ẢNH HƯỞNG CỦA NATRI CACBONAT, NATRI MOLIPDAT, CÁC ION KĨM VÀ PHỐT PHÁT ĐẾN SỰ ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CACBON TRONG HỆ THỐNG NƯỚC LÀM MÁT

Vũ Đình Huy, Lưu Hoàng Tâm

Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh

Đến Tòa soạn 5-9-2010

Abstract

Effects of sodium carbonate, sodium molybdate and synergistic combination of zinc and phosphate ions on the carbon steel corrosion inhibition in cooling water systems at room and 60°C temperatures have been investigated by mass loss and electrochemical methods. Sodium carbonate and sodium molybdate were added in concentrations from 100 to 500 ppm. Mixture of phosphate and zinc ions added with concentrations from 5 to 100 ppm by volume. The steel sample was evaluated by mass loss measurements after 4, 8, 24, 48, 72, 120, 144 and 168 hours of immersion at the room temperature and after 8 hours of immersion at 60°C. Based on the experiment results, steel corrosion inhibition mechanism was discussed and optimal concentration of corrosion inhibitors was determined and suitable conditions in order to use in practice.

1. MỞ ĐẦU

Hầu hết các ngành công nghiệp như: điện lực, dầu khí, luyện kim, hóa chất... đều phải sử dụng hệ thống nước làm mát được chế tạo từ thép cacbon để vận hành thiết bị sản xuất [9].

Hệ thống nước làm mát rất dễ bị ăn mòn và bị đóng cáu cặn trên bề mặt, vì thế ảnh hưởng xấu đến quá trình trao đổi nhiệt [10].

Natri molipdat đã được sử dụng để ức chế sự ăn mòn thép trên tàu chiến của hải quân Canada, dùng làm phụ gia pha chế sơn chống ăn mòn trong ngành hàng không Mỹ [2]. Natri cacbonat được dùng để tạo ra môi trường đệm và thụ động hóa thép [10]. Các ion kẽm và phốt phát đã được sử dụng đồng thời làm chất ức chế quá trình ăn mòn điện hóa thép trong dung dịch nước [11].

Bài báo này khảo sát hiệu quả bảo vệ thép cacbon của natri cacbonat, natri molipdat, hỗn hợp các ion kẽm và phốt phát trong thí nghiệm mô phỏng hệ thống nước làm mát, nhằm xác định được khoảng nồng độ tối ưu của các chất ức chế và những điều kiện thích hợp sử dụng chúng trong thực tế.

2. PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

Thành phần hoá học của thép cacbon P110 là: C (0,24%), Mn (1,32%), P (0,22%), S (0,013%), Si (0,16%). Mẫu thép kích thước $50\times15\times3$ mm.

Trước và sau thí nghiệm các mẫu được xử lý theo tiêu chuẩn ASTM G1-03 [3].

Thành phần hoá học của nước máy (mg/l): Cl⁻ = 32; $SO_4^{2^-} = 24$; $HCO_3^- = 28$; $Ca^{2^+} = 24$; $Mg^{2^+} =$ 11; tổng ion sắt = 0,245; độ pH = 6,65 ở 29,7⁰C. Pha các dung dịch đệm pH = 6; 7; 7,5; 8; 8,5 và 9 theo TCVN 1057-71 [1].

Nồng độ dung dịch Natri cacbonat Na_2CO_3 và Natri molipdat Na_2MoO_4 tinh khiết: 0, 100, 200, 300, 400 và 500 ppm (theo khối lượng).

Chất A được pha từ dung dịch gốc là chất ức chế thương mại A-Z-Lite 7359. Thành phần chính của chất A-Z-Lite 7359 gồm: Orthophosphate (24% PO_4^{3-}); ion kẽm (6% Zn²⁺); phosphonate (4,2% PO_4^{3-}). Khối lượng riêng 1,32 - 1,38 kg/l; pH < 1. Nồng độ dung dịch chất A thí nghiệm: 0, 5, 15, 25, 35, 45 và 100 ppm (theo thể tích).

