

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HÌNH THÀNH CÁC KẾT TỦA TRÊN BỀ MẶT KIM LOẠI CỦA CÁC CÔNG TRÌNH NGOÀI KHƠI KHI ĐƯỢC BẢO VỆ ẪN MÒN BẰNG PHƯƠNG PHÁP CÁTỐT

RESEARCH OF THE FORMATION PROCESS OF CALCAREOUS DEPOSITS ON THE METAL SURFACE OF CATHODICALLY PROTECTED OFFSHORE STRUCTURES

VŨ VĂN MỪNG*, VŨ XUÂN HẬU

Khoa Máy tàu biển, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: mungvv.mtb@vimaru.edu.vn

Tóm tắt

Bảo vệ catốt được xem là phương pháp hiệu quả để bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn trong nước biển. Phương pháp bảo vệ này thường đi kèm với sự hình thành các kết tủa trên bề mặt kim loại được bảo vệ. Trong bài báo này, sự thay đổi nồng độ của các ion trong lớp khuếch tán dưới tác dụng của dòng điện một chiều, tốc độ hình thành các chất kết tủa và thành phần của chúng trong hỗn hợp đã được nghiên cứu bằng mô hình toán học. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng khi mật độ dòng điện tăng, nồng độ của các ion OH^- , CO_3^{2-} tăng và nồng độ của các ion HCO_3^- giảm dần. Kết quả tính toán cho thấy các thành phần mol của các chất trong kết tủa bằng nhau ở mật độ dòng điện là $1,4 \text{ A/m}^2$.

Từ khóa: Vận chuyển khối lượng, bảo vệ catốt nước biển, mật độ dòng điện, kết tủa.

Abstract

Cathodic protection is considered the effective method to protect metals from corrosion in seawater. This method of protection is often accompanied by the formation of calcareous deposits on the cathodically protected metal surface. In this study, the change of concentration of ions in the diffusion layer under the effect of DC current, the rate of formation of calcareous deposits and their composition in the mixture were studied by modeling method. Research results have shown that as the current density increases, the concentration of ions OH^- , CO_3^{2-} increases, and the concentration of ions HCO_3^- decreases. The calculation results showed that the molar

components of the substances in the compound are equal at a current density of $1,4 \text{ A/m}^2$.

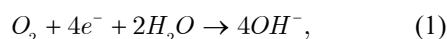
Keywords: Mass transport, cathodic protection, sea water, current density, calcareous deposits.

1. Đặt vấn đề

Ăn mòn là hiện tượng xảy ra phổ biến đối với các cấu trúc kim loại của các công trình ngoài khơi. Các cấu trúc kim loại này cần được bảo vệ để tăng độ tin cậy khi hoạt động và kéo dài tuổi thọ của chúng do tính ăn mòn cao của nước biển.

Trong số các phương pháp bảo vệ ăn mòn, phương pháp bảo vệ catốt được coi là phương pháp bảo vệ hiệu quả cho các kết cấu kim loại trong nước biển [1, 2].

Bảo vệ catốt của kim loại trong nước biển thường đi kèm với sự hình thành các muối kết tủa trên bề mặt kim loại. Thành phần chính của kết tủa bao gồm $\text{Mg}(\text{OH})_2$ và CaCO_3 [3]. Nguyên nhân của sự hình thành các kết tủa này là do trong quá trình bảo vệ catốt ion OH^- hình thành theo các phản ứng sau:



hoặc:

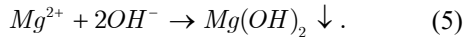
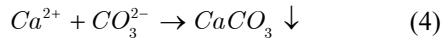


Nồng độ ion OH^- tạo ra làm tăng pH ở bề mặt kim loại được bảo vệ ăn mòn bằng phương pháp catốt. Đồng thời, do sự có mặt của ion HCO_3^- trong nước biển, ion CO_3^{2-} được hình thành theo phản ứng (3):



Điều này làm tăng nồng độ của các ion CO_3^{2-} ở bề mặt kim loại và khi có đủ nồng độ ion Ca^{2+} hoặc

Mg^{2+} , các kết tủa sẽ được hình thành trên bề mặt kim loại nếu nồng độ $CaCO_3$ và $Mg(OH)_2$ [4] đạt đến mức độ bão hoà theo các phản ứng sau:



Sự hình thành kết tủa trên bề mặt kim loại được bảo vệ bằng phương pháp catốt phụ thuộc vào nhiệt độ [2, 5], pH [6], mật độ dòng điện [7, 8], tình trạng bề mặt kim loại [9], ánh sáng mặt trời [10-12], ion sunfat [13], áp suất và thành phần của nước biển [14-16].

