



# 水溶液中における不均一金属表面の電位・電流分布

金 児 絃 征\*

## Potential and Current Distributions on Inhomogeneous Surfaces of Metallic Materials in Aqueous Solutions

Hiroyuki KANEKO\*

**Key Words** : Corrosion Monitoring, Galvanic Corrosion, Potential-Current Distribution

金属表面はさまざまな原因により電位分布が一樣とならず腐食が進行する。ここでは、具体例として銅-亜鉛ガルバニ腐食系をとりあげ、腐食のその場測定としての電位・電流分布測定法および得られた結果について解説する。

### 1. はじめに

水溶液中に浸せきした金属表面は種々の理由により、化学的または物理的に不均一であるため、アノード（低電位部）とカソード（高電位部）の間に局部電池が形成され電気化学的腐食が進行する。この場合、電位分布を測定すれば測定電位の高低から、アノードとカソードの位置を検出することができ、電流分布を測定すれば試料各部の腐食速度を解析できるため、腐食の進行状態を総合的に検討できる。ただし、局部電池が生じて腐食が進行する場合、局部電流が流れて分極し、できるだけ電位分布が一樣になろうとする傾向があるため、一般には試料各部の電位差は極めて小さく、その測定と解析には種々の困難が伴う。このような観点から、電位・電流分布の理論的解析法が進み、また、測定法が発展してきた。ここでは、この腐食の形態を明らかにするため、典型的な腐食例として銅-亜鉛ガルバニ腐食系をとりあげ、その電位分布、電流分布の測定法および測定したそれらの分布に及ぼす諸因子の影響について解説する。

### 2. 電位・電流解析法

ここでは電位分布測定法の理論的基礎を示す<sup>1)</sup>。図1に分極の概念図を示す。(i)の抵抗分極のない場合には腐食電流 ( $I_{corr}$ ) が流れて分極し、アノード電位 ( $\phi_a$ ) とカソード電位 ( $\phi_c$ ) は一致し、一定の腐食電位 ( $\phi_{corr}$ ) を示す。したがって、この場合、アノードとカソードを電位的に区別しえないため、電位分布から試料各部の微

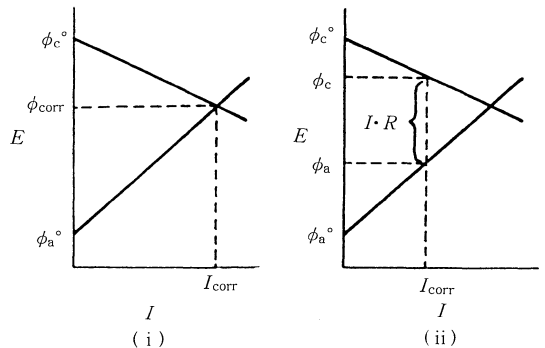


図1 分極曲線模式図

- (i) IR降下が無視できる場合（均一電位分布）
- (ii) IR降下が無視できない場合（不均一電位分布）

視的な電気化学的特性を明らかにすることはできない。この腐食電位はアノード面積 ( $A_a$ ) とカソード面積 ( $A_c$ ) の面積比により変化する。 $i_a$ ,  $i_c$  をそれぞれアノードおよびカソード電流密度とすれば、

$$\phi_{corr} = \phi_a (I_{corr}/A_a) = \phi_c (-I_{corr}/A_c)$$

$$I_{corr} = i_a A_a = -i_c A_c$$

の関係が得られる。ここでは簡単のため、分極の程度が小さいとしてつぎの直流分極を仮定して説明する。

$$\phi_a = \phi_a^{\circ} + \lambda_a i_a$$

$$\phi_c = \phi_c^{\circ} + \lambda_c i_c$$

ここで、 $\phi_a^{\circ}$ ,  $\phi_c^{\circ}$  は分極していないときのアノードおよびカソード電位で、 $\lambda_a$ ,  $\lambda_c$  は分極の程度を表すパラメータである。これらの関係から、

\* 秋田大学鉱山学部 (〒010 秋田県秋田市手形学園町1-1)  
Mining College, Akita Univ. (1-1, Tegata-Gakuencho,  
Akita-shi, Akita 010)

$$\phi_{\text{corr}} = \frac{\frac{\lambda_a + \lambda_c}{\lambda_a} A_a \phi_a^\circ + \frac{\lambda_a + \lambda_c}{\lambda_c} A_c \phi_c^\circ}{\frac{\lambda_a + \lambda_c}{\lambda_a} A_a + \frac{\lambda_a + \lambda_c}{\lambda_c} A_c}$$

