

Heptanoic Acid Sodium Salt에 의한 탄소강의 부식억제에 관한 연구

원 덕 수 · 김 영 근 · 이 성 민 · 고 영 태 · 김 형 준* · 박 용 수**

한국가스공사 연구개발원, *포항제철(주) 기술연구소, 연세대학교 금속공학과

A Study on the Corrosion Inhibition Characteristics of Heptanoic Acid Sodium Salt for Carbon Steel

D. S. Won, Y. G. Kim, S. M. Lee, Y. T. Kho, H. J. Kim* and Y. S. Park**

R&D Center/KOGAS 277-1, Il-dong, Ansan, Kyunggi 425-150, Korea

*Pohang Iron & Steel Co., Ltd., 1, Koedong-dong, Nam-ku, Pohang, Kyungbuk 790-785, Korea

**Yonsei Univ., Dept. of Metallurgical Eng. 134, Shinchon-dong Seodaimoon-ku Seoul 120-749, Korea

Characteristics of heptanoic acid sodium salt on corrosion behavior for carbon steel has been studied by using electrochemical techniques and FT-IR spectrum analysis. In the aerated condition, no active region was observed in the anodic polarization curve and the large anodic shift of corrosion potential was observed. In the deaerated condition, the slight anodic shift of corrosion potential was observed with heptanoic acid sodium salt. It could be known from these results that for corrosion inhibition in this study, oxidizing agent, that is, oxygen should be required for obtaining the stable passive film on the metal. 0.5 ppm of dissolved oxygen is sufficient concentration to passivate carbon steel and to obtain corrosion inhibition in the solution of 1.0% heptanoic acid sodium salt at room temperature. It can be known from the result of FT-IR spectra that a passive film formed on the carbon steel by heptanoic acid sodium salt was part of absorbed aliphatic chain.

Keywords : heptanoic acid, dissolved oxygen, electrochemical, corrosion, inhibitor, FT-IR spectrum.

1. 서 론

냉각수를 사용하는 수용액 중에서 금속의 부식이 항상 문제가 된다. 이들 시스템 중 상당수는 탄소강계열로 이루어져 있으며, 부식을 억제하기 위하여 다양한 부식억제제를 사용하고 있다. 지금까지 알려진 부식억제제 중에서 소량의 첨가만으로도 가장 강력한 부식억제 성능을 발휘하는 물질로 크롬산화물이 1950년대부터 사용되었다. 그러나

이물질은 환경오염에 대한 관심이 높아지면서 규제물질로 사용이 금지되었으며, 이에 대한 대체 물질의 개발이 환경 친화적이며, 장기간 사용 가능한 측면에서 활발하게 진행되고 있다.^{1,2)}

부식억제 기능이 뛰어나면서, 환경 친화적인 물질 중에 주목받는 물질이 유기산염계 부식억제제이다.³⁾ 일반적으로 유기 부식 억제제는 흡착형 부식 억제제로서 금속 표면 상태를 변화시켜 부식을 억제하는 일종의 계면 활성제이다. 부식 억제제가

금속 표면에 흡착하면 극성기는 금속 표면의 전하 상태를 변화시켜 부식 반응의 활성화 에너지를 높여 반응을 일으키기 힘들게 하고, 한편 비극성의 배열에 의해 생긴 피막이 전하의 이동에 저항을 주거나 또는 부식에 관계 있는 물질의 이동을 저지한다. 극성기로 금속에 흡착한 부식 억제제의 비극성기는 표면을 덮도록 배열하며 전하나 물질의 이동을 억제하며 부식을 억제하는 차폐 효과가 있다. 비극성의 배향은 흡착 방법에 따라 변한다. 물리 흡착인 경우엔 비극성기는 금속면에 대해 자유로운 각도를 취한다. 화학 흡착인 경우에는 극성기가 표면에 대하여 어떠한 각도로 고정된다. 그러나, 어떠한 경우에도 금속과 극성기의 결합을 축으로 하여 회전할 수 있으므로 인접 분자가 가까이 없으면 제법 넓게 표면을 덮을 수 있다.