2.1. Phương pháp khối lượng

Thí nghiệm trong dung dịch thông khí ở nhiệt độ phòng và nhiệt độ cao (60°C), không khuấy và khuấy 250 vòng/phút, theo tiêu chuẩn ASTM G31-72 và G111-97 [4, 5]. Thời gian ngâm mẫu ở nhiệt độ phòng: 4, 8, 24, 48, 72, 120, 144 và 168 giờ; ở nhiệt độ cao (60°C): 8 giờ.

Tốc độ ăn mòn thép tính theo công thức:

$$CR = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \tag{1}$$

Trong đó: CR- tốc độ ăn mòn thép (mm/năm), $K = 8,76.10^4$, W - tổn thất khối lượng mẫu (g), A diện tích mẫu (cm²), T - thời gian ngâm mẫu (giờ), D- khối lượng riêng của thép. Hiệu quả bảo vệ thép của chất ức chế tính theo công thức:

$$Z(\%) = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \cdot 100 \tag{2}$$

Trong đó: V_0 và V_1 - tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch không và có chất ức chế (mm/năm).

2.2. Phương pháp điện hoá

Đo đường cong phân cực thế động theo tiêu chuẩn ASTM G5-94 và G59-97 [6,7]. Đo tổng trở điện hoá theo tiêu chuẩn ASTM G106-89 [8].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của độ pH đến tốc độ ăn mòn thép theo thời gian ở nhiệt độ phòng



Hình 1: Ảnh hưởng của độ pH đến tốc độ ăn mòn thép theo thời gian

Hình 1 cho thấy, tốc độ ăn mòn thép chỉ giảm rõ rệt theo chiều tăng của độ pH dung dịch trong thời gian đầu ngâm mẫu (đến 48 giờ).

Bảng 1: Ảnh hưởng của độ pH dung dịch đến các thông số điện hoá thép (theo phương pháp ngoại suy Tafel)

pН	-E _{corr} , V	b _a , mV	-b _c , mV	$i_{corr} \times 10^6$ A/cm ²	CR, mm/năm
6	1,082	3419	322,8	35,686	0,415
7	0,898	4113	544,2	24,191	0,281
8	0,692	16662	133,7	6,123	0,071
9	0,655	17673	201,5	4,929	0,057

Khi tăng độ pH của dung dịch, điện thế ăn mòn thép (E_{corr}) và độ dốc Tafel anốt (b_a) dịch chuyển về phía giá trị dương, dẫn đến sự giảm của tốc độ ăn mòn thép (bảng 1).

Bảng 2: Ảnh hưởng của độ pH dung dịch đến các thông số điện hoá của thép (theo phương pháp đo tổng trở)

nН	-OCP,	$R_P \times 10^{-5}$	$C_{dl} \times 10^5$,	$i_{corr} \times 10^3$,	CR,
pn	V	$\Omega.cm^2$	F/cm ²	mA/cm ²	mm/năm
6	0,887	0,127	15,073	10,050	0,117
7	0,653	1,481	2,895	0,932	0,011
8	0,416	6,637	0,516	0,087	0,001
9	0,394	10,295	0,159	0,085	0,001

Bảng 2 cho thấy, theo chiều tăng của độ pH, điện thế mạch hở (OCP) và điện trở phân cực (R_p) tăng về phía giá trị dương, điện dung của lớp điện tích kép (C_{dl}) giảm, dẫn đến mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) và tốc độ ăn mòn thép (CR) giảm.

Những số liệu nêu trên chứng tỏ, tăng độ pH của dung dịch, đã làm thuận lợi cho sự tạo thành sản phẩm ăn mòn thép ít nhiều có tính chất bảo vệ.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ Na₂CO₃ đến hiệu quả bảo vệ thép ở nhiệt độ phòng



Hình 2: Ánh hưởng của nồng độ Na₂CO₃ đến hiệu quả bảo vệ thép theo thời gian

Hình 2 cho thấy, hiệu quả bảo vệ thép của Na_2CO_3 tăng theo chiều tăng nồng độ của nó và thời gian, đạt hiệu quả bảo vệ cực đại 54% sau 168 giờ ngâm mẫu.