が得られる。このことから、アノードおよびカソードの実面積をおおのこの分極パラメータの比で割った値を有効面積とすれば、求める  $\phi_{\text{corr}}$  は面積比に応じて  $\phi_a^\circ$  と  $\phi_c^\circ$  の相加平均になる。カソード支配型分極特性で  $i_c$  の電位依存性がほとんどなく、一定値  $i_c^\circ$  であるとする、

$$i_a = -i_c^\circ \frac{A_c}{A_a}$$

となり、面積比に比例するが、この関係は Catchment 原理<sup>2)</sup>として知られている。

(ii) の抵抗分極のある場合、その抵抗を  $R$  とすれば、

$$\phi_a (I_{\text{corr}}/A_a) + I_{\text{corr}} R = \phi_c (-I_{\text{corr}}/A_c)$$

の関係が得られ、直流分極を仮定すれば、

$$\phi_c - \phi_a = \frac{\phi_c^\circ - \phi_a^\circ}{1 + \frac{\lambda_a + \frac{A_a}{A_c} \lambda_c}{A_a R}}$$

となり、

$$A_a R \rightarrow \infty : \phi_a \rightarrow \phi_a^\circ, \phi_c \rightarrow \phi_c^\circ$$

$$A_a R \rightarrow 0 : \phi_c \rightarrow \phi_a$$

である。この場合、電位測定すれば、電位の低い部位がアノードで電位の高い部位がカソードであるが、分極によって実際の電位差は開回路電位差  $\phi_c^\circ - \phi_a^\circ$  に比べて極めて小さくなる。電位分布から、

$$i = \sigma E$$

$$= -\sigma \text{grad } \phi$$

の関係を用いて電流分布が求まる。ここで、 $\sigma$  は比伝導度である。これらのことから、電位分布測定によってアノード、カソード部位の確認および局部腐食電流の解析が可能となる。ここでの取り扱いでは、抵抗  $R$  はアノードとカソードの全抵抗としたが、このように場所場所の電位分布に立ち入らずに全腐食電流を求めるのは有効な方法であり、Mansfeld<sup>2)</sup>によって発展した。しかし、微視的な電位分布を考察するためには境界条件を与えて Laplace の方程式を直接解かなければならない。この際、境界における電位または電流をあらかじめ独自に設定して計算する通常の電気工学の場合とは異なり、境界で局部腐食電流と電位の間関係すなわち分極曲線が分かっていると仮定して解かねばならないという特殊性がある<sup>3)</sup>。その解析例として、Waber<sup>4)</sup>によるフーリエ級数法および Wagner<sup>5)</sup>による複素積分法、さらに最近では Smyrl と Newmann による差分法<sup>6)</sup>または有限要素法<sup>7)</sup>による解法があるが、その詳細については割愛する。

