

내식 방지용 고분자 나노복합재료에 관한 연구

유성구 · 박세형* · 박찬섭** · 차종현 · 서길수[†]

영남대학교 디스플레이 화학공학부, *아시아대학교 한약자원학과, **POSCO 기술연구소
(2004년 8월 16일 접수, 2004년 12월 28일 채택)

A Study on the Polymer Nanocomposite for Corrosion Protection

Sung Gyu Lyu, Se Hyeong Park*, Chan Sup Park**, Jong Hyun Cha, and Gil Soo Sur[†]

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, 214-1 Dae-Dong, Gyeongsan 712-749, Korea

*Department of Oriental Medicine Resources, Asia University Gyeongsan 240-3, Korea

**Technical Research and Laboratories, POSCO, Pohang Gyeongbuk 790-785, Korea

(Received August 16, 2004; accepted December 28, 2004)

아연도금 강판의 부식을 방지하기 위하여, 방청제로서 사용하고 있는 벤조트리아졸을 유기화제로 사용하여 이를 Na-montmorillonite (Na-MMT)에 삽입시켰다. 이것을 XRD로 관찰한 결과 벤조트리아졸의 삽입으로 인하여 MMT의 층간 거리가 증가하였음을 보여주고 있다. 그리고 코팅액으로 사용하기 위하여 벤조트리아졸이 삽입된 MMT를 이용하여 수용성 poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEA) 나노복합재료를 제조하였다. 나노복합재료는 PEA 매트릭스에 실리케이트가 단일층으로 잘분산되어 있는 박리형 나노복합재료임을 보여주고 있다. 이것을 이용하여 아연도금강판에 코팅하여 염소분무 시험한 결과 금속의 내식성을 현저히 증가시켰다. 이러한 결과는 PEA 매트릭스에 균일하게 분산되어 있는 실리케이트 층에 의한 산소투과도 감소와 방청제의 효과에 의한 것이다.

Benzotriazole which is used as a corrosion inhibitor for the zinc coated steel was intercalated into Na-MMT. X-ray diffraction experiments on intercalant/silicate composite samples demonstrated that the intercalation of intercalant leads to an increase in the spacing between silicate layers. Water soluble poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEA) nanocomposites, to use as a coating agent, were prepared with these modified MMT. We found that mono-layered silicates were dispersed in PEA matrix and those resultants were exfoliated nanocomposites. From the result of salt spray test, we found that this coating agent prepared with water soluble poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEA) nanocomposite provided good corrosion protection. These results were caused by decreasing the rate of oxygen permeation from silicate layers dispersed homogeneously in PEA matrix and the effect of corrosion inhibitor from benzotriazole.

Keywords: montmorillonite, benzotriazole, corrosion inhibitor, poly(ethylene-co-acrylic acid), nanocomposite

1. 서 론

부식은 표면에 화학작용이 일어나는 과정이며, 미국에서의 부식에 의한 경제적인 손실은 매우 크다. 따라서 이러한 부식을 방지하기 위하여 표면에 고분자 또는 무기물을 코팅함으로써 지금까지 어느 정도의 부식을 억제하여 왔으나, 최근에는 환경문제 등의 이유로 사용할 수 있는 코팅제의 조건이 까다로워지고 있다. 특히, 기존에 부식방지를 위하여 크롬을 많이 사용하고 있는데, 크롬의 환경문제 등으로 인하여 크롬의 사용이 매우 제한적이기 때문에 보다 내식성이 우수한 코팅제가 요구되고 있다. 이러한 요구에 충족하기 위하여 부식에 관한 연구와 코팅제 등에 관한 연구는 많이 하고 있다.

일반적으로 금속 표면 부식에 미치는 주요 인자로서는 금속표면 위의 물에 녹아 있는 산소의 농도, 물의 전도도, pH, 그리고 온도 등이 있는데, 이들 각각의 보고[1]된 원인은 다음과 같다. 즉 금속의 부식속

