

천연해수중 전착법에 의해 제작한 Calcareous 석출막의 형성구조와 방식특성

류한진, 윤용섭, 김기준, 문경만, 이명훈
한국해양대학교

Formation Structure and Corrosion Properties of Calcareous Deposit Films Prepared by Electro-deposition Method in Natural Seawater

H. J. Ryu, Y. S. Yun, K. J. Kim, K. M. Moon, M. H. Lee
Korea Maritime University,
1 Dongsam-Dong Yeongdo-Ku, Pusan, 606-791 Korea
leemh@hanara.kmaritime.ac.kr

Abstract

A unique feature of cathodic protection in seawater is formation of calcareous deposit on cathodic metal surface. Deposits are a consequence of pH increase of the electrolyte adjacent to metal surfaces by cathodic current. Constituents of calcareous deposits are mainly calcium carbonate(CaCO_3) and magnesium carbonate($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

These deposits increase the "throwing power" of the cathodic protection system, increase the life of sacrificial anodes, reduce cathodic current requirement, and mitigate corrosion reactions when the cathodic current source is interrupted. But calcareous deposits cannot enough protect steel surface, because it is formed ununiformly on metal surface.

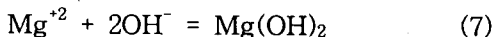
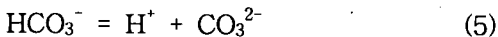
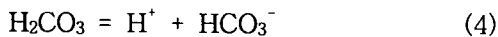
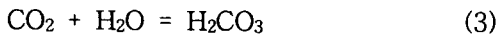
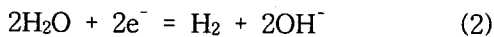
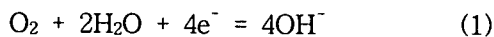
Recently, electrodeposition technologies that enables steel structure surface to be protected like a coating methods have been studying in developed countries. But there are some problems in corrosion resistance for longtime, adhesion force, and strength between deposit and base metal.

In this work, electrodeposit films were formed on steel substrates by electrodeposition technique in seawater. The effect of current density, coating time, and attachment of mesh were investigated during formation process of the electrodeposited films by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDX) and X-ray Diffractor (XRD). Corrosion resistance of electrodeposits were investigated by potentiostat in seawater.

Keywords : Mesh-Electrodeposition, Calcareous Deposit,
 CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Corrosion resistance

1. 서론

해수중 강에 음극방식을 적용할 경우 그 음극표면에서는 (1)식(용존산소환원반응)과 (2)식(수소발생반응)에 의한 OH⁻이온으로 인하여 pH가 증가하게 된다. 대기중의 CO₂는 (3)식과 같이 해수중의 H₂O와 반응하여 H₂CO₃를 형성하게 되며, 이는 (4), (5)식과 같이 CO₃²⁻로 분해된다. 해수중에 용존하고 있는 Ca, Mg이온들은 (7), (8)식과 같은 반응에 의하여 Mg(OH)₂, CaCO₃ 등의 화합물로 음극표면에 석출하게 된다^{1,15,16,17}. 이와 같이 Mg(OH)₂ 및 CaCO₃를 주성분으로 하여 석출된 Calcareous deposit는 부식방지를 하는 일종의 물리적인 장벽역할, 용존산소의 확산-이동억제 그리고 음극방식을 할 경우 전류밀도의 감소 등의 다양한 효과를 갖는다^{2,3}. 이러한 Calcareous deposit는 음극표면에 부분적으로 형성되기 때문에 음극방식시 설계에 반영되기가 곤란하며 소요전류밀도감소 등의 보조적인 수단으로 이용되어왔다⁴.



이렇게 해수중에서 음극방식을 할 경우 부분적으로 생성되는 Calcareous deposit는 현재 일부 선진국에서 그 부착효과를 극대화시키려고 하는 여러가지방법이 시도되고 있다⁶. 전착기술이란 해수중에 용존이온 상태로

존재하는 Ca⁺², Mg⁺²이온을 전해방법에 의해 음극표면에 CaCO₃ 및 Mg(OH)₂ 등의 무기 석회질형태의 전착물을 석출시켜 해수중에서 구조물을 구축하는 기술이다⁸.

