

〈研究論文〉

黃酸溶液中的 炭素鋼의 電氣防蝕의 研究

— 金屬의 電氣防蝕圖(1) —

田大熙 · 田重錫* · 金鎮京 · 白泰實

韓國海洋大學 防蝕研究室

*三星重工業 特殊事業部

A Study of Electrochemical Protection of Carbon Steels in Sulfuric Acid Solutions

— Electrochemical Protection Diagrams of Metals(1) —

D. H. Jeon · J. S. Jeon* · J. G. Kim · T. S. Bek

Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

*Special Project Div., Samsung S. H. I. Co.

ABSTRACT

Electrochemical protection of carbon steels was studied in sulfuric acid solutions. The main results obtained are as follows;

- 1) Electrochemical protection diagrams of carbon steels in sulfuric acid solutions can be drawn with the data from Jeon's determination method of the optimum cathodic protection potential, the Tafel extrapolation and the characteristics of anodic polarization curves, and the diagram also represent various practical protection data.
- 2) Corrosion rates of carbon steels in the more concentration than 45% solutions are very low because they are on sulfation or passivation in the solution, but the rates in the less concentration than the solutions are very high since they are on activation.
- 3) SS 41 steel is suitable in the more concentration than 45% solutions but SM 50 steel is relatively good in the less concentration than the solutions from the economical view.

1. 序 論

金屬材料의 腐蝕損失은 최근의 조사에 의하면 西歐 工業國에서도 GNP의 무려 2~3%에 달하고^{1,2)}, 天然資源도 격감하고 있으므로 大型 金屬構造物에 대한 適正防蝕對策은 經濟的立場과 資源活用の 立場에서 대단히 중요시되고 있다.

金屬防蝕法에는 여러가지가 있으나 그 중에서도 電氣防蝕法은 高腐蝕性環境下에 있는 船舶, 熱交換

器, 海洋構造物, 地下埋設物, 化工裝置 등의 大型構造物에 널리 活用되고 있고, 이것이 가장 效果的이고 가장 經濟的이란 定評^{4,5)}을 받고 있다.

現今의 防蝕工學은 平衡論과 速度論의 두 방향에서 연구되고 있다. 前者는 Pourbaix 一派에 의한 corrosion diagram의 연구⁷⁾로서, 單純金屬-水系에서 pH와 電位에 따라서 材料의 環境을 腐蝕域, 安定態域 및 不動態域으로 구분하고, 이에 의해서 防

蝕法을 模索하고 있다. 그러나 實用金屬은 대부분이 복잡한 合金이고 使用環境이 多樣하므로 이것은 대략적인 腐蝕傾向 밖에 파악할 수 없다. 또 後者는 分極曲線에 의한 연구로서, Evans나 Wagner-Traud의 分極圖를 그리거나 Tafel 曲線에서 腐蝕速度를 구하고^{8,9)} 있고, 근년부터는 Stern-Geary 式을 이용해서 더 精度가 높은 腐蝕速度를 구하기 위하여 分極抵抗法^{10,11)}이나 콜로스타트法¹²⁾, 交流임피던스法¹³⁻¹⁵⁾ 등이 등장하였다. 그러나 이들도 모두 自然腐蝕電位에서의 腐蝕速度만을 구할 수 있게 할 뿐이고 가장 중요한 電氣防蝕에서의 腐蝕速度가 얼마이고 그 適正防蝕電位가 얼마인가에 대해서는 束手無策이다. 그러나 筆者는 최근에 理論的으로 適當하고 實用에도 적합한 最適陰極防蝕電位를 分極抵抗에 의해서 결정하는 방법을 개발¹⁶⁻²⁰⁾함으로써 適正防蝕電位의 問題가 쉽게 해결할 수 있게 하였다.

金屬防蝕의 實用資料로는 陰極防蝕에 필요한 防蝕電位와 防蝕電流密度의 一部가 經驗的으로 결정되어 있고²¹⁾, 無防蝕狀態下에서 사용할 수 있는 資料로는 각종 工業藥品의 각종 濃度와 溫度에서의 侵蝕度가 美國의 Shell社 中心으로 연구된 耐蝕表(Corrosion Data Survey)²²⁾가 발표되어 있다. 그러나 이들의 자료도 어떤 金屬을 어떤 環境에서 어떻게 防蝕하여야 하는가에 대한 구체적인 방식설계자료를 제공하지 못한다.

이 연구는 어떤 環境에 어떤 金屬構造物을 建造하려 한다면 그 條件에서는 어떤 金屬에 어떤 防蝕法이 가장 效果的이고 經濟的인가를 쉽게 判定할 수 있게 하고, 防蝕法이 決定되면 어느 정도의 施設이 필요하고, 그 시설로는 어느 정도까지 防蝕이 가능한가 등을 豫想할 수 있게 하는 實用電氣防蝕圖를 開發하려 한다. 그러므로 이 防蝕圖는 無防蝕下는 물론이고, 陰極防蝕이나 陽極防蝕을 할 때도 구체적인 實用可能한 防蝕資料를 提示하여 줄 것이다. 따라서 이 研究는 방대하므로 이번에는 가장 活用度가 높은 金屬材料인 炭素鋼에 대해서 가장 需要가 많은 化工業品인 黃酸中の 防蝕圖만을 다루기로 한다.

