

인공해수에서 알루미늄의 부식에 미치는 아미노산의 부식억제효과

천정균 · 김연규*

한국의국어대학교 자연과학대학 화학과

(2009년 7월 15일 접수: 2009년 7월 29일 채택)

Inhibition Effect of Amino Acids on the Corrosion of Aluminum in Artificial Sea Water

Jung-Kyoon Chon and Younkyoo Kim*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Kyunggi-Do 449-791, Korea

(Received July 15, 2009 : Accepted July 29, 2009)

초 록

인공해수에서 일어나는 Al의 부식에 대하여 alanine과 methionine의 부식억제 효과를 조사하였다. 이들 아미노산의 낮은 덮힘율로 보아 Al 표면에 alanine과 methionine는 Langmuir adsorption isotherm에 따른 흡착이 일어나며, 아미노산 안의 카르복시 이온만이 Al에 흡착하는 것으로 보인다.

Abstract : Inhibition effects of alanine and methionine on the corrosion of aluminum were investigated in artificial sea water. Based on the low coverage of alanine and methionine we suggested that alanine and methionine adsorption process in aluminum surface is Langmuir isotherm and the carboxyl ion of amino acids seems to be adsorbed on Al.

Keywords: Sea water, Aluminum, Alanine, Methionine, Adsorption

1. 서 론

알루미늄(Al)은 광범위한 매질에서 부식에 대한 저항성이 높을 뿐만 아니라 열 및 전기전도도가 좋으며 가볍고 유연한 금속이기에 항공기, 자동차, 건축자재, 주방용기, 전자부품 등 실생활에 다양하게 활용되고 있다. Al은 자발적 또는 인위적 산화(anodization)를 통하여 부착력(adhesive force)이 좋은 얇은 산화물(Al_2O_3) 피막을 형성하여 Al 자체를 보호하는 것으로 알려져 왔다.¹⁻⁶⁾ 이와 같은 Al 산화물의 뛰어난 자체 부식 억제력에도 불구하고 공기가 녹아 있는 염화 이온(Cl^-) 매질(chloride media)에서는 Al의 국부적 부식(localized corrosion)이

일어나 부동화 막을 깨트리는 공식(pitting)이 일어나곤 한다. 따라서 Cl^- 매질에서 Al의 부식과 부식 억제에 관한 전기화학적 연구는 큰 관심의 대상이 되었다.⁶⁻¹⁰⁾

일반적으로 산소(O), 황(S), 질소(N)를 포함하는 극성 유기분자 또는 π -전자를 갖는 유기분자들은 금속 표면에 흡착이 잘 되어 금속의 부식을 억제하는 효과를 보이며,^{6,9,11)} 크롬산 염(chromate)이나 희토류 원소의 염(rare earth salt)을 이용하면 환원과정을 억제하여 부식이 억제 효과가 있다는 여러 연구가 보고된 바 있다.¹²⁻¹⁵⁾ 그러나 부식 억제제의 독성이 문제되어 아미노산과 같은 친환경 부식 억제제에 관한 연구가 구리의 경우 활발하게 진행되고 있으나,¹⁶⁻²⁴⁾ Al에 대한 아미노산과 같은 친환경 부식 억제제에 관한 연구는 아직 미미한 상태이다.^{25,26)}

따라서 본 연구에서는 바닷물의 조성 과 비슷한 용액

*E-mail: kimyk@hufs.ac.kr

(artificial sea water, ASW)을 만들어 이 용액에서 Al이 부식될 때 아미노산의 부식 억제 효과와 흡착과정을 조사하였다. 아미노산 중에 물리흡착(physisorption)이 예상되는 비교적 간단한 구조의 alanine과 화학흡착(chemisorption)이 예상되는 S-atom을 포함하는 methionine을 선택하여 연구하였다.

2. 실험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(pc)로 조정하는 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일 사의 EuroCell System을 기준전극과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)가 되도록 구성하여 수행하였다. 동일 회사가 제공한 DC105(Corrosion Techniques)와 Echem Analyst(V 5.3) software를 사용하여 데이터를 측정하고 분석하였다. 작업전극(WE)은 Sigma-Aldrich 사의 순도 99.999%, 직경 3.0 mm인 Al-rod를 절연성 epoxy 수지로 원판 형 알루미늄(Al-disk)전극을 만들어 사용하였다. 기준전극은 포화 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다.

