

분극저항 측정을 위한 정전류 천이 선형분극법의 이론과 증명

박 경 완 · 전 경 수 · 고 영 태 · 이 진 홍

한국가스공사 연구개발원

The Theory and Verification of Galvanostatic Transient Linear Polarization Method for Polarization Resistance Measurement

Kyeong Wan Park, Kyung Soo Jeon, Young Tai Kho, and Jin Hong Lee

R & D Center/Korea Gas Corporation 277-1, Il-Dong, Ansan, Kyunggi, Korea

GTLP is a method of measuring the polarization resistance utilizing transient response of corrosion systems upon applied current signal. In this method, current is applied with steps of small amplitude while resulting overvoltage is monitored. At E vs. I curve, GTLP curve initially deviates from the steady state significantly while such deviation degree approaches to a given constant value as time goes by. This means that the slope of GTLP curve, although having constant deviation, approaches to the steady state slope enabling one to determine polarization resistance. Slope profile of GTLP may be related to the time constant of system. Electrolyte resistance compensation can be made with little problem compared to linear polarization method. Experimental verification of this method is presented in this work along with theoretical analysis.

1. 서 론

부식속도를 정확히 측정하는 것은 부식연구의 가장 기본이며 부식발생 시설물의 안전성 및 수명예측을 위하여도 중요한 일이다. 일반적으로 부식속도를 측정하는 방법은 연구자들에 의해 여러가지 방법이 제시되어 실험실 혹은 현장에서 적용되고 있는데, 비전기화학적 방법과 전기화학적 방법으로 크게 구분될 수 있다. 비전기화학적 방법으로는 무게감량법, 두께감소 측정법, 용액분석법 등이 있는데, 이러한 방법은 오랜 시간이 소요되어 부식속도가 낮은 금속에는 사용이 어려우며 현장에서의 적용성이 없다

는 단점이 있다. 전기화학적 방법은 기본적으로 부식금속물의 분극저항을 구하는 것이라고 할 수 있다. 분극저항이란 부식전위 부근에서 작은 범위의 전위를 가하였을 때 나타나는 전위와 전류의 관계를 말하는 것이며, Stern과 Geary¹⁾는 부식전위 부근에서 전위와 전류는 선형적인 관계를 가짐을 밝혀 이를 선형분극저항(linear polarization resistance)이라 하였다. 양극반응과 음극반응의 Tafel 기울기, β_a , β_c 를 알고 있을 때 선형분극저항과 부식속도는 다음과 같은 관계가 있다.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p}$$

$$= \frac{B}{R_p} \text{ 여기서, } B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

선형분극법은 부식전위 부근의 미세한 분극 (<20mV)에서 분극저항을 구하여 위의 식에 의하여 부식속도를 구하는 방법인데, 정확한 Tafel 기울기를 알아야 하고, 부식매체의 전도도가 낮은 경우 용액저항에 따른 전압강하를 보정하여야 하며,²⁾ 부식전위 부근에서 전위와 전류의 관계가 선형적이 아닐때,^{3,4)} 측정중 부식전위가 변화할 경우, 양극 혹은 음극반응의 평형 전위가 부식전위에 매우 근접한 경우⁵⁾에는 측정이 실험오차를 유발할 수 있으며 분극중 정상상태에 도달하는 시간이 큰 경우에는 상대적으로 긴 시간이 소요된다는 단점이 있다. 분극저항을 구하는 다른 방법으로는 AC Impedance법이 있는데 이방법은 전기화학반응이 일어나는 전극표면에 주파수의 함수인 교류 신호를 주고 그 응답을 분석하여 분극저항을 구하는 방법이다. 그러나 AC Impedance 법에서도 정확한 등가회로를 알아야 하며 측정중 부식전위가 변화할 경우 측정오차를 유발할 수 있으며, 특히 분극저항과 계면전기용량의 곱이 큰 경우 낮은 주파수를 사용하여야 하므로 장시간이 소요된다는 단점이 있다. 이러한 문제점에도 불구하고 전기화학적 방법은 실험이 간단하며 비교적 정확히 부식속도를 구할 수 있기 때문에 실험실 및 현장에서 많이 사용되고 있다. 현장에서의 부식속도 측정시에는 여러가지 문제점들이 나타나는데 지하매설배관, 콘크리트 구조물 속의 철근, 피복관 및 부식억제제가 첨가된 경우와 같이 부식매체의 저항이 큰 경우에는 매체저항에 대한 보정의 필요성이 나타나며,^{6,7)} 실험실에서의 환경과 같이 안정적이 아니므로 부식전위가 측정도중 변화될 우려가 있으므로 짧은 시간에 측정하는 것이 유리하다.

