C	50—60°C	60—70°C		
0.1M	10.21 (6.94)	10.62 (7.91)	9.68 (8.48)	7.47 (5.85)	9.50 (7.30)	
1.0M	11.13 (8.90)	8.65 (9.29)	9.71 (8.67)	9.79 (6.19)	9.82 (8.26)	
Mean	10.67 (7.92)	9.64 (8.60)	9.70 (8.58)	8.63 (6.02)	9.66 (7.78)	

Figures in brackets indicate the energy of activation in the presence of 0.2% catechol.

관계없이 비슷하다고 할 수 있다.

그러나 카테콜 추가로 인해 활성화 에너지는 9.66kcal/mole에서 7.78kcal/mole로 감소했다. 이로서 카테콜

은 腐蝕反應의 溫度에 對한 敏感性을 鈍化시킨다고 할 수 있다.

5. 結 論

30°C~70°C에서 알미늄板 (Si 0.11%, Fe 0.20%, Ti 0.03% 함유)과 가성소다 (0.1M~1.0M)의 反應에 의한 活性化 에너지는 9.66kcal/mole이며, 0.2wt% 카테콜이 첨가된 反應의 活性化 에너지는 7.78kcal/mole이 되어 溫度에 對한 反應의 敏感性은 鈍化된다.

References

1. J.D. Talati and R.M. Modi; "Colloids as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide." *Anti-corr.*, pp 6-9 Jan. (1976)
2. J.D. Talati and R.M. Modi; "Dihydroxy-benzenes as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide." *Br. corros. J.*, Vol. 10, No. 2, pp103-106 (1975)
3. J.D. Talati and R.M. Modi; "o-substituted phenols as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide." *Br. corros. J.*, Vol. 12, No. 3, pp 180-184 (1977)
4. J.D. Talati and R.M. Modi; "Aminophenols as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide." *Br. corros. J.*, Vol. 14, No. 2 pp. 109-112 (1979)
5. J.D. Talati and R.M. Modi; "Phenol and methylphenols (cresols) as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide." *Corrosion prevention & control* pp 6-10 April (1977)
6. 崔東珪, 金起柱: "알카리 용액中 페놀과라우도체에 의한 알미늄板 부식억제 효과" *한국부식학회지*, Vol. 9, No. 2 pp 16-26 (1980)
7. 曹棕鉉, 金起柱: "알카리용액中 디하이드로 옥시벤젠에 의한 알미늄板 부식억제 효과" *한국부식학회지*, Vol. 11, No. 1 pp. 3-7 (1982)
8. J.D. Talati and N.H. Joshi; "Corrosion of aluminium in aliphatic amines and its inhibition by some dyes." *Werkstoffe und korrosion* 31, pp 926-933 (1982)
9. P.W. Atkins; *Physical chemistry, revised and corrected printing*, W.H. Freeman and company, pp 260-263 (1979)

10. John B. Butt; Reaction kinetics and reactor design, Prentice-hall, pp 9-12 (1980)
11. V.G. Jenson and G.V. Jefferys; Methemathical methods in chemical engineering 2nd Ed. Academic press, p 86 (1977)
12. Keith J. Laidler; Reaction kinetics, Vol.1, pergamon press pp 42-48, 55-64 (1970)
13. 崔雄 : 反應工學, 東明社 pp 780-783 (1982)
14. Roberts Boikess, Edward Edelson; Chemical principle, Harper & Row, Ed. pp 541-554 (1978)
15. Gilbert W. Castellan; Physical chemistry, 2nd Ed. pp 69-70, 213-248, 693-694 (1979)
16. Ibid. Ref. 11 pp 82-87
17. Ibid. Ref. 12 p21
18. 李吉相 : 一般化學, 東明社, pp 123-124 (1981)
19. Ibid. Ref. 3 pp 762, 786-787
20. Straumanis, M.E. & Brakss, N. ; Metallen, p41 March (1949)
21. Arther & Elizabeth Rose; the Condensed chemical dictionary, 7th Ed. Reinhold publishing corporation, p 854
22. Putillova, I.N. Barannik, V.p & Balezin, S.A. ; "Metallic corrosion inhibitors" Pergamon press, oxford, p.124 (1960)