벤조산 소다의 부식 억제 기능이 발견된 이래 카르복실 산의 부식 억제 능력에 대한 연구가 진행되고 있다.^{4,7)} 일반적으로 R-COO⁻로 나타내는 카르복실레이트는 금속표면에 음이온 결합하거나 O⁻의 파인 전자에 의한 산화물이 흡착하여 방식성을 가진다고 알려져 있다.⁵⁾ Mercer에 의해 (CH₂)_n(COOH)₂ 계열의 di carboxylic acid sodium salt와 CH₃(CH₂)_nCOOH 계열의 mono carboxylic acid sodium salt의 부식 억제 성능에 대한 연구가 진행되었다.⁵⁾ Di carboxylic acid인 경우에는 n=8일 때가 mono salt인 경우나 di salt인 경우 모두 최적의 부식 억제 성능을 보여주고 있다. Mono carboxylic acid의 경우에는 n=5일 때인 heptanoate가 가장 좋은 부식 억제 성능을 가졌다. 그러나, 지금까지 carboxylic acid에 대한 연구는 주로 carbon chain 길이 및 pH에 따른 부식억제성능을 무게감량측정에 의하여 평가 및 확인하는데 집중되어 왔다.^{5,7)} 또한, 상기 화합물은 산성으로 인해 금속의 부식에 악영향을 미치지만, NaOH 혹은 KOH 등으로 중화시켜 염을 형성할 경우 금속의 부식억제에 탁월한 효과가 있는 것으로 알려져 있다.⁶⁾

따라서, 본 연구에서는 환경 친화적이며, 화학안정성이 뛰어나면서도 부식억제성능이 뛰어난 carboxylic acid sodium salts 중에서 heptanoic acid sodium salt가 탄소강의 부식억제에 미치는 영향에

대하여 가장 보편적인 실험방법인 무게감량 실험을 통하여 다른 유기산계 부식억제제와의 부식억제 성능을 비교하여 보았으며, 전기화학적 방법을 이용 산화제가 부식억제 성능에 미치는 영향을 연구하였다. 그리고 Fourier Transform infrared refraction spectroscopy (FT-IR) spectrum 분석을 이용 부식억제 피막을 분석하여 보았다.

2. 실험 방법

사용한 재료는 가스히터 열교환튜브 재료인 ASTM A210 Grade A1을 사용하였으며, 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of A210 Grade A1

(wt%)						
Mn	Si	Cu	C	Cr	Ni	Fe
0.87	0.30	0.18	0.15	0.122	0.07	Bal.

부식억제제로는 heptanoic acid (CH₃-(CH₂)₅COOH)를 NaOH로 중화시킨 heptanoic acid sodium salt (CH₃-(CH₂)₅COONa) 34% 원액을 사용하였다. 또한 실험 용액의 부식성 부여는 자동차용 냉각수 부식성 실험법인 ASTM D 1384에 의거하여 용액 1 liter에 Na₂SO₄ 148 mg, NaCl 165 mg, NaHCO₃ 138 mg 첨가하여 실험하였다. 이 때, 용액 온도는 88 ± 2°C이며, 336시간 동안 시편을 침지하여, 실험 전후의 무게감량 값으로 부식속도를 측정하였다.

분극시험 시편은 12 mm × 12 mm 크기로 절단한 후, 경납을 이용하여 전선연결을 하였으며, 에폭시 수지로 mounting한 후, 연마지 #600까지 연마하였다. 탈지를 위하여 에틸알콜 중에서 초음파 세척 후, 증류수 세척 및 건조 후, 피라미드사의 Micro-stop 락커를 이용 노출면적을 1 cm²로 조정하였다. 실험은 273 Potentiostat (EG&G사) 및 CMS100 (Gamry사)을 이용하였으며, 이 때 용액의 온도는 상온이다. 실험은 용액 중에서 시편을 -1.2V (vs. S.C.E.)에서 1,000초간 유지시켜 표면에 형성된 산화물을 제거한 후 진행하였다. 양극분극

실험을 위하여 1.4V (vs. S.C.E.)까지 주사하였으며, 주사속도는 0.5 mV/sec 이었다. 본 연구에서 사용한 모든 전위 값은 S.C.E. (Saturated Calomel Electrode)에 대한 상대적인 값이다. 용액중의 용존 산소는 99.999%의 고순도 질소를 100 cc/min의 속도로 10~30분간 불어넣어 제거하였으며, 용존 산소 농도의 측정은 oxygen meter model 880 (ORION사)을 이용하였다.