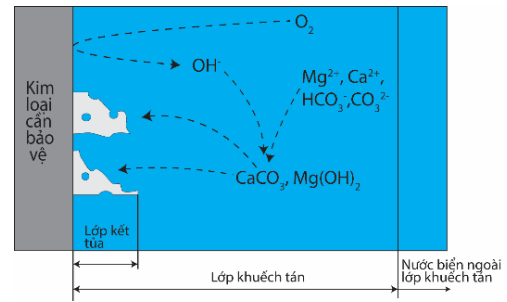
Lớp kết tủa hình thành trên bề mặt kim loại được bảo vệ catốt có thể làm giảm các yêu cầu về giá trị của dòng điện bảo vệ và nâng cao khả năng bảo vệ kim loại chống lại sự ăn mòn khi không có dòng điện bảo vệ [4, 7, 12]. Tác dụng bảo vệ chống lại sự ăn mòn trong quá trình hình thành lớp kết tủa được tạo ra do sự thay đổi các đặc tính của nước biển gần bề mặt kim loại được bảo vệ và tạo ra một rào cản bổ sung đối với sự chuyển động của các thành phần tham gia vào quá trình ăn mòn. Ví dụ, sự khuếch tán của oxy, làm hạn chế phản ứng khử oxy trên bề mặt kim loại [13].

Việc tính toán, mô phỏng quá trình hình thành kết tủa trên bề mặt kim loại đã được báo cáo trong một số công trình đã được công bố [6, 17, 18]. Những công bố này sử dụng các phương pháp mô phỏng 2D hoặc 3D để mô phỏng quá trình hình thành kết tủa trên bề mặt kim loại.

Mục đích của bài báo là xây dựng mô hình toán học và mô phỏng sự thay đổi nồng độ của các ion trong lớp khuếch tán và tốc độ hình thành các kết tủa trên bề mặt kim loại của các công trình ngoài khơi khi được bảo vệ ăn mòn bằng phương pháp catốt ở các giá trị mật độ dòng điện ngoài khác nhau.

2. Xây dựng mô hình toán học về sự hình thành các kết tủa trên bề mặt kim loại khi được bảo vệ bằng phương pháp catốt trong nước biển

Để xây dựng mô hình toán học về sự hình thành các kết tủa trên bề mặt kim loại khi được bảo vệ bằng phương pháp catốt có thể giả định rằng tồn tại các trạng thái trung gian trong các phản ứng tạo kết tủa của $Mg(OH)_2$ và $CaCO_3$. Tuy nhiên, các trạng thái trung gian này tồn tại trong thời gian rất ngắn nên có thể bỏ qua [17]. Quá trình hình thành kết tủa được mô tả như trong Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ hình thành kết tủa trong lớp khuếch tán

Theo Fetter [19] việc xác định sự phân bố nồng độ các ion OH^- , CO_3^{2-} và HCO_3^- trong lớp khuếch tán dẫn đến bài toán về sự khuếch tán có tính đến sự cân bằng các chất và có thể xác định được bởi hệ phương trình (6)

$$\begin{cases} D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} + D_3 \frac{\partial C_3}{\partial x} = \frac{i_1}{F} \\ D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_3 \frac{\partial C_2}{\partial x} = \frac{-i}{F} + \frac{i_1}{F} + \frac{i_2}{F}, \\ C_1 C_2 = K C_3 \end{cases} \quad (6)$$

Trong đó: C_1, C_2, C_3 - Nồng độ tương ứng của các ion OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} , (mol/m^3); D_1, D_2, D_3 - Hệ số khuếch tán của các ion OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-} , ($m^2/giây$); K - Hằng số biểu kiến của cân bằng đồng nhất trong phản ứng (3), (mol/m^3); F - Số Faraday, C/mol; x - Khoảng cách tính từ bề mặt kim loại, m; i - Mật độ dòng điện bảo vệ, (A/m^2), i_1, i_2 - Mật độ dòng điện kết tủa tương ứng của $CaCO_3$ và $Mg(OH)_2$, (A/m^2).