공기가 제거된 용액(deaerated solution)에서의 측정은 Ar을 10분 동안 purging한 후 Ar 분위기에서 수행하였으며 이미 보고된 방법에 따라 인공 해수를 제조하였다.^{24,27} 부식 억제제로 사용한 아미노산은 Merck사의 99% 순도 DL-alanine(Ala)과 Aldrich 사의 98% 이상의 순도인 L-methionine(Met)을 더 정제하지 않고 사용하였다. Al-disk 전극은 측정 전에 No. 1200의 연마지(emery paper)로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 실험하였으며 사전 환원 조건은 -1.8 V에서 120초 동안 환원한 후 60초의 평형 시간을 둔 다음에 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Potentiodynamic Polarization (Pd)

Ar 분위기의 ASW 용액에서 Al 전극을 사전 환원(pre-reduction, -1.8 V에서 120초 동안)시킨 경우와 환원시키지 않은 경우의 Pd 곡선과 각 Pd 곡선으로부터 구한 전기화학적 인자들을 Fig. 1에 요약하였다. Al이 공기 중에 노출되면 곧바로 4~10 nm 정도의 산화피막이 생성되어 순수한 Al의 부식전위는 측정이 어렵고, Al의 산화반응에 따른 Tafel 영역(E 와 log*I*가 비례하는 영역)도 분명하지 않아 Al 환원반응의 Tafel 기울기를 이용하여 부식전위를 얻는다.^{28a,28b}) 보고된 바와 같이 Al이 쉽게 얇은 Al₂O₃ 막을 형성한다면, Al 전극을 환원시키지 않고 측정할 Pd 곡선이 Al/Al₂O₃ 전극의 Pd인 반면, 환원시킨 후에 측정할

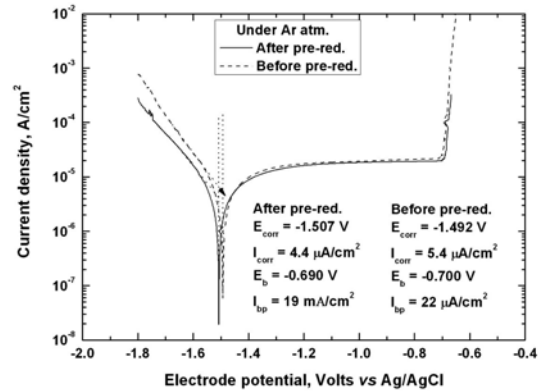


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves for the aluminum electrode in ASW under Ar atm at a scan rate of 1 mV/sec.

Pd는 순수한 Al전극의 Pd곡선일 것이다. Fig. 1의 데이터에 의하면 Al/Al₂O₃ 전극의 부식전위가 Al 전극의 부식전위보다 15 mV 양의 전위를 보이고 있다. 이러한 차이는 Al 위에 생성된 Al₂O₃의 얇은 막에 의한 영향일 것이다. 부식전류와 부동화 전류가 각각 Al 보다 Al/Al₂O₃의 경우에 약간 크게 측정되었는데 이는 Al₂O₃ 막의 표면이 순수한 Al의 표면보다는 거칠기 인자(roughness factor)가 커서 전류가 크게 관측된 것으로 보인다.

ASW와 이 용액에 Ala 또는 Met가 녹아있는 용액에서 측정할 Pd 곡선들은 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 아미노산을 첨가할 경우 중성용액에서 아미노산은 zwitter ion이 되어 암모늄 이온(-NH₃⁺)의 양 전하가 흡착에 영향을 미칠 수 있을 것이다. 카르복시 이온(carboxyl ion, -CO₂⁻)만 존재하는 물질로 sodium benzoate(NaBz)를 선택하여 측정할 Pd 곡선들은 Fig. 4와 같다. Fig. 2, 3, 4에서 Ala, Met, NaBz는 모두 농도가 증가 함에 따라 부식전위