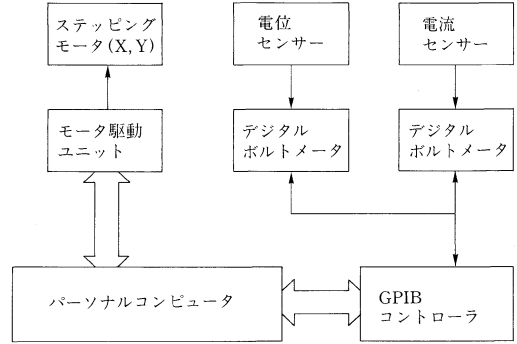


図2 電位・電流分布測定システムのブロック図

### 3. 電位・電流分布測定法とその応用

試料各部の電位・電流分布測定装置は腐食検出のその場観察装置であるため Corrdescope と称されるが<sup>8)</sup>、ルギン管センサーの掃引に関しては手で駆動するものから、自動駆動するもの、電位の測定についてはアナログ的なものからデジタル測定するものに至る発展の歴史がある。また、試料形状により円筒試料用と平面試料用のものがある。円筒試料用測定装置は試料を回転させ、センサーを上下に駆動させる形式のもので試料面の電位分布を迅速測定できる利点があるが最近あまり用いられていない<sup>7)~13)</sup>。ここではデジタル測定による平面試料用自動測定装置の測定法を図2に示す。この測定システムは平面試料面上をルギン管が前後、左右に駆動し、マイクロコンピュータを用いて測定電位分布図をオンラインで作製、解析するためのものである。ルギン管が上下(Z軸)には手動、前後(X軸)、左右(Y軸)にはパルスモーターで微動できるようになっており、マイクロコンピュータからの指令により自動的にX方向へ掃引した後にY方向に一定距離だけ微動し、再びX方向へ掃引する操作を繰り返して決められた試料面を掃引する。X、Y変位はポテンシオメータを経由し、また測定電位はインピーダンス変換器を経由し、AD変換した後にオンラインでマイクロコンピュータに入力する。電位分布作製部はマイクロコンピュータ、ディスプレイ、プリンター、フロッピーディスクからなる。マイクロコンピュータからの指令に基づいてデータを取り込み、測定データをフロッピーディスクに格納し、のちに三次元表示法、濃淡表示法、等電位表示法により表示する。

電位分布測定法の有効性を立証するため、銅板上に中心間距離 8 mm 離して 4 mm 径の亜鉛を 2 箇所溶着した試料を  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl 溶液中に浸せきし、測定した結果を図3に示す。亜鉛部は電位が低くアノードで、銅部は電位が高くカソードであるが、見やすくするため

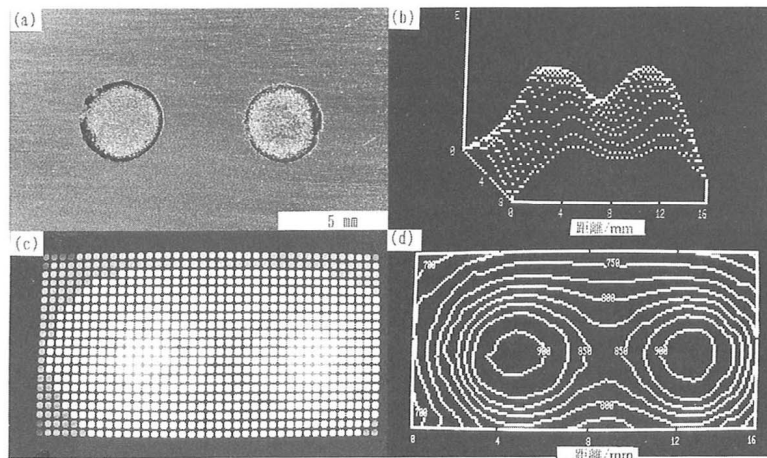


図3 Cu-Znガルバニ対の形態と電位分布図 ( $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  
(a) 形態, (b) 3次元表示, (c) 濃淡表示, (d) 等電位表示

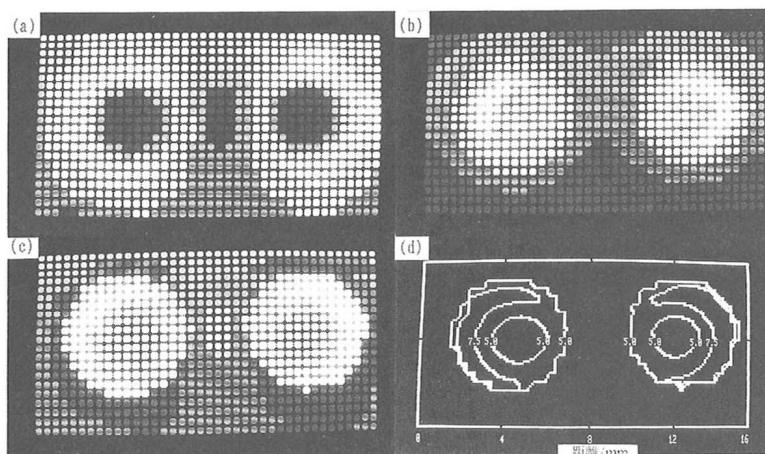


図4 図3の試料に対する電流分布図  
(a) 水平電流成分, (b) 垂直電流成分, (c) 全電流,  
(d) アノード電流分布図

にアノードを三次元表示法では上方にし、濃淡表示法では明部として示した。図3(a)から明らかなように、銅／亜鉛境界から腐食しているが、銅／亜鉛境界のうち亜鉛の向かい合う側より逆側の方が腐食が激しい。電位分布図を見ると、腐食の激しい部分は電位勾配が急な部分に対応している。測定結果の表示法として、三次元表示法は定性的な電位分布図として、濃淡表示法は時々刻々の定性的な電位分布変化図として、また、等電位線表示法は定量的な電位分布図として有効であるため使い分けると便利である。原理的には、ペンレコーダを用いるア