도는 금속표면 위의 물에 녹아있는 산소의 농도에 의존하며, 발표된 결과에 의하면, 산소의 농도가 낮은 경우에는 녹아 있는 산소의 농도가 증가함에 따라 금속 표면의 부식속도가 증가하나, 산소의 농도가 높은 경우에는 부동화(passivation)현상으로 오히려 부식속도가 감소한다고 보고되고 있다. 또한 부식은 전기 전류가 있으면 현저히 증가하기 때문에 금속표면에서의 부식속도는 금속표면에 있는 물의 전도도에 의존한다. 즉, 녹아있는 염들은 전도도를 증가시키기 때문에 이러한 것은 금속의 표면 부식을 증가시키는 요인이 된다[1]. 염의 농도에 따른 부식속도의 영향은 매우 복잡하다. 한 예로서 NaCl의 농도에 따른 부식속도의 상관관계를 발표된[1] 결과에 의하면 일반적인 바다 물에서의 NaCl의 농도에서는 부식 속도가 최대이다가 NaCl의 농도가 증가함에 따라 부식속도는 오히려 감소한다는 것이다. 이러한 것은 NaCl의 농도가 증가함에 따라 산소의 용해도가 감소하기 때문으로 설명하고 있다. 그리고 금속표면의 부식은 pH에도 많은 영향이 있는 것으로 보고되고 있다[1]. 철은 전기화학 작용이 없어도 강산에 의하여 녹기 때문에 낮은 pH에서는 부식속도가 매우 빠르며, pH의 영역이

[†] 주 저자(e-mail: gssur@yu.ac.kr)

4~10에서는 부식의 속도에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 보고되고 있다[1]. 그리고 pH가 10 이상에서는 부동화 현상으로 인하여 부식 속도가 감소한다. 그리고 부식속도는 온도에 많은 영향이 있는데, 밀폐상태에서는 온도가 증가함에 따라 부식속도가 증가하며, open 상태에서는 온도가 증가함에 따라 오히려 부식속도가 감소한다고 보고되고 있다[1]. 이것은 open 상태에서는 온도가 증가함에 따라 물 속에 녹아 있는 산소의 농도가 용해도의 감소로 인하여 감소하기 때문이다.

이와 같이 금속표면에서의 부식반응은 많은 변수가 있으며, 이러한 요인들로 인하여 금속표면의 부식을 최소화하기가 매우 어렵다. 현재 금속 표면의 부식을 최소화하기 위하여 적용되고 있는 방법 중 광관에 아연과 크롬을 각각 먼저 도금 후, 고분자 코팅제를 코팅하여 사용하고 있다. 그러나 크롬의 환경문제 등이 문제점으로 두각 되면서 크롬의 사용이 규제가 될 전망이며, 이에 크롬도금 없이 사용 가능한 새로운 고분자 코팅제가 요구되고 있다.

최근에는 고분자 매트릭스에 무기물이 나노크기로 분산되어 있는 고분자 나노복합재료에 관하여 국내·외에서 많은 연구가 되고 있다. 국내에서도 약 10년전부터 활발하게 연구하여 그 결과들을 학술활동에 많이 보고 하고 있다[2-6]. 현재까지의 많은 결과들을 보면 고분자 나노복합재료의 가장 큰 장점은 약 3~5 wt%의 무기물의 양으로도 고분자의 기계적 강도, 열적 성질, 난연성, 그리고 가스 barrier 특성이 매우 우수한 것으로 보고되고 있다. 이에 각각의 고분자 나노복합재료 제조 방법 뿐만 아니라 구조와 물성에 관한 연구들도 함께 이루어지고 있다. 특히, 가스 barrier 특성은 금속의 부식방지에도 많은 이점이 있다. 즉, 금속 표면으로부터 산소와 수증기 등을 차단시켜 줌으로써 금속의 부식을 지연 또는 방지할 수 있기 때문이다. 고분자 매트릭스에 판상 무기물을 나노크기로 분산되어 있는 나노복합재료의 경우 판상무기물로부터 산소와 수증기 등을 차단시켜 줄 수 있다.