따라서 최근에는 짧은 측정시간을 가지며 전류를 가하여 전위의 변화를 관찰하는 정전류

법⁸⁾ 및 정전류펄스법^{9,10)} 등이 소개되고 있다. 특히 N. Goto¹⁰⁾ 등은 2중적인 정전류 펄스를 사용하여 콘크리트 속의 철근의 부식속도를 측정하는 기기를 개발하였다.

GTLP법(Galvanostatic Transient Linear Polarization Method)은 전류를 계단형식으로 인가하여 천이상태의 전위의 변화를 관찰하여 분극저항을 구하는 방법으로, Fig. 1. a)에서 보는 바와

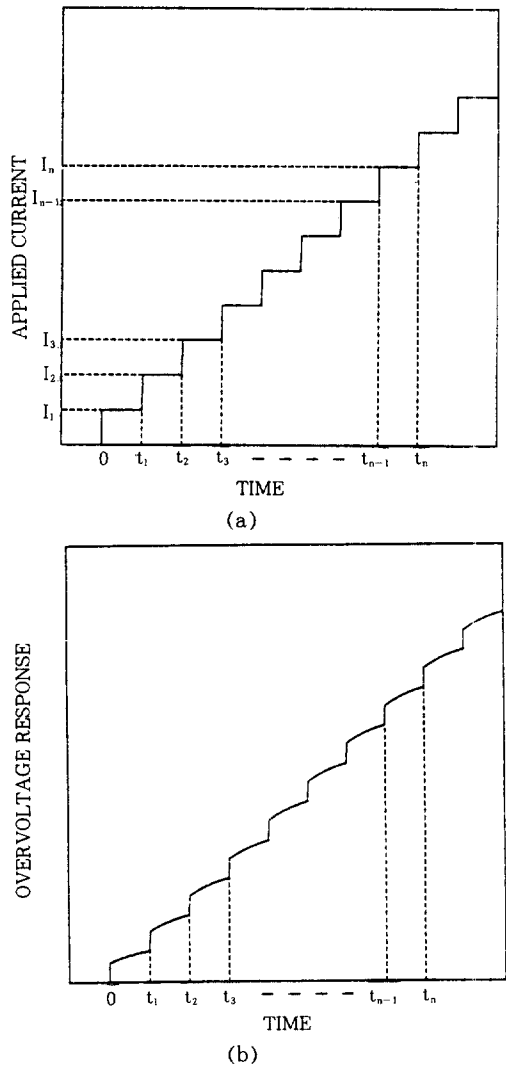


Fig. 1. Applied current and overvoltage response of GTLP.

같이 계단형식의 전류를 가하였을 때 전위의 변화는 Fig. 1 b)와 같으며 이때 각각의 step에서 주기적으로 데이터를 채취하여 이를 전위-전류 곡선에 도시하고 그 기울기의 변화 양상을 관찰하여 분극저항을 구하는 방법이다.