FT-IR 분석은 Bomem DA8을 이용하였으며 입사빔의 각도는 84도, resolution은 4 cm^{-1} 이며, 진공 중에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 무게감량실험 결과

ASTM D1384에 의거 각 부식억제제가 첨가된 용액에 가속 실험을 위한 공격성 이온을 각각 Na_2SO_4 148 mg/l, NaCl 165 mg/l, NaHCO_3 138 mg/l를 첨가한 후 88°C, 336시간 침지시킨 후 탄소강의 무게감량을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 부식억제제는 mono-carboxyl acid sodium salts ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})$) 중에서 가장 좋은 부식억제 성능을 보이는 것으로 알려진 $n=5$ 인 heptanoic acid sodium salt를 중심으로 실험을 행하였으며, 비교를 위하여 기존 부식억제제인 di-

carboxyl acid sodium salts ($(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$) 중 sebacic acid 및 benzoic acid sodium salt⁴⁾를 사용하여 무게감량 실험을 실시하였다. 이 결과에 의하면 heptanoic acid가 heptanoic acid가 통상 부식억제제 첨가 범위인 농도 3 wt% 까지 무게감량 0.02 mg/cm^2 을 나타내는 등 우수한 성능을 보임을 알 수 있다. 즉, 농도 3 wt%까지는 기존 부식억제제보다 훨씬 낮은 농도인 1 wt% 이하에서도 우수한 부식억제 기능을 나타낸다. 이와 같은 실험 결과를 토대로 관심있는 heptanoic acid sodium salt에 의한 탄소강의 부식억제 거동을 전기화학적 방법과 FT-IR을 이용하여 분석하였다.

3.2 양극 분극 실험 결과

무게 감량 실험으로부터 보다 작은 농도에서 뛰어난 부식억제 성능을 발휘하는 heptanoic acid sodium salt의 부식 억제 거동 확인을 위하여 양극 분극 실험을 행하였다. 실험은 상온의 용액에 공기를 200 cc/min 불어넣어 공기를 포화시킨 100 ppm Cl^- 용액에서 0.5 mV/sec의 주사 속도로 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 실험 결과 heptanoic acid sodium salt가 첨가되지 않은 경우는 부식전위도 -700 mV (S.C.E.) 부근이고 전위 증가에 따라 전류밀도가 급격히 증가하는 거동을 보이고 있다. 그러나, heptanoic acid sodium salt를 0.1%만 첨가

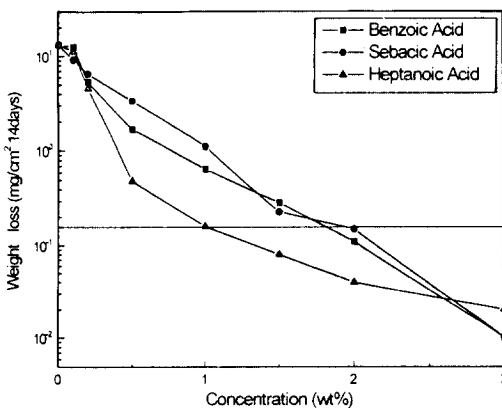


Fig. 1. The effects of inhibitor concentration with various inhibitors on the weight loss of carbon steel.

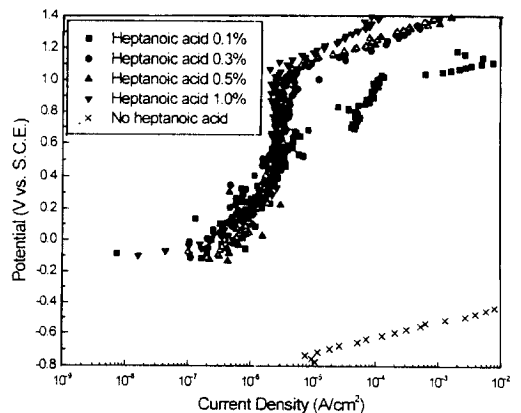


Fig. 2. Polarization behavior of A210 Grade A1 with heptanoic acid sodium salt concentration in the aerated solution containing 100 ppm of Cl^- at 25°C.