전착기술에 의해서 구조물표면을 피복 제작하는 경우 임의형상의 대형구조물을 용이하게 만드는 것이 가능, 우수한 방식효과, 음극표면에 새로운 전착물을 석출하는 것이 가능하며 유지관리가 용이하다. 또한 환경오염 문제가 없고 환경친화적인 성분으로 인하여 해수중에서 해조류의 부착성이 좋고 어초·조류부착효과 등을 기대할 수 있다²¹.

현재 항만강구조물 또는 콘크리트구조물 표면에 전체적으로 균일하고 치밀한 전착코팅층을 형성시켜, 이 코팅층 자체가 일종의 피복방식과 같이 장시간 방식효과 및 내구성을 갖게 하려는 연구가 진행되고 있다^{5,6}. 최근 몇몇 항만강구조물과 콘크리트구조물에 부분적으로 적용하려고 하는 검토가 보고되고 있으나, 전착물의 강도, 균일한 밀착성, 장기적인 방식효과 및 효율성 등이 아직 충분히 입증되어 있지 않는 실정에 있다^{6,8}.

본 연구에서는 음극방식시 부분적으로 형성되는 Calcareous Deposit의 부착효과를 극대화시킬 수 있는 메쉬전착방법을 시도하여¹⁹, 강재표면에 전체적으로 균일하고 치밀하게 코팅층을 형성시켜 완전방식을 피하고자 하였다. 즉, 해수중 음극방식때 보다 2~3배 정도 높은 전류밀도를 공급 하므로써 메쉬음극표면에 Mg(OH)₂, CaCO₃위주의 전착물을 균일하게 석출시켜, 전착물 자신이 내구성이 우수한 코팅층 역할을 하도록 여러 가지 조

건을 고려하여 제작했다. 또한 본 연구조건에 의해 형성된 전착코팅층은 성분분석 및 Morphology 관찰과 더불어 실용방식특성을 비교평가 하므로써, 전착기술설계에 기초적인 지침을 제공함은 물론 그 응용범위를 확대하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시험편은 일반적으로 항만구조물에서 많이 사용하고 있는 연강판을 사용하였으며, 시험편의 화학조성성분 및 기계적 특성은 Table 1과 같다. 두께 1mm의 연강판을 10cm×11cm으로 절단한 다음 증류수로 전처리를 하여 앞 뒤 각각 100cm² (총면적 200cm²)로 노출하였으며 그 외의 부분은 에폭시로 절연피복 하였다. 시험편의 종류는 Steel 메쉬를 설치한 것, 설치하지 않은 것 두 종류로 제작하였다. 메쉬설치시험편의 경우는 크기(1mm×1mm), 두께(0.18mm)의 Steel 메쉬를 사용하였다. 연강판에 메쉬를 설치할 경우 메쉬와 연강판이 전기적으로 통전될 수 있도록 가는 철사를 이용하여 부착하였다. Fig. 1은 메쉬를 부착한 시험편의 개략도를 보여주고 있다.

Fig. 2는 실험장치의 모식도 및 전경을 나타내고 있다. 즉, 약 20ℓ 용량의 PVC 욕조를 용기로 하여 펌프(1HP)를 이용하여 천연해수를 공급하고, 욕조에 들어온 해수는 다시 배수구를 통하여 배수되도록 하여 실험조에는 항상 주변해역의 해수변화와 같은 상태로 하였다. 또한 정류기를 이용하여 음극시험편에 직류전류 공급할 때 양극에는 일반 철을

연결하여 전류를 공급하였다. 전착실시 중에는 Ag/AgCl 기준전극을 사용하여 시간에 따른 음극시험편의 전위변화를 측정하였다.

각각의 시험편에 대한 실험조건으로는 1A/m² 및 2A/m²의 전류밀도에서 3~14일 동안 실험을 하였다. 석출된 전착물에 대해서는 SEM, XRD, EDX 등을 통하여 표면의 Morphology, 구조 및 성분 등을 각각 조사하였고, 또한 전기화학적 분석시험을 통하여 전착물의 내식특성을 평가하여 보았다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 전착물의 중량증가

Fig. 3는 전류밀도 조건 1A/m², 2A/m²에서 각각 인가했을 때의 경과시간에 따른 중량증가의 변화에 대하여 나타내고 있다. 전착물의 석출량은 시간에 따라서 비례하는 성질을 나타내고 있었다. 시간의 증가에 따라서 전류밀도의 증가에 따른 전착물 석출량의 변화 폭은 줄어들고 있었다.