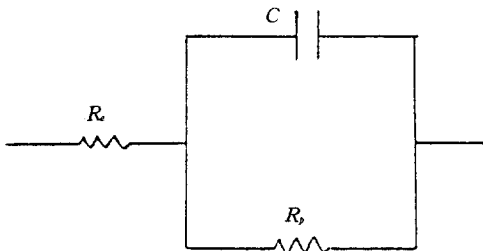
본 연구에서는 N. D. Greene¹¹⁾ 및 고¹²⁾ 등이 소개한 바 있는 GTLP법에 이론적 오류가 있었기에 이를 수정 보완하고, 전기회로를 사용하여 GTLP법을 증명하고자 하며 간단한 모사를 통하여 기울기의 변화양상, 측정시간 및 IR drop에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 이론적 전개

일반적으로 부식환경하에서 금속의 계면에서는 금속이 녹아나는 산화반응과 수소 혹은 산소의 환원반응이 일어나는데, 이러한 부식상태에서의 전기화학적 반응을 표현한 가장 간단하고 널리 사용되는 회로로는 Fig. 2와 같은 Randle circuit이 있다. C는 금속계면에서의 전기적 이중층에 의한 capacitance이고 R_p는 분극저항이며, R_e는 용액저항에 해당된다.

이러한 계에 초기에 과전압이 없는 상태에서 정전류, I를 가한 경우 시간에 따른 전위분포는 다음과 같이 나타나며

$$E(t) = IR_p \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{CR_p}\right) \right] + IR_e \quad (2)$$



R_e = electrolyte resistance
 R_p = polarization resistance
 C = double layer capacitance

Fig. 2. Randle circuit representing corrosion system.

이때 정상상태 전위값의 약 63%의 전위를 나타낼 때의 시간인 시상수(time constant)는 아래와 같다.

$$\tau = CR_p \quad (3)$$

만약 초기상태에 과전압이 E₀ 인 경우 시간에 따른 전위분포는 식 (4)와 같으며 시상수는 역시 식 (3)과 같다.

$$E(t) = IR_p \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{CR_p}\right) \right] + E_0 \exp\left(-\frac{t}{CR_p}\right) + IR_e \quad (4)$$

GTLP법은 정전류를 계단형식으로 단계적으로 가하여 시간에 따른 전위의 변화를 살피는 방법으로, 이때 각각의 단계에서의 체류시간과 다음단계로 넘어갈 때 추가하는 전류의 양은 일정하게 한다. Fig. 1. a)는 GTLP법에서의 가하는 전류변화를 나타낸 것으로 I_n = nI₁이며, t_n = nt₁이다. t₁이 시상수에 비해 작은 경우 각각의 단계에서는 정상상태가 아닌 천이상태의 전위 거동을 보이며 식 (2) 및 식 (4)를 이용하여 이를 수식화 하면 다음과 같다.

$$E(t) = I_n R_p - I_n R_p \exp\left(-\frac{t-t_{n-1}}{\tau}\right) + I_{n-1} R_p \exp\left(-\frac{t-t_{n-1}}{\tau}\right) - I_{n-1} R_p \exp\left(-\frac{t-t_{n-2}}{\tau}\right) + I_{n-2} R_p \exp\left(-\frac{t-t_{n-2}}{\tau}\right) - I_{n-2} R_p \exp\left(-\frac{t-t_{n-3}}{\tau}\right) + \dots + I_2 R_p \exp\left(-\frac{t-t_2}{\tau}\right) - I_2 R_p \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\right) + I_1 R_p \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\right) - I_1 R_p \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + I_n R_e \quad (5)$$

여기서 $I_n = nI_1$, $t_n = nt_1$ 을 고려하여 위 식을 전개하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 E_n(t) &= I_n R_p - I_1 R_p \exp\left(-\frac{t-(n-1)t_1}{\tau}\right) \\
 &\quad - I_1 R_p \exp\left(-\frac{t-(n-2)t_1}{\tau}\right) \\
 &\quad - I_1 R_p \exp\left(-\frac{t-(n-3)t_1}{\tau}\right) \dots\dots (6) \\
 &\quad - I_1 R_p \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\right) - I_1 R_p \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + I_n R_e \\
 &= I_n R_p + I_n R_e - I_1 R_p \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \\
 &\quad \left[\exp\frac{(n-1)t_1}{\tau} + \exp\frac{(n-2)t_1}{\tau} \right. \\
 &\quad \left. + \exp\frac{(n-3)t_1}{\tau} + \dots\dots + \exp\frac{t_1}{\tau} + 1 \right] \\
 &= I_n R_p + I_n R_e \\
 &\quad - I_1 R_p \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \left(\frac{1 - \exp\frac{nt_1}{\tau}}{1 - \exp\frac{t_1}{\tau}} \right) (7)
 \end{aligned}$$

