

염분농도에 따른 콘크리트 모사 세공용액에서의 철근 부식특성

남상철^{*†} · 조원일 · 조병원 · 윤경석 · 전해수*

한국과학기술연구원 전지 · 연료전지 센터, *고려대학교 화학공학과
(1998년 3월 13일 접수, 1998년 4월 22일 채택)

Corrosion of Reinforcing Steel in Simulated Pore Solution with Chloride Ion

Sang-Cheol Nam^{*†}, Won-Il Cho, Byung-Won Cho, Kyung-Suk Yun, and Hai-Soo Chun*

Battery and Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received March 13, 1998; Accepted April 22, 1998)

요약: 염분이 함유된 콘크리트 모사 세공용액 중에서의 철근 부식반응을 Tafel 분극법과 교류 임피던스법에 의해 비교·고찰하였으며, 철근 표면의 거칠기와 산화피막층에 의한 부식거동을 연구하였다. 전기화학적 교류 임피던스법에 의한 철근부식의 진단은 매우 유용하며, 제안된 모델과 실험결과가 잘 일치하였다. 염분농도가 증가할수록 부식전위는 cathodic-방향으로 이동하여 부식화률이 증가하였으며, 부식전류도 동일한 양상을 보였다. 철근 표면의 산화피막은 주사전자현미경과 AES (Auger electron spectroscopy)로 분석하였다. Torch로 15초간 열처리하여 형성된 철근표면의 산화피막은 오히려 철근부식을 촉진하였으며, 철근 표면의 거칠기가 증가할수록 부식속도는 증가하였다. 또한, 초기 콘크리트 모사세공 용액의 온도 증가는 철근 부식속도의 증가를 가져왔다.

Abstract: Rebar corrosion in a simulated pore solution (SPS) with chloride ion was analyzed by Tafel and AC impedance method and corrosion effects of surface roughness and iron oxide layer were also investigated. Corrosion estimation of rebar by electrochemical impedance spectroscopy is very useful, and the measured value can be adapted to proposed electrochemical equivalent circuit model. Corrosion potential increased to the cathodic direction as the concentration of chloride ions increased and corrosion current had the same tendency as above. Surface films were analyzed with scanning electron microscope and Auger electron spectroscopy. Thermally oxidized layer by torch flame for 15 sec was very poor at anti-corrosive property. The corrosion rate of rebar increased as the surface roughness increased. Also, higher temperatures above RT of SPS in initial stage caused a rebar to be corroded faster.

Key words: Rebar Corrosion, SPS, Tafel, AC Impedance, Corrosion Rebar

1. 서 론

콘크리트 구조물에서의 철근은 시멘트 경화체의 세공용액이 강 알칼리성을 띠고 있기 때문에, 그 표면에 부동태피막을 형성하여 부식으로부터 보호된다. 그러나, 세공용액에 염소이온이 혼입되어 있을 경우, 즉 외부로부터 염분이 침투하거나 제대로 세척이 안된 해사를 사용한 경우에는 초기에 이러한 부동태 피막이 생성되지 못하고, 공식 (pitting)에 의해 부식반응이 진행되며[1], 이러한 결과는 본래의 체적에 비해 약 2.5배 팽창된 부식생성물의 생성을 초래하여 구조물에 균열을 일으키게 하는 요인이 된다.

이러한 부식현상은 그 중요성 때문에 여러 학자들에 의해 활발히 연구가 진행되고 있으며, 초기 철근의 표면상태[2], 거칠기, 시멘트 혼합물의 경화에 수반하는 수화열등에 크게 영향을 받게 된다. 이러한 부식을 방지하기 위해서 애폐시 도막철근[3] 혹은 부식 억제제 등[4-7]을 사용하거나 또는 부식이 전기화학반응이라는 점을 이용한 전기방식 등[8]을 실시하고 있다. 부식현상을 전기화학적으로 측정하는 방법으로는 자연전위법, Tafel 분극법, 전기저항법, 교류 임피던스법, 전기화학적 노이즈법 등이 있으며, 각각의 방법에 따라

정성, 정량, 실험실 및 현장 적용성 등에 고유의 특징을 가지고 있다. 특히, 교류 임피던스법은 전극표면의 고유 전위를 변화시키지 않을 만큼의 미소량의 교류전압을 인가하여 이의 응답전류와 교류 저항을 측정하여 부식 메커니즘 및 여러 가지 부식현상에 관한 정보를 제공하여 주는 유용한 방법으로, 이를 자연전위법과 병행하면 정성·정량분석을 비교적 손쉽게 수행할 수 있는 이점이 있다.

본 연구에서는 콘크리트 구조물에서의 철근 부식현상을 전기화학적인 측면에서 이해하고, 실제 현장에서의 부식의 유무를 비파괴적으로 측정하기 위해 콘크리트 화합물 내부의 세공용액을 모사하여, 용액 중에서의 염분의 함유량에 따른 부식현상을 고찰하였으며, 기존의 Tafel분극법과 교류임피던스법과의 비교를 시도하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 철근 시편의 화학 조성은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 철근을 10 mm 두께로 절단하여 구리도선을 연결한 후, 철근의 절단면이 전극으로 사용되어질 수 있도록 애폐시 수지로 봉입하여 작동전극으로 사용하였다. 전극의 단면적은 0.64 cm²이며, #120과 #600 연마지, 0.05 μm 크기의 알루미나 분말을 사용하여 3가지 표면상태를 가질 수 있도록 하였다. 실험에 앞서 연마된 표면을 nital (4% HNO₃ in ethanol)에 10초간 침지하여 전처리하였으

† 주 저자 (e-mail: scnam@kistmail.kist.re.kr)

Table 1. Element Composition of the Reinforcement Bar Used (wt %)

Components	Fe	Si	Mn	Cu	Cr	C
	98.7	0.24	0.61	0.35	0.085	0.24
Analysis method	AA & WET	AA & WET	AA	AA	ICP	EA

며 에탄올과 중류수로 세척하였다. 철근표면에 산화피막이 존재할 경우의 부식형태 고찰은 torch로 15 sec간 열처리 후 열처리한 시편을 사용하였다.