2. 電氣防蝕圖의 作圖要領

이 防蝕圖는 腐蝕의 速度論의 結果를 平衡論의 立場에서 分析整理한 實用圖로서, 筆者가 최근에 개

발한 最適陰極防蝕電位의 決定法¹⁶⁻²⁰⁾과 이미 公知事實로 되어 있는 陽極分極曲線의 特性²³⁾ 그리고 Tafel 外插法을 활용해서 筆者 固有의 電氣防蝕圖(Electrochemical protection diagram)를 作圖하려 한다.

위에서 最適陰極防蝕電位의 決定法은 다음과 같다¹⁶⁻¹⁸⁾: 即 「定電位陰分極曲線에서 最適陰極防蝕電位는 Tafel 勾配가 一定한 경우는 이것이 성립하는 전위범위에서 分極電流가 最小인 電位(Case A)이고, Tafel 勾配가 分極電流에 따라 변하는 경우는 그 分極電流가 極小인 電位(Case B)이며, 이들의 電位가 二個 以上이 있는 경우는 그들의 各 電位에서의 防蝕率과 防蝕電力 등의 大小에 따라 決定된다. 이것을 「最適陰極防蝕電位에 관한 田의 決定法」이라고도 한다.

이 防蝕圖는 어떤 環境에서 어떤 金屬의 陰陽極의 動電位分極曲線을 實測해서 다음과 같이 作圖하며, 이때 分極電位의 走査速度는 가능한한 低速으로 一定히 유지하여야 한다.

(1) 어떤 試料藥品의 數種(10種內外)의 濃度溶液中에 각각 試驗片을 침지하고 一定時間 安定시킨 후에 徐速으로 定電位下에서 陰極分極曲線과 陽極分極曲線을 구해서 $E-\log i$ 分極圖로 表示한다.

(2) 이 각 分極曲線에서 Tafel 外插法으로 腐蝕電位(E_{cor})와 그 腐蝕速度(i_{cor})를 구한다. 후자는 無防蝕時의 이 金屬의 腐蝕速度이다.

(3) 위의 각 分極曲線에서 分極抵抗(R_p)을 구하고 分極電位-分極抵抗曲線을 圖示한다(省略해도 좋다).

(4) 筆者가 개발한 最適陰極防蝕電位의 決定法이 따르거나 혹은 分極電位-分極抵抗曲線에서 分極抵抗이 最大(無限大 包含)나 極大가 되는 電位에서 그 金屬의 最適陰極防蝕電位(E_p 와 E_q -Fig. 3과 5 記號參照)와 그 電位에서의 分極電流(i_p 와 i_q)를 구한다. 후자는 陰極防蝕에 필요한 電源容量의 決定指標가 된다.

(5) 위의 各 陽極分極曲線에서 不動態化電位(E_T 와 E_S), 不動態化電流(i_T 와 i_S), 不動態維持電流(i_m) 등을 구한다. 不動態化電流와 不動態維持電流는 陽極防蝕에 필요한 電源容量의 決定指標이고 특히 후자의 電流는 陽極防蝕時의 腐蝕速度에도 대응한다.

(6) 위의 (2), (4) 및 (5)에서 구한 電位의 電流를 試料藥品의 濃度座標에 대해서 圖示하여 電氣防蝕圖

를 그린다. 이 藥品濃度對 電位圖面에서 不動態化 電位以上の 구역은 그 환경에서 그 金屬이 不動態化하는 영역(Fig. 3과 5 左圖参照)이고, 最適陰極防蝕電位以下の 구역은 그 金屬의 安定態域이고, 그 中間區域은 그 金屬의 腐蝕領域이다.

3. 試料과 測定條件

試料金屬은 Table 1과 같은 代表的인 二種의 炭素鋼이고, 試料溶液은 98% 濃度の 1級黃酸을 이용해서 調製한 5, 10, 20, 30, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 95%와 98%의 13種이었으며, 試驗時의 溶液溫度는 15~20℃의 常溫이었다. 여기에서 45%와 95%의 中間濃度에서도 測定한 것은 이들의 濃度에서 腐蝕이 가장 심하다고 알려져 있기 때문이다^{24, 25)}.

試驗片은 直徑 15mm의 圓片으로 만든 다음에 研磨紙 1000번까지로 닦고 아세톤으로 脫脂하였다. 그리고 Fig. 1과 같이 만든 Teflon holder에 끼워서 고

정해서 1cm²의 試驗面만 露出시켰다.