일반적으로 전착물의 석출량은 전류밀도가 일정할 경우에 시간에 대하여 선형적인 관계를 가진다. 이때 페러데이 법칙에 따라서 전착계수를 구하여 보면, 0.03~0.05g/mA·day 정도의 값을 가진다. 이 결과로 보아서 해수 중에서 전류밀도 1~2A/m²의 조건으로 방식 효과를 가질 수 있는 두께 10mm 정도의 전착코팅막을 얻기 위해서는 약 2~3개월 요구되는 것으로 생각된다.

3.2 전착물석출기간동안의 전위변화

Fig. 4은 전류밀도 1A/m² 및 2A/m²를 인

가하여 전착할 경우의 경과시간에 따른 전위의 변화거동을 보여주고 있다. 즉, 침적초기의 약 -500mV 정도의 귀전위가 각각의 음극 전류의 공급에 따라서 약 30시간 이후에는 평균전위($-1100\text{mV} \sim -1200\text{mV}$) 영역에 수렴하고 있었다. 전체적으로 초기에는 귀전위 상태에서 일정시간 후 비전위 상태로 일정하게 유지하는 경향을 갖고 있었다.

여기서 초기 전위가 급격히 비하게 떨어지는 구간은 용존산소 지배구간이고 그 이후 전위가 일정하게 수렴되는 구간은 수소발생구간에 해당되는 것으로 사료된다. 용존산소 지배구간에서는 전착물의 핵이 형성 발전하여 하지금속과 치밀하게 부착하기 때문에 방식효과를 가지게 된다^{9,10}. 그러나 이후의 수소발생지배구간에서는 하지금속에 형성된 전착물이 성장 발달이 되고 동시에 수소발생으로 인하여 전착물이 치밀하게 부착하기 어렵게 되므로 전류밀도에 따른 전착량의 차이도 줄어들는 것으로 생각된다.

따라서 본 실험에서는 상기와 같은 원인으로 인해 전착물이 치밀하게 부착하지 못하게 되는 것을 고려하여, 시험편의 표면에 동일 재질의 메쉬를 고안하여 설치하고 그 특성을 비교하여 보았다. 메쉬를 부착한 시험편의 평균전위는 부착하지 않은 것 보다 귀한 경향을 나타내고 있었다. 이것은 메쉬부착시험편 표면이 메쉬로 인하여 미세한 굴곡구조를 가지고 있어 상대적으로 증가된 표면적으로 인해 Mg이온 또는 Ca이온 등의 화합물의 핵 형성 및 성장이 용이하게 된다. 이로 인하여 전체적으로 균일하고 치밀한 막의 형성

이 가능하여 표면피막저항은 증가될 것이다. 그러므로 메쉬를 설치하지 않은 시험편보다 귀전위를 가지는 것으로 생각된다.

3.3 전착물의 성분분석

Table 2는 천연해수중 $1\text{A}/\text{m}^2$ 의 전류밀도 조건에서 전착시간 경과에 따라서 형성된 전착물의 EDX분석결과를 보여주고 있다. 즉, 전착시간의 경과에 따라 Mg의 성분은 감소하는 반면에 Ca 성분은 증가하고 있었다. 본 실험에서 시험편 표면의 전착물의 부착성 향상을 위해 메쉬를 설치한 시험편의 경우 Ca에 대한 Mg성분비는 같은 시간경과에 대하여 메쉬를 부착하지 않은 시험편보다 상대적으로 Mg성분은 증가하였고 Ca성분은 감소하는 경향을 취하였다.

이것은 일반적으로 전착물이 석출되는 과정에 의한 영향으로 생각되어진다. 즉, 초기에 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 성분이 표면에 전체적으로 석출되고 나면, 그 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 피막 위에 CaCO_3 가 석출하기 때문이다¹¹. 메쉬를 부착한 시험편은 메쉬의 영향으로 인하여 노출면적 및 두께가 증가하기 때문에 전체적으로 Mg를 석출하기에는 상대적으로 장시간을 필요로 한다. 따라서 전착을 행한 경과시간이 동일한 경우라도 Mg성분이 많고 Ca성분은 적게 되는 것으로 생각된다.