이에 본 연구에서는 고분자 나노복합재료를 제조하여 이를 유기 코팅제에 응용하고자 한다. 즉, Poly(ethylene-co-acrylic acid) (PEA) 공중합체를 수용화 및 나노복합재료화 하였다. 본 연구에서 사용한 유기화제는 일반적으로 방청제로서 많이 사용하고 있는 벤조트리아졸(benzotriazole)을 사용하였으며, 유기화제를 소듐 몬토릴로나이트(Na-montmorillonite, Na-MMT)의 층간에 삽입시켜 이를 이용하여 나노복합재료를 제조하여 나노복합재료의 특성에 관하여 관찰하였으며, 또한 이를 코팅제로 사용하여 금속 표면의 부식성에 관하여 실험하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에 사용된 Na-MMT는 Kunipia F (일본 Kunimine 사 제품)를 사용하였으며, Na-MMT를 개질하기 위하여 사용한 벤조트리아졸은 동양제철화학의 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 폴리머로 사용된 poly(ethylene-co-acrylic acid) 15 wt% (PEA15)는 Aldrich사의 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 암모니아수(ammonia water)와 HBr은 덕산화학에서 구입해 사용하였다. 그리고 첨가제로 사용한 STN은 일산화학으로부터 구입하였으며, Cymel325는 (주)대명케미테크로부터 구매하여 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. MMT 개질

Na-MMT 3 g을 75 °C의 증류수 100 mL에 24 h 동안 분산시킨다.

벤조트리아졸 0.77 g을 75 °C의 증류수 10 g에 넣은 후 HBr 0.74 g을 투입하여 4 h 동안 반응시킨 후 Na-MMT 분산 용액에 첨가하여 75 °C에서 4 h 동안 반응시켜 친유기성 MMT (Benzotriazole-MMT)를 합성하였다.

2.2.2. PEA/MMT 나노복합재료 코팅액 합성

개질된 MMT 합성용액 110 g에 PEA15 60 g을 넣고, 물을 100 g 넣어준 후 120 °C에서 2 h 동안 가열한 후 암모니아수 25.2 g(25%)을 천천히 dropping하여 실리케이트가 분산되어 있는 PEA 수용성 고분자 나노 복합재료를 합성하였다. 수용성 나노복합재료 용액 100 g에 STN (실리카졸 계) 20.3 g, Cymel 325(멜라민수지 계) 2.0 g, 그리고 물 14.2 g을 넣어 코팅용액을 제조하였다.

2.2.3. 염소분무 테스트

염수분무 실험은 KS D9502에 따라 5% NaCl을 이용하여 분무압을 1 kgf/cm²으로 하고, 염수 분무량을 1 mL/min하여 샘플 챔버에 분무하여 실험하였고, 챔버의 습도는 96~99%, 챔버의 온도는 36 °C로 하여 실험하였다. 염수분무 실험은 KS D9502에 따라 제작된 salt spray tester를 이용하여 실험하였다.

2.2.4. 산소투과도 실험

가스 투과도 측정기는 MOCON OXTRA 2/20 가스 투과도 측정기 (Modern Controls, Inc., Minneapolis, MN)에 의해 측정하였으며, 상대 습도 0%로 유지시킨 후 20 °C에서 시험하였다.

2.3. 분석

X-선 회절패턴(X-Ray Diffractometer, XRD)은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절 분석기를 이용하여 2°에서 30°까지 0.02°의 간격으로 통상의 수법으로 X-선 회절 패턴을 얻었다. 투과전자현미경(Transmission electron micrograph, TEM) 사진은 sample을 embedding 시약(Hard-Spurr)과 함께 캡슐 내에 넣은 후, 24 h 동안 60 °C로 중합 한 후 다이아몬드 칼이 부착된 microtome을 이용하여 두께가 약 70~90 nm로 잘라 만들었다. TEM 용 사진은 가속전압 100 kV가 인가된 Hitachi H-7600을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기화제 합성

일반적으로 지금까지 보고된 바에 의하면 고분자 나노복합재료의 무기물로서는 몬토릴로나이트를 주로 사용하고 있다[7-10]. Na-MMT의 층간에 유기화제를 삽입시킴으로써 실리케이트의 층간을 완전히 분리시켜, 최종적으로 고분자 매트릭스에 실리케이트가 나노크기로 분산되어 있는 상태를 고분자 나노복합재료에 관하여 많이 보고되고 있는데, Na-MMT의 층간에 유기화제를 삽입시키는 이유는 크게 두 가지이다. 즉, MMT의 층간에 고분자의 삽입을 쉽게하기 위하여 실리케이트 층간의 간격을 넓혀주는 것과 친수성인 MMT를 친유성으로 개질시켜 줌으로써 MMT의 층간에 고분자의 삽입을 용이하게 하기 위한 것이다. 이러한 용도로서 현재 많이 사용하고 있는 유기화제는 대부분 염화 알킬암모늄 화합물이며, 고분자 나노복합재료를 연구하는 대부분의 국내 연구자들도 염화 알킬암모늄 화합물을 주로 미국의 Southern Clay사의 제품을 많이 사용하고 있다. PEA 고분자를 나노복