Trong quá trình kết tủa, sự hình thành kết tủa của $CaCO_3$ sẽ dẫn đến sự giảm nồng độ của các ion CO_3^{2-} và Ca^{2+} trên bề mặt của kim loại được bảo vệ catốt, và tốc độ kết tủa sẽ phụ thuộc nồng độ của các ion CO_3^{2-} và Ca^{2+} . Tốc độ kết tủa của $CaCO_3$ được tính bằng biểu thức (7) [18]:

$$r_{CaCO_3} = k_{CaCO_3} \left(\frac{\gamma_{Ca^{2+}} C_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}} C_{CO_3^{2-}}}{K_{sp, CaCO_3}} - 1 \right)^m \quad (7)$$

Trong đó: r_{CaCO_3} - Tốc độ kết tủa của $CaCO_3$,

(g/mol); k_{CaCO_3} - Hằng số tốc độ kết tủa của $CaCO_3$, mol/(m²giây); m - Thứ tự phản ứng; $\gamma_{Ca^{2+}}$, $\gamma_{CO_3^{2-}}$ - hệ số hoạt độ tương ứng của ion Ca^{2+} và CO_3^{2-} ; $K_{sp,CaCO_3}$ - Tích số tan của $CaCO_3$, (mol²/m⁶); $C_{Ca^{2+}}$, $C_{CO_3^{2-}}$ - Nồng độ tương ứng của ion Ca^{2+} và CO_3^{2-} , (mol/m³).

Nếu nồng độ của ion Ca^{2+} lớn hơn so với nồng độ của ion CO_3^{2-} thì chỉ cần tính đến sự bão hòa đối với các ion CO_3^{2-} . Khi đó mật độ dòng điện kết tủa của $CaCO_3$ được tính bằng biểu thức (8) [20]:

$$i_1 = B_1 (C_3^s - C_3^o), \quad (8)$$

Trong đó: $B_1 = F \frac{k_{CaCO_3}}{K_{sp,CaCO_3}} \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}} C_{Ca^{2+},bulk}$;

$C_{Ca^{2+},bulk}$ - Nồng độ của ion Ca^{2+} trong nước biển, (mol/m³); C_3^s - Nồng độ của các ion CO_3^{2-} trên bề mặt catốt; $C_3^o = \frac{K_{sp,CaCO_3}}{\gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}} C_{Ca^{2+},bulk}}$ - Nồng độ của

các ion CO_3^{2-} ở trạng thái cân bằng.

Giá trị của B_1 được tính từ thực nghiệm. Trong bài báo B_1 được tính từ các giá trị lấy từ Bảng 1 và Bảng 2,

$$B_1 = F \frac{k_{CaCO_3}}{K_{sp,CaCO_3}} \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}} C_{Ca^{2+},bulk} = 9,5 \times 10^{-3} \text{ (Am/mol)}.$$

Tương tự, sự kết tủa của $Mg(OH)_2$ sẽ dẫn đến sự giảm nồng độ của Mg^{2+} và OH^- ở bề mặt của kim loại được bảo vệ catốt, và tốc độ kết tủa sẽ phụ thuộc vào mức nồng độ của các ion Mg^{2+} và OH^- . Tốc độ kết tủa của $Mg(OH)_2$ được tính bằng biểu thức (9) [18],

$$r_{Mg(OH)_2} = k_{Mg(OH)_2} \left(C_{Mg^{2+}} C_{OH^-} - \frac{K_{sp,Mg(OH)_2}}{\gamma_{Mg^{2+}} \gamma_{OH^-}} \right), \quad (9)$$

Trong đó: $r_{Mg(OH)_2}$ - Tốc độ kết tủa của $Mg(OH)_2$, (g/mol); $k_{Mg(OH)_2}$ - Hằng số tốc độ kết tủa của $Mg(OH)_2$, m⁷/(mol²giây); $\gamma_{Mg^{2+}}$, γ_{OH^-} - Hệ số hoạt độ tương ứng của ion Mg^{2+} và OH^- ; $K_{sp,Mg(OH)_2}$ - tích số tan của $Mg(OH)_2$, (mol²/m⁶); $C_{Mg^{2+}}$, C_{OH^-} - Nồng độ tương ứng của ion Mg^{2+} và OH^- , (mol/m³).