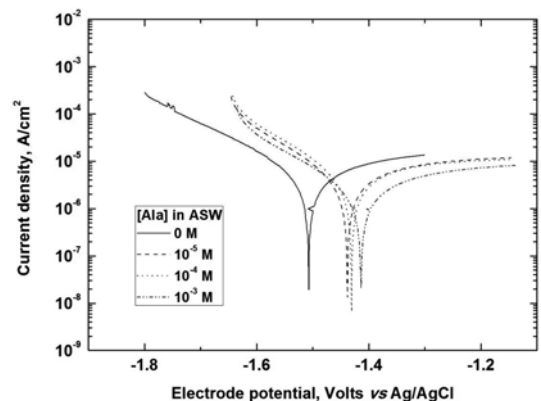


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves for the aluminum electrode in deaerated ASW, containing various concentration of alanine at a scan rate of 1 mV/sec.

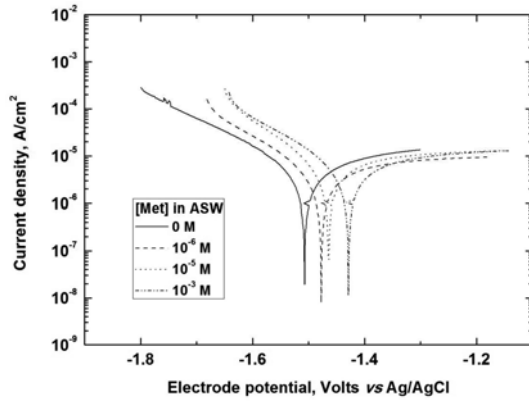


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves for the aluminum electrode in deaerated ASW, containing various concentration of methionine at a scan rate of 1 mV/sec.

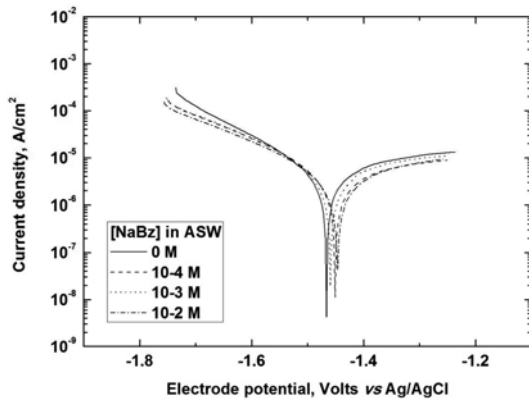


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves for the aluminum electrode in deaerated ASW, containing various concentration of sodium benzoate at a scan rate of 1 mV/sec.

(E_{corr})는 양의 방향으로 이동하고 부식전류와 부동화 전류가 감소하였다. 따라서 세 경우 모두 Al 표면에 카르복시 이온이 흡착되거나, Met의 경우 sulfide(-S-)가 흡착되어 Al의 산화반응 속도를 감소시키는 산화억제(anodic inhibition) 반응구조 임을 보이고 있다.

3.2 Inhibition Efficiency and Adsorption Isotherm

Fig. 2-4의 Pd 폭선에서 환원 Tafel 기울기 $[(dE/d\log I)_c]$ 와, 부식전위의 수직선이 만나는 점으로부터 부식전류를 구하고 (1)식을 이용하여 부식 억제효율을 계산하였다. (1)식에서 I_{corr} 은 아미노산이 없는 ASW에서의 부식전류이고 $I_{corr(inh)}$ 은 아미노산이 첨가된 ASW에서의 부식전류이다. Table 1에 여러 가지 농도의 Ala와 Met 그리고 NaBz에 대한 부식인자(corrosion parameters)를 정리하였다. Ala와 Met 그리고 NaBz 모두 사용한 농도 범위에서

Table 1. Corrosion parameters for different concentration of alanine, methionine and sodium benzoate in ASW. [C], M; I_{corr} , $\mu A/cm^2$; E_{corr} , V; IE, %;