부식시험을 위한 전기화학적 셀의 구성은 흑연전극을 보조전극으로, 포화 칼로멜 전극 (SCE)을 기준전극으로, 준비된 철근 시편을 작동전극으로 각각 사용하여 3전극 시스템이 되도록 하였다. 용액은 Flis와 Zakroczymski가 [9] 주장한 대로 콘크리트 내부 세공 속의 용액을 모사하여 0.6 M NaOH, 0.18 M KOH를 중류수에 녹인 후 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포화시켰으며, NaCl을 가하여 임의의 NaCl 농도를 갖도록 하였는데 (이하 SPS라 칭함), 제조된 용액의 pH는 모두 13.6 이상이었다. 또한, 시멘트 경화시의 초기 수화열이 부식에 미치는 영향을 고려하기 위해, 철근시편을 침지시킨 SPS용액을 항온 조내에서 일정 온도로 24시간 유지시킨 후, 상온에서 시간에 따른 자연전위 및 기타 전기화학 실험을 실시하였다.

실험장치의 구성은 Figure 1과 같으며, EG & G PARC (USA)사의 potentio/galvanostat M263A를 이용하여 Tafel분극곡선 및 자연전위를 구하였다. 또한, Schlumberger (England)사의 Solatron SI 1280 impedance analyser를 사용하여 Nyquist plot을 얻었고, Schlumberger사의 Zsim software에 의한 CNLS (Complex Nonlinear Least Squares) fitting법을 이용 부식전류 계산에 필요한 파라미터를 구하였으며, 이때 65 kHz~0.1 Hz를 실험 주파수 영역으로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경면 연마한 철근표면에서의 부식특성

Figure 2에 0.16 N NaCl을 함유한 SPS용액 중에서 철근 시편에 대하여 순환 전류-전위법에 따라서 전위를 인가하여 얻어진 결과를 보았다. J. Flis와 T. Zakroczymski가 보고한 결과와 유사하게 나타났으며, 영역-1에서는 Fe 가 Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 으로 산화되고, 영역-2에서는 부식생성물인 Fe(OH)_2 가 다시 산화하여 FeOOH 가 생성되며 영역-3에서 나타나는 낮은 전류값은 Fe_3O_4 의 양극산화에 기인한다 [9]. -0.2 V_{vs. SCE} ~ 0.4 V_{vs. SCE} 부근에서는 안정한 산화피막이 생성되므로 전류가 거의 흐르지 못하며, 이러한 보호막을 제거할 수 있을 만큼의 충분한 염소 이온이 존재하거나 또는 0.5 V_{vs. SCE} 이상의 영역에서는 부동태 피막이 국부적으로 파괴되는 이른바 공식 (pitting corrosion)이 일어나게 된다. SPS 용액이 강화철근이 놓여 지는 콘크리트 환경과 일치하지는 않을지라도, 본 실험에서 제조된 용액이 다른 연구자들의 보고에서 얻어진 유사한 결과를 나타내므로 적합한 콘크리트 내부의 화학적인 환경 모사가 이루어진 것으로 판단된다.

영역-4에서는 생성된 FeOOH 가 다시 Fe(OH)_2 로 환원하며, 영역-5에서는 부식생성물인 Fe_3O_4 가 수산화물인 Fe(OH)_2 로 바뀌게 된다. 이러한 순환 전류-전위 곡선으로부터 영역-1에서만 철근의 부식이 관여되어 있음을 알 수 있으며, 다른 피크들에서 나타나는 전류값은 해당 부식생성물의 산화나 환원에 기인하는 것이므로, 이러한 전류 피크의 크기로부터 부식의 양을 간접적으로 알 수 있다. 또한, 주사회수에 따라서 영역-1, -2, -3에서의 전류값이 점차적으로 증가하는 것으로 보아 전극표면이 활성화되어 부식이 활발히 진행됨을 유추할 수 있다.