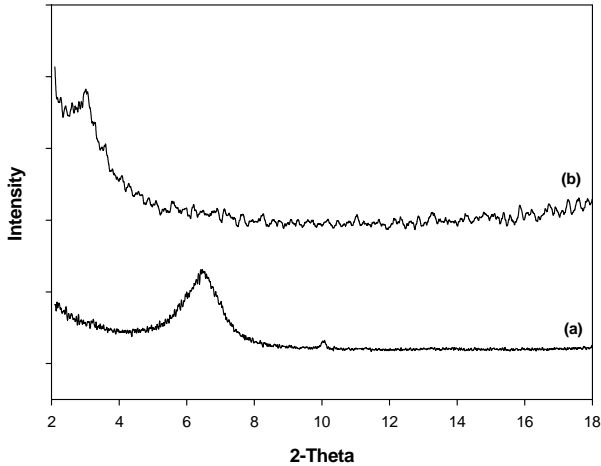


Figure 1. XRD of (a) Na-MMT and (b) benzotriazole-MMT.

합재료화 하기 위해서는 MMT를 개질시켜야 하며, 이를 위해서는 적절한 유기화제의 선택이 매우 중요하다. 이에 본 연구에서는 유기화제로서 벤조트리아졸을 사용하고자 한다. 즉, 벤조트리아졸은 금속의 부식방지제로서 많이 사용되고 있다[11-13]. 따라서 벤조트리아졸은 유기화제로서의 역할과 금속표면 부식방지제 역할을 하고자 한다. 벤조트리아졸을 치환시켜 이것을 MMT의 층간에 삽입시켰으며, XRD로 확인하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림 (a)에서 보는 것과 같이 Na-MMT의 경우 약 6.5도에서 특성 피크를 관찰할 수 있는데, 이는 실리케이트의 층간거리가 약 12.5 Å임을 보여주고 있다. 그림 (b)의 경우 Na-MMT에 벤조트리아졸이 삽입된 경우로서 Na-MMT의 특성피크는 사라지고 약 3.2도에서 새로운 특성 피크를 관찰할 수 있음을 보여주고 있다. 이것은 Na-MMT의 층간에 벤조트리아졸이 삽입되어 있음을 보여주는 것이다. 따라서 벤조트리아졸의 삽입에 의하여 실리케이트의 층간이 증가하였으며, 이에 기존의 알킬암모늄을 주로 사용한 경우와 같이 유기화제로서 역할을 할 수 있음을 보여주고 있다.

3.2. 수용성 고분자 나노복합재료화 코팅제 제조

본 연구에서는 고분자의 코팅제를 합성하기 위하여 PEA 고분자를 선정하였으며, PEA 고분자를 나노복합재료화 하였다. 우선 PEA 고분자는 폴리에틸렌과 폴리아크릴산의 공중합체로 이루어진 고분자로서, 이를 수용화 하기 위해서는 폴리아크릴산을 암모니아와의 반응으로 4차 암모늄 염으로 개질시킴으로서 가능하며, 이에 대한 과정을 아래에 나타내었다.