試驗片의 陰陽分極曲線은 이것을 黃酸溶液中에 60분간 浸지해서 安定시킨 후에 非流動狀態에서 實測하였으며, 電位走査速度는 5mV/min로 낮게 유지해서 實際의 防蝕狀態에 가깝게 測定하였다. 이 測定에는 Potentiostat Set (V8-2010LSR+EC+GT, Yanaco)를 이용하였다.

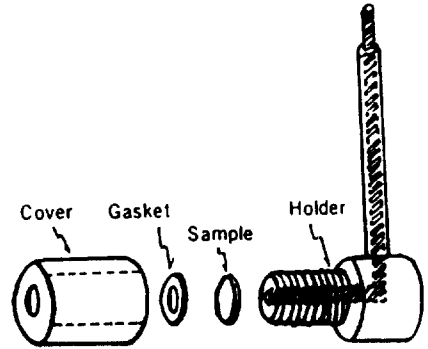


Fig. 1. Teflon Sample Holder

Table 1. Specimens

No.	Kinds of Carbon Steel	C%	Si%	Mn%	P%	S%	JIS No.
1.	Rolled Steel for Welded Structure, SM50	<0.18	<0.55	<1.50	<0.04	<0.04	G 3106
2.	Rolled Steel for General Structure, SS41	-	-	-	<0.05	<0.05	G 3101

4. 測定結果와 考察

4-1. 黃酸溶液中的 SM50鋼의 電氣防蝕圖

Fig. 2의 (1)~(4)는 代表的濃度の 黃酸溶液中에 浸지한 SM50鋼에서 실측한 動電位陰陽分極曲線이고, Fig. 3은 그들의 分極曲線에서 구한 자료에 의해서 作圖한 SM50鋼의 電氣防蝕圖이다. 여기에서 自然電位 / 腐蝕速度 (E_{cor}/i_{cor})는 Tafel 外插法에 의해서 구하였고, 最適陰極防蝕電位 / 電流 (E_p/i_p 와 E_q/i_q)는 田의 決定法에 의해서, 그리고 不動態化電位 / 電流 (E_T/i_T 와 E_S/i_S)는 陽極分極曲線의 特性에 의해서 구하였다. 그리고 이 防蝕圖에서 E_p - E_q 線 以下の 區間은 安定態領域이고, E_p 線과 E_T 線間은 腐蝕域, E_T - E_q 線 以上과 E_S 線 以下の 區間은 黃酸化領域(第一次 不動態域)²⁴⁾이며, E_S 線 以上の 區間

은 不動態領域이다.

이 두 그림에 의하면 黃酸中에 浸지한 이鋼은 45%以下 溶液中的 無防蝕(自然浸漬)狀態에서는 活性態이므로 腐蝕이 대단히 심하고(1~4mA/cm²), 그 腐蝕速度는 거의 黃酸濃度에 대해서 對數的으로 增加한다. 50~90% 溶液中에서는 FeSO₄의 密着性保護皮膜이 생성된다는 黃酸化領域²⁴⁾에 있으므로 腐蝕速度가 아주 낮아지고(0.02mA/cm²내외), 90% 以上の 強酸化性環境은 그들을 不動態化領域(第2次 不動態域)에 두므로 通常의 不動態 酸化皮膜이 생성되어 腐蝕速度가 더욱 낮아진다. 鐵鋼의 腐蝕速度는 0.1mA/cm²이 1.16mm/y에 상당하며 Rabald, Romanov 등에 의하면 이 以下の 腐蝕速度는 「상당한 耐蝕性」, 이 以上은 「耐蝕性 不足」, 0.01mA/cm²(0.116mm/y) 以下는 「充分한 耐蝕性」이라고 評價²⁶⁾한다.