Bảng 3: Các thông số điện hoá của thép trong dung dịch có nồng độ Na₂CO₃ khác nhau (theo từ phương pháp ngoại suy Tafel)

Na ₂ CO ₃	-E _{corr} ,	b _a ,	-b _c ,	$i_{corr} \times 10^6$	CR,	
(ppm)	V	mV	mV	(A/cm^2)	mm/năm	
0	0,710	442,9	536,7	17,829	0,207	
100	0,709	663,0	416,4	15,210	0,177	
300	0,632	997,8	585,0	8,546	0,099	
500	0,618	1023,2	604,0	7,452	0,087	

Bảng 3 và 4 cũng cho thấy tốc độ ăn mòn thép (CR) giảm theo chiều tăng nồng độ của Na_2CO_3 , tương ứng với sự dịch chuyển thế ăn mòn (E_{corr}) và thế mạch hở (OCP) về phía giá trị dương, độ dốc

Tafel anốt (b_a) và điện trở phân cực (R_p) tăng, điện dung của lớp điện tích kép (C_{dl}) giảm .

Hiệu quả bảo vệ thép của Na_2CO_3 tăng theo chiều tăng nồng độ của nó có thể giải thích là do ion cacbonat $CO_3^{2^-}$ bị thuỷ phân làm tăng độ pH của dung dịch; và còn do sự tạo thành muối sắt cacbonat (FeCO₃) kết tủa lên bề mặt thép.

Bảng 4: Các thông số điện hoá của thép trong dung dịch có nồng độ Na₂CO₃ khác nhau (theo phương pháp đo tổng trở)

Na ₂ CO ₃ , ppm	-OCP V	R_P (Ω .cm ²	$\begin{array}{c} C_{dl} \times 10^5 \\ (F/cm^2) \end{array}$	$i_{corr} \times 10^3$, mA/cm ²	CR, mm/năm
0	0,784	4424	58,133	23,732	0,276
100	0,754	4825	3,841	23,003	0,267
300	0,688	7625	2,187	20,984	0,244
500	0,644	8325	1,087	19,828	0,230

3.3. Hiệu quả bảo vệ thép của Na₂MoO₄

3.3.1. Bảo vệ thép bởi Na_2MoO_4 trong dung dịch không khuẩy



Hình 3: Hiệu quả bảo vệ thép của Na₂MoO₄ trong dung dịch không khuấy

Hình 3 cho thấy, Na₂MoO₄ là chất gia tốc ăn mòn thép trong thời gian đầu ngâm mẫu (đến 48 giờ); trong đó, Na₂MoO₄ gia tốc ăn mòn thép mạnh nhất tại 24 giờ ngâm mẫu. Sau 72 giờ ngâm mẫu, Na₂MoO₄ mới thể hiện là chất ức chế yếu sự ăn mòn thép, mặc dù sau đó hiệu quả bảo vệ thép của Na₂MoO₄ tăng dần theo thời gian. Sự gia tốc ăn mòn thép trong thời gian đầu ngâm mẫu, được giải thích là do ion molipdat $MoO_4^{2^-}$ có tính oxy hoá mạnh hơn phân tử oxy hoà tan trong nước, đã gia tốc phản ứng khử trên vùng catốt của bề mặt thép. Sau khi bị khử, ion molipdat $MoO_4^{2^-}$ chuyển thành oxit molipden MoO_2 có tính thụ động; do đó, Na₂MoO₄ đã ức chế sự ăn mòn thép sau thời gian dài ngâm mẫu.

Trong dung dịch khuấy (hình 4), tăng nồng độ Na_2MoO_4 từ 100 ppm đến 500 ppm, hiệu quả bảo vệ thép của nó giảm dần khi ngâm mẫu ngắn hạn (đến 8 giờ); ngược lại, hiệu quả bảo vệ thép của nó tăng lên khi ngâm mẫu dài hơn (24 - 48 giờ). Nhưng sự thay

đổi hiệu quả bảo vệ thép của Na_2MoO_4 khi thay đổi nồng độ của nó không đáng kể: Sau 48 giờ ngâm mẫu, hiệu quả bảo vệ thép của Na_2MoO_4 chỉ tăng từ 90% lên 92%, khi tăng nồng độ của nó từ 100 ppm lên 500 ppm.