ナログ測定でも三次元表示することができるが<sup>10)</sup>、隠れ線処理ができるのがコンピュータによるデジタル測定の長所である。ここで示した図は、パーソナルコンピュータが出始め、マイコンによるデータ処理が話題になり始めた頃、筆者が製作した装置によって得られたものであり、画素は非常に粗く、その処理速度は遅かったが、近年のコンピュータ技術の進歩により、現在では極めて精密な濃淡表示、等電位線表示が高速で可能となり、これらの表示法は従来にも増して有効性が高まっている。

電流分布を測定するためには白金などの金属電極を圧

電アクチュエーターで上下に入って振動数で振動させて、その間の電位勾配を測定する振動電極法が最近開発され<sup>17), 18)</sup>、製品化もされているが、ここでは測定原理を明らかにするために、上下に一定距離ルギン管距離をずらせた2ルギン管法で得られた結果<sup>19)</sup>を図4に示す。電流密度 ( $i$ ) と電位 ( $\phi$ ) の間にはオームの法則  $i = -\sigma \text{grad } \phi$  が成立するとして解析した。ここで、 $\sigma$  はバルク溶液の電気伝導度で、 $0.119 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl) を用いた。電流密度は水平分布は溶着した亜鉛の中心部とそれらの中間の銅部で最も小さくなり、亜鉛周辺部で極大値を示し、その位置は亜鉛/銅境界に対応した。電流密度の垂直成分は、その符号からアノード電流かカソード電流か判断することができ、アノード電流の垂直成分も亜鉛中心部より周辺部で大きくなっていった。全電流密度を解析すると、銅/亜鉛境界のうち、亜鉛の向かい合う側よりも逆側の方がアノード電流が大きく、実際の腐食とよく対応していた。ただし、測定から求めたアノード領域は、試料に対して0.5mm離れた位置のルギン管による値であったため、亜鉛の実寸法より大きな円となった。この測定法は局部腐食モニターとして有効であり、電位・電流測定は溶接試料の熱影響部腐食<sup>20), 21)</sup>、めっき鋼板欠陥部<sup>22)</sup>、粒界腐食<sup>23)~25)</sup>、塗装部の腐食<sup>26)</sup>などの検出に用いることができる。また、金属電極を用いて複素インピーダンス分布を調べた例<sup>27), 28)</sup>もあり、pHセンサーを用いてそれらの分布を測定できる可能性もある。なお、どれだけ測定分解能を上げられるかはセンサーの微動駆動と微小電位差測定技術によるが、電位・電流分布が時々刻々変化しているため、デジタル測定した個々のデータの信頼性よりは測定所用時間を短縮することが重要である。

#### 4. 電位分布に及ぼす諸因子の影響

妥当な電位・電流分布測定を行うには、電位・電流分布に影響する因子を知る必要があるが、電位・電流分布は実に種々の条件により変化する。これまで多くの系でさまざまな実験条件で電位・電流分布測定がなされているが<sup>29)~32)</sup>、諸因子の影響についてまとまった検討がなされていない。ここでは、筆者の研究室において、銅の一部に亜鉛めっきした図5に示す試料について種々の条件で電位分布を調べた結果について述べる。

測定溶液は25℃に保持した空気飽和のNaCl溶液で、試料を溶液に浸せし、通常、試料面上の電解質厚さを20mmに固定した。電位分布測定には2ルギン管法を用いた。電位はAg/AgCl(飽和KCl)電極を基準にして測定した。1本のルギン管は銅部上の●印の点に固定されており、安定した電位が得られることを確認した後、試料-ルギン管距離を0.1mm間隔で1mmまで、その後は1.2, 1.5, 2, 3, 4mmと変化させて同様の測定