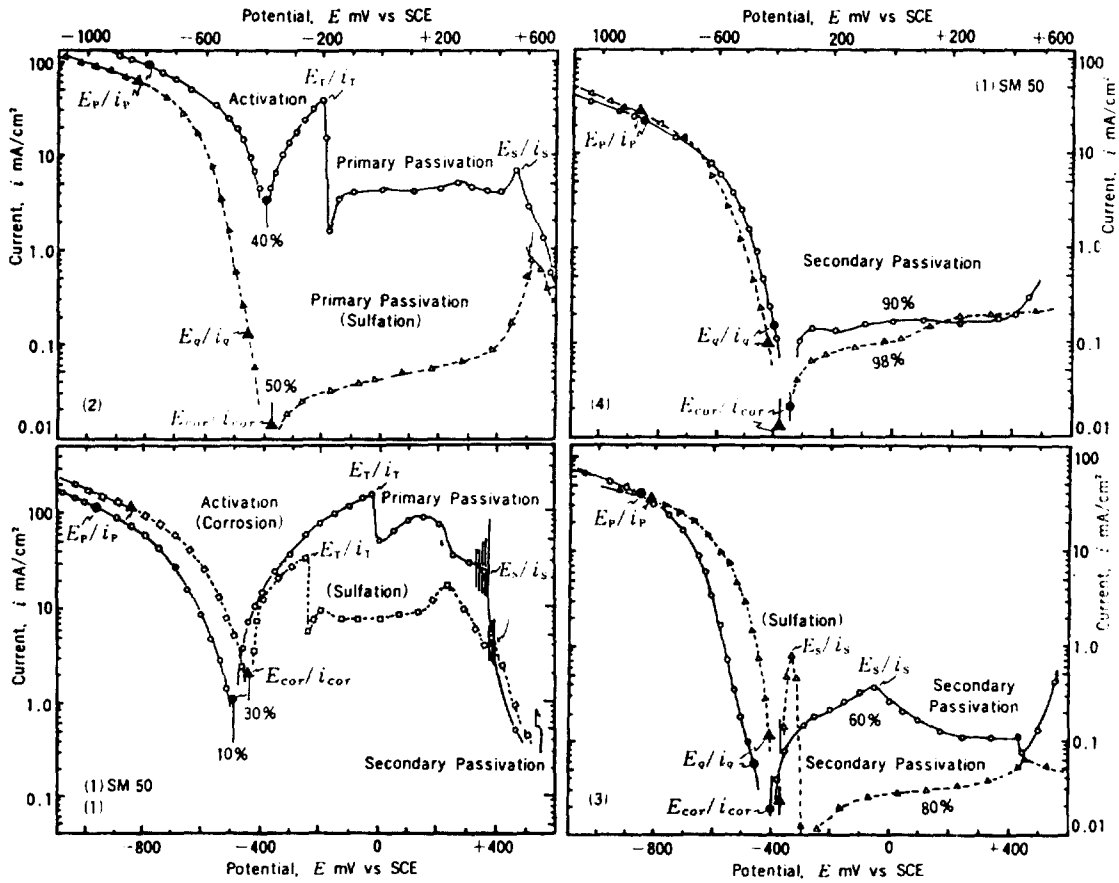


Fig. 2. Typical potentiodynamic polarization curves of SM 50 steel in sulfuric acid solution.

黃酸溶液中的 SM50鋼을 陰分極시키면 40%이하의 濃度の 경우는 -850mV vs SCE 근처 (自然水中의 鐵鋼의 防蝕電位와 對等)에서 「田의 決定法」의 Case A의 最適防蝕電位 (E_p - 低電位側 防蝕電位)가 나타나나 이 防蝕에는 大電流(i_p)가 필요한 뿐만 아니라 水素가스가 많이 發生되므로 水素脆化의 위험이 커서 10%溶液 以下를 除外하면 陰極防蝕의 適用이 어렵겠다. 또 45%以上의 黃酸溶液中에서는 自然電位(E_{cor})에서 불과 50mA내외를 陰分極시킨 電位에서 Case A의 最適防蝕電位 (E_q - 高電位側 防蝕電位)가 나타나고 그 電流(i_q)도 적으므로 陰極防蝕이 가능하나 이러한 溶液中에서는 不動態하고 있으므로 前述한 바와 같이 無防蝕下의 腐蝕速度가 아주 낮아서 經濟的 見地에서 陰極防蝕의 採択이 어렵겠다.

黃酸溶液中的 SM50鋼을 陽分極시키면 40%濃度까지는 活性態에서 黃酸化領域을 거쳐서 不動態로 變해서 陽極防蝕되고, 이때의 第2次 不動態化電位 (E_s)는 黃酸濃度에 따라서 거의 $+400 \sim +600\text{mV vs SCE}$ 간에서 직접적으로 높아지며, 不動態維持電流도 상당히 적을 것으로 推측되나 不動化電流(i_1 : 전천히 不動態시키면 상당히 더 적어짐)는 수 10mA/cm^2 의 대전류가 필요하게 된다. 또 45~90% 溶液中에서는 자연침지상태에서 黃酸化領域에 있고 이것을 第2次 不動態化領域으로 移行시키는 데는 陰極防蝕電流(i_q)보다 약간 더 큰 不動態化電流(i_s)가 필요하게 될것 같다. 그리고 90%以上의 용액중에서는 자연침지상태가 곧 第2次 不動態領域에 있다.

