



〈연구논문〉

ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

J. Korean Inst. Surf. Eng

Vol.54, No.6, 2021.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.6.371>

## 탈지 정도에 대한 방청유-금속 계면의 영향성 평가

최원영<sup>1, †</sup>, 김문수<sup>1, †</sup>, 유현석<sup>2</sup>, 송연균<sup>2</sup>, 정용균<sup>2</sup>, 최진섭<sup>1,\*</sup>

1: 인하대학교 화학공학과; 2: 포스코 철강솔루션연구소

## Study on Evaluation of Degrease Performance on the Interface between Oil and Alloy

Wonyoung Choi<sup>1, †</sup>, Moon-su Kim<sup>1, †</sup>, Hyeonseok Yoo<sup>2</sup>, Yeongyun Song<sup>2</sup>, Yong-Gyun Jeong<sup>2</sup>, Jinsub Choi<sup>1,\*</sup>

1: Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University  
22212, 100 Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon, South Korea

2: Steel Solution Research Lab., POSCO 21985, 100 Songdogwahak-ro,  
Yeonsu-gu, Incheon, South Korea

(Received 24 December, 2021 ; revised 27 December, 2021 ; accepted 30 December, 2021)

### Abstract

The use of anti-corrosive oil (AC) is inevitable for production of industrial steels to prevent corrosion. The AC is degreased before application of steels, which crucially effects on final products, such as automobile, electricity etc. However, qualitative/quantitative evaluation of degreasing performance are steal insufficient. In this study, degreasing performance of anti-corrosive oil on steel have been studied through X-ray photon spectroscopy (XPS) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Commercial automotive steels (AMS) are coated with 4 different anti-corrosive oils (namely AC1-AC4). In XPS, intensity of C1s peak remained after degreasing indirectly indicates incomplete degreasing. Thus, higher C1s peak intensity means less effective degreasing by degreasing agent. peak intensity of C1s peak shows opposite tendency of peak intensity of O1s. We found that EIS analysis is not applicable to mild steel (such as AMS1) due to corrosion during measurement. However, alloy steel can be fully analyzed by EIS and XPS depth profile.

*Keywords* : Steel, Oil, Anticorrosive oil, Degrease, Electrochemical impedance spectroscopy, EIS

## 1. 서 론

금속 산업에서 생산과 이용 과정까지, 전 과정에서 부식은 많은 에너지 및 비용적 손실을 발생시킨다.

National Association of Corrosion Engineers

\*Corresponding Author: : Jinsub Choi  
Department of Chemistry and Chemical  
Engineering, Inha University  
Tel: +82-32-860-8910; Fax: +82-32-860-4046  
E-mail : jinsub@inha.ac.kr  
†: These authors are equally contributed.

(NACE)의 조사에 따르면 전세계적으로 부식에 따라 발생하는 손실은 연간 2.5조에 이르며, 이는 전세계 Gross Domestic product (GDP)의 3.4% (2013 기준)와 동일한 비용이다 [1]. 이러한 손실을 방지하는 다양한 방법 중에서 오일을 이용한 방청처리는 금속 가공 공정 및 보관, 운송 등과 같이 일시적으로 부식을 방지하기 위해 사용되는 가장 널리 이용되고 있는 방법이다. 오일을 이용한 방청처리는 사용목적에 따라 극성 작용기인 sulfonate, alcohol, ethers, amine 등 중 하나

혹은 그 이상의 작용기가 포함된 유기물(organic compound)을 이용한다 [2-4]. 이 유기물은 금속 표면에 단분자 형태로 배향 및 결합하여 금속이 산소 또는 수분 접촉으로 인해 부식되지 않도록 보호한다. 유기물과 금속 간의 흡착 세기(adsorption strength)는 전자 밀도 및 편극률(polarizability)에 영향을 받아 반응 중심으로 작용한다 [5-7]. 때문에, 이러한 oil류에 함유된 방청 성분의 표면 결합 성능이 너무 강할 경우, 방청 처리를 거친 금속을 사용하기 위한 최종 이용 단계인 탈지 과정이 원활히 수행되지 않을 수 있다. 또한, oil류는 보관, 온도, 습도 등에 의해 변질될 수 있기 때문에 사용목적에 따라 신중한 유종 선택이 요구된다. 탈지성의 관점에서 방청유의 방식기능에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으나 [1, 5, 8-14], 방청유를 제거하기 위한 oil류와 방청성분, 그리고 금속과의 계면 영향성을 평가한 연구들은 많은 수가 기밀로 보호받고 있으며, 산업체에서도 정량적인 기준이 아닌 주관적인 육안평가를 기반으로 탈지 정도를 평가하고 있어 정확한 정성/정량적 기준이 없는 실정이다.