t_1 의 주기로, 매 step시간에서 α 의 차이를 가지고 데이터를 샘플링한다고 하면,

$$t_{n,\alpha} = nt_1 - \alpha \quad 0 \leq \alpha < t_1 \quad (8)$$

$t_{n,\alpha}$ 역시 식 (7)을 만족하므로 다음과 같이 전개할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 E_n(t_{n,\alpha}) &= I_n R_p + I_n R_e \\
 &\quad - I_1 R_p \exp\left(\frac{\alpha}{\tau}\right) \left(\frac{\exp\frac{-nt_1}{\tau} - 1}{1 - \exp\frac{t_1}{\tau}} \right) (9)
 \end{aligned}$$

정상상태에서의 과전압 - 여기서 정상상태란

potentiostatic 혹은 galvanostatic 방법으로 구한 분극곡선의 값을 의미한다. - 은 $E_{n,s} = I_n(R_p + R_e)$ 이므로, 주기적으로 샘플링한 데이터가 정상상태의 과전압에서 벗어난 정도는 다음과 같으며,

$$\begin{aligned}
 \Delta\eta &= E_{n,s} - E_n(t_{n,\alpha}) \\
 &= I_1 R_p \exp\left(\frac{\alpha}{\tau}\right) \left(\frac{\exp\frac{-nt_1}{\tau} - 1}{1 - \exp\frac{t_1}{\tau}} \right) (10)
 \end{aligned}$$

시상수는 식 (3)에서 정의한 크기와 같다. 식 (10)에서 시간, $t_{n,\alpha}$, 이 시상수, τ 보다 훨씬 더 크면, 즉 nt_1 이 τ 보다 훨씬 크면, $\Delta\eta$ 는 식 (11)과 같이 일정한 값으로 수렴하며,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta\eta = I_1 R_p \exp\left(\frac{\alpha}{\tau}\right) \left(\frac{-1}{1 - \exp\frac{t_1}{\tau}} \right) (11)$$

$\Delta\eta$ 가 일정한 값을 가진다는 것은 전위 vs. 전류 곡선에서 GTLP에 의해 주기적으로 샘플링한 데이터의 기울기가 정상상태에서의 데이터의 기울기에 수렴한다는 것을 의미한다. 좀 더 자세히 설명하면 정상상태의 데이터의 기울기는 $R_p + R_e$ 이며, GTLP에서의 데이터의 기울기를 연속된 step의 전류량의 차이와 그 때 샘플링한 연속된 전위 데이터의 차이의 비로 정의하고, $I_{n+1} - I_n = I_1$ 이므로, 그 기울기는 식 (9)로부터

$$\begin{aligned}
 &\frac{E_{n+1}(t_{n+1,\alpha}) - E_n(t_{n,\alpha})}{I_{n+1} - I_n} \\
 &= R_p + R_e \\
 &\quad - R_p \exp\left(\frac{\alpha}{\tau}\right) \left(\frac{\exp\frac{-(n+1)t_1}{\tau} - \exp\frac{-nt_1}{\tau}}{1 - \exp\frac{t_1}{\tau}} \right) (12)
 \end{aligned}$$

이 된다. 식 (12)에서 $t_{n,a} \rightarrow 0$ 일 때, $t_1 \ll \tau$ 이라고 하면 $\alpha \ll \tau$ 이므로 초기상태의 GTLP의 기울기는 아래와 같이 되며,

$$\lim_{t_{n,a} \rightarrow 0} \frac{E_{n+1}(t_{n+1,a}) - E_n(t_{n,a})}{I_{n+1} - I_n} = R_e \quad (13)$$