그러므로 이들을 종합하면 45%이상의 黃酸溶液中的 SM50鋼은 無防蝕狀態로 사용하여도 좋고 약

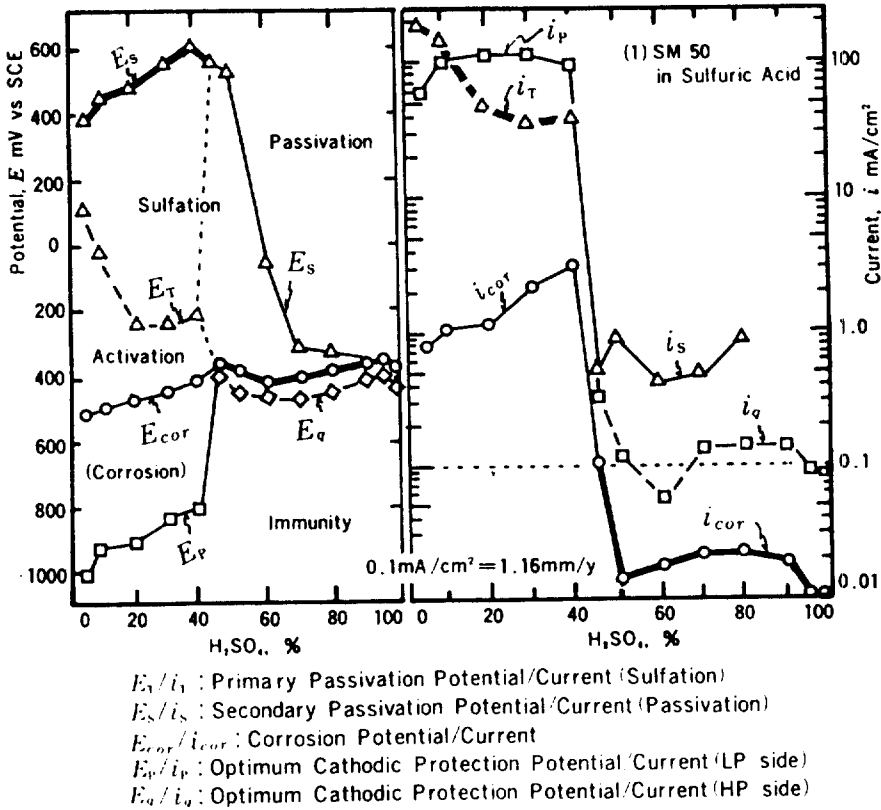


Fig. 3. Electrochemical protection diagram of SM 50 steel in sulfuric acid solution.

간 陰分極(陰極防蝕)시켜도 좋겠다. 그러나 45% 이하의 황산溶液中에서는 陽極防蝕하여야 하고 그 10%濃度 이하의 것은 陰極防蝕도 가능하나 어느 防蝕法을 채용해도 大電流가 필요하다. 따라서 45% 以下의 황산溶液中의 SM50鋼에 대해서는 이 濃度의 황산溶液中에서 耐蝕性이 특히 좋은 鉛板²¹⁾을 內張에서 사용하는 방법도 생각할 수 있다.

4 - 2. 黃酸溶液中的 SS41鋼의 電氣防蝕圖

Fig. 4의 (1)~(4)는 대표적 濃度의 黃酸溶液中에 침지한 SS41 炭素鋼에서 실측한 動電位陰陽分極曲線이고, Fig. 5는 그들의 分極曲線에서 구한 자료에 의해서 作圖한 SS41 炭素鋼의 電氣防蝕圖이다. 이 防蝕圖에서 $E_p - E_o$ 線이하의 區間은 이 鋼의 安定態域, E_p 線과 E_τ 線間은 腐蝕域, $E_\tau - E_o$ 線과 E_s 線間은 黃酸化域, 그리고 E_s 線以上の 區間은 不動態域이다.

위 두 그림에 의하면 黃酸溶液中에 침지한 無防蝕下의 이 鋼은 40%이하의 용액중에서 活性態域에 있으므로 腐蝕速度가 1~10mA/cm²로 대단히 크나 45%이상의 용액중에서는 黃酸化域에 있으므로 0.1mA/cm²이하로 된다.

이 鋼의 電氣防蝕에 관해서는 40%이하의 黃酸溶液中的의 이 鋼은 水素脆化의 우려 때문에 陰極防蝕이 부적당할 것같고, 陽極防蝕은 가능하나 大防蝕電流가 필요하다. 또 45%이상의 용액중의 이 鋼은 無防蝕下에서 黃酸化域에 있고, 약간의 분극으로서 陰極防蝕이 가능하며, 陽極防蝕에는 分極曲線으로 보아서 大分極이 필요하나 防蝕效果는 적을 것으로 생각된다.