	Ala			Met			NaBz		
[C]	I_{corr}	E_{corr}	IE	I_{corr}	E_{corr}	IE	I_{corr}	E_{corr}	IE
0	5.4	-1.499	0	5.4	-1.499	0	3.45	-1.466	0
1×10^{-6}				3.66	-1.475	32.2			
5×10^{-6}				3.57	-1.467	33.9			
1×10^{-5}	3.26	-1.453	39.6	3.52	-1.464	34.8			
5×10^{-5}	3.58	-1.455	33.7	3.25	-1.463	39.8			
1×10^{-4}	3.33	-1.432	38.3	3.05	-1.435	43.5	2.98	-1.451	13.6
5×10^{-4}	2.95	-1.445	45.4	3.0	-1.445	44.4	2.75	-1.476	20.3
1×10^{-3}	2.63	-1.44	51.3	3.18	-1.425	41.1	2.79	-1.477	19.1
5×10^{-3}							2.48	-1.459	28.1
1×10^{-2}							2.06	-1.446	40.3
0.1							2.28	-1.462	33.9

50% 미만의 흡착효율을 (θ 는 0.5 미만) 보이는 것으로 보아 효율이 높은 부식억제 역할은 못 하는 것으로 보인다.

$$IE = \{I_{corr} - I_{corr(inh)}\} \times 100 / I_{corr} \quad (1)$$

부식 억제제가 전극 표면에 흡착되는 정도, 즉 덮임률(θ)은 (2)식에 의하여 계산하였다.^{16,20,21,24} (2)식에 의하여 구한 θ 를 이용하여 일차적으로 Langmuir isotherm(3식)을 적용하였다.^{29,30} 여기에서 K는 흡착 평형상수, C는 아미노산의 농도이다. (3)식을 변형한 (4)식을 이용하여 C의 변화에 대한 (C/ θ)를 도시하여 절편으로부터 K를 구할 수 있으며, 이때 (4)식의 기울기가 1.0 보다 클 경우에는 modified Langmuir isotherm (5)식을 적용하여 기울기와 절편으로부터 K를 구한다. 또한 평형상수 K와 흡착 자유에너지 ΔG_{ads} 의 관계식은 (6)식과 같으며 여기에서 용매가 물이므로 C_{solv} 는 55.5 mol/dm^3 이고, R은 기체상수, T는 절대온도이다.

$$\theta = \{I_{corr} - I_{corr(inh)}\} / I_{corr} \quad (2)$$

$$K = \theta / \{C(1-\theta)\} \quad (3)$$

$$(C/\theta) = (1/K) + C \quad (4)$$

$$(C/\theta) = (n/K) + nC \quad (5)$$

$$K = \{1/C_{solv}\} \exp\{-\Delta G_{ads}^0 / RT\} \quad (6)$$

$$\theta = (RT/r) \ln(KaC) = (1/f) \ln(KC) \quad (7)$$

아미노산의 zwitter ion 구조에서 암모늄 이온이 물리 흡착 되거나 카르복시 이온 또는 치환체 중의 -S-가 화학 흡착 될 것으로 가정하면 인접한 암모늄 이온 또는 카르복시 이온 및 치환 기(substituent)들 사이에 밀어내는 힘

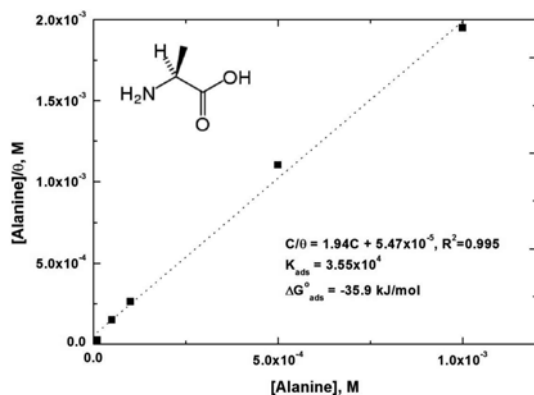


Fig. 5. Curve fitting of alanine adsorption on aluminum by Langmuir isotherm in deaerated ASW.

(repulsive force)이나 끌어 당기는 힘(attractive force)이 작용할 수 있으므로 Temkin의 logarithmic isotherm인 (7)식이 적용될 것이다.^{31,32} (7)식에서 $f=r/RT$ 로써 (여기서 r 은 흡착분자들 사이의 상호작용, 흡착에너지가 θ 에 비례하여 변할 때 ($\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{ads}}^{\circ} + r\theta$) 비례상수이다.) 이는 흡착분자간의 상호작용을 나타내는 인자이며 $f > 0$ 이면 흡착분자간에 서로 끌어 당기는 힘(attractive force)이 작용하고, $f < 0$ 일 때는 밀어내는 힘(repulsive force)이 작용함을 의미한다.