할 경우에도 부식억제 피막이 나타나기 시작하여 부식전위가 급격히 상승하고 활성영역 없이 부동태 전류 밀도를 보임을 확인할 수 있다. 그러나, 전위가 상승함에 따라 부동태 피막이 파괴되는 불안정한 거동을 보인다. 그러나, 0.3% 이상 투입될 경우 매우 높은 전위까지 안정한 부동태 피막 거동을 보임을 알 수 있으며, 투입량을 증가시키면 부동태 전류밀도 및 pitting potential의 변화는 없지만, 실험 후 시편의 표면관찰 결과 0.5% 이상 첨가한 경우, 표면에 어떤 피막이 형성되어 금속표면이 물에 젖지 않는 소수성화(hydrophobicity)되는 것을 확인할 수 있었다.

한편 상기와 동일한 조건에서 질소주입에 의해 용존 산소를 제거할 경우, 즉 산화제가 존재하지 않을 경우 heptanoic acid sodium salt의 농도 증가에 따른 거동을 Fig. 3에 나타내었다. 앞서 Fig. 2에서 보는 바와 같이, 공기 주입에 의한 용존 산소가 풍부하게 존재할 경우에는 heptanoic acid sodium salt를 0.1%만 첨가하여도 활성영역의 존재 없이 어느 정도의 부식억제 피막 형성이 확인되었으나, 질소 주입에 의한 용존 산소가 제거될 경우 농도에 관계없이 부식전위가 저하되었으며, 전위 증가에 따라 0.1% 및 0.3% 저농도에서는 부식억제 피막 형성을 위한 활성 영역이 존재하였다. 그러

나 이들 활성영역은 농도가 증가함에 따라 전류밀도가 감소하는 경향을 보인다. 그리고 1.0%의 고농도가 투입될 경우 전 영역에서 안정한 거동을 보임을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합하면, 용존산소가 존재할 경우, heptanoic acid sodium salt를 첨가함에 따라 분극곡선 결과에서 알 수 있듯이 부식전위가 상승하고 부동태 피막형성을 위한 활성영역 없이 안정한 전류밀도를 보인다. 0.1%의 저농도에서는 부동태 피막 파괴가 약 600 mV (S.C.E.)의 낮은 전위에서 발생한다. 그러나, 용존 산소가 제거될 경우에는 heptanoic acid sodium salt를 첨가하여도 부식전위는 상승하지 않으며, 부식억제 피막 형성은 활성 영역을 거쳐 형성된다. 또한, 0.5% 이하의 농도에서도 부동태 피막이 안정되지 못하고 약 200 mV (S.C.E.) 이하의 비교적 낮은 전위에서 파괴가 일어남을 알 수 있다. 그러나 heptanoic acid sodium salt가 1.0% 투입되면 부동태 파괴 전위가 상당히 상승한다. 이상의 결과로 볼 때 heptanoic acid sodium salt에 의해 탄소강 표면에 부식억제 피막을 형성하기 위해서는 용존 산소의 존재가 매우 큰 역할을 하며, 용존 산소가 존재할 경우, 보다 적은 heptanoic acid sodium salt 농도에서도 안정한 부동태 피막을 형성함을 의미한다.

이와 같이 용존 산소가 존재할 경우, 1.0% heptanoic acid 농도에서 안정된 부식억제 피막이 형성됨을 알았다. 따라서, 안정된 부식억제 피막의 형성에 필요한 용존 산소 농도를 알아보기 위하여, 용존 산소 농도를 조절하여 실험을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Oxygen meter의 측정 한계인 0.01 ppm 이하의 용존 산소 농도에서는 부식전위가 -620 mV (S.C.E.)를 나타내며, 활성영역이 존재한다. 그러나, 용존 산소가 0.5 ppm으로 증가할 경우 부식전위는 -183 mV (S.C.E.)로 급격히 상승하며 활성영역도 거의 사라짐을 알 수 있다. 이상의 결과를 볼 때 heptanoic acid sodium salt에 의해 탄소강 표면에 부식억제 피막을 형성하기 위해서는 용존산소가 필수적이거나, 그량은 0.5 ppm 정도의 매우 작은 농도로도 충분함을 알 수 있다. 따라서, 부식억제 피막이 형성되기 위해서는 용존 산

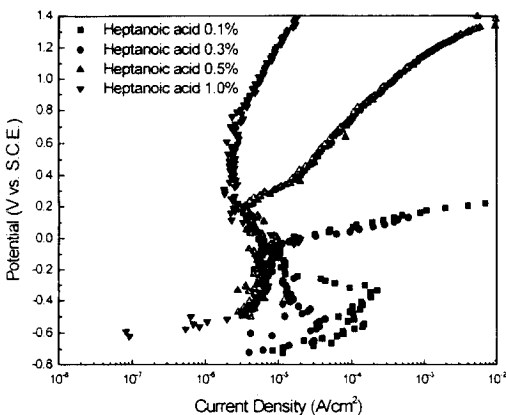


Fig. 4. Polarization behavior of A210 Grade A1 with heptanoic acid sodium salt concentration in the deaerated solution containing 100 ppm of Cl^- at 25°C.