$t_{n,a} \rightarrow \infty$ 이면 $(n+1)t_1 \rightarrow \infty$, $nt_1 \rightarrow \infty$ 이므로

$$\lim_{t_{n,a} \rightarrow \infty} \frac{E_{n+1}(t_{n+1,a}) - E_n(t_{n,a})}{I_{n+1} - I_n} = R_p + R_e \quad (14)$$

이다. 즉 $t_{n,a} \rightarrow \infty$ 에서 GTLP의 기울기는 $R_p + R_e$ 를 나타낸다.

다시말하면 GTLP법에서는 정상상태에서의 전위전류 곡선은 얻을 수 없지만 정상상태의 기울기, 즉 분극저항과 용액저항의 합은 구할 수 있다.

3. 전기회로에 의한 실험적 증명 및 고찰

3.1 실험적 증명

위에서 기술한 GTLP법을 증명하기 위하여 전기소자로 간단한 Randle circuit을 만들어 실험을 행하였다. 정전류구동 및 전위측정 장치로는 Zahner의 IM5d를 사용하였다.

Fig. 3은 $1000 \mu\text{F}$ 의 capacitance, $3\text{k}\Omega$ 의 R_p 와 $1\text{k}\Omega$ 의 R_e 로 구성된 회로에 대하여, 0.8초의 주기로 매 step마다 $0.4 \mu\text{A}$ 의 전류를 더하여 GTLP법을 수행한 결과를 정상상태의 결과와 비교하여 도시한 것이다. 초기에는 정상상태에서 벗어나면서 기울기가 달라지다가 벗어난 정도가 점차적으로 일정해져서 그 기울기가 정상상태의 기울기, $4\text{k}\Omega$ 과 거의 같아짐을 알 수 있다. 식 (14)에서 알 수 있듯이 기울기의 수렴값은 R_p 와 R_e 를 더한 값이다. Fig. 3에서 region 1은 초기상태로 GTLP의 값이 정상상태에서 벗어나 기울기가 변화하는 지역이며 이러한 단계

를 거쳐 그 기울기는 region 2에서 거의 정상상태의 기울기값을 가진다. Fig. 4는 식(9)를 사용한 simulation 결과를 전기회로를 사용한 실험결과와 비교한 것으로 거의 일치함을 알 수 있다. 따라서 위에서 전개한 GTLP법의 이론적인 전

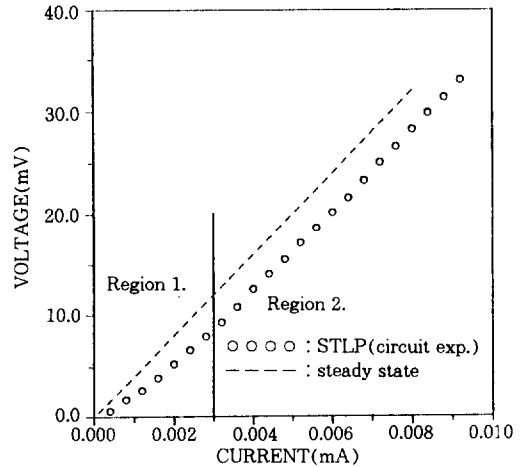


Fig. 3. GTLP result for electric circuit ($R_p=3\text{k}\Omega$, $R_e=1\text{k}\Omega$, $C=1000 \mu\text{F}$, $t_1=0.8\text{sec}$, step height $=0.4 \mu\text{A}$).