이에 본 연구에서는, 산업체에서 사용하는 방청유 4종을 상용 금속 2종에 도유 후 탈지 정도를 측정하는 방법, 그리고 방청유와 금속 계면에서 어떠한 영향성이 발생하여 탈지에 영향을 미치는지에 관한 기초 자료를 확보하기 위한 연구를 수행하였다. 탈지가 진행될수록, 방청유로 생성된 oil 도막의 두께가 감소하는 성질에 착안하여 전기 저항이 변화하는 것을 이용한 탈지 정량평가를 수행하였다. 또한, XPS depth profile을 통해 방청유-금속 계면에서의 결합에너지를 가지고 방청유가 가진 탈지 성능을 정성적으로 예측하여 탈지 정량 평가와의 정합성을 비교하여 판단하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 금속은 POSCO에서 생산되는 자동차용 강종 2종 (Automotive steel)을 활용하였고, 각각 AMS1, AMS2 로 나타낸다. 본 실험에서 AMS1는 자동차 조립과정 중 접착이나 인산염 평가

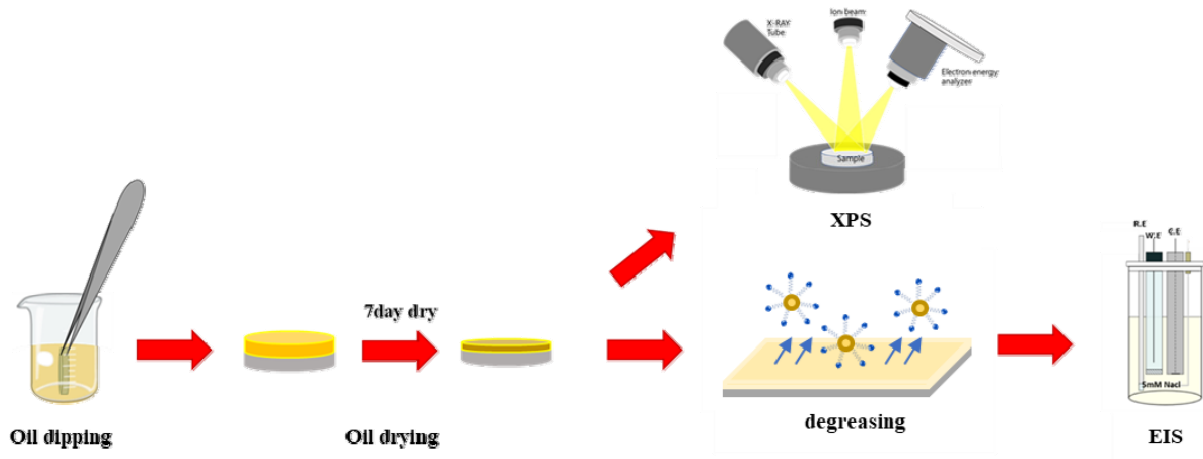
등에서 기준으로 사용되는 연철 강종이며, AMS2는 탈지가 상대적으로 어려운 고강도강이다. 각 강종의 합금성분을 Table 1에 나타내었다. 방청유는 철강산업에서 널리 이용되는 4 가지 방청유를 선정하였다. 이들은 anti-corrosive oil의 영문 표기를 축약하여 AC1 ~ AC4까지로 나타낸다. 탈지 실험에는 자동차사에서 사용하는 알칼리 탈지제를 사용하였다. 탈지제는 알칼리 빌더(alkali builder)와 계면활성제를 물에 지정된 비율로 혼합하여 사용했다. 그리고, 전기화학적 탈지성 평가에 활용하기 위한 전해질은 염화 소듐 (sodium chloride, NaCl, 99.5 %, Junsei Chemical Co., Ltd., Japan) 을 0.005 M 수용액으로 만들어 활용하였다.

전체 실험 방법을 Scheme 1에 축약 하였다. 상세하게, 탈지성 평가의 신뢰성을 위해 생산 시 도유된 방청유를 제거하고 신선한 방청유를 재도유 하는 과정을 거쳐 강재에 대한 방청유 자체의 영향성을 확인하고자 하였다. 강재는  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 로 자른 후, 탈지액과 아세톤에 각 10분씩 ultrasonication을 통하여 세척한다. 일반적으로, 세척된 시편은 질소를 사용해 건조 후, ACs에 30초씩 침지한 후, 수직으로 세운 상태로 1주일 간 건조한다. 재방청된 시편은 탈지액에 0, 20, 120초 탈지를 실시하여 방청유가 탈지 수준을 평가한다.

탈지 정도에 미치는 방청유-금속 계면의 영향성을 평가하기 위해, 본 연구에서는 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermofisher)와 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석을 활용하였다. 특히, XPS와 함께 Ar-beam etching induced depth profiling 을 활용하여 공기-방청유 계면과 방청유-금속 계면에서의 화학적 상태를 분석하였다. 본 연구에서의 공기-방청유 계면은 방청유의 공기 중 단순 노출 형태를 의미한다. EIS는 전기화학분석장치 (PGSTAT128N, Metrohm AutoLab, Netherlands) 를 통해 분석되었다. 분석은 재방청 및 조건별 탈지된 AMS 조각을 작업전극으로, Ag/AgCl 3M KCl 전극을 기준전극으로, Pt wire를 상대 전극으로 하는 3전극 시스템에서 측정되었다. EIS는  $10^5 \text{ Hz}$ 에서 0.01 Hz까지의 교류 주파수 영역을 분석하였고, amplitude는 5 mV로 하여

Table. 1. Elements ratio of the alloys

Steel	Concentration (wt. %)						
	C	Si	Mn	P	S	N	Cr
AMS1	0.002	0.001	0.071	0.0109	0.0044	19	0.0
AMS2	0.13	0.40	2.4	< 0.01	< 0.002	< 70	0.0



Scheme. 1. Experimental procedure

개방전압 (open-circuit-voltage, OCV)에서 저항을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