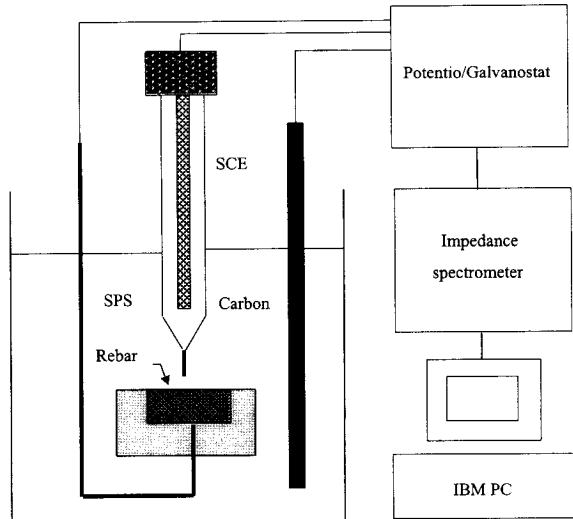


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

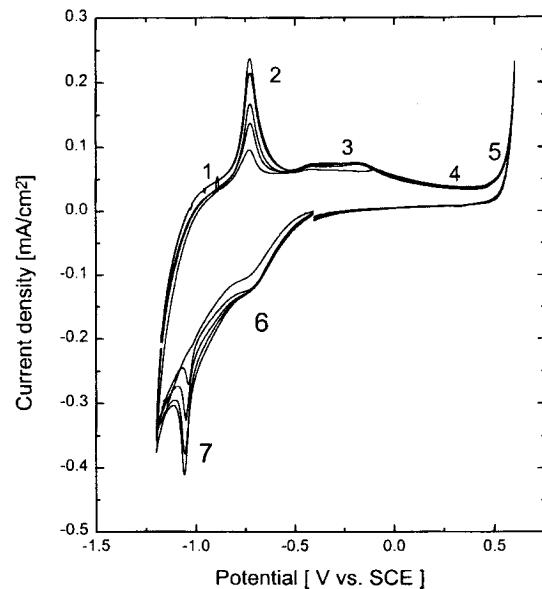


Figure 2. Cyclic voltammograms for reinforcing steel in a simulated pore solution in addition of 0.16 N NaCl.

염소이온 존재 하에서 일어나는 철의 부식과정을 Figure 3에 나타냈는데, 염소이온은 철근 표면을 공격하여 철 염화물을 만들며, 다시 수산화기와 반응하여 부식생성물인 수산화철을 만들게 되는데, 이때 생성되는 수산화철의 조직은 매우 다공성을 띠게 되므로 부동태피막으로서 작용하지 못하고, 오히려 철근의 부식량을 늘리는데 기여한다. 가능한 철의 부식반응을 식 (1)~(8)에 나타내었다 [10].

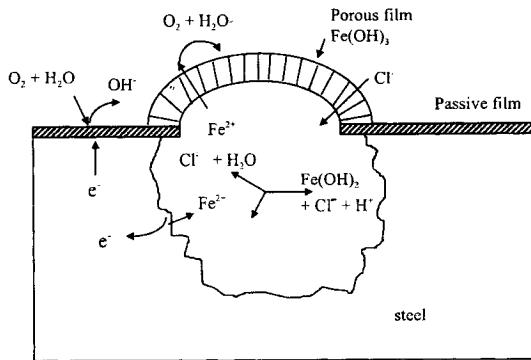


Figure 3. Schematic diagram of corrosion process at an actively growing pit in steel.

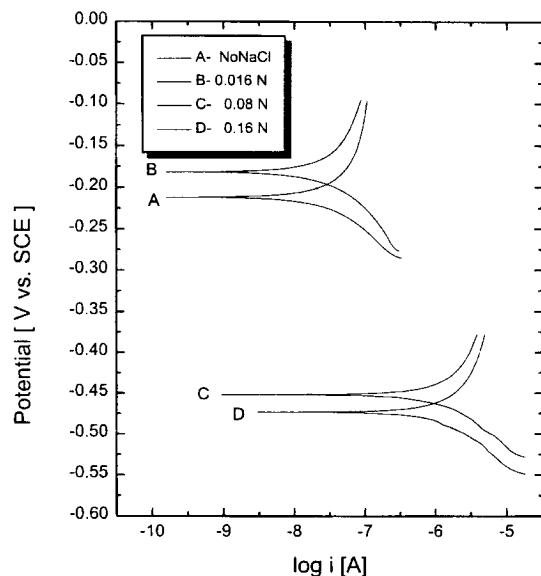


Figure 4. Tafel plots of bare rebar in simulated pore solution after 504 h.

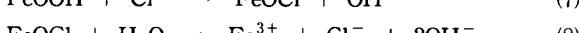
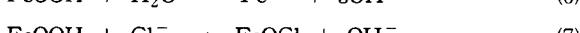
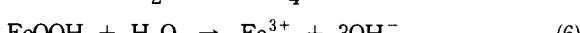
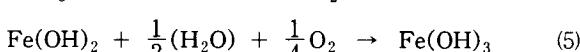
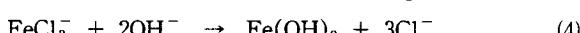
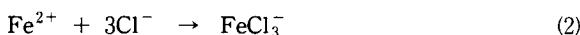


Figure 4는 염분농도에 따른 철근 시편의 Tafel 분극곡선을 나타낸 것이다. 곡선의 뾰족한 부분이 가리키는 전위값은 기준 전극에 대한 철근의 자연전위값을 나타낸 것으로서, 부식유무를 판단하는 기준으로 사용되어 진다. ASTM에서는 $-0.276 \text{ V}_{\text{vs. SCE}}$ 이하에서는 95% 이상 부식이 진행될 가능성이 있는 것으로 규정되어 있으며, 그림에서 보듯이 0.08 N, 0.16 N의 염분을 함유한 SPS 용액에서 부식이 진행되고 있음을 알 수 있다. 또한, 부식전위를 기준으로 음극

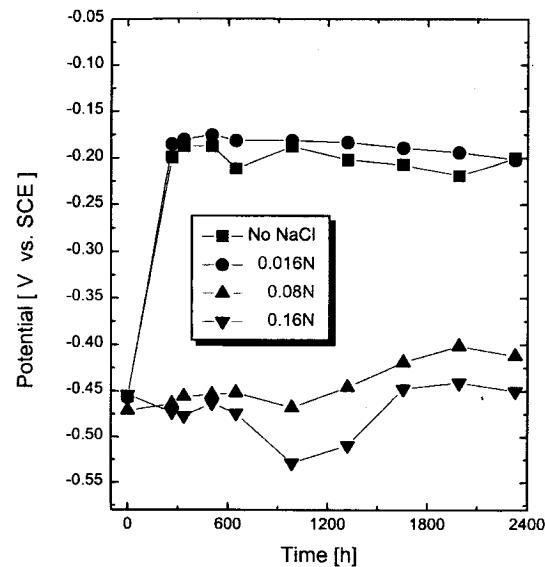


Figure 5. The plot of corrosion potential as a function of time in simulated pore solution [bare rebar].