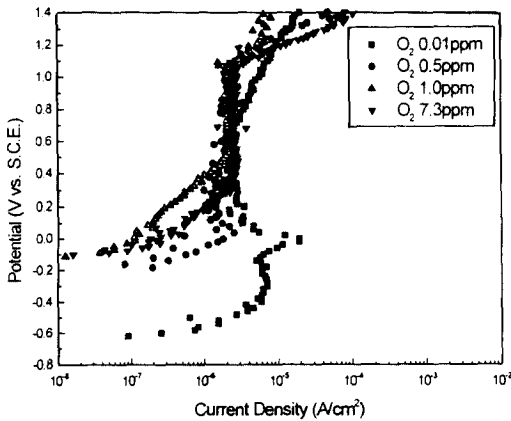


Fig. 4. Polarization behavior of A210 Grade A1 with dissolved oxygen concentration in the concentration of 1.0% heptanoic acid sodium salt (25°C, Cl⁻ 100 ppm)

소와 같은 산화제 혹은 산화전위 등이 필요함을 알 수 있다.

3.3 시간에 따른 부식전위 변화

지금까지의 결과를 볼 때 heptanoic acid sodium salt에 의한 부식억제 피막 형성에 산화제가 필수적으로 존재해야 함을 알 수 있으며 이에 부식억제 피막의 형성과 부식전위와의 상관 관계를 확인하기 위하여, heptanoic acid의 농도에 따라 공기를 불어넣어 주는 경우와 질소로 탈기한 경우 부식전위변화를 조사하여 Fig. 5와 6에 나타내었다. 여러 연구자들은 이와 같은 부식 전위 관찰에 의존하여 부식억제 피막의 안정성을 추론하였다.^{8,9)}

실험은 대기 중에서 형성된 산화물의 영향을 배제하기 위하여, 시편을 침지 후 -1.2V (S.C.E.)에서 1,000초간 유지하여 환원처리 후의 시험 결과이다. 공기 포화용액 중에서는 환원 직후에는 부식억제 피막이 형성되지 않아 낮은 전위 값을 보이나, 수분내에 -200 mV (S.C.E.)대로 상승하였으며, 시간이 경과함에 따라 전위는 보다 높은 값으로 상승함을 알 수 있다. 이는 용존산소와 heptanoic acid sodium salt의 금속표면 흡착에 의한 부식억제 피막의 형성을 의미하고, 추가적인 상승은 피막의 안정화에 기인하는 것으로 사료된다. 용존 산소를 제

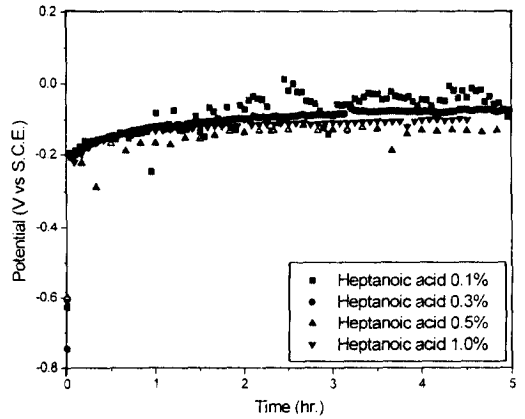


Fig. 5. Variation of corrosion potential with time in the aerated condition (25°C, Cl⁻ 100 ppm).