공기-방청유, 방청유-금속 계면의 XPS 분석은 ATR mode FT-IR 으로 검출된 방청유의 성분을 기반으로 하였다. Figure 1의 FT-IR data에서 볼 수 있듯이, 실제 사용되고 있는 임의 방청유 3종 (commercial antirust oils, CO1-short term antirust oil, CO2-mid term antirust oil, CO3-long term antirust oil)에 대해 공통적으로 alkane C-H stretching, alkane C-H bending, sulfonate S=O stretching 이 검출되었다. Alkane C-H stretching은  $2850\text{ cm}^{-1}$ 에서  $3000\text{ cm}^{-1}$ 의 넓은 영역에서 검출되었으며, Alkane C-H bending  $1462\text{ cm}^{-1}$ , 그리고 sulfonate S=O stretching은  $1375\text{ cm}^{-1}$ 에서 검출되었다 [15, 16]. 따라서 위 성분 중 organic compound에서 공통적으로 발견될 것이라 기대되는 carbon이 아닌 sulfur를 타겟으로 하였다. 또한 이러한 결과와 표면 금속 종에 따른 metal-sulfur 결합 길이에 대한 선행 연구를 참고하여 경시 노화가 발생하지 않은 상태에서는 금속종에 따른 sulfur와의 결합길

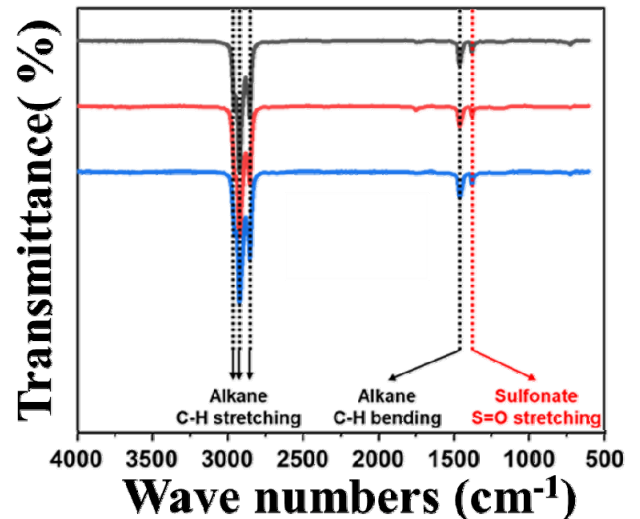


Fig. 1. FT-IR spectra of three commercially available anti-rust oil.

이에 차이가 거의 발생하지 않음을 토대로 XPS 분석을 진행하였다 [17-20].

Figure 2는 XPS depth profiling을 통해 강제와 각 방청유의 공기-방청유 계면으로 예측되는 부분에서의 O 1s와 S 2p의 XPS spectrum 결과를 보여 준다. Figure 1의 모든 금속-방청유 조합에 대하여, O1s spectrum 에서는 공통적으로 C-OH와 C-O 에 해당하는 peak이 나타남을 관찰할 수 있었다. 그

Table. 2. Expected molecular structures of ACs.

Oils	Structure
AC1	R-O-R'(OH)(HSO <sub>3</sub> )
AC2	
AC3	R-O-R'-S-R''-OH and R-O-R'(OH)(HSO <sub>3</sub> )(SO <sub>4</sub> )
AC4	R-O-R'(OH)(HSO <sub>3</sub> )(SO <sub>4</sub> )

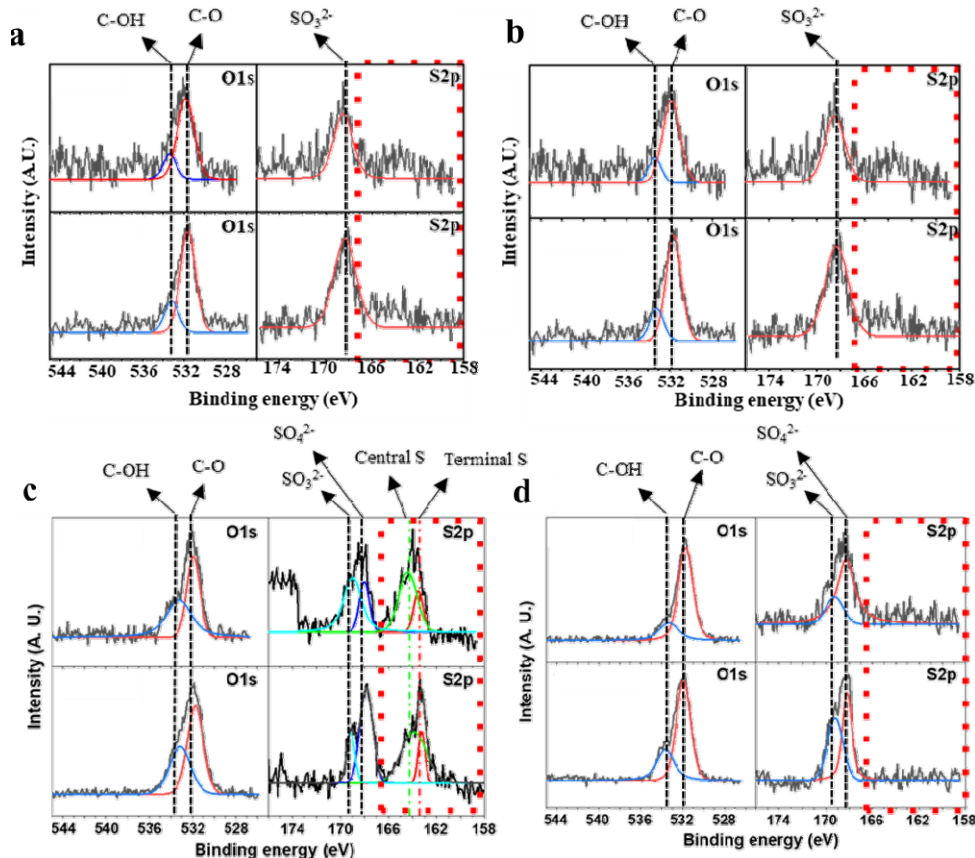


Fig. 2. The results of XPS spectrum at O1s and S2p region to investigate the interface between oil-air. (a) AMS1 - AC1, (b) - AC2, (c) - AC3, and (d) - AC4.