전위-전류곡선과 양극 전위-전류곡선의 직선부분을 의심하여 서로 교차하는 지점의 전류값을 부식전류라고 칭하는데, 염분이 다양하게 되어 있는 용액일수록 음의 방향으로 큰 값을 나타냈다.

시간경과에 따른 철근의 자연전위값 변화는 Figure 5에 나타났다. 초기에는 4가지 용액 모두 $-0.47 \text{ V}_{\text{vs. SCE}}$ 부근을 가리켰으나, 염분을 함유하지 않은 용액과, 0.016 N 염분함유 용액에서는 일정시간 경과 후 급격히 상승하여 일정한 전위값을 나타내었으며, 이는 강 알칼리성인 용액과 용액중의 칼슘이온으로 인하여 표면에 산화피막이 생성되었기 때문이다. 그러나 0.08 N, 0.16 N의 염분을 함유하는 용액에서는 이러한 산화피막 생성에도 불구하고 $-0.45 \text{ V}_{\text{vs. SCE}}$ 정도의 낮은 전위를 계속하여 유지하는 것으로 보아, 염소 이온이 많이 함유되어 있을 경우에는 초기에 부식 가능성을 판단할 수 있다.

Figure 6은 각각의 염분농도에 따른 SPS용액 중에서 2400시간 경과한 철근의 표면을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과이다. 이 결과로 부터 칼슘이 수산화물 형태로 철근 표면에 결정을 이루며 형성되는 것을 알 수 있으며, 철근자체의 표면도 염분농도가 높을 경우에는 부식생성물의 형태로 떨어져 나와 있음을 관찰할 수 있었다. Figure 7에 나타낸 철근 표면의 평평한 부분에 대한 AES에 의한 해당 원소의 깊이 방향 분포 결과에 의하면 철근 표면에 칼슘과 철의 산화물 형태가 관측되었는데, 이러한 산화물이 부식을 강하게 억제시키는 요인으로 작용함을 알 수 있다.

부식생성물의 정량화는 Tafel 분극법과 교류 임피던스법에 의해 부식속도를 측정하여 구하였다. Figure 8에 나타낸 결과에서 알 수 있듯이 시간이 경과함에 따라 동일한 주파수에서의 임피던스 값이 크게 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이로부터 반원의 지름 또한 크게 감소할 것으로 판단된다. 따라서 0.16 N 염분함유 용액에서는 시간 경과에 따라 R_2 값이 점점 감소하며, 이는 곧 부식전류가 증가하는 것을 의미한다. 이때, 낮은 주파수 영역에서 직선부분이 나타나지 않은 것은 생성된 부식생성물의 양이 매우 미약하여, 그 충돌 통합 확산반응이 존재하지 않기 때문인 것으로 판단된다.

콘크리트 모사세공 용액 중에서 일어나는 철근 부식에 대한 전기화학적 등가회로를 Figure 9에 나타내었다. 여기서, 저항 R_0 은 전해질 저항이며, R_1 은 부식생성물과 전해질사이의 계면에 해당하는 저항, R_2 는 철근표면에서의 전하이동에 의한 저항으로 볼 수 있다.

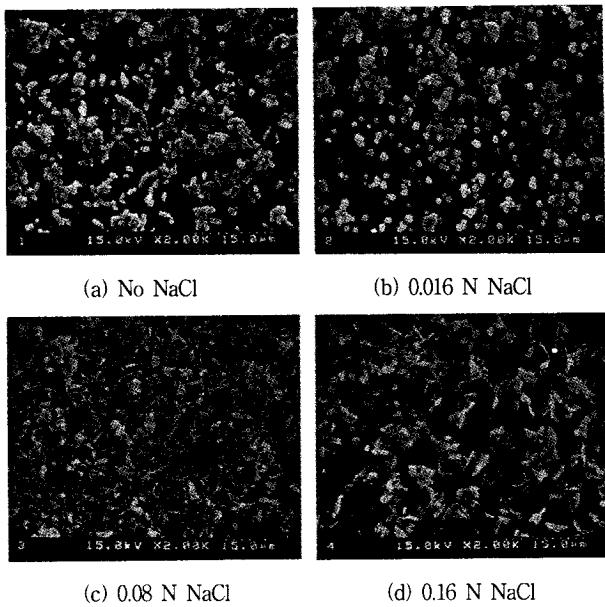


Figure 6. Scanning electron micrographs of rebar surface in a SPS after 2400 h.

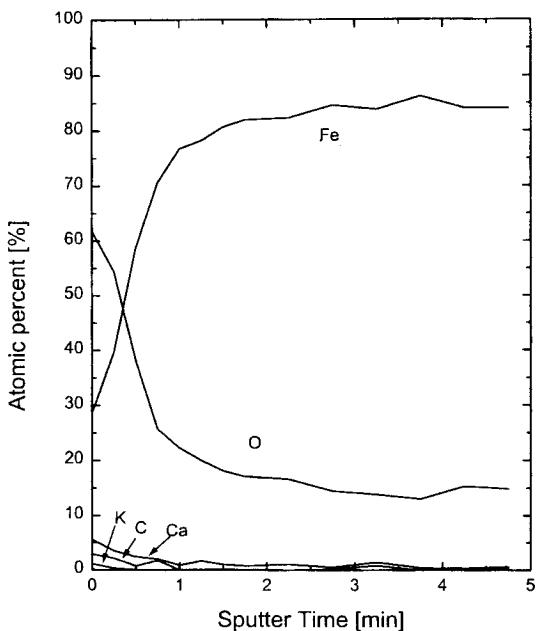


Figure 7. AES depth profile of bare rebar [No NaCl].