또한 Table 3은 천연해수중 $2\text{A}/\text{m}^2$ 의 전류밀도 조건에서 메쉬 시험편과 메쉬를 설치하지 않은 시험편의 시간경과에 따른 EDX분석결과를 나타내고 있다. 이들은 전체적으로 Table 2에서 보여준 경우와 유사한 경향을

가지고 있었다. $1A/m^2$ 의 전류밀도 조건과 비교하여 보면, 메쉬를 부착하지 않은 시험편의 경우 같은 전착시간 동안에 Ca성분은 감소하였고 Mg성분은 증가하였다. 이로 보아 전류밀도의 증가에 따라서 전착중 Mg성분은 증가하고 Ca성분은 감소하는 것으로 생각된다²⁰⁾.

3.4 전착물의 구조분석

Fig. 5와 6는 천연해수중 $1A/m^2$ 및 $2A/m^2$ 의 전류밀도에서 7일과 14일 동안 형성시킨 전착물의 XRD분석결과를 각각 나타내고 있다. 전착실시 이후 약 7일까지는 주로 $Mg(OH)_2$ 성분의 Brucite로 구성되어 있다. 반면, 14일 경과 이후에는 $Mg(OH)_2$ 성분의 차이는 없으나 $CaCO_3$ 성분의 Aragonite가 7일 경과된 경우보다도 많이 석출된 것으로 나타나고 있었다. 따라서 $CaCO_3$ 는 해수중에서 Calcite보다는 Aragonite형태로 존재하게 되는 것으로 생각된다.

이론적으로 해수중에서 Calcite는 2~7mol%의 $MgCO_3$ 를 포함할 수 있다¹⁴⁾. 이와 같은 Mg함유량이 적은 Mg-calcite가 순수한 Calcite보다 용해도도 적으므로 가장 안정한 $CaCO_3$ 가 형태가 된다¹⁸⁾. 이와 같은 Mg-calcite가 해수중에서 가장 안정한 탄산염 형태일지라도 이들의 침적 및 결정성장은 해수중의 Mg이온과 다른 유기물질에 의하여 억제되기 때문에 해수중에서는 주로 Aragonite로 형성되는 것으로 생각된다.

Fig. 7는 천연해수중에서 메쉬를 설치한 시험편의 시간경과에 따른 전착물의 XRD분

석결과를 나타내고 있다. Fig. 5 및 Fig. 6에서 설명한 바와 같이 메쉬를 부착하지 않은 것은 7일경과 될 때까지는 $Mg(OH)_2$ 성분의 Brucite가 나타났으나 그 이후에는 $CaCO_3$ 성분의 Aragonite가 석출되었다. 그러나 메쉬를 부착한 경우는 7일 및 14일이 경과된 것 모두 주로 $Mg(OH)_2$ 성분의 Brucite가 석출되고 있다. 이들 결과로 유추해 보면, 메쉬를 설치한 시험편의 경우는 표면적의 증가로 인하여 메쉬를 설치하지 않은 것에 비해 전체적으로 시험편표면에 $Mg(OH)_2$ 를 석출하기에는 장시간이 필요로 하는 것으로 생각된다.

3.5 전착물의 Morphology 관찰

Fig. 8은 시간의 경과에 따른 $1A/m^2$ 및 $2A/m^2$ 의 조건에서 메쉬를 설치하지 않은 시험편에 대한 전착물 표면사진을 나타내고 있다. 각각의 전류밀도에 따라서 침적초기 약 1일 경과까지는 시험편 표면에 흰색의 핵이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이후 핵은 성장 발전하여 3일 경과이후 시험편 표면에 전체적으로 흰색의 전착코팅층을 형성하고 있었다. 3.3, 3.4항의 EDX, XRD분석결과로 미루어 볼 때 이때까지 석출되는 피막의 성분은 주로 $Mg(OH)_2$ 성분으로 생각된다.

그 이후 약 14일 경과되었을 때는 석출량의 증가와 더불어 시험편을 완전히 코팅피복되었으나 수소의 발생으로 인하여 부분적으로 코팅층이 치밀하지 않은 상태를 보여주고 있었다. 전류밀도가 $2A/m^2$ 조건으로 증가할수록 수소발생의 원인으로 표면에 피막

의 파괴 박리된 형상은 증가하고 있었다. 이때 형성된 코팅피막의 성분은 주로 XRD 분석 결과 CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 Aragonite 및 Brucite의 혼합 전착물이 형성되는 것으로 확인되고 있다.