러나 S2p spectrum에서는  $\text{SO}_3^{2-}$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  같이 terminal S에 해당하는 peak 은 모든 조합에서 나타났으나, Central S에 해당하는 peak 은 오직 AC3에서만 나타났다. 이 결과를 통해 방청유 중 방청성분의 구조 및 구성이 Table 2와 같이 예상된다. 특히, AC3의 경우 Terminal S를 포함하는 gemini type의 metal sulfonate가 linear chain type과 공존할 가능성도 시사된다. gemini type metal sulfonate는 비공유 전자쌍을 체인에 보유하여 더 복잡한 극성 모멘트를 가짐으로써 알칼리 탈지 공정에서 linear chain type에 비해 쉽게 금속 표면으로부터 제거될 수 있다 [21-23]. 위 결과에 따라서 AMS1 및 AMS2에 대하여 극성 수용액인 알칼리 탈지제에 대해 AC3가 가장 높은 탈지성을 띠 것으로 예상된다.

그러나 XPS S2p spectrum은 정성 분석으로만 활용 가능하다는 한계를 시사한다. 따라서 Figure 3와 같이 XPS를 통해 측정된 방청유-공기 계면의 C1s spectrum과 O1s spectrum의 peak intensity를 비교함으로써 AC에서의 oil 총량 및 산화된 정도에 대한 정보를 분석하였다. AMS1에 4종의 방청유를 도유하였을 경우 C1s peak의 peak intensity의 크기는

AC3 < AC1 < AC2 < AC4 순으로 크게 나타났다. 또한, O1s의 peak intensity의 크기 순서와 역순을 이루었다. 즉, 잔여 방청성분의 양에 해당하는 C1s의 peak intensity는 산화정도에 반비례함을 알 수 있었다. 이러한 경향은 AMS2에 대해서도 비슷하게 나타났다. AMS2에 각 방청유를 도유하였을 때, C1s peak intensity의 크기는 AC3 < AC2 < AC1 < AC4로, O1s peak intensity의 순서 AC4 < AC1 < AC2 < AC3와 같이 나타났으며, 전체적인 경향성은 동일하였다. 또한, 잔여 방청 성분의 양으로 가정되는 C1s peak intensity가 낮을수록 탈지에 용이하므로, 위 순서와 같은 탈지 난도를 갖을 것으로 보인다. 이러한 경향은 위의 S-related functional group에 의한 방청유 탈지 거동 예측에서 AC3가 가장 탈지성이 우수할 것이라는 예측과도 부합된다.

Figure 4은 충분히 탈지가 된 AMSs에 대해 EIS 측정 결과를 Nyquist plot으로 표현한 결과이다. AMS1와 달리 AMS2에서는 소재 표면 저항이 동일 시편 내에서 측정 회수를 반복할 수록 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 Table. 1의 강제 내 합금 성분비로부터 추론할 때, AMS1은 AMS2에 비해서 상대적으로 mild steel에 가까운 소재이기 때문으로

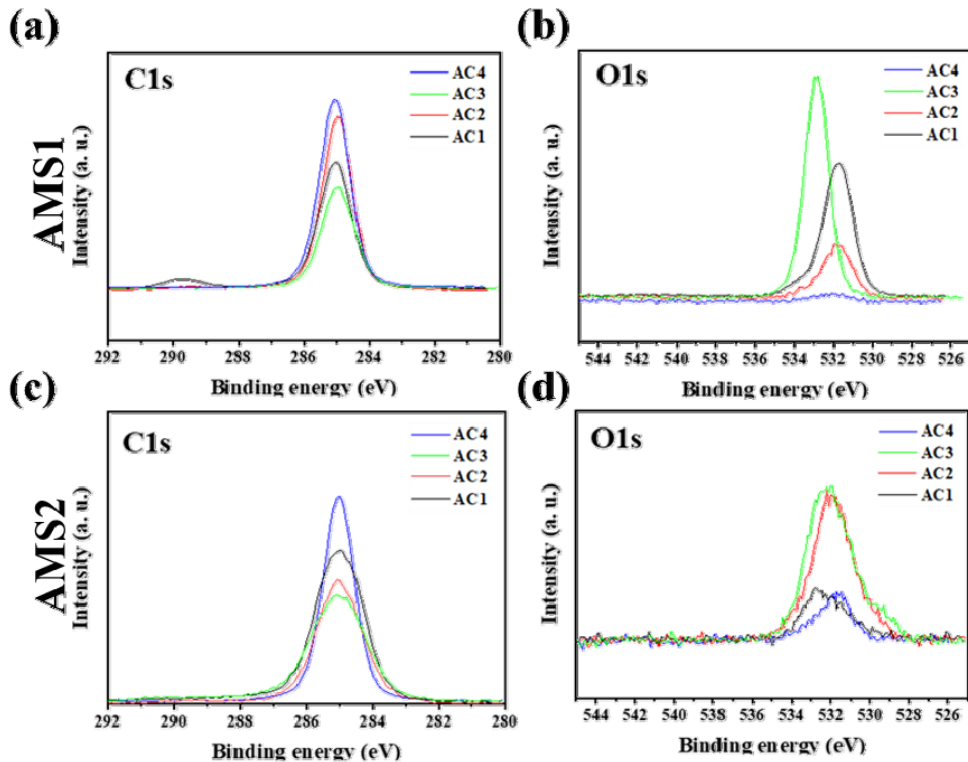


Fig. 3. The results of XPS C1s and O1s spectrum for AMSs-ACs. (a) AMS1 - AC1, (b) - AC2, (c) - AC3, and (d) - AC4