3.3.2. Bảo vệ thép bởi Na_2MoO_4 trong dung dịch khuấy (250 vòng/phút)



Hình 4: Hiệu quả bảo vệ thép của Natri molipdat trong dung dịch khuấy 250 vòng/phút

Bảng 5: Phụ thuộc của các thông số điện hoá thép vào nồng độ Na₂MoO₄ trong dung dịch khuấy (theo phương pháp ngoại suy Tafel)

Na ₂ MoO (ppm)	-E _{corr} , V	b _a , mV	-b _c , mV	$i_{corr} \times 10^6$, A/cm ²	CR, mm/năm
0	0,722	365,6	252,4	29,708	0,345
100	0,555	835,0	178,1	7,254	0,084
300	0,487	984,8	164,7	6,518	0,076
500	0,366	1058,4	152,2	5,981	0,069

Bảng 5 cho thấy, theo chiều tăng nồng độ của Na_2MoO_4 , điện thế ăn mòn thép (E_{corr}), độ dốc Tafel anốt (b_a) và độ dốc Tafel catốt (b_c) đều dịch chuyển dần về phía giá trị dương hơn. Điều đó chứng tỏ Na_2MoO_4 là chất ức chế quá trình anốt, đồng thời lại gia tốc quá trình catốt của sự ăn mòn điện hóa thép. Tác dụng ức chế quá trình anốt vượt trội hơn tác dụng gia tốc quá trình catốt nên tốc độ ăn mòn thép đã giảm dần không đáng kể theo chiều tăng nồng độ Na_2MoO_4 .

Bảng 6: Phụ thuộc của các thông số điện hoá thép vào nồng độ Na₂MoO₄ trong dung dịch khuấy (theo phương pháp đo tổng trở)

N	a ₂ MoO	,-OCP,	R _P ,	$C_{dl}\!\!\times\!\!10^5$	$i_{corr} \times 10^3$,	CR,
	ppm	V	Ω .cm ²	F/cm ²	mA/cm ²	mm/năm
	0	0,747	1294	43,366	49,444	0,574
	100	0,687	18030	5,385	3,550	0,041
	300	0,659	22796	4,592	2,281	0,027
	500	0,627	32326	3,330	1,794	0,021

Bảng 6 cũng cho thấy, theo chiều tăng nồng độ Na_2MoO_4 , thế mạch hở (OCP) tăng, điện trở phân cực (R_p) cũng tăng, điện dung lớp điện tích kép (C_d) giảm, dẫn đến tốc độ ăn mòn thép (CR) giảm.

3.4. Bảo vệ thép bởi chất A

3.4.1 Hiệu quả bảo vệ thép của chất A trong dung dịch không khuấy ở nhiệt độ phòng

Hình 5 cho thấy, trong dung dịch không khuấy, chất A gia tốc sự ăn mòn thép trong thời gian đầu (trước 48 giờ); sau 48 giờ, chất A lại ức chế sự ăn mòn thép. Hiệu quả bảo vệ thép của chất A thấp, chỉ đạt giá trị cực đại là 37% ở nồng độ 35 ppm sau 168 giờ ngâm mẫu.



Hình 5: Hiệu quả bảo vệ thép của chất A trong dung dịch không khuấy ở nhiệt độ phòng

Chất A gia tốc sự ăn mòn thép trước 48 giờ đầu ngâm mẫu, có thể là do tính axít của dung dịch tăng lên khi tăng nồng độ chất A:

Nồng độ chất A (ppm)	0	5	15	25	35	45	55	100
Độ pH dung dịch	6,65	6,49	6,37	6,19	6,07	5,92	5,74	5,45

Từ 48 giờ trở đi, hiệu quả bảo vệ thép của chất A tăng theo thời gian. Vì phản ứng khử của phân tử oxy và ion hyđrô (H_3O^+) ở catốt đã làm tăng độ pH của dung dịch, giúp cho sự kết tủa các muối phốt phát của kẽm và sắt xảy ra ngày càng dễ dàng.