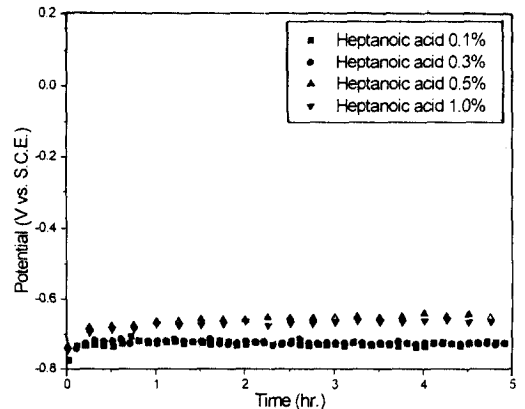


Fig. 6. Variation of corrosion potential variation with time in the deaerated solution (25°C, Cl⁻ 100 ppm).

거한 경우인 Fig. 6을 살펴보면, 농도가 0.1%, 0.3%인 경우 환원 직후의 전위에서 전위는 그다지 상승하지 못하는 반면, 0.5%, 1.0% 첨가한 경우 약 100~150 mV (S.C.E.)의 전위가 상승함을 볼 수 있다. 그러나 이는 Fig. 5와 같이 용존 산소가 존재할 경우 약 600 mV (S.C.E.) 상승하는 것과는 대조를 이룬다. 즉, 용존 산소가 존재하지 않을 경우 농도 증가에 따라 어느 정도 heptanoic acid sodium salt의 흡착이 이루어지고 이에 따라 약간의 부식전위가 상승한다. 그러나 이들의 흡착만으로는 완전한 부식억제 피막의 형성이 어렵다. 이는 Fig. 3 및

Fig. 4와 같이 분극곡선 상에서의 전위 증가에 따른 활성 영역이 나타나는 것과는 관련 지을 수 있다. 그러나 용존 산소가 충분히 존재 할 경우 0.1%의 매우 낮은 농도에서도 부식전위의 신속한 상승이 이루어지고 추가적인 전위 상승이 관찰된다. 이와 같은 추가적인 전위 상승은 형성된 부식억제 피막의 약한 부분이 부식억제제의 흡착에 의해 보강되거나 두께 증가 등에 의한 보강이 이루어지기 때문으로 사료된다. 이러한 추론은 공기 포화 용액 중에서의 분극 곡선 상에서도 확인할 수 있는데, 이들의 경우는 전위 상승에 따라 활성영역의 존재 없이 매우 안정된 부동태 전류밀도를 보이는 것으로 확인할 수 있으며, 이는 Daloz의 결과와도 일치한다.¹⁰⁾

3.4 표면 분석

이상의 실험 결과, 탄소강을 heptanoic acid sodium salt가 함유된 용액중에 침지할 경우 부식억제 피막이 형성되는 것을 확인하였으며, 이 피막을 분석하기 위하여 Fourier Transform infrared refraction spectroscopy (FT-IR) spectrum 분석을 행하였다. Heptanoic acid sodium salt의 FT-IR 결과를 Fig. 7(a)에 나타내었으며, 2.0% heptanoic acid sodium salt 용액 중에 48시간 시편을 침지한 후 건조한 시편 표면의 FT-IR 결과를 Fig. 7(b)에 나타내었다. 이 결과에 의하면 heptanoic acid sodium salt의 경우 지방족 chain에 해당하는 wavenumber $2,950\sim 2,970\text{ cm}^{-1}$ (A)에서의 CH_3 신축진동 (stretch) peak, $2,922\text{ cm}^{-1}$ (B) 및 $2,857\text{ cm}^{-1}$ (C)에서의 CH_2 비대칭 및 대칭 신축진동 peak이 관찰되고 있다. 그리고 carboxylate에 해당하는 $1,559\text{ cm}^{-1}$ (D)와 $1,419\sim 1,444\text{ cm}^{-1}$ (E)에서의 CO_2 비대칭 및 대칭 신축진동이 관찰된다. 한편 금속표면의 경우, heptanoic acid sodium salt에 의해 형성된 부식억제 피막은 수십 Å으로 매우 얇게 형성되어 peak가 선명하지 않기 때문에 지방족 chain에 해당하는 $2,922\text{ cm}^{-1}$ (F) 및 $2,857\text{ cm}^{-1}$ (G)의 CH_2 비대칭 및 대칭 신축진동 peak은 미약하나마 관찰되나, $1,559\text{ cm}^{-1}$ (H)근처의 CO_2 비대칭 및 대칭 신축진동 peak은 판별되지 않는다. 이상의 FT-IR