전류밀도에 상관없이 3일 경과된 시험편에서는 수소발생으로 발생하는 피막의 박리가 관찰되지 않았으나 14일 경과된 시험편에서는 전류밀도에 따라 정도의 차이는 있으나 전착코팅막의 박리현상이 관찰되고 있었다. 이것으로 보아서 전착물이 표면에 전체적으로 석출될 때까지는 수소의 발생으로 야기되는 피막의 박리는 발생하지 않을 것으로 생각된다. 이후 전류밀도에 상관없이 피막의 박리현상이 관찰되는 것은 부분적으로 전착물이 형성되지 않는 부분으로 전류밀도가 과잉 공급됨으로 급격한 수소의 발생으로 생각이 된다. 따라서 전착물이 표면에 전체적으로 석출된 이후에는 전류밀도의 감소 또는 정전위 중심으로 피막을 석출하여야 수소발생으로 발생하는 피막의 박리현상을 억제할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 9에서는 이들 전착물의 시간경과에 따라 변화하는 과정을 좀더 상세하게 보여주고 있다. 전체적으로 전착초기(7일)에는 주로 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 바탕에 부분적으로 CaCO_3 가 석출되었다. 14일 경과 이후에는 CaCO_3 성분이 표면에 많이 분포하였다. 특히 메쉬를 설치한 시험편의 경우는 메쉬부분에 집중적으로 CaCO_3 가 석출 분포하고 있는 반면에 메쉬를 설치하지 않는 시험편의 경우는 표면에 전체적으로 CaCO_3 가 석출 분포하고 있었다. 각

각의 전류밀도에 대하여 메쉬를 설치한 시험편의 7일 및 14일 동안 전착한 시험편을 비교하여 보면 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 성분은 판상의 pores 형태로 형성되었으나 CaCO_3 는 핵을 중심으로 하여 꽃 모양으로 성장 진행되고 있었다.

Fig. 10는 해수 중에서 전류밀도 $1\text{A}/\text{m}^2$ 에서 14일동안 석출한 메쉬 설치시험편의 표면 및 단면Morphology를 보여주고 있다. Fig. 8에서 보는바와 같이 메쉬를 설치하지 않는 시험편의 경우에는 14일 경과이후 전류밀도에 관계없이 수소발생에 의한 피막의 박리현상이 관찰되었으나 메쉬를 설치함으로 인하여 피막의 박리현상은 관찰되지 않고, 절단하여 단면을 관찰하여 보아도 하지금속과 치밀하게 부착하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 메쉬를 설치함으로 인하여 피막의 박리현상을 억제할 수 있는 것으로 생각이 되며 또한 피막과 하지금속과이 부착력도 증가시킬 수 있을 것이라고 생각된다. 이것은 메쉬의 설치로 인하여 상대적으로 메쉬를 설치하지 않은 시험편 보다 표면적증대로 인하여 초기의 부착력을 증대시키는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 성분이 증가되고 또한 평활하지 않는 구조의 메쉬가 하지금속과 전착물 사이에서 부착효과를 증대시키는 골극부분으로 작용(Anchor 작용)하며 치밀한 두께의 코팅막을 형성했기 때문이라고 생각된다.

3.6 분극거동

Fig. 11은 천연해수 중에서 전류밀도 $1\sim 2\text{A}/\text{m}^2$ 조건에 대하여 3~14일 경과이후의

분극측정결과를 나타내고 있다. 자연전위를 살펴보면, 3, 14일 경과한 시험편이 Base metal보다 약 300mV정도 귀 전위를 나타내고 있다. 전류밀도의 조건에 따라서는 특별한 차이가 있지는 않지만 $2A/m^2$ 의 조건이 $1A/m^2$ 조건보다는 우수한 특성을 가지고 있다. 이는 페러데이 법칙에 따른 전착물의 석출량 증가에 따라서 코팅층의 두께가 증가한 것으로 인해 피막저항이 증가한 결과 때문으로 생각된다. 따라서 이들 전착막들은 전체적으로 전착시간의 증가에 따라서 전류밀도는 급격히 감소되고, 피막의 자연전위 및 파괴전위(Break Potential)는 귀하게 진행하는 것을 알 수 있다.