Bảng 7 cho thấy, độ dốc Tafel anốt (b_a) đạt giá trị dương cực đại và độ dốc Tafel catốt (b_c) đạt giá trị âm cực đại ở nồng độ chất A là 35 ppm, kéo theo mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) và tốc độ ăn mòn thép (CR) giảm đến giá trị thấp nhất trong dung dịch có nồng độ chất A là 35 ppm.

Bảng 8 cho kết quả tương tự: Trong dung dịch chất A nồng độ 35 ppm, điện trở phân cực (R_p) đạt giá trị cực đại, điện dung lớp điện tích kép (C_{dl}) đạt giá trị cực tiểu, nên tốc độ ăn mòn thép (CR) được giảm đến giá trị thấp nhất.

Bảng 7: Các thông số điện hoá của thép trong dung dịch có nồng độ chất A khác nhau (theo phương pháp ngoại suy Tafel)

Chất A, ppm	-E _{corr} , V	b _a , mV	-b _c , mV	$i_{corr} \times 10^6$, A/cm ²	CR, mm/năm
0	0,710	442,9	536,7	17,829	0,207
5	0,860	465,6	492,4	9,801	0,114
15	0,848	470,8	528,2	7,849	0,091
25	0,752	685,1	559,7	3,984	0,046
35	0,644	902,1	599,3	1,893	0,022
45	0,749	698,4	586,8	3,255	0,038
100	0,832	589,9	498,51	6,432	0,075

Bảng 8: Các thông số điện hoá của thép trong dung dịch có nồng độ chất A khác nhau (theo phương pháp đo tổng trở)

Chất A, ppm	-OCP, V	$R_P, \Omega.cm^2$	$C_{dl} \times 10^5$, F/cm ²	$i_{corr} \times 10^3$ mA/cm ²	CR, mm/năm
0	0,784	4424	58,133	23,732	0,276
5	0,804	6000	47,876	17,166	0,199
15	0,792	12008	10,391	9,010	0,105
25	0,755	23155	6,548	5,787	0,067
35	0,705	44263	1,797	3,524	0,041
45	0,750	25286	3,141	5,458	0,063
100	0,777	18904	5,694	6,162	0,072

3.4.2 Ảnh hưởng của sự khuấy đến hiệu quả bảo vệ thép của chất A, ở nhiệt độ phòng

Trong dung dịch khuấy (hình 6), hiệu quả bảo vệ thép của chất A tăng dần theo thời gian và đạt cực đại ở nồng độ chất A là 25 ppm. Ở nồng độ chất A 25 ppm, tăng thời gian ngâm mẫu từ 4 giờ lên 24 giờ, hiệu quả bảo vệ thép của nó tăng từ 69% lên 87%.



Hình 6: Ảnh hưởng của nồng độ chất A đến hiệu quả bảo vệ thép trong dụng dịch khuấy

Bảng 9 cho thấy, trong dung dịch khuấy ở nhiệt độ phòng, độ dốc Tafel anốt (b_a) đạt giá trị cực đại và tốc độ ăn mòn thép (CR) đạt giá trị cực tiểu ở nồng độ chất A 25 ppm.

	_		-		
Chất A,	-E _{corr} ,	b _a ,	-b _c ,	$i_{corr} \times 10^6$,	CR,
ppm	V	mV	mV	A/cm^2	mm/năm
0	0,722	365,6	252,4	29,708	0,345
5	0,716	586,8	272,1	9,124	0,106
15	0,697	967,6	203,4	5,830	0,068
25	0,655	1294,9	225,4	3,258	0,038
35	0,645	976,7	279,9	3,847	0,045
45	0,610	685,3	365,9	8,829	0,096
100	0,511	411,6	488,0	13,462	0,156

Bảng 9: Các thông số điện hoá của thép trong dung dịch khuấy, có nồng độ chất A khác nhau (theo phương pháp ngoại suy Tafel)

Bảng 10: Các thông số điện hoá của thép trong dung dịch khuấy, có nồng độ chất A khác nhau (theo phương pháp đo tổng trở)