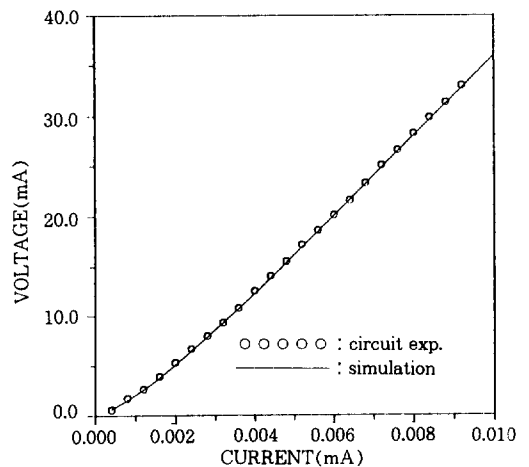


Fig. 4. Comparison of simulation and circuit exp. ($R_p=3\text{k}\Omega$, $R_e=1\text{k}\Omega$, $C=1000 \mu\text{F}$, $t_1=0.8\text{sec}$, step height $=0.4 \mu\text{A}$).

개는 타당하다고 할 수 있다.

3.2 모사에 의한 고찰

GTLP에서 중요한 것은 기울기의 변화가 어떠한 양상을 가지며 어느 정도의 시간이 지나야 정확한 정상상태의 기울기, 즉 분극저항과 용액 저항의 합을 구할 수 있는가 하는 것이다. Fig. 5는 역시 R_p 가 $3k\Omega$ 이고, R_e 가 $1k\Omega$ 인 전기회로에 대하여 GTLP법을 행하였을 때의 시간에 따른 기울기의 변화를 모사한 것인데 초기에는 용액저항에 해당하는 $1k\Omega$ 의 기울기가 나타나다가 점차 무차원시간(시간/시상수)이 지날수록 기울기가 증가하여 용액저항과 분극저항의 합인 $4k\Omega$ 에 수렴함을 보여주고 있다. 즉 식 (13), (14)에서도 알 수 있듯이 GTLP에서 실험이 시작하자마자 나타나는 것은 용액저항에 대한 반응이며 서서히 분극저항 및 커패시턴스의 반응이 나타나서 기울기가 수렴하는 값은 용액저항과 분극저항의 합이 된다.

앞에서도 언급하였듯이 분극저항의 측정에 있어서 얼마만큼의 시간이 소요되는가 하는 것도

중요한데, GTLP에서 어느 정도의 시간이 지나야 허용오차 범위에서 정상상태의 기울기와 같은 값을 나타내는가를 알려주는 변수로 시상수가 있으며 식 (2), 식 (4), 식 (9)에서 시상수 τ 는 CR_p 이다. 즉 randle circuit을 따르는 부식계에서 전류를 변화시켰을 때에 정상상태에 도달하는 시간은 전극계면에서의 분극저항과 전기적 이중층에 의한 커패시턴스와 관련이 있다. Fig. 6은 정상상태와 GTLP법에 의한 천이상태의 데이터의 전위차 $\Delta\eta$ 를 무차원시간에 따라 도시한 것으로 대략 시상수의 5~6배 후에는 $\Delta\eta$ 가 일정해짐을 알 수 있으며 이것은 시상수의 5~6배 시간이 지난 후에 정확한 기울기, 즉 정확한 분극저항과 용액저항의 합이 나타남을 의미한다. 식 (10)과 수렴값인 식 (11)에 의하면 $\Delta\eta$ 는 시상수의 1배시간에서 즉, $nt_1 \cong \tau$ 에서 수렴값의 약 63%를 보이며 5배시간이 지난 후에는, 즉 $nt_1 \cong 5\tau$ 에서는 약 99.3%의 값을 가진다. Fig. 7은 기울기의 수렴시간에 인가하는 전류량의 크기가 영향을 주는가는 알아보기 위한 모사로 식 (12)에서 알 수 있듯이 인가하는