Alanine의 경우: Ala의 농도가 10^{-4} M일 때 부식억제 효율이 약 45%이었으며, Langmuir isotherm을 적용하여 C 의 변화에 대한 C/θ 를 도시하면 Fig 5와 같다. 상관관계($R^2 = 0.995$)가 비교적 좋은 편이나 기울기가 1.94로 1.0에서 벗어나므로 modified Langmuir isotherm (5식)을 적용하여 구한 흡착 평형상수는 $K_{\text{ads}} = 3.55 \times 10^4$, 흡착 자유에너지는 $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -35.9$ kJ/mole이다. Temkin isotherm (7)식을 적용하여 $\log C$ 에 대한 θ 의 변화는 선형관계를 보이지 못하였고 θ 가 0.5 미만이므로 흡착 분자들 사이의 상호작용을 무시할 수 있어 Temkin 보다는 Langmuir 등온식을 적용하는 것이 타당하게 보인다. $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ 값이 -20 kJ/mol 보다 클 경우에 전극표면과 흡착분자 사이의 정전기적 인력 또는 van der Waals 힘에 의해 물리흡착이 일어나고, -40 kJ/mole 보다 작을 경우에는 배위결합에 의한 화학흡착이 일어난다고 알려져 있다.^{20,21,33} 인공해수에서 Al 전극에 대한 Ala의 $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ 가 -35.9 kJ/mole인 것으로 보아 알루미늄 전극에 대한 Ala의 흡착과정은 카르복시 이온에 의한 약한 화학흡착이 일어나는 것으로 보인다.

Al 전극의 영 전위(potential of zero charge, E_{pzc} vs Ag/AgCl)는 10^{-2} M NaCl이 첨가된 pH 8.4의 borate 완충용액에서 -1.2 V 인 것으로 보고된 바 있다.³⁴ 이로 미루어 ASW의 경우 E_{pzc} 는 -1.2 V에 근접할 것으로

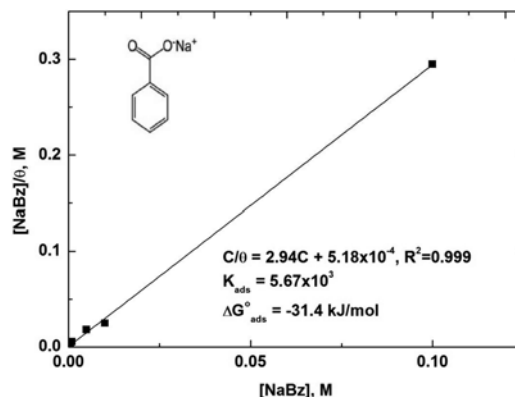


Fig. 6. Curve fitting of sodium benzoate adsorption on aluminum by Langmuir isotherm in deaerated ASW.

예상된다. Fig 2에 의하면 Ala가 첨가되어도 E_{corr} 이 E_{pzc} 보다 음의 전위인 약 $-1.5 \sim -1.4$ V 사이인 것으로 보아 Al 표면이 양전하를 갖게 되므로 Cl⁻의 흡착이나 Ala의 카르복시 이온 부분의 흡착이 잘 일어날 것이다. Cl⁻의 흡착이 우세하면 정전기적 인력에 의하여 Ala의 암모늄 이온 부분이 전극을 향하는 물리흡착이 일어날 것이며, 카르복시 이온 부분의 흡착이 우세하면 카르복시 이온의 n-전자가 Al에 배위되는 화학흡착이 일어날 것이다. 비교물질로 선택한 카르복시 이온만 존재하는 NaBz의 경우(Fig. 6 참조)도 10^{-4} 에서 0.1 M 사이에서 $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ 가 -31.4 kJ/mole인 것으로 미루어, Ala의 흡착은 화학흡착이 주로 일어날 것으로 예상된다.