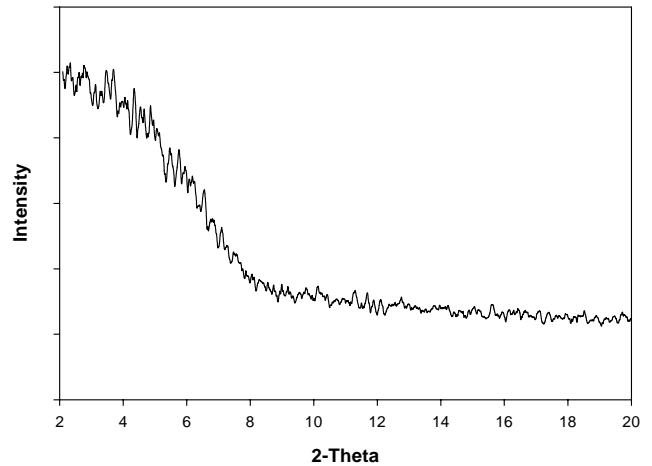
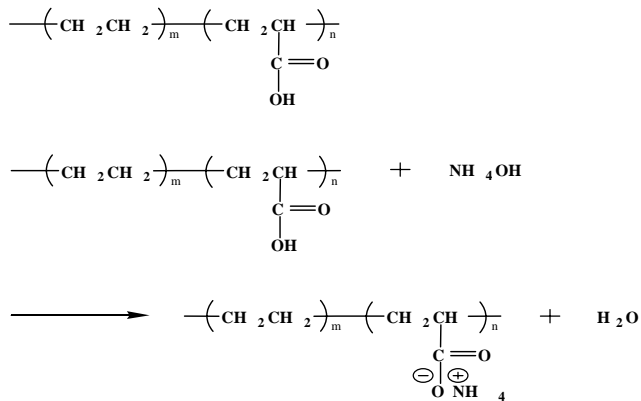


Figure 2. TEM of water soluble PEA nanocomposite.

PEA 고분자에는 폴리아크릴산의 함량에 따라 많은 물성의 차이를 보여주고 있으며, 특히 고분자를 수용화시키는데도 폴리아크릴산의 함량은 매우 중요하다. 즉, PEA 고분자에 폴리아크릴산의 양이 많으면 많을수록 고분자의 수용화는 쉬운 반면에 PEA 고분자를 암모늄염으로 수용화된 고분자를 코팅제를 사용할 경우 암모늄염이 증가할 수록 고분자의 접착력 저하, 친수성으로 인한 내식능력 저하, 그리고 내알칼리성 저하 등의 문제점을 야기시킬 수 있다. 따라서 코팅제로 사용하기 위해서는 적절한 양의 폴리아크릴산을 포함하고 있는 PEA 고분자의 선정이 중요하다. 이에 본 연구에서는 폴리아크릴산의 함량으로서 다른 PEA에 대하여 우선 수용화시키는 실험을 하였다. 그 결과 PEA 고분자에 있는 폴리아크릴산의 무게비가 15 wt% 이상일 경우 고분자의 용해도가 증가하여 고분자의 용해로 인한 반투명한 액상으로 고분자의 수용화가 가능하며, 폴리아크릴산의 무게비가 15 wt% 이하에서는 고분자의 용해가 아닌 유화상태로 존재하였다. 그리고 PEA 고분자에 있어서 폴리아크릴산의 함량이 적을 경우 고분자의 접착력이 떨어지며, 반면에 폴리아크릴산의 함량이 너무 많으면 내알칼리성 저하 등이 우려되기 때문에 본 연구에서는 PEA15를 선택하여 나노복합재료화시켜 코팅제를 사용하였다. PEA15를 사용하여 벤조트리아졸로 개질된 MMT를 이용하여 나노복합재료화시켜 필름으로 만들어서 XRD로 관찰한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 MMT의 특성피크가 사라졌음을 보여주고 있는데, 이는 벤조트리아졸이 삽입된 MMT 층간에 PEA 고분자가 삽입되어 실리케이트의 층간을 박리시키기 때문으로 판단된다. 이렇게 박리된 실리케이트 층이 외부로부터 산소와 수증기를 차단시켜줌으로서 강판의 내식성 향상을 기대할 수 있다. 그리고 나노복합재료화된 고분자의 기본 물성을 비교하기 위하여 코팅액으로부터 필름을 제조하여 고분자의 기계적 특성을 관찰 하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 것과 같이 지금까지 보고된 바와 같이 나노복합재료의 인장강도와 영율이 증가함을 보여주고 있다. 특히, 3배 정도의 영율 증가는 고분자 나노복합재료의 특징이라 할 수 있다.