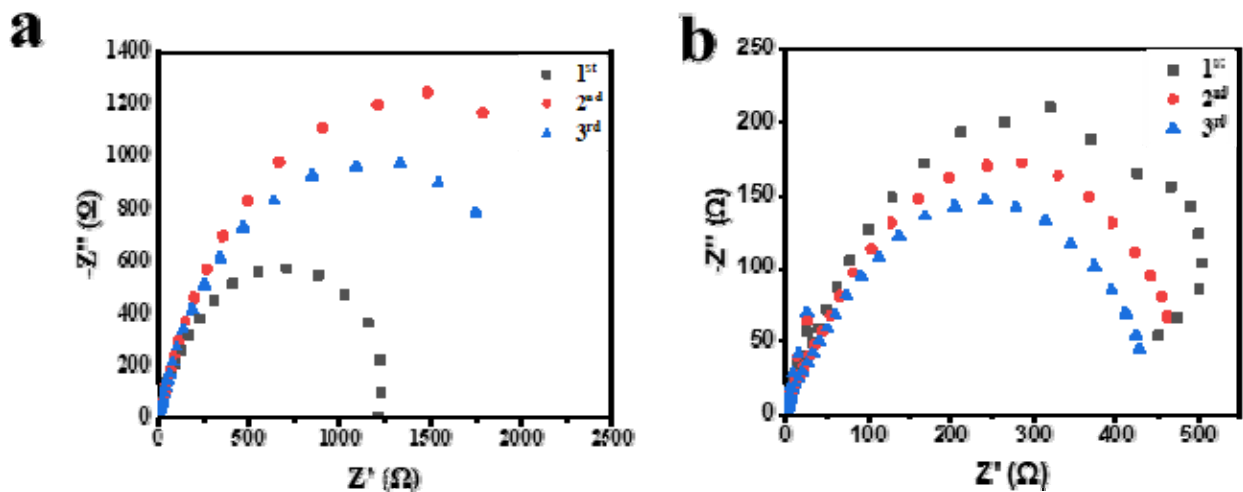


Fig. 4. Nyquist plots of the fully-degreased samples 3-times measured (1<sup>st</sup> - 3<sup>rd</sup>) with EIS. (a) AMS1 and (b) AMS2.

생각된다 [24, 25]. 따라서 AMS1의 반응 부위에서는 산화피막이 형성되게 되며, 이 철 산화물의 피막이 계면에서의 저항 역할을 하게 되어 EIS로 표현되는 표면 저항 값이 증가함을 알 수 있다 [26]. 반면에, AMS2는 AMS1에 비해 부식을 크게 발생시키지 않고, 측정 회수의 증가에 따라 반응 부위의 도유막 식각에 의해 전하가 이동하는 통로 길이(electron path length)가 줄어들어 전기화학적 저항이 줄어드는 것을 알 수 있다 [27].

Figure 5은 AMS1과 방청유 (ACs) 4종에 대하여

전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 이용한 탈지 정량 평가 결과이다. a-c는 탈지 시간 별로 0초, 20초, 120초를 의미하며, 1~4는 각각 AC1~AC4에 대응한다. 예를 들어, a1은 AMS-AC1을 탈지시간 0초 수행 후 측정된 EIS 결과이다. 모든 측정은 3회 반복 시행되었다. Figure 5a 전체를 보면, 탈지가 수행되지 않은 상태에서 EIS를 통한 저항 값 측정 시, 방청유 도막에 의해 대부분의 저항이 10 k $\Omega$ 을 넘는 수치를 보여준다. 이는 방청유가 전하 전달 반응(charge transfer reaction)을 거의 대부분 막고 있