4. 결론

“해수중 메쉬전착기술에 의해 형성한 전착물과 방식효과”에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 천연해수 중에서 형성된 전착물은 시간 경과에 따라서 Mg성분의 Brucite는 감소하고 Ca성분의 Aragonite는 증가하는 현상을 나타내고 있었다. 이 경우 시험편 표면에 메쉬를 설치 하게되면 이러한 변화는 지연되는 경향을 보이고, 전착물 석출기간 동안의 전위도 귀전위를 가지게 된다. 이는 메쉬의 부착으로 인한 전착시험편이 평활하지 않게 형성된 미세한 굴곡구조 및 표면적 증가로 인하여 전착물의 핵형성 및 성장이 용이하게 되어서 피막저항이 증대되고 단위면적당 흐르는 전류가 감소된 영향으로 생각된다.

2. 해수중에서 형성시킨 전착물의 분극실

험의 결과에 의하면 장시간동안 전착한 시험편일 수록 자연전위 및 전착막의 파괴전위는 증가하고 전류밀도는 현저하게 감소하는 경향을 갖었다. 이는 전착물의 석출량의 증가에 따라 피막저항 및 내부응력이 증가되었기 때문으로 생각된다. 따라서 메쉬 부착에 의해 형성된 전착시험편은 상대적으로 단위시간당 석출되는 양은 적을지라도, 표면에 치밀하고 균일하게 석출할 수 있는 구조의 효과로 인해 전착물의 박리 등을 방지할 수 있을 것이라고 생각된다.

3. 이상의 연구를 통하여 전착기술에 의해 형성시킨 코팅막에 대한 형성 메카니즘을 파악 하므로써 균일하고 치밀한 방식 코팅막 개발에 대한 핵심적인 실계지침을 제시함은 물론 그 실용적인 응용범위를 확대시킬 수 있으리라고 생각된다. 한편, 전착물의 형성은 해수의 물리화학적 조건, 메쉬의 성분 및 크기 등에 많은 영향을 받는다. 따라서 향후에는 이와 같은 다양한 전착조건에서의 연구결과를 종합적으로 비교 검토하여 전착에 대한 최적조건을 제시하는 것이 보충되어야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. R. A. Humble, *Corrosion*, **4**, 358 (1948)
2. K. P. Fischer and W. H. Thomason, *Paper No. 577, CORROSION/89*, 189, NACE, Houston. TX, (1989)
3. M. A.G. Rodrigo, *AfInidad*, **23**, 217 (1966)
4. William H. Hartt, Charles H. Culberson and Samule W. Shith, *Corrosion*, **40**, 609 (1984)
5. B. S. Fultz, *Protective Coating & Lining*, Sep., **24**, (1984)
6. IHI Technical Report, IHI ECO System : IECOS, Tokyo, Japan, (1995)
7. G. H. H. Kwan, *Marine Technology*, **27**, 2 (1990)
8. Masaru. Yokota, *Zairyo-to-kaykyo*, **42**, 3 (1993)
9. K. Nisanciogul, P. O. Gartland, T. Dahl, and E. Sander, *Corrosion*, **42**, 12 (1987)
10. J. E. Finnegan and K. P. Fisher; Paper No. 581, *CORROSION/89*, NACE, Houston. TX (1989)
11. Yan, Jenn-Feng, Formation of calcareous deposit cathodically protected steel in seawater, ph.D. Texas A&M University (1992)
12. R.A. Berner, J. T. Westrich, R. J. Smith, and C. S. Martens, *American journal of science*, **278**, 816 (1978)
13. C. H. Culberson, Paper No. 61, *CORROSION/83*, NACE, Houston. TX (1989)
14. A. Katz, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1563 (1973)
15. J. S. Luo, R. U. Lee, Y. Y. Chen, W. H. Hart, and S. W. Smith, *Corrosion*, **47**, 3 (1991)
16. N. M. Kunjapur, W. H. Hart, and S. W. Smith, *Corrosion*, **43**, 11 (1987)
17. S. H. Lin, and S. C. Dexter, *Corrosion*, **44**, 9 (1988)
18. L. N. Plummer ad F. T. Mackenzie, *American Journal of Science*, **274**, (1974)
19. Masami ABE, Tsutomu FUKUTE, Report of the port and harbour research institute, **30**, 3 (1991)
20. Ricardo M. Pytkowicz, *J. Geology*, **73**, p196, (1965)
21. Corrosion resistance and maintenance of concrete structure by electrodeposition technology. 42th meeting of japan civil engineering, V-233, P504~505, 1987. 9.