다음은 기존의 크롬도금 처리없이 내식성이 우수한 고분자 코팅제를 요구하고 있기 때문에, 기존의 사용하고 있는 코팅혼합액 즉, 첨가제로서 사용하고 있는 STN과 Cymel 325가 혼합된 코팅제를 크롬도금 없이 아연 도금만 처리된 강판에 코팅하여 내식성을 관찰한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 염소분무 시간이 24 h 내에서는 아연의 산화물인 백청과 철의 산화물을 관찰되지 않음

Table 1. Mechanical Properties of PEA Nanocomposite Film

Sample	Tensile strength (Mpa)	Elongation (%)	Tensile modulus (Mpa)
PEA	7.54	337.5	70.56
PEA- Nanocomposite	8.71	248.6	474.77

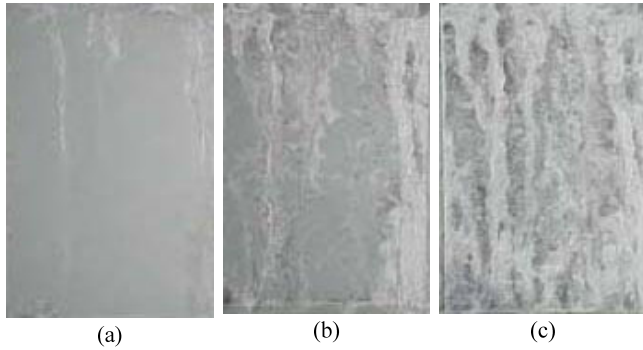


Figure 3. Results of Salt Spray Test of only zinc coated steel with coating agent for (a) 24 hr, (b) 48 hr, and (c) 72 hr.

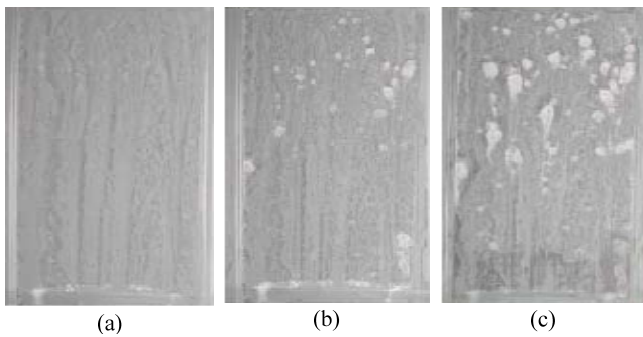


Figure 4. Results of Salt Spray Test of only zinc coated steel with coating agent containing benzotriazole for (a) 24 hr, (b) 48 hr, and (c) 72 hr.

을 보여주고 있다. 그러나 48 h에서는 아연의 산화물인 백청이 많이 진행되고 있음을 보여주고 있으며, 시간이 증가할수록 아연에 의한 백청이 많이 진행되고 있음을 보여주고 있다. 그리고 PEA 고분자 코팅액에 벤조트리아졸만 첨가하여 제조한 코팅액에 대하여 강판의 내식성을 관찰한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 벤조트리아졸을 첨가하지 않았을 경우보다는 강판의 내식성이 향상되었으나, 여전히 강판에 아연의 산화물인 백청이 많이 발생됨을 보여주고 있다. 따라서 강판의 내식성을 부여하기 위해서는 아연의 산화방지를 억제해야 하며, 이를 억제하기 위해서 벤조트리아졸만 코팅제에 첨가할 경우 약간의 효과는 있었으나 완전한 아연의 산화방지를 억제하지는 못함을 보여주었다. 다음은 벤조트리아졸을 MMT에 치환시킨 결과물과 수용성 PEA 고분자로부터 제조된 나노복합재료화된 고분자 코팅제를 합성하여, 이를 이용하여 강판의 내식성을 시험하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 고분자 용액에 실리케이트가 단일 층으로 분산되어 있음으로서 강판의 내식성이 현저히 증가함을 보여주고 있다. 이와 같이 강판의 내식성이 현저히 증가하는 이유로는 벤조트리아졸의 경우 아연의 산화방지제로서의 역할과 고분자의 매트릭스에 분산되어 있는 실리케이트