Nyquist plot 중의 반원이 실축과 만나는 점으로부터 R_2 를 구한 후 이를 $i_c = B/R_2$ ($B = 0.026$ V) 식에 대입하여 부식전류를 구하였다.

이와 같이 임피던스 방법에 의하여 구한 부식전류 값을 Tafel 분극에 의한 외삽법에 근거하여 구한 부식전류 값을 비교하였으며, 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 그림에서와 같이 Tafel 법으로 구한 부식전류는 용액중의 염분 농도가 증가할수록 증가하며 시간에 경과에 따라서 거의 일정한 값을 유지하며, 이는 교류 임피던스 법으로부터 구한 값과 거의 일치하였다. 이로부터 Tafel 분극법과 교류 임피던스법은 서로 호환성을 가지며 부식생성물을 정량적으로 도출해 낼 수 있는 방법임을 알 수 있다. 이러한 두 가지 방법에 의해 측정된 부식전류값은 상대적으로 매우 작은 값을 나타내었는데,

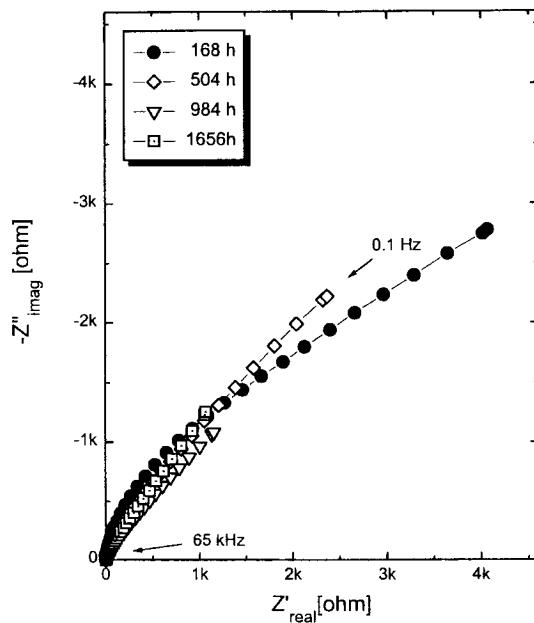


Figure 8. Nyquist plot of bare rebar in simulated pore solution as a function of time [0.16 N NaCl].

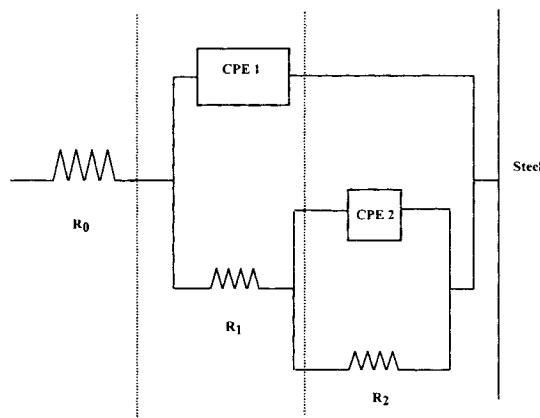


Figure 9. Proposed electrochemical equivalent circuit model for steel-SPS interface.

이는 본 연구에서 사용한 철근 시편의 표면 거칠기가 매우 작기 때 문인 것으로 사료된다.

3.2. 열처리한 철근 표면의 부식현상

시판되고 있는 철근은 그 표면이 철근 가공에 기인하는 두꺼운 스케일 층으로 덮여 있다. 이에 관한 정성적인 접근을 위해 torch로 약 15 sec간 경면 연마한 철근 표면을 가열처리하였으며, 약 10 μm의 산화피막이 표면에 생성되었다. 이 시편의 자연전위를 Tafel 분극법에 의하여 측정하였으며[Figure 11], 시간경과에 따라서 염분 농도를 달리한 4가지 용액 모두에 대해 -0.22 V_{vs} SCE 부근의 값을 갖는 것으로 나타났다. 앞에서 측정된 산화피막이 없는 시료에 대한 자연전위 값은 -0.47 V_{vs} SCE를 초기에 유지하였는데, 이보다 부식확률이 낮은 전위를 나타내는 것으로 보아 torch 가열에 의해 생성된 산화피막이 부식을 억제시키는 작용을 하는 것으로 판단된다.

동일한 조건 하에서 임피던스 측정결과에 의해 계산된 부식전류

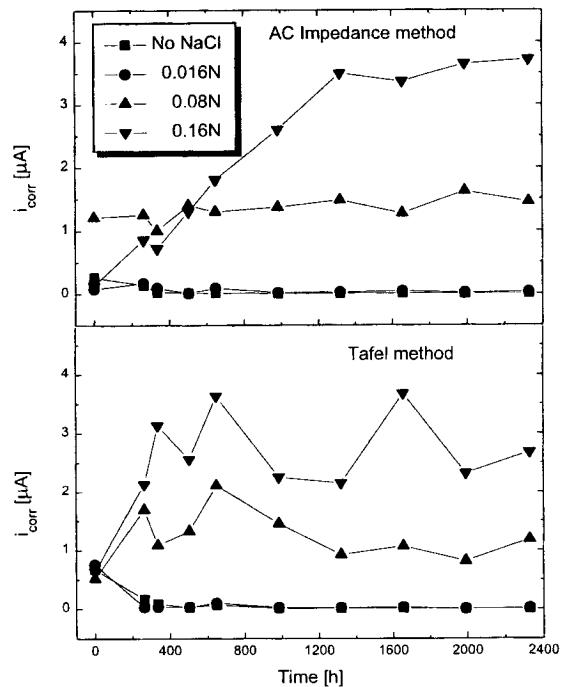


Figure 10. The plot of corrosion current as a function of time obtained from different method.