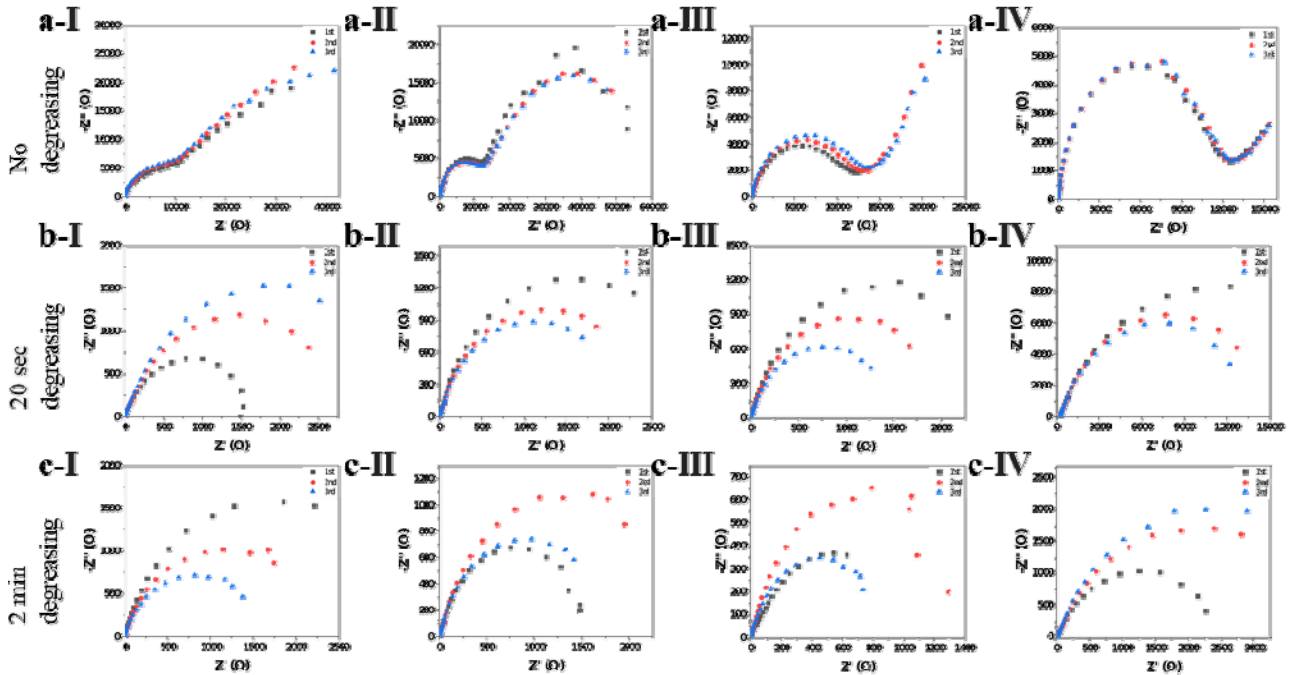


Fig. 5. Nyquist plots of the AHSS1-ACX (1-4) with three consecutive measurements of EIS by different degreasing time. (a) No degreased, (b) 20 s degreased, and (c) 2 min degreased.

어 충분히 방청유가 부식을 방지하고 있다는 것을 보여준다 [28]. Figure 5b 전체에서는 20초 간 탈지를 짧게 수행할 시, 나타나는 저항 값을 보여준다. 이 때 저항 값은 거의 모든 조건에서 1.5~2 kΩ가량으로 감소하여 방청유 도막의 일부가 제거되었다는 것을 예상할 수 있다. 그러나 AC2의 경우에는 20초의 탈지했음에도 방청유가 거의 그대로 표면에 잔류하고 있다는 것을 알 수 있다. AC3의 경우 탈지 회 차에 따라 저항 값이 증가하는 것으로 보아 방청유가 짧은 탈지에도 충분히 제거된 후, 산화피막이 형성되는 증으로 예상된다. Figure 5c에서는 모든 시편에 대해 자동차 산업에서 완전히 탈지가 완료될 것으로 요구되는 시간인 2분간 탈지를 진행하였으며, 대부분 1~2kΩ의 표면저항을 나타내는 것을 알 수 있다. 하지만 위의 Figure 4a에서 알 수 있듯이 AMS1이 완전히 탈지가 되면 0.6 kΩ 정도의 저항을 나타내어야 하지만, 모든 샘플에서 이보다 큰 값을 나타냈다. 이러한 현상은 AMS1의 mild steel에 가까운 금속 특성으로 인해, 분석 시험 중 산화피막 발

생에 의해 나타나는 오류로 보인다. 상기 분석 결과와 마찬가지로 탈지성은 방청유의 화학적 구조가 방청유-금속 계면간 화학작용보다 더 주요한 요소임을 확인할 수 있다.

Figure 6는 AMS2와 방청유 4종에 대한 탈지 정량 평가를 수행한 결과이다. AMS2는 AMS1과 상반되게 모든 결과에서 3회의 연속된 측정에도 불구하고 수렴되는 저항 값을 보인다. 이러한 결과는 전기 화학 반응에 의한 금속 산화물 피막의 형성이 억제되고 있다는 것을 보여준다. 위 결과에서 AC3을 도유 시 (6c-III), 가장 완전 탈지에 가까운 것이 확인되었으며, 따라서 2분 탈지 시 AC3>AC1AC2>AC4 순서로 탈지가 잘 진행됨을 알 수 있었다. 이는 앞선 물성 분석에서 예측된 탈지 성능 순서와 일치하는 결과로 나타난다. Table 3에 해당하는 수치 결과를 정리하였으며, AC3의 경우 95% 이상의 탈지 정도를 나타내어 공정 적합도가 매우 높다는 것을 확인할 수 있다.

Table. 3. Summary of resistance value with fully-degreased samples

Steel	Resistance (Ω)				
	Fully degreased	2 min degreasing			
		AC1	AC2	AC3	AC4
AMS1	635	1550	2300	1600	915
AMS2	480	518	525	494	926