Nếu nồng độ của ion Mg^{2+} lớn hơn so với nồng độ của ion OH^- thì chỉ cần tính đến sự bão hòa đối với các ion OH^- . Khi đó mật độ dòng điện kết tủa của $Mg(OH)_2$ được tính bằng biểu thức (10) [20],

$$i_2 = B_2 (C_1^{s2} - C_1^{o2}), \quad (10)$$

Trong đó: $B_2 = F k_{Mg(OH)_2} C_{Mg^{2+},bulk}$, $C_{Mg^{2+},bulk}$ - Nồng độ của ion Mg^{2+} trong nước biển, (mol/m³);

C_1^{s2} - Nồng độ của các ion Mg^{2+} trên bề mặt catốt;

$C_1^{o2} = \sqrt{\frac{K_{sp,Mg(OH)_2}}{\gamma_{Mg^{2+}} \gamma_{OH^-}^2 C_{Mg^{2+},bulk}}}$ - Nồng độ của các ion

OH^- ở trạng thái cân bằng.

Giá trị của B_2 được tính từ thực nghiệm. Trong bài báo B_2 được tính từ các giá trị lấy từ Bảng 1 và Bảng 2,

$$B_2 = F k_{Mg(OH)_2} C_{Mg^{2+},bulk} = 2,01 \text{ (Am}^4\text{/mol}^2\text{)}.$$

3. Kết quả tính toán và thảo luận

Sử dụng công cụ ode15i trong ngôn ngữ lập trình MATLAB để giải hệ phương trình (6) thu được kết quả về sự phân bố nồng độ các ion trong lớp khuếch tán gần bề mặt kim loại được bảo vệ catốt và tốc độ hình thành của các kết tủa $CaCO_3$ và $Mg(OH)_2$ trên bề mặt kim loại ở các giá trị mật độ dòng điện khác

nhau (Hình 2, 3 và 4). Các tham số sử dụng trong tính toán được lấy từ Bảng 1 và 2, tương ứng với giá trị thực của nước biển tự nhiên.

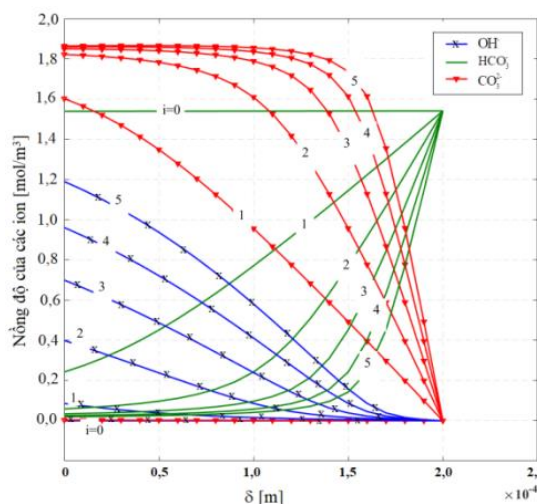
Bảng 1. Hệ số khuếch tán và nồng độ của các ion trong nước biển

Ion	Hệ số khuếch tán (m ² /giây)	Nồng độ (mol/m ³)
OH ⁻	52,7×10 ⁻⁹ [21]	1,6×10 ⁻³ [18]
HCO ₃ ⁻	1,19×10 ⁻⁹ [21]	1,54 [18]
CO ₃ ²⁻	9,55×10 ⁻¹⁰ [21]	0 [22]
Ca ²⁺	9,55×10 ⁻¹⁰ [21]	10,5 [18]
Mg ²⁺	7,05×10 ⁻¹⁰ [21]	54,5 [18]

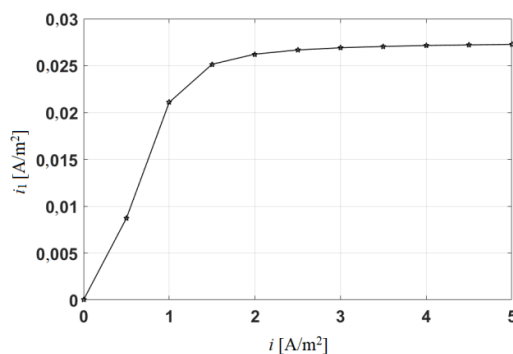
Bảng 2. Các hằng số được sử dụng trong tính toán