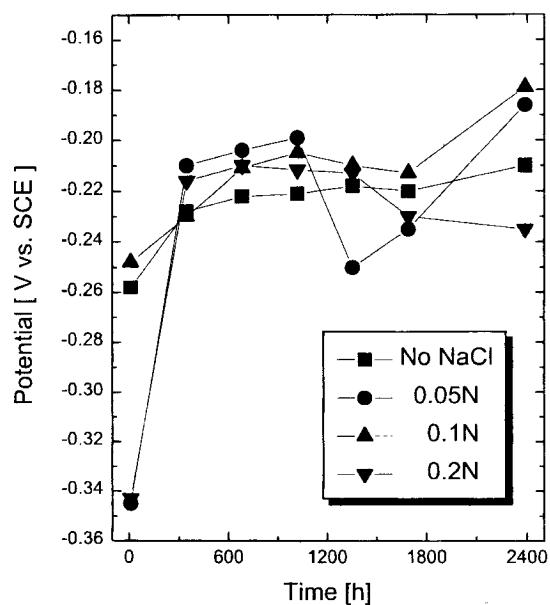


Figure 11. The plot of corrosion potential as a function of time in simulated pore solution [Thermally oxidized rebar].

값을 Figure 12에 나타냈다. 임피던스 법에서 계산된 부식전류 값은 Tafel분극법에 의하여 구한 전류값과는 상당한 차이를 보이고 있다. Tafel분극법 상에서는 산화피막을 생성시킨 철근은 SPS 용액 중에 염분이 함유되어도 부식이 진행되지 않는 것으로 나타나는 반면, 임피던스법에서는 콘크리트 모사세공 용액 중의 염분함량이 증가할수록 부식속도가 증가하는 것으로 나타났다. 일반적으로 부식 측정에 사용되는 전기화학 기술 가운데서 Tafel분극법은 정성적

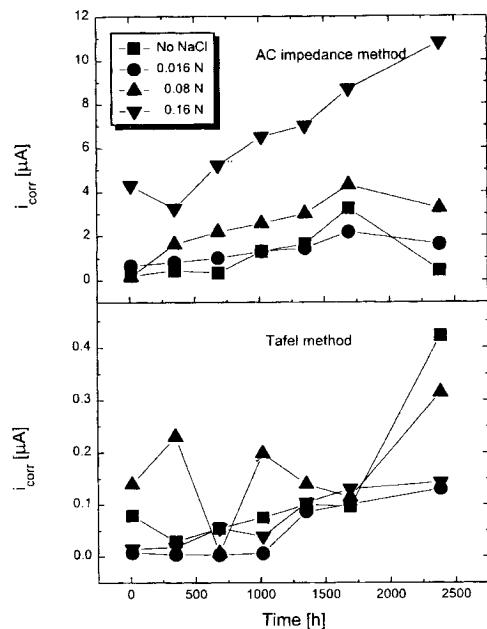


Figure 12. The plot of corrosion current as a function of time obtained from different method [Thermally oxidized rebar].

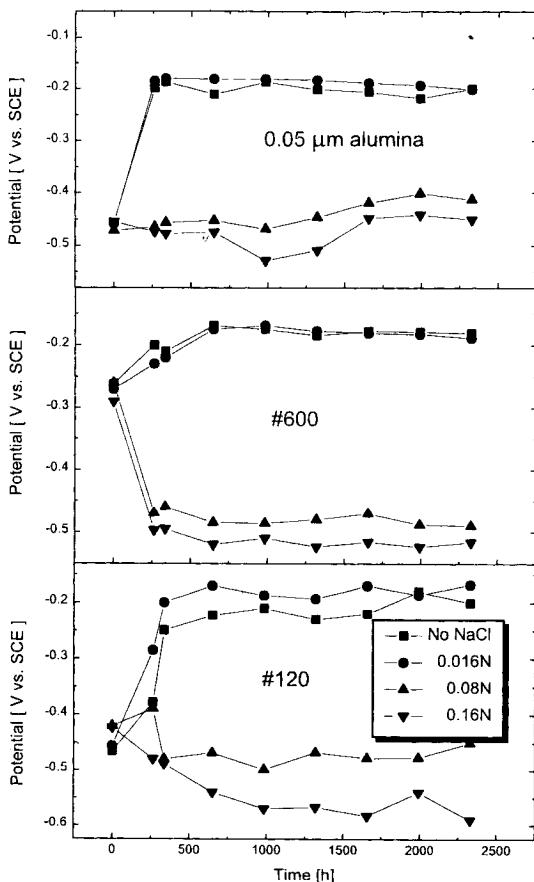


Figure 13. The plot of corrosion potential as a function of time with various surface roughness.