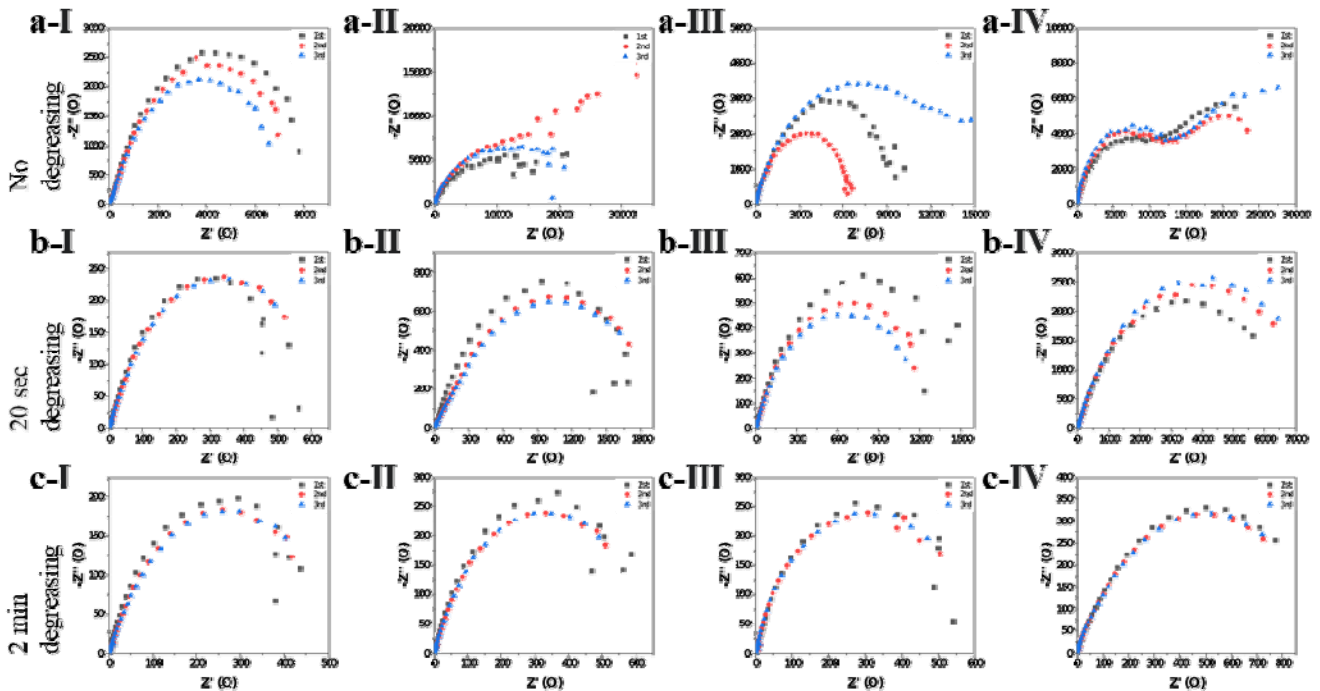


Fig. 6. Nyquist plots of the AHSS2-ACX (1~4) with three consecutive measurements of EIS by different degreasing time. (a) No degreased, (b) 20 s degreased, and (c) 2 min degreased.

## 4. 결 론

본 연구에서는 방청유와 강종에 따른 탈지 정도를 정량/정성적으로 평가할 수 있는 검증 방법을 연구하였다. 정량적 평가를 위해 전기화학적 저항 측정으로 방청유에 도막이 존재할 시 발생하는 저항과, 탈지가 되었을 시 발생하는 저항을 비교하여 탈지 정도를 저항 값이라는 수치로 나타낼 수 있음을 확인하였다. 또한, 이러한 결과를 정성적 평가인 XPS depth profile을 통해 측정된 peak intensity와 비교 분석하였다. 결과적으로 동일 시간 탈지를 진행했을 경우, AMS1은 mild steel에 가깝기 때문에 강종 자체의 내부식성 문제로 EIS를 통한 정량적 평가에 활용하기에 어려움이 있다. 그러나 AMS2에서는 EIS 및 XPS depth profile을 통해 얻어낸 결과가 일치하는 것을 확인하였다. 이를 통해 Mild steel이 아닌 특정 강종과 방청유 조합에서는 XPS depth profile과 EIS 분석 결과를 비교함으로써 탈지 정도를 예측할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 현재 산업계에서 활용하고 있는 평가 방식인 물 젖음성 평가는 육안평가를 기초로 하기 때문에 신뢰도가 떨어진다는 점에서 EIS를 통해 금속 강판의 전체 완전 탈지 여부를 평가하는 방법은 평가 신뢰도를 향상시킨다는 관점에서 활용 가치가 충분할 것으로 보인다.

## References

- [1] J.V. G. Koch, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologie Study, NACE, (2016). 1-2
- [2] M. Stratmann, R. Feser, A. Leng, Corrosion protection by organic films, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1207-1214.
- [3] O. Olivares-Xometl, N. Likhanova, M. Domínguez-Aguilar, E. Arce, H. Dorantes, P. Arellanes-Lozada, Synthesis and corrosion inhibition of  $\alpha$ -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment, *Mater. Chem. Phys.*, 110 (2008) 344-351.
- [4] A. Khranov, N. Voevodin, V. Balbyshev, M. Donley, Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors, *Thin solid films*, 447 (2004) 549-557.
- [5] E. Ferreira, C. Giacomelli, F. Giacomelli, A. Spinelli, Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Mater. Chem. Phys.*, 83 (2004) 129-134.
- [6] S. Sankarapapavinasan, F. Pushpanaden, M. Ahmed, Bright zinc-nickel plating, *Met.*