Thông số	Độ lớn	Tài liệu tham khảo
$K_{sp,CaCO_3}$	5×10 ⁻³ (mol ² /m ⁶)	[23]
$K_{sp,Mg(OH)_2}$	5,5×10 ⁻⁴ (mol ³ /m ⁹)	[23]
k_{CaCO_3}	1,13×10 ⁻⁸ (mol/m ²)	[18]
$k_{Mg(OH)_2}$	3,7×10 ⁻⁷ (m ⁷ /giây mol ²)	[18]
$\gamma_{Ca^{2+}}$	0,2	[22]
$\gamma_{CO_3^{2-}}$	0,02	[22]
F	9,65×10 ⁴ (C/mol)	[23]
δ	2×10 ⁻⁴ (m)	[22]
K	1,3×10 ⁻² (mol/m ³)	[24]
m	1,7	[18]

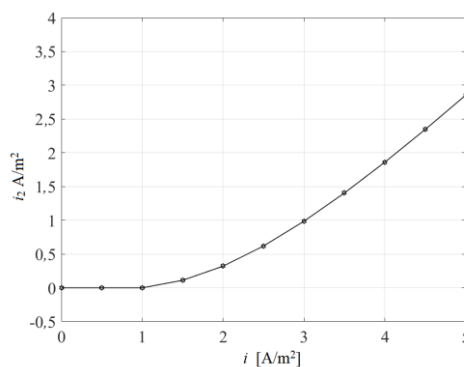
Hình 2 biểu diễn sự phân bố nồng độ của các ion OH⁻, CO₃²⁻ và HCO₃⁻ trong lớp khuếch tán ở các giá trị mật độ dòng điện khác nhau, có thể thấy rằng nồng độ của các ion OH⁻, CO₃²⁻ tăng khi mật độ dòng điện tăng lên, và nồng độ của các ion HCO₃⁻ giảm dần. Kết quả thu được của bài báo tương tự với kết quả đã được công bố trong các bài báo [17, 18].



Hình 2. Sự phân bố nồng độ của các ion OH⁻, CO₃²⁻ và HCO₃⁻ trong lớp khuếch tán ở các giá trị mật độ dòng điện khác nhau i = 0 ÷ 5 A/m²



Hình 3. Mật độ dòng điện kết tủa của CaCO₃



Hình 4. Mật độ dòng điện kết tủa của Mg(OH)₂

Hình 3 và Hình 4 trình bày sự phụ thuộc của mật độ dòng điện kết tủa CaCO₃ và Mg(OH)₂ vào mật độ dòng điện ngoài. Ở mật độ dòng điện ngoài nhỏ hơn 1 A/m², tốc độ kết tủa CaCO₃ trên bề mặt kim loại được bảo vệ catốt trong nước biển tăng nhanh. Trong

khi đó, $Mg(OH)_2$ gần như không hình thành kết tủa. Ở mật độ dòng điện lớn hơn 1 A/m^2 , tốc độ kết tủa của $Mg(OH)_2$ tăng theo quy luật gần giống đường cong parabol, tốc độ kết tủa của $CaCO_3$ gần như không đổi. Điều này có thể giải thích rằng ở mật độ dòng điện nhỏ hơn 1 A/m^2 toàn bộ ion OH^- được tạo ra từ phản ứng (2) hoặc (3) sẽ tham gia vào phản ứng (4), và tiếp đến là phản ứng tạo kết tủa $CaCO_3$ do nồng độ ion OH^- tạo ra nhỏ hơn giá trị bão hòa của $Mg(OH)_2$, phản ứng tạo kết tủa (5) chưa xảy ra. Ở các giá trị mật độ dòng điện lớn hơn 1 A/m^2 khi nồng độ ion OH^- sinh ra đủ lớn thì sẽ xuất hiện đồng thời kết tủa $CaCO_3$ và $Mg(OH)_2$ trên bề mặt kim loại.