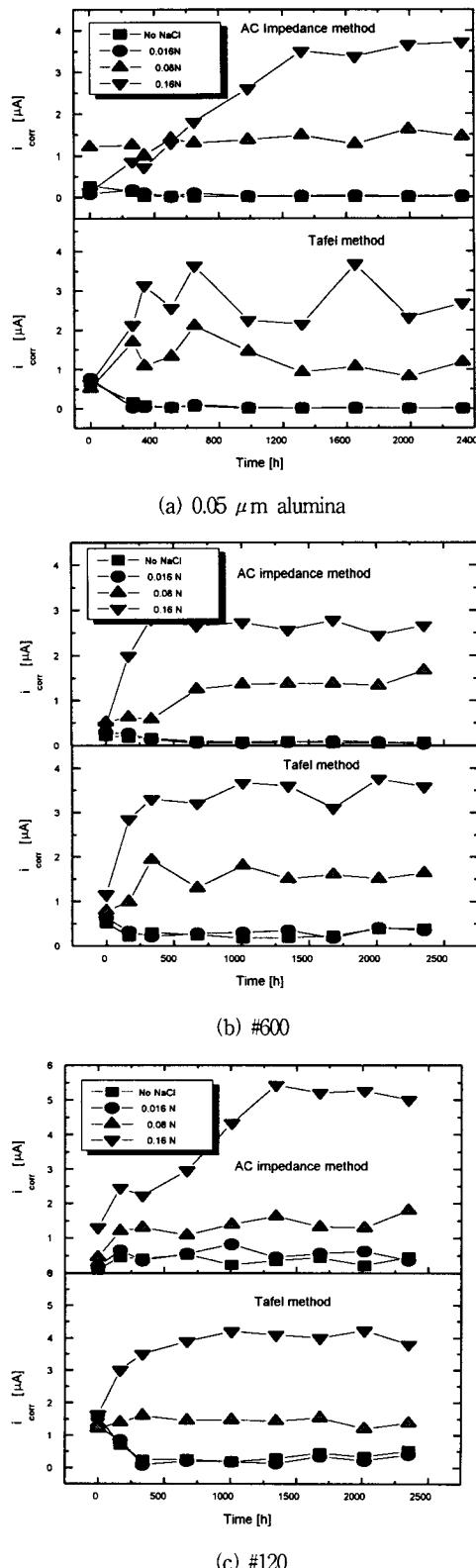


Figure 14. The plot of corrosion current as a function of time with various surface roughness.

이기는 하지만 정량적이지는 못한 것으로 알려져 있다[11]. 부식 전류값을 계산하기 위해서는 다음과 같은 Stern-Geary 관

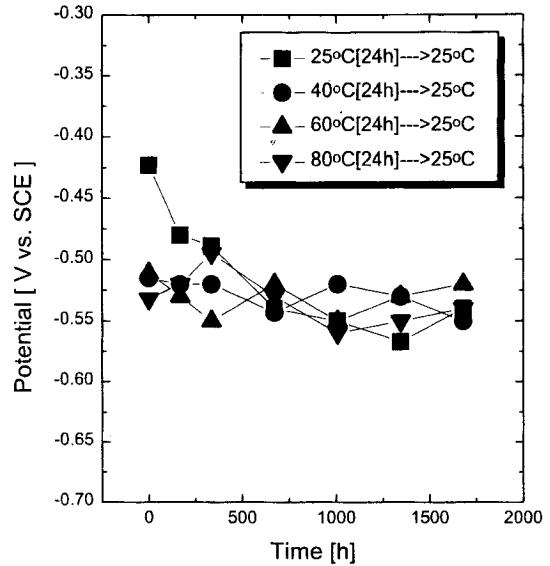


Figure 15. The plot of corrosion potential as function of time with various initial solution temperatures.

계식으로 나타낸다.

$$i_{corr} = \beta_a \beta_c / 2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)$$

여기서 β_a 와 β_c 는 각각 음극 및 양극 부분반응에 대한 Tafel 계수이다[11,12]. 따라서 Tafel 계수와 분극저항, R_p 를 얼마나 정확하게 측정 또는 계산하는가에 따라서 전류값이 차이가 날 수 있다[13]. 원리적으로 Tafel 계수는 분극저항을 얻는데 사용한 동일한 데이터를 이용하여 구하게 되는데, 전류-전압 응답에서 비선형적 효과가 꽤 크게 나타나는 자극을 피측정 전기화학계에 가하게 된다[12]. 실제로 이 기술은 분극저항이 상대적으로 낮은 “깨끗한 계”에 대해서는 잘 적용되지만 복잡한 계에 대해서는 그릇된 결과를 종종 알려준다. 그러므로 철근표면을 강제적으로 열산화시켜 산화피막이 생성되면 Tafel분극에 의한 부식전류값의 측정은 부정확해지며, 임피던스법에 의해 구해지는 부식전류 값이 보다 더 정확하다. 본 연구에서 구해진 산화피막이 존재하는 철근의 부식전류 값도 Tafel 분극법에서 구한 값이 작게 나왔는데, 이는 실제의 분극저항 값보다 측정된 분극저항 값이 더 큰 것으로 오인한 것에 기인하는 것으로 판단된다.