그러므로 黃酸溶液中的의 SS41鋼의 防蝕對策은 SM 50鋼과 거의 같이 하면 되나 이 두 종류의 炭素鋼에는 黃酸溶液에 대한 耐蝕性이 다음과 같은 差異가 있으므로 40%以下 용액을 다루는 곳은 SM50鋼,

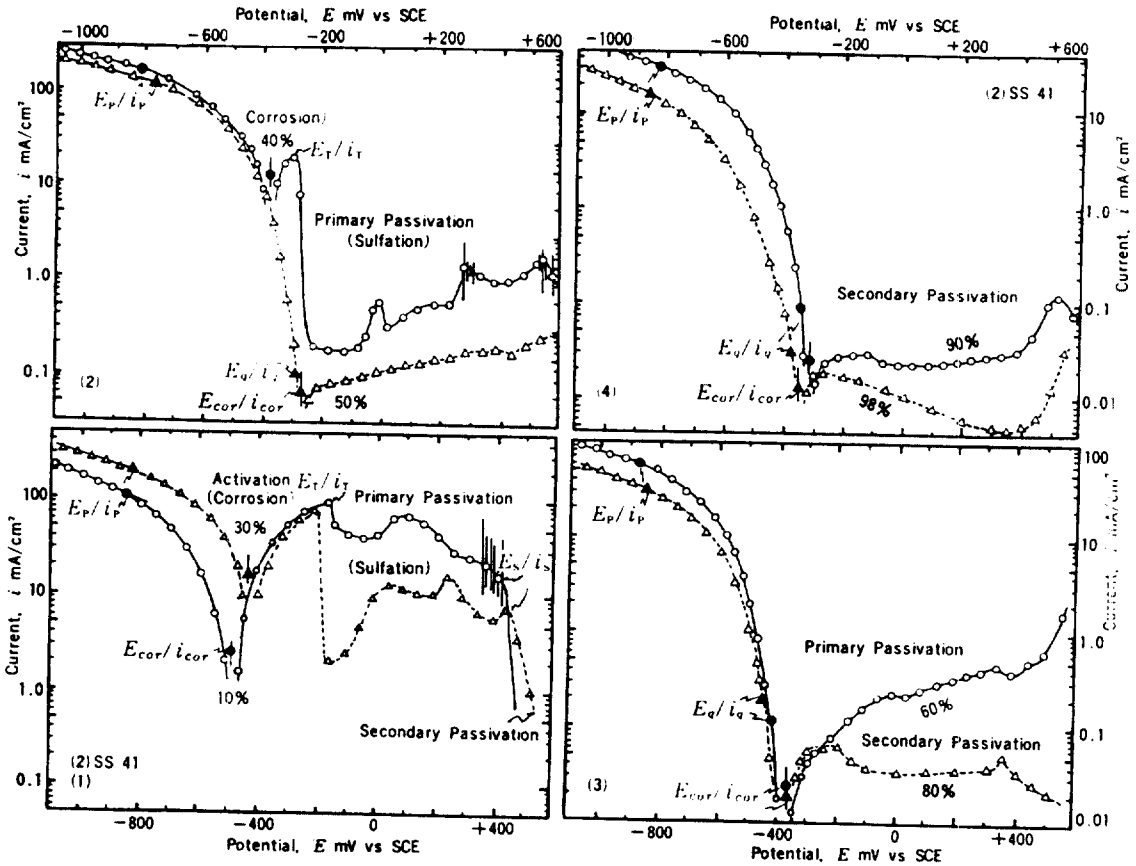


Fig. 4. Typical potentiodynamic polarization curves of SS 41 steel in sulfuric acid solution.

45%이상의 용액을 다루는 곳은 SS41鋼의 채용이 경제적인 것으로 생각된다.

(1) 40%이하의 黃酸溶液中에서 SM50鋼은 SS41鋼에 비해서 耐蝕性이 훨씬 더 좋으나 45%이상의 濃黃酸溶液中에서는 거의 대등하다.

(2) 陽極防蝕이나 陰極防蝕에 소요되는 電流는 40%이하의 용액에서 SM50鋼쪽이 적으나 45%이상의 용액중에서는 거의 같다.

4 - 3. 電氣防蝕의 活用

30% 黃酸을 炭素鋼製의 容器로서 다루는 경우를 생각한다. 이 경우에 SM50鋼과 SS41鋼은 어느쪽을 채용하는 것이 防蝕面에서 더 有利할까? 또 이것을 어떻게 防蝕해서 사용하는 것이 더 좋겠는가?

첫째로, 無防蝕狀態로 사용하는 경우는 SM50鋼이면 腐蝕速度 i_{cor} 이 Fig.3右圖에서 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 정도

이고 SS41鋼을 사용하면 Fig.5右圖에서 $13\text{mA}/\text{cm}^2$ 정도이므로 SM50鋼쪽이 當연코 有利하다.