Chất A	, <i>-</i> OCP,	R _P ,	$C_{dl} \times 10^5$,	$i_{corr} \times 10^3$	CR,
ppm	V	$\Omega.cm^2$	F/cm ²	mA/cm ²	mm/năm
0	0,747	1294	43,366	49,443	0,574
5	0,704	5686	17,389	14,246	0,165
15	0,644	20990	9,370	3,478	0,040
25	0,616	163340	0,244	0,058	0,006
35	0,597	29364	2,242	3,201	0,037
45	0,570	20957	4,191	4,914	0,057
100	0,514	7642	11,764	12,693	0,147

Đo tổng trở (bảng 10), cũng nhận được giá trị cực đại của điện trở phân cực (R_p), giá trị cực tiểu của điện dung lớp điện tích kép (C_{dl}), và giá trị cực tiểu của tốc độ ăn mòn thép (CR) trong dung dịch khuấy có chất A nồng độ 25 ppm.

3.4.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ cao (60°C) đến hiệu quả bảo vệ thép của chất A trong dung dịch khuấy

Hình 7 cho thấy, sau 8 giờ ngâm mẫu trong dung dịch khuấy tại nhiệt độ cao 60°C, hiệu quả bảo vệ thép của chất A đạt giá trị cực đại ở nồng độ 45 ppm.



Hình 7: Hiệu quả bảo vệ thép của chất A sau 8h ngâm mẫu trong dung dịch khuấy, 60°C

4. KÉT LUÂN

 Tốc độ ăn mòn thép giảm dần theo chiều tăng độ pH của dung dịch, từ pH 6 đến pH 9. 2. Hiệu quả bảo vệ thép của natri cacbonat tăng dần theo chiều tăng nồng độ của nó và theo thời gian.

3. Natri molipdat gia tốc sự ăn mòn thép trong thời gian đầu ngâm mẫu (đến 48 giờ). Từ 72 giờ trở đi, hiệu quả ức chế ăn mòn thép của natri molipdat tăng dần theo thời gian, theo sự khuấy và tăng ít theo chiều tăng nồng độ của nó.

4. Khả năng ức chế ăn mòn thép của chất A thay đổi phụ thuộc vào nồng độ của nó, độ pH của dung dịch, nhiệt độ, điều kiện khuấy và thời gian ngâm mẫu:

Ở nhiệt độ phòng, trong dung dịch không khuẩy (hoặc khuẩy 250 vòng/phút), nồng độ tối ưu của chất A là 35 ppm (hoặc 25 ppm theo thể tích);

Tại nhiệt độ cao 60°C, trong dung dịch khuấy (250 vòng/phút), nồng độ tối ưu của chất A là 45 ppm (theo thể tích).

5. Nồng độ tối ưu của các chất ức chế để bảo vệ thép khỏi ăn mòn trong hệ thống nước làm mát là:

- Natri cacbonat ở nồng độ 300 ppm (theo khối lượng).
- Natri molipdat ở nồng độ 100 ppm (theo khối lượng).
- Chất A ở nồng độ từ 25 đến 45 ppm (theo thể tích).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Tiêu chuẩn Việt Nam, Tuyển tập tiêu chuẩn nhà nước về Hoá chất – Cao su – Thuỷ tinh, tập 1, TCVN 1057-71, nhà xuất bản Hà Nội (1979).
- Vũ Đình Huy, Trần Thị Lan Anh, Tạp chí hoá học, T.45 (4), tr.467 (2007).
- 3. ASTM G1-03, Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens (2003).
- 4. ASTM 31-72, Standard practice for laboratory immersion corrosion test of metals (2004).
- 5. ASTM 111-97, Standard guide for corrosion test in high temperature or high pressure environment, or both (1997).
- 6. ASTM G5-94, Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements (2004).
- 7. ASTM G59-97, Standard test for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements (2003).
- 8. ASTM G106-89, Standard practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements (2004).
- 9. Takahide Santo, Kuirita handbook of water treatment, 133, Kuirita, 2 (1999).
- Frank N. Kemmer, The Nalco water handbook, 84-94, 718-806, McGraw-Hill, InC, 2 (1988).
- M. Zin, S.B. Lyon, V.I. Pokhmurskii, Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture, Corrosion science, 45, 777-788 (2003).