- Finish., 87 (1989) 9-11.
- [7] M.G. Fontana, W. Stactile, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, London, 1 (1970) 149.
- [8] M. Abdallah, H. Al-Tass, B.A. Jahdaly, A. Fouda, Inhibition properties and adsorption behavior of 5-arylazothiazole derivatives on 1018 carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, J. Mol. Liq., 216 (2016) 590-597.
- [9] M. Abdallah, H. Altass, A.S. Al-Gorair, J.H. Al-Fahemi, B. Jahdaly, K. Soliman, Natural nutmeg oil as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1.0 M HCl solution: Chemical, electrochemical, and computational methods, J. Mol. Liq., 323 (2021) 115036.
- [10] M. Alfakeer, M. Abdallah, A. Fawzy, Corrosion inhibition effect of expired ampicillin and flucloxacillin drugs for mild steel in aqueous acidic medium, Int. J. Electrochem. Sci, 15 (2020) 3283-3297.
- [11] M. Corrales-Luna, T. Le Manh, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, E.M. Arce-Estrada, 1-Ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid as corrosion inhibitor of API 5L X52 steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl media, Corros. Sci., 153 (2019) 85-99.
- [12] C.M. Fernandes, L.X. Alvarez, N.E. dos Santos, A.C.M. Barrios, E.A. Ponzio, Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1, 2, 3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses, Corros. Sci., 149 (2019) 185-1
- [13] R.A. Hameed, E. Aljuhani, A. Al-Bagawi, A. Shamroukh, M. Abdallah, Study of sulfanyl pyridazine derivatives as efficient corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M HCl using analytical techniques, Int. J. Corros Scale Inhib., 9 (2020) 623-643.
- [14] R.S.A. Hameed, A. Al-Bagawi, H.A. Shehata, A.H. Shamroukh, M. Abdallah, Corrosion inhibition and adsorption properties of some heterocyclic derivatives on C-steel surface in HCl, J. Bio- Tribo- Corros., 6 (2020) 1-11.
- [15] C.P. Marshall, E.J. Javaux, A.H. Knoll, M.R. Walter, Combined micro-Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and micro-Raman spectroscopy of Proterozoic acritarchs: a new approach to palaeobiology, Precambrian Res., 138 (2005) 208-224.
- [16] K. Dhivya, Screening of phytoconstituents, UV-VIS Spectrum and FTIR analysis of *Micrococca mercurialis* (L.) Benth, Int. J. Herb. Med., 5 (2017) 40-44.
- [17] E.I. Solomon, S.I. Gorelsky, A. Dey, Metal-thiolate bonds in bioinorganic chemistry, J. Comput. Chem., 27 (2006) 1415-1428.
- [18] H. Yang, T.C. Caves, J.L. Whitten, D.R. Huntley, Chemisorption Studies of CH<sub>3</sub>S on Ni (111), J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 8200-8206.
- [19] C. Vericat, M. Vela, G. Benitez, J.M. Gago, X. Torrelles, R. Salvarezza, Surface characterization of sulfur and alkanethiol self-assembled monolayers on Au (111), J. Condes. Matter Phys., 18 (2006) R867.
- [20] D. Karhánek, T. Bučko, J. Hafner, A density functional study of the adsorption of methane-thiol on the (111) surfaces of the Ni-group metals: I. Molecular and dissociative adsorption, J. Condes. Matter Phys, 22 (2010) 265005.
- [21] Y. Valadbeigi, J.-F. Gal, On the Significance of Lone Pair/Lone Pair and Lone Pair/Bond Pair Repulsions in the Cation Affinity and Lewis Acid/Lewis Base Interactions, ACS omega, 3 (2018) 11331-11339.
- [22] J.-Q. Yang, L. Jin, Y.-H. Xiao, H.-H. Yu, F.-Z. Yang, D.-P. Zhan, D.-Y. Wu, Z.-Q. Tian, Suppressing Sulfite Dimerization at a Polarized Gold Electrode/Water Solution Interface for High-Quality Gold Electrodeposition, Langmuir, 37 (2021) 11251-11259.
- [23] L.B. Oliveira, W.B. Cardoso, G. Colherinhas, Hydroxylic, sulfur-containing and amidic amino acids in water solution: Atomic charges parameters for computational modeling using molecular dynamics simulation and DFT calculations, J. Mol. Liq., 339 (2021) 116815.
- [24] A. Shahriari, M. Ghaffari, L. Khaksar, A. Nasiri, A. Hadadzadeh, B.S. Amirkhiz, M. Mohammadi,



- Corrosion resistance of 13wt.% Cr martensitic stainless steels: Additively manufactured CX versus wrought Ni-containing AISI 420, *Corros. Sci.*, 184 (2021) 109362.
- [25] S. Detriche, S. Vivegnis, J.-F. Vanhumbecq, A. Felten, P. Louette, F. Renner, J. Delhalle, Z. Mekhalif, XPS fast depth profile of the native oxide layers on AISI 304, 316 and 430 commercial stainless steels and their evolution with time, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 243 (2020) 146970.
- [26] H. Deng, Y. Liu, Z. He, X. Gou, Y. Sheng, L. Chen, J. Ren, Electrochemical corrosion resistance of thermal oxide formed on anodized stainless steel, *Anti-Corros. Method Matter.*, (2021).
- [27] J. Tian, T.A. Trinh, M.N. Kalyan, J.S. Ho, J.W. Chew, In-situ monitoring of oil emulsion fouling in ultrafiltration via electrical impedance spectroscopy (EIS): Influence of surfactant, *J. Membr. Sci.*, 616 (2020) 118527.
- [28] A.M. El Defrawy, M. Abdallah, J.H. Al-Fahemi, Electrochemical and theoretical investigation for some pyrazolone derivatives as inhibitors for the corrosion of C-steel in 0.5 M hydrochloric acid, *J. Mol. Liq.*, 288 (2019) 110994.