3.3. 표면 거칠기에 따른 부식현상

철근 표면을 $0.05 \mu\text{m}$ 알루미나, #600, #120 연마자를 사용하여 갈아낸 후, Tafel분극법과 임피던스법을 이용하여 표면 거칠기에 따른 부식현상을 SPS-용액 중에서 비교하였다. Figure 13에 각각의 표면 거칠기에 따른 부식전위의 시간 경과에 따른 변화를 나타냈다. 염분이 존재하지 않을 경우와 0.016 N 의 염분이 존재하는 경우에는 각기 다른 표면 거칠기를 갖는 시편 모두가 동일한 부식전위 값을 유지하였으나, 염분함유량이 증가함에 따라서 표면 거칠기가 더 큰 시편의 부식전위는 점점 음의 방향으로 증가하였다. 또한, 부식전류도 이와 동일한 양상으로 나타나는 것을 알 수 있다[Figure 14]. 철근 표면의 거칠기는 금속내부에 전위차를 발생시키며, 표면의 거친 부분을 양극으로 만들어 국부부식을 일으키기 쉬운 환경을 조성할 뿐만 아니라, 시편의 표면적이 증가하여 부식이 본격화되는 염분농도에서 더 큰 부식이 일어날 수 있도록 조장한다. 이와 같은 표면적의 증가는 염분에 의한 공식(pitting corrosion)의 발생을 더

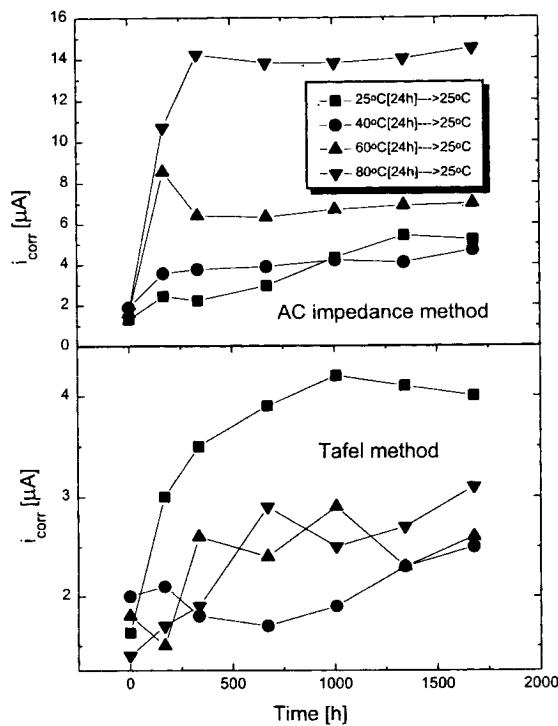


Figure 16. The plot of corrosion current as function of time with various initial solution temperatures.

죽 용이하게 할 것으로 판단된다.

3.4. 초기 온도 변화에 따른 부식특성

콘크리트 타설시 시멘트 혼합물과의 화학반응에 의한 수화열이 발생하게 되며, 이러한 초기 수화열은 부식반응에 영향을 주게 된다. 일정온도가 유지되는 항온조 내에서 0.16 N의 염분이 함유된 SPS용액 중에 철근시료를 24시간 담지 시킨 후 상온에서 부식전위와 부식전류를 측정하였다. 이에 대한 결과는 Figure 15와 Figure 16에 나타내었으며, 부식전위의 결과로부터 4가지 경우에 대해 모두 부식이 95% 이상 발생 가능한 영역에 들어있음을 알 수 있다. 그러나, 부식전류 측정은 두 가지 경우에 대해 매우 다른 결과를 나타내었는데, Tafel분극법은 모두 비슷한 양상을 나타낸 반면, 임피던스 측정법은 초기 온도 증가에 따라 부식전류도 크게 증가함을 나타내주고 있으며, 이로부터 임피던스법이 부식전류측정에는 매우 효율적임을 알 수 있으며, 콘크리트 타설시 초기온도 상승은 부식을 야기시키는 원인의 하나가 될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

콘크리트 모사세공용액을 사용하여 염분에 의한 철근부식에 관하여 연구하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 전기화학적 교류 임피던스법에 의한 철근부식의 진단은 매우 유용하며, 제안된 모델과 실험결과가 잘 일치함을 알 수 있었다.
- 2) 콘크리트 모사 세공용액 중에서의 철근 부식시험은 매우 유용한 것으로 나타났으며, 염분농도가 증가할수록 부식전위는 cathodic 방향으로 이동하여, 부식확률이 증가하였으며, 부식전류도 동일한 양상을 보였다.
- 3) Torch로 15초간 열처리에 의한 철근표면에서의 산화피막은 오히려 부식을 촉진하였으며, 이는 철근 제조시 열처리 방법에 따라 부식에 큰 영향을 미칠 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다.
- 4) 철근 표면의 거칠기가 증가할수록 부식속도는 증가하였다.
- 5) 초기 온도의 증가는 부식속도 증기를 가져왔다.

감 사

본 연구는 과학기술처에서 시행한 “방재기술 개발사업”的 지원으로 수행되었음을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. L. Hachani, E. Triki, A. Raharinaivo and D. Moussa, Bull. Lia. LPC, (169), 79(1990).
2. F. Wenger and Metaux, Corrosion et Industrie, n° 742(1987).
3. A. M. Zayed and A. A. Sagues, *Corrosion science*, **40**, 1025 (1990)
4. A. M. Rosenberg and J. M. Gaidis, *Mater. Perform.*, **18**, 45 (1979).
5. S. N. Alekseev and W. B. Ratinow, “Corrosion Inhibitors for Steel in Reinforced Concrete Structures (in Russian)”, Stroizdat, Moscow(1985).
6. C. K. Nmai, S. A. Farrington, and G. S. Bobrowski, *Concr. Int.*, **14**, 45(1992).
7. J. Gust and G. Wieczorek, *Build. Res. Prac.*, **50**, (1988).
8. J. Bennett, ANTI-CORROSION, 12(1986).
9. J. Flis and T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2458 (1996).
10. D. A. Jones, “Corrosion” pp. 208-220, Macmillan, New Jersey (1992).
11. M. Stern and A. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56(1957).
12. F. Mansfeld, *Advances in Corrosion Science Technology*, **6**, 13(1976).
13. B. C. Syrett and D. D. Macdonald, *Corrosion*, **35**, 505(1979).