둘째로, 이것을 電氣防蝕해서 사용하는 경우는 SM50鋼을 陰極防蝕하려면 Fig.3에서 防蝕電流 i_p 가 $120\text{mA}/\text{cm}^2$, 所要印加電壓 $\Delta E_p (E_{cor} - E_p)$ 가 420mV 정도이고 陽極防蝕하려면 不動態化電流 i_T 가 $40\text{mA}/\text{cm}^2$, 所要印加電壓 $\Delta E_T (E_T - E_{cor})$ 가 200mV 정도이며, SS41鋼을 陰極防蝕하는데는 Fig.5에서 i_p 가 $160\text{mA}/\text{cm}^2$, ΔE_p 가 420mV 정도이고 陽極防蝕하려면 i_T 가 $75\text{mA}/\text{cm}^2$, ΔE_T 가 200mV 정도이므로 SM50鋼쪽을 채용해서 陽極防蝕하는 것이 電源容量과 防蝕電力의 見地에서 有利하고 水素脆化의 염려가 없을 뿐만 아니라, 특히 不動態化電流는 서속으로 防蝕시킬때 더욱 낮아지는 傾向이 있다. 그러므로 30% 黃酸中の 炭素鋼은 SM50鋼을 利用해서 陽極防蝕하는 것이 더 좋을 것 같다.

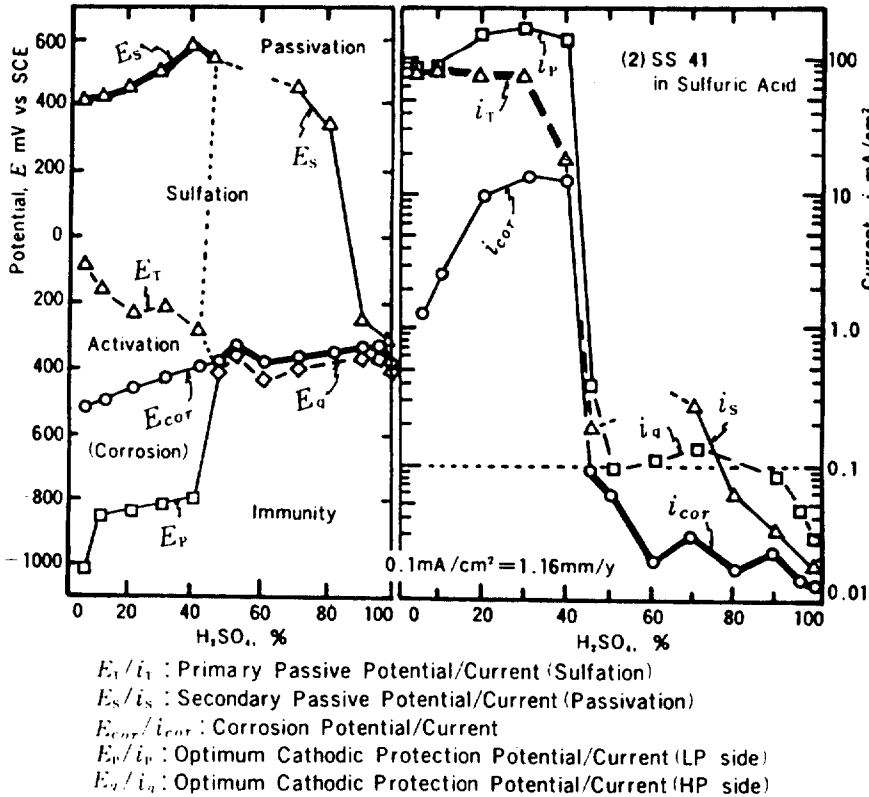


Fig. 5. Electrochemical protection diagram of SS 41 steel in sulfuric acid solution.

또 炭素鋼製 容器로서 70% 황산을 다루는 경우를 생각하면, 無防蝕狀態에서 i_{cor} 이 SM50鋼이나 SS 41鋼의 어느 것에서나 거의 같은 0.02mA/cm²정도로서 耐黃酸性이 대단히 좋다. 그리고 이것을 陰極防蝕할 때 필요한 電流 i_q 도 어느 鋼에서나 거의 같은 0.15mA/cm²정도로서 상당히 적고 陽極防蝕할 때도 徐速으로 不動態시키면 i_s 가 이 정도로 감소될 것 같으며 이와 같이 電氣防蝕하면 腐蝕速度가 無防蝕狀態에 비해서 많이 낮아질 것 같다. 따라서 70% 황산中の 炭素鋼은 電氣防蝕해도 좋고 無防蝕狀態로 사용하는 것도 좋을 것 같으며, 특히 材料價面에서 SS41鋼 쪽이 더 有利할 것 같다.

5. 結 論

黃酸溶液中的 炭素鋼(SM50 및 SS41)의 電氣防蝕의 研究에서 다음의 結果를 얻었다.

(1) 黃酸溶液中的 炭素鋼의 電氣防蝕圖는 最適陰極防蝕電位에 관한 田의 決定法, Tafel 外挿法 및 陽分極曲線의 特性을 活用해서 作圖할 수 있으며, 이는 여러가지의 實用防蝕資料를 提供하여 준다.