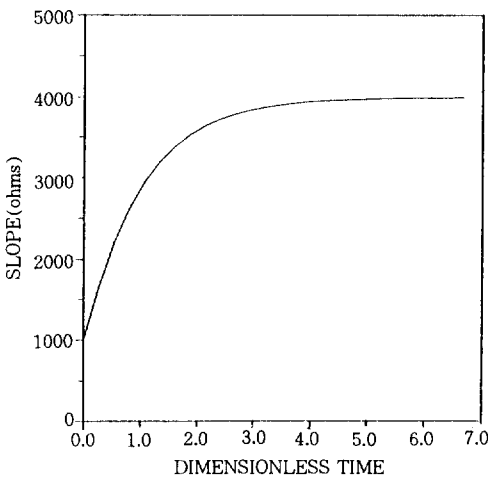


Fig. 5. Slope profile as a function of time ($R_p=3k\Omega$, $R_e=1k\Omega$, $C=1000\mu F$, $t_1=0.8\text{sec}$, step height = $0.4\mu A$).

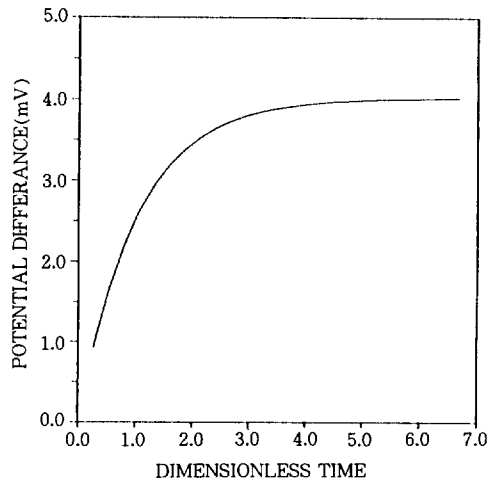


Fig. 6. Potential difference between GTLP and steady state ($R_p=3k\Omega$, $R_e=1k\Omega$, $C=1000\mu F$, $t_1=0.8\text{sec}$, step height = $0.4\mu A$).

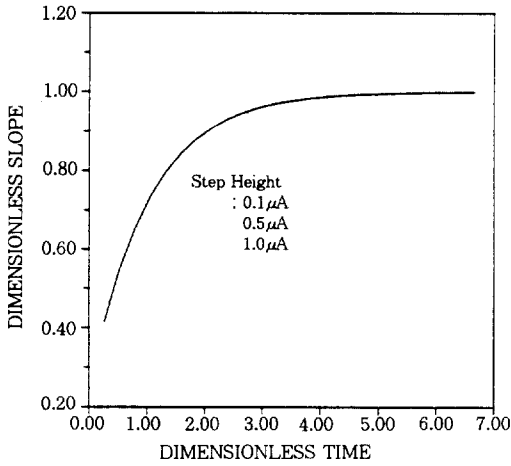


Fig. 7. Dimensionless slope profile as a function of step height ($R_p=3k\Omega$, $R_s=1k\Omega$, $C=1000\mu F$, $t_1=0.8sec$).

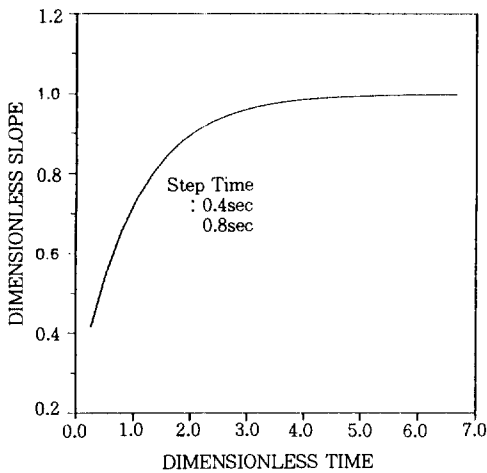


Fig. 8. Dimensionless slope profile as a function of step time ($R_p=3k\Omega$, $R_s=1k\Omega$, $C=1000\mu F$, step height = $0.4\mu A$).