Thành phần của các chất kết tủa dưới dạng thành phần số mol có thể được tính như sau:

$$\mu_{CaCO_3} = \frac{m_{CaCO_3}}{m_{CaCO_3} + m_{Mg(OH)_2}} \quad (11)$$

$$\mu_{Mg(OH)_2} = \frac{m_{Mg(OH)_2}}{m_{CaCO_3} + m_{Mg(OH)_2}} \quad (12)$$

Trong đó: $m_{CaCO_3} = \frac{M_{CaCO_3} i_1 t}{z_1 F}$ và

$m_{Mg(OH)_2} = \frac{M_{Mg(OH)_2} i_2 t}{z_2 F}$ - Khối lượng của $CaCO_3$ và

$Mg(OH)_2$ đã hình thành trên bề mặt kim loại; z_1, z_2 - Số electron tham gia vào quá trình hình thành $CaCO_3$ ($z_1 = 1$) và $Mg(OH)_2$ ($z_2 = 2$).

Khi đó: $\mu_{CaCO_3} = \frac{M_{CaCO_3} i_1}{M_{CaCO_3} i_1 + 0,5 M_{Mg(OH)_2} i_2}$,

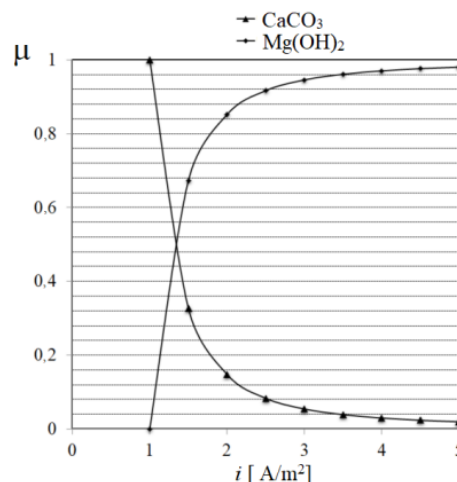
$$\mu_{Mg(OH)_2} = \frac{M_{Mg(OH)_2} i_2}{M_{CaCO_3} i_1 + 0,5 M_{Mg(OH)_2} i_2}$$

Kết quả tính toán thành phần mol của các chất kết tủa trên bề mặt kim loại được thể hiện trên Hình 5.

Hình 5 cho thấy khi mật độ dòng điện tăng, thành phần mol của $CaCO_3$ trong kết tủa trên bề mặt kim loại được bảo vệ giảm, trong khi thành phần mol của $Mg(OH)_2$ tăng. Thành phần mol của $CaCO_3$ và $Mg(OH)_2$ trong kết tủa bằng nhau ở giá trị mật độ dòng điện ngoài $1,4 \text{ A/m}^2$.

Kết quả thu được cho thấy rằng có thể thay đổi mật độ dòng điện ngoài để đạt được lớp kết tủa mong muốn. Đồng thời, nếu xác định được thành phần nào trong lớp kết tủa cho khả năng bảo vệ tốt

hơn thì chúng ta có thể xác định được mật độ dòng điện tối ưu giúp hệ thống bảo vệ làm việc với hiệu quả kinh tế cao hơn khi tận dụng khả năng bảo vệ của lớp kết tủa hình thành trên bề mặt kim loại.



Hình 5. Thành phần mol của $CaCO_3$ và $Mg(OH)_2$

4. Kết luận

Bài báo đã tính toán, mô phỏng sự phân bố nồng độ của các ion trong lớp khuếch tán, tốc độ hình thành và thành phần của các chất kết tủa được hình thành. Kết quả nghiên cứu có sự tương đồng với các nghiên cứu trước đó và giúp chúng ta hiểu sâu hơn về quá trình hình thành các chất kết tủa trên bề mặt kim loại được bảo vệ catốt.