Methionine의 경우: Fig 3처럼 Met의 농도가 증가함에 따라 E_{corr} 은 양의 방향으로 이동하면서 θ 는 증가하였지만 0.45를 넘지 못하였고, Langmuir isotherm을 적용한 C 에 대한 C/θ 의 도시는 Fig 7과 같다. 상관관계

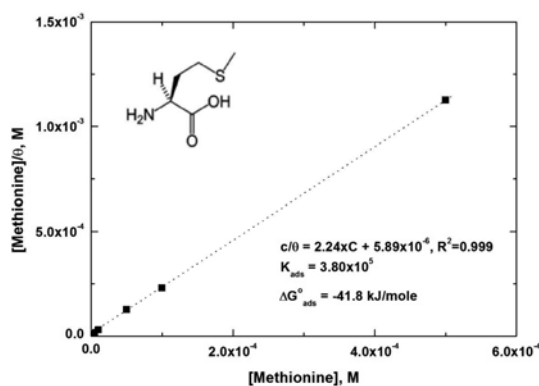


Fig. 7. Curve fitting of methionine adsorption on aluminum by Langmuir isotherm in deaerated ASW.

($R^2=0.9999$)는 매우 좋은 편이나 기울기가 2.24로 1.0에서 벗어나므로 modified Langmuir isotherm (5식)을 적용하여 구한 흡착 평형상수는 $K_{ads}=3.80 \times 10^5$, 흡착 자유 에너지는 $\Delta G^{\circ}_{ads} = -41.8 \text{ kJ/mole}$ 이었다. (7)식을 적용하는 logC에 대한 θ 의 변화는 선형관계를 보이지 못하였고 θ 가 0.45 이하이므로 흡착 분자들 사이에 상호작용이 거의 없어 Temkin 등온식 보다 Langmuir 등온식이 잘 적용될 것이다. 유기분자 내에 thiol(-SH)이나 sulfide(-S-)가 들어 있는 경우 화학흡착에 의한 흡착이 잘 일어나는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ Met 분자 안에 있는 치환 기 중 sulfide(-S-CH₃)의 n-전자가 Al배위되는 화학흡착이 일어나는 것으로 보인다.

4. 결 론

ASW 용액에서 alanine, methionine, 및 sodium-benzoate는 산화억제에 의한 Al의 부식을 억제하는 효과를 보이고 있으며,

1. Alanine과 sodium-benzoate는 분자 안에 있는 카르복시 이온의 산소에 있는 비 결합전자(non-bonding electron)가 Al표면에 배위되는 화학흡착을 일으키며,
2. Methionine은 분자 안에 있는 치환 기의 (-S-)에 있는 비 결합전자가 Al표면에 배위되는 화학흡착을 일으키며,
3. 세 물질 모두 coverage가 $\theta < 0.5$ 로, 흡착분자들 사이에 상호작용이 거의 없는 Langmuir adsorption isotherm에 따른 흡착이 일어나는 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