전류량의 크기를 각각 달리하였을 때에도 무차원시간에 따른 기울기의 변화는 일정하여 인가하는 전류량의 크기는 시간에 따른 기울기의 변화와 무관함을 알 수 있다. Fig. 8은 step time과 수렴시간과의 관계를 알아보기 위한 모사로

서 step time도 역시 수렴시간과는 무관함을 알 수 있다. 식 (12)에서도 역시 같은 결과를 얻을 수 있다. 이상의 고찰로부터 정확한 분극저항을 측정하기 위해서는 시상수의 대략 4~5배의 시간이 소요되며, 인가하는 전류량의 크기 및 step time은 수렴시간에 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 그러나 실제 계에서는 부식전위에서 Randle circuit을 잘 따른다 할지라도 전류를 가함에 따라, 즉 전위가 변하면서 전극계면의 성질이 바뀔 수 있고, 큰전류량을 가한 경우 시스템이 부식전위 부근에서의 선형적인 범위를 넘어설 수 있다. 따라서 인가하는 전류량은 극히 작은 것일수록 좋으며, 이는 사용하는 정전류구동 및 전위측정장치의 성능과 관계되는 문제이다.

3.3. 용액저항에 의한 전압강하(IR drop)

일반적인 선형분극법의 문제점 중의 하나가 IR drop으로, F. Mansfeld²⁾는 IR-drop은 용액저항이 클때만 영향을 주는 것이 아니라 용액저항이 작을지라도 분극저항이 작으면 실험오차가 커진다고 하였다. 이것에 대한 보정을 위하여 실험전에 오실로스코프를 통하여 보정하는 방법, 혹은 실험중에 전류차단(current interrupt)을 수시로 행하여 보정하는 법 등이 소개되어 있다. GTLP법이 가지는 장점중에 하나는 실험방법 자체에 IR drop에 대한 보정의 여지를 가지고 있다는 것이다. 즉 Fig. 1. b)에서 알 수 있듯이 각 step과 step사이에서 전류량이 증가하는 순간에 IR에 대한 전위값의 증가가 먼저 일어나므로, 이값을 측정하면 용액저항이 변한다고 할지라도 수시로 이에 대한 보정을 할 수 있어, 선형분극법과 같이 특별히 보정을 위한 다른 기술이 필요하지 않다.

4. 결 론

본 연구에서는 새로운 부식속도의 측정방법인 GTLP법을 이론적으로 소개하였으며 이를 등가

회로를 통하여 증명하고자 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Randle circuit을 따르는 계의 경우 정전류를 계단형식으로 가하면서 일정한 주기로 전위값을 읽으면 일정시간이 지난후 전위값은 정상상태의 값과 일정한 차이를 보이며 이로부터 분극저항을 구할 수 있다.

2) GTLP에서의 수렴시간은 시상수와 관계가 있으며 한번의 정상상태에의 도달시간으로 분극저항을 구할 수 있다.

3) GTLP에서는 IR-drop 에 대한 보정이 쉽게 이루어질 수 있다.

참 고 문 헌

1. M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56 (1957).
2. Mansfeld, T., *Corrosion*, **32**, 143 (1976).
3. R. L. Leroy, *Corrosion*, **29**, 272 (1973).
4. F. Mansfeld, *Corrosion*, **30**, 92 (1974).
5. T. Mansfeld and K. Oldham, *Corrosion Science*, **11**, 787 (1971).
6. A. Sohgal, Y. T. Kho, K. Osseo-Asare, and H. W. Pickering, *Corrosion*, **48**, 871 (1992).
7. A. Sohgal, D. Li, Y. T. Kho, K. Osseo-Asare, and H. W. Pickering, *Corrosion*, **48**, 706 (1992).
8. Linke, Liu Zhengbea and Zheng Denbi, in "Corrosion Control-7th APCCC" Vol. 2, p. 1296, International Academic Publishers, China.
9. K. Kasahara and F. Kajiyama, *Corrosion*, **39**, 475 (1983).
10. N. Goto and Matsuoka, in "Techniques for Corrosion Measurement" p. 21-1, NACE, Houston (1993).
11. D. A. Jones and N. D. Greene, *Corrosion*, **22**, 198 (1966).
12. 고영태, 이성민, 김용철, *한국부식학회지*, **21**, 203 (1992).