Trong nghiên cứu tới chúng tôi sẽ tiến hành các thí nghiệm thực tế để xác định tốc độ hình thành và thành phần các chất kết tủa, đánh giá mức độ chính xác của mô hình tính toán được sử dụng trong nghiên cứu này.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề mã số: DT21-22.15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hartt, W.H., 2012 Frank Newman Speller Award: Cathodic Protection of Offshore Structures-History and Current Status. Corrosion, Vol.68(12), pp.1063-1075, 2012.
- [2] Kim, J.-H., Y.-S. Kim, and J.-G. Kim, Cathodic protection criteria of ship hull steel under flow condition in seawater. Ocean Engineering, Vol.115, pp.149-158, 2016.
- [3] Tezdogan, T. and Y.K. Demirel, An overview of marine corrosion protection with a focus on

- cathodic protection and coatings*. Brodogradnja: Teorija i praksa brodogradnje i pomorske tehnike, Vol.65(2), pp.49-59, 2014.
- [4] Rousseau, C., et al., *Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment*. corrosion science, Vol.52(6), pp.2206-2218, 2010.
- [5] Kunjapur, M., W. Hartt, and S. Smith, *Influence of temperature and exposure time upon calcareous deposits*. Corrosion, Vol.43(11), pp.674-679, 1987.
- [6] Dexter, S.C. and S. Lin, *Calculation of seawater pH at polarized metal surfaces in the presence of surface films*. Corrosion, Vol.48(1), pp.50-60, 1992.
- [7] Li, C., et al., *Influence of temperature on the protectiveness and morphological characteristics of calcareous deposits polarized by galvanostatic mode*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), Vol.27(1), pp.131-139, 2014.
- [8] Hugus, D. and W. Hartt, *Effect of velocity on current density for cathodically polarized steel in seawater*. Corrosion, Vol.55(02), 1999.
- [9] Mantel, K., W. Hartt, and T.-Y. Chen, *Substrate, surface finish, and flow rate influences on calcareous deposit structure*. Corrosion, Vol.48(06), 1992.
- [10] Dexter, S.C. and S.-H. Lin, *Effect of marine biofilms on cathodic protection*. International biodeterioration & biodegradation, Vol.29(3-4), pp.231-249, 1992.
- [11] Benedetti, A., et al., *Cathodic protection of carbon steel in natural seawater: Effect of sunlight radiation*. Electrochimica Acta, Vol.54(26), pp.6472-6478, 2009.
- [12] Eashwar, M., et al., *Sunlight-enhanced calcareous deposition on cathodic stainless steel in natural seawater*. Biofouling, Vol.29(2), pp. 185-193, 2013.
- [13] Barchiche, C., et al., *Role of sulphate ions on the formation of calcareous deposits on steel in artificial seawater; the formation of Green Rust compounds during cathodic protection*. Electrochimica Acta, Vol.54(13), pp.3580-3588, 2009.
- [14] Deslouis, C., et al., *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques-I. Deposit of CaCO_3 without $\text{Mg}(\text{OH})_2$* . Electrochimica Acta, Vol.43(12-13), pp.1891-1901. 1998.
- [15] Barchiche, C., et al., *Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3-Deposit of CaCO_3 in the presence of Mg (II)*. Electrochimica Acta, Vol.48(12), pp.1645-1654, 2003.
- [16] Deslouis, C., et al., *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg (OH)₂ without CaCO_3* . Electrochimica Acta, Vol.45(11), pp.1837-1845, 2000.
- [17] Sun, W., et al., *A mathematical model for modeling the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in seawater*. Electrochimica Acta, Vol.78, pp.597-608, 2012.
- [18] Yan, J.F., et al., *Mathematical modeling of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in seawater*. Journal of the Electrochemical Society, Vol.140(3), 1993.
- [19] К., Ф., *Электрохимическая кинетика*. М.: Мир. 856, 1967.
- [20] Чернов, Б. and Т. Пустовских, *Кинетика образования минеральных осадков из морской воды на катодно поляризуемой поверхности*. Ж. "Защита металлов, (3), 1989.
- [21] Хорн, Р., *Морская химия*: М. Мир. 399, 1972.
- [22] Чернов, Б., *Углекислотно-карбонатное равновесие у поверхности корродирующего металла*. Защита металлов, 21(1): pp.129-132, 1985.
- [23] Д., Д., *Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков*: М. Мир 368, 1980.
- [24] Попов, Н., Федоров к. н., Орлов ВМ *Морская вода. Справочное руководство*. М., Наука, 1979.

Ngày nhận bài:	14/02/2022
Ngày nhận bản sửa:	20/02/2022
Ngày duyệt đăng:	03/03/2022