(2) 45% 이상의 黃酸溶液中的 炭素鋼은 自然浸漬(無防蝕)狀態에서 黃酸化域 혹은 不動態域에 있으므로 腐蝕速度가 아주 낮으나 40%이하의 용액중에서는 活性態域에 있으므로 腐蝕速度가 대단히 높다. 또 自然浸漬狀態에서 SM50鋼과 SS41鋼의 腐蝕速度는 45% 이상의 용액중에서 兩者가 대등하니 40% 이하의 용액중에서는 후자(SS41鋼) 쪽이 훨씬 더 높고 40% 근처에서 최고가 된다.

(3) 45% 이상의 黃酸溶液中的 炭素鋼은 無防蝕狀態나 약간 陰分極시켜서 사용할 수 있고, 10% 이하의 용액중의 것은 陰極防蝕시킬 수 있으며, 10~40%의 것은 陽極防蝕이 적당할 것 같다. 이때 40% 이하의 용액중의 電氣防蝕에서 SS41鋼쪽이 더 큰 防

蝕電流가 필요하다.

(4) 따라서 40%이하의 黃酸溶液中에는 SM50鋼을 사용하고 45%이상에서는 SS41鋼을 사용하는 것이 經濟性이 높다.

5. 參考文獻

1. 石原只雄：アジャ地域における本協會の役割, 防食技術, 33, 3, 139(1984)
2. 田大熙：韓國における腐食・防食の事情, 防食技術, 34, 5, 305(1985)
3. 佐々木英次：腐食防食データベースの構築を, 防食技術, 34, 12, 655(1985)
4. H. H. Uhlig : Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Son Inc, 195(1965)
5. 木村朝夫：船体の腐食と防食の問題, 船体外板の腐食量と電氣防食の經濟性, 造船技術, 7, 10, 65~66(1974)
6. 田大熙・金垣寧：陰極防蝕時 の 鋼配管의 分極電位, 所要防蝕電力 및 最適防蝕條件, 韓國海洋大學 論文集, 16, 83(1981)
7. M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria, NACE, 1~639(1974)
8. 田大熙：腐蝕과 防蝕의 管理(補訂版), 196~204(1985)
9. 永山政一：分極測定にする腐食速度の推定, 電氣化学, 42, 8, 382~389(1974)
10. Callow・Richardson・Dawson : Corrosion Monitoring using Polarization Resistance Measurement, Br. Corrosion, 11, 3, 123~131(1976)
11. A. Tamba : Corrosion Rate Monitoring of Cu Alloy Tubing in Flowing NaCl Solution by Linear Polarization Resistance Technique, Br. Corrosion, 17, 1, 29~33(1982)
12. 菅野・鈴木・佐藤：クロースタット法の金屬腐食の迅速評價への適用, 日本腐食防食協會 第26回討論会予稿集(79/11), 6
13. 田大熙・水流・春山：陰極防食された金屬の交

- 流インピーダンス特性と防食電位, 防食技術, 34, 1, 36~41(1985)
14. 大野・水流・春山：コンクリート中の鉄の腐食速度, 防食技術, 29, 7, 337~342(1980)
15. 春山・水流：化学プラントにおける腐食モニタリング, 配管技術, 25, 5, 51~57(1983)
16. 田大熙・田重錫・李明勳：分極抵抗에 의한 海水中の 銅과 銅合金의 最適陰極防蝕電位の 研究, 韓國腐蝕學會誌, 14, 4, 11~19(1985)
17. 田大熙・田重錫・李明勳：分極抵抗에 의한 海水中の 炭素鋼과 스테인레스鋼의 最適陰極防蝕電位の 研究, 韓國腐蝕學會誌, 15, 1, 3~8(1986)
18. 田大熙・田重錫・李明勳：分極抵抗에 의한 海水中の 알루미늄과 그 合金의 最適陰極防蝕電位の 研究, 韓國腐蝕學會誌, 15, 3, 3~7(1986)
19. 田大熙・田重錫・李明勳：分極抵抗에 의한 海水中の 鉛의 最適陰極防蝕電位の 研究, 韓國腐蝕學會誌, 16, 1, 14~17(1987)
20. 田大熙・田重錫・李明勳：分極抵抗による 海水中の '實用金屬と合金の最適防蝕電位の研究, 防食技術, 36, 投稿中
21. 前掲書(8), p. 316~317, p. 576
22. Shell Development Co.-NACE : Corrosion Data Survey, NACE(1965)
23. 田大熙：電氣化學的 不動態化防蝕法과 그 活用, 韓國腐蝕學會誌, 15, 4, 34~50(1986)
24. 日本學術振興會：金屬防蝕技術便覽(新版), 日刊工業新聞社, 188~189(1972)
25. Bank・Sudburg : Anodic Protection of Carbon Steel in Sulfuric Acid, Corrosion, 19, 9, 300~307t(1963), 防食技術, 13, 2, 75(1964)
26. 前掲書(24) p. 709

〈謝 意〉

이 研究를 支援하여 주신 韓國科學財團에 深甚한 謝意를 表한다.