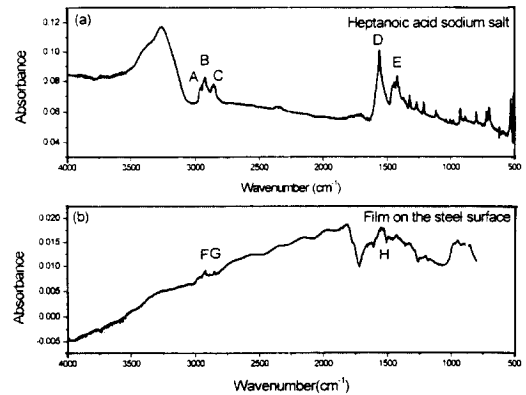


Fig. 7. The FT-IR spectra (a) 2.0% heptanoic acid sodium salt solution, (b) Film formed on the steel surface in the solution (a).

스펙트럼 분석을 통하여, 금속 표면에 heptanoic acid sodium salt가 흡착하여 부식억제 피막을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.

그리고 실험 후 금속 표면이 소수성을 띠는 이유는 지방족 CH_3 와 CH_2 chain 때문인 것으로 확인할 수 있었으며, 이에 대한 자세한 연구는 현재 진행 중이다.

4. 결 론

Heptanoic acid sodium salt에 의한 탄소강의 부식억제에 관한 결론은 다음과 같다.

1. 무게감량 실험 결과 heptanoic acid sodium salt는 benzoic acid sodium salt 및 sebacic acid sodium salt보다 저 농도에서 효과적으로 작용함을 확인하였다.

2. 용액이 대기 중에 노출되었을 경우에는 활성 영역의 존재 없이 안정하게 부동태 피막을 형성하였으며 그 농도는 0.3% 이상이었다.

3. 그러나, 용존산소를 제거할 경우 안정된 부식억제 피막을 형성하기 위해서는 활성영역을 거쳐야 되었으며, 농도가 증가함에 따라 활성영역의 전류밀도는 감소하였는데, 이는 금속표면에 부동태 피막을 형성하기 위해서 용존산소가 필수적으로 필요함을 의미한다.

4. Heptanoic acid sodium salt가 1% 첨가된 용

액에서 용존산소가 0.5 ppm 이상 존재할 경우 대기 중 노출 상태와 거의 같은 거동을 보였다. 즉 용존산소는 0.5 ppm 이상 존재할 경우 표면 부동태 피막 형성이 보다 용이해진다.

5. 부식전위 관찰에 의하여 부식억제 피막 거동을 확인 할 수 있었으며, 흡착에 의하여 부동태 피막이 안정화 될수록 전위는 보다 상승하였다.

6. FT-IR 스펙트럼 분석 결과, 금속표면에서 heptanoic acid sodium salt에 의한 부식억제 피막이 형성됨을 확인할 수 있었으며, 표면이 소수성화 되는 이유가 흡착된 지방족 사슬 때문임을 확인하였다.

후 기

본 연구논문의 일부는 한국가스공사의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

References

1. F. H. Al-Hajjar, W. T. Riad, *Br. Corros. J.*, **25**, p.119 (1990).
2. V. Jovancicevic, D. Hartwick, *Papers presented at the*

CORROSION/96 symposium by NACE "Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology Vol. 2" edited by A. Raman and P. Labine, NACE International, Houston, p. XVII-1 (1996).

3. E. Kalman, *European Federation of Corrosion Publications 11 Corrosion Inhibitors*, the Institute of Materials, London, p. 12, (1994).
4. I. L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill Inc., New York, p. 167, (1981).
5. A. D. Mercer, *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, p. 563, (1983).
6. G. T. Hefter, N. A. North, S. H. Tan, *Corrosion*, **53**, p. 657, (1997).
7. K. M. James, P. Van de Ven, "Comparison of Surface Coatings Formed from Carboxylic Acid-Based and Conventional Coolants in a Field-Test Study", SAE 960640, p. 31, (1996).
8. J. M. Abd El Kader, A. A. El Warraky, A. M. Abd El Aziz, *British Corrosion Journal*, **33**, p. 145, (1998).
9. V. Jovancicevic, D. Hartwick, in *CORROSION/97 Paper No.281* NACE International, Houston, (1997).
10. D. Daloz, C. Rapin, P. Steinmetz, and G. Michot, *Corrosion*, **53**, p. 444, (1998).