참고문헌

1. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria (English Ed. by J.A. Franklin)", Nat. Assoc. Corr. Eng., Houston, 168-176 (1974).
2. O'M. Bockris and S. U. M. Khan, "Surface Electrochemistry, A Molecular level Approach", Plenum, New York, 771 (1993).
3. C. Vargel, M. Jacques, and M. P. Schmidt, "Corrosion of Aluminum", Elsevier, **2004**, Science-Direct Online Ed. 113 (2007).
4. A.A. El-Shfei, S.A. Abd El-Maksoud, and A.S. Fouda, "The role of indole and its derivatives in the pitting corrosion of Al in neutral chloride solution", *Corros. Sci.*, **46**, 579 (2004).
5. R. C. Barik, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, K. R. Stokes, and R. L. Jones, "Corrosion, erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al₂O₃ coatings", *Surf. & Coat. Tech.*, **199**, 158 (2005).
6. E. M. Sherif and S. -M. Park, "Effects of 1.4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.5 M sodium chloride solution", *Electrochim. Acta*, **51**, 1313 (2006).
7. W. Lee and S. Pyun, "Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminum in 0.01 M NaCl solution", *Electrochim. Acta*, **45**, 1901 (2000).
8. M. M. Osman, "Corrosion inhibition of aluminum-brass in 3.5% NaCl solution and sea water", *Mater. Chem. and Phys.*, **71**, 12 (2001).
9. D. Zhu and W. J. van Ooij, "Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution", *Corros. Sci.*, **45**, 2177 (2003).
10. A. M. Abdel-Garber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayady, and M. Saadawy, "Kinetics and thermodynamics of aluminum dissolution in 1.0 M sulphuric acid and containing chloride ions", *Mater. Chem. and Phys.*, **98**, 291 (2006).
11. I. L. Rozenfeld, "Corrosion Inhibitors (Translated by Ron and Hilary Hardin)", McGraw-Hill, New York, **1981**,
12. O. Lunder, J. C. Walmsley, P. Mack, and K. Nisancioglu, "Formation and characterization of a chromate conversion coating on AA6060 aluminum", *Corros. Sci.*, **47**, 1604 (2005).
13. M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. J. Marcos, and M. A. Rodriguez-Chacon, "Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminum alloys: a review", *Corros. Sci.*, **40**, 1803 (1998).
14. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. J. Cano, and M. J. Marcos, "High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminum alloys", *Appl. Surf. Sci.*, **189**, 162 (2002).
15. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. J. Cano, and M. J. Marcos, "Advanced generation of green conversion coatings for aluminum alloys", *Appl. Surf. Sci.*, **238**, 278 (2004).
16. G. Moretti and F. Guidi, "Tyrophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M sulfuric acid", *Corr. Sci.*, **44**, 1995 (2002).
17. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, and A. Matthew, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution", *Corr. Sci.*, **45**, 1257 (2003).
18. J. B. Matos, L. P. Pereira, S. M. L. Agostinho, O. E. Barcia, G. G. O. Cordeiro, and E. D'Elia, "Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium", *J. Electroanal. Chem.*, **570**, 91 (2004).
19. D. Q. Zhang, L. Gao, and G. Zhou, "Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid compounds", *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 1081 (2005).
20. W. A. Badawy, K. M. Ismail, and A. M. Fathi, "Corrosion control of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids", *Electrochim. Acta*, **51**, 4182 (2006).
21. K. M. Ismail, "Evaluation of cysteine as environmentally

- friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions”, *Electrochim. Acta*, **52**, 7819 (2007).
22. V. Shinde, A. B. Gaikwad, and P. P. Patil, “Synthesis and characterization of corrosion protective poly(2,5-dimethyl-aniline) coating on copper”, *App. Surf. Sci.*, **253**, 1037 (2007).
 23. M. I. Redondo and C. B. Breslin, “Polypyrrole electro-deposited on copper from an aqueous phosphate solution: Corrosion protection properties”. *Corr. Sci.*, **49**, 1765 (2007).
 24. J. -K. Chon and Y. Kim, “Inhibitor effect of amino acids on the corrosion of copper in artificial sea water”, *J. Korean Chem. Soc.*, **52**, 434 (2008).
 25. G. Bereket and A. Yurt, “The inhibition effect of amino acids and hydroxyl carboxylic acids on pitting corrosion of aluminum alloy 7075”, *Corr. Sci.*, **43**, 1179 (2001).
 26. A. Yurt, G. Bereket, and C. Ogretir, “Quantum chemical studies on inhibition effect of amino acids and hydroxyl carboxylic acids on pitting corrosion of aluminum alloy 7075 in NaCl solution”. *J. Mol.Struct. THEOCHEM*, **725**, 215 (2005).
 27. J-K. Chon and Y. Kim, “Corrosion and passivation of copper in artificial sea water”, *J. Korean Chem. Soc.*, **51**, 305 (2007).
 28. a)pp102~103 in Ref.3, b)pp173~178 in Ref.3. c)p320 in Ref.3.
 29. B. B. Damaskin, O. A. Petrii, and V. V. Batrakov, “Adsorption of Organic Compounds on Electrodes (English Ed. by Uvarov. E.B.)”, Plenum press, New York, 86 (1971).
 30. J. M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J. L. Polo, and S. Miguel, “Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media”, *Corr. Sci.*, **45**, 427 (2003).
 31. E. Gileadi, “Electrode Kinetics for Chemists; Chemical Engineers and Material Scientist”, VCH Publisher, New York, 267 (1993).
 32. p263 in Ref.2.
 33. P. W. Atkins, “Physical chemistry”, *4th Ed.* Oxford University Press, Oxford, 885 (1993).
 34. O’M. Bockris and Y. Kang, “The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals”, *J. Solid State Electrochem.* **1**, 17 (1997).