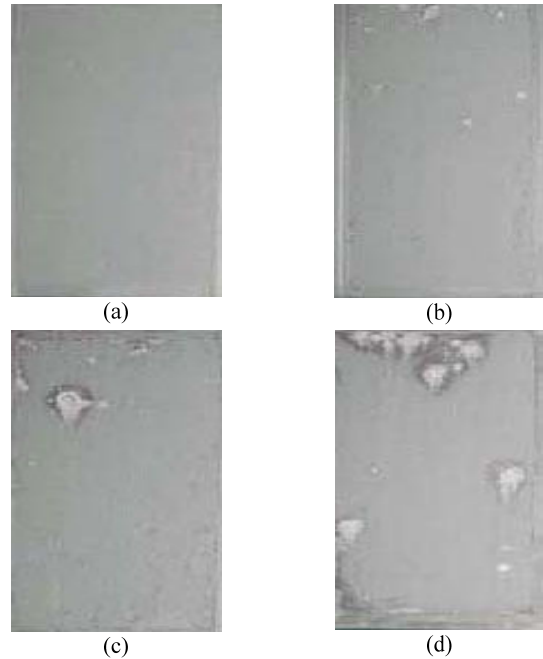


Figure 5. Results of Salt Spray Test of only zinc coated steel with nanocomposite coating agent for (a) 24 hr, (b) 48 hr, (c) 72 hr, and (d) 96 hr.

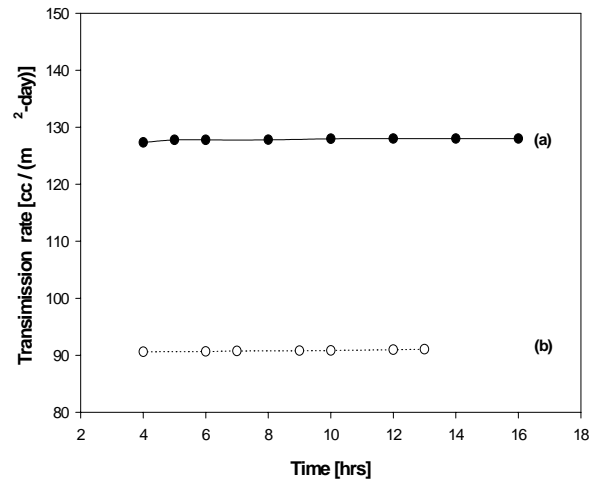


Figure 6. Oxygen permeation rate of (a) PEA and (b) PEA-nanocomposite.

의 층에 의하여 산소 및 수증기의 차단이 지연되는 고분자 나노복합재료의 특성 때문으로 사료된다.

이에 고분자 코팅액을 필름으로 제조하여, 고분자 필름에 분산되어 있는 실리케이트의 층에 의한 산소의 투과도에 대하여 시험하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 순수한 고분자 PEA 보다 고분자 나노복합재료가 고분자 매트릭스에 분산되어 실리케이트 때문에 산소의 투과성이 현저히 감소함을 보여주고 있다. 따라서 현재 사용하고 있는 고분자 코팅액을 실리케이트가 분산되어 있는 나노복합재료화 할 경우 충분히 강판의 내식성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

수용성 고분자 코팅제를 제조하기 위하여 기존에 금속표면 부식 방지제로서 많이 사용하고 있는 벤조트리아졸을 유기화제 사용하여 수용성 PEA 나노복합재료화 고분자 코팅액을 제조하였다. 제조된 수용성 PEA 나노복합재료화 고분자 코팅액을 아연 도금판 처리된 강판에 내식성을 시험한 결과 강판의 내식성이 현저히 증가하였음을 보여주었다. 즉, 유기화제의 부식 억제력과 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 무기물에 의한 산소 및 수증기의 투과도 억제로 인하여 금속 표면의 부식을 지연시켜 주는 것임을 알 수 있다. 따라서 유기화제로서 부식억제 능력이 있는 것을 이용하여 고분자 나노복합재료화 된 코팅액은 새로운 내식 방지용 코팅제로서 사용할 수 있음을 보여주고 있다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 산업자원부 차세대신기술개발 연구비지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, 2nd., Wiley, New York (1971).
2. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Ryew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
3. T. Lan and T. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
4. P. D. Kaviratna, T. Lan, and T. Pinnavaia, *J. Polymer Preprints*, **35**, 788 (1994).
5. M. S. Wang and T. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
6. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
7. S. G. Lyu, Y. H. Park, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Journal of the Institute of Industrial Technology*, **26**, 139 (1998).
8. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 456 (1999).
9. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **23**, 724 (1999).
10. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1005 (1996).
11. G. Trabaneli and V. Carassiti, *Advances in Corrosion Science and Technology*, 1. Plenum Press, 147 (1990).
12. J. C. Scully, *The Fundamentals of Corrosion*, 3rd Ed., Pergamon Press, Oxford (1990).
13. I. L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill Inc., New York, 297 (1980).