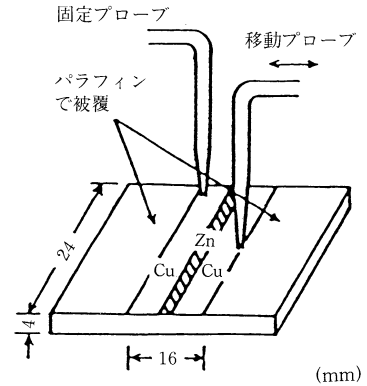


図5 試料寸法

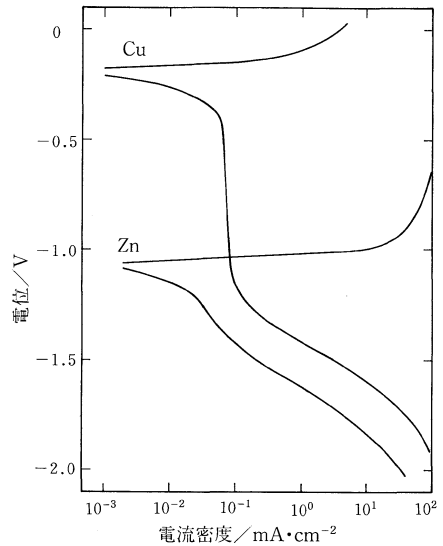


図6 銅と亜鉛の分極曲線

を繰り返した。測定パラメーターとして溶液濃度、亜鉛/銅面積比、電解質厚さを選んだ。

##### 4.1 銅-亜鉛の分極曲線

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl 中における分極曲線を図6に示す。亜鉛はほとんど分極されず一定電位で、銅は著しく分極されるが、分極電流は電位に関係なくほぼ  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  で一定であった。したがって、銅-亜鉛ガルバニ対は典型的なカソード支配型の腐食である。

##### 4.2 基礎理論

Wagner<sup>4)</sup>は図7に示すような境界条件でLaplaceの方程式を解き、つぎの解析解を得た。

$$\phi = \frac{J_{c(\max)}}{\sigma} \left\{ y + \frac{(a+c)}{\pi} \text{Re} \left[ i \sin^{-1} \frac{\sin \{ \pi (x+iy)/(a+c) \}}{\sin \{ \pi a/2 (a+cs) \}} \right] \right\}$$

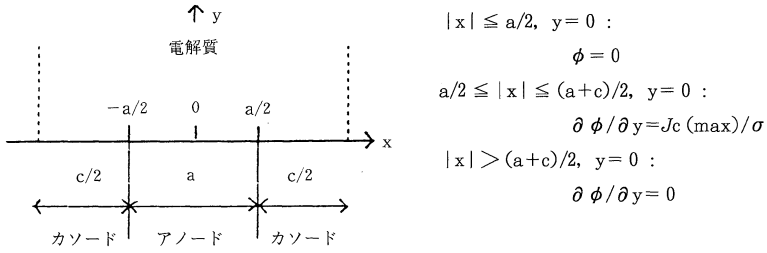


図7 境界条件

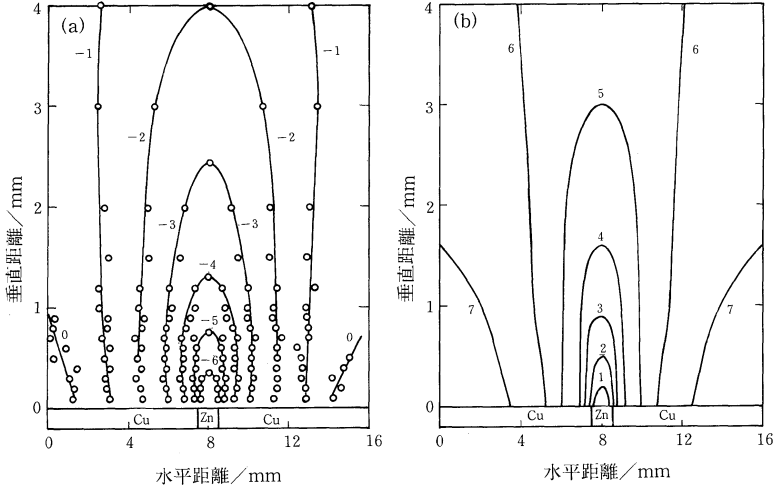


図8 電位分布  
(a) 測定値, (b) 計算値

ここで、 $J_{c(max)}$ は拡散限界電流、 $\sigma$ は比伝導度である。電解質  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl、亜鉛/銅面積比 0.067、電解質厚さ 20mm における電位分布の測定値を図 8 (a) に、また、対応した計算値を図 8 (b) に示す。計算結果は測定値とよく一致している。

Wagner の理論式によれば、溶液濃度を変化させても電位の分布は相似で、相似比は  $J_{c(max)}/\sigma$  である。また、亜鉛/銅面積比が小さくなるほど銅と亜鉛の電位差は大きくなると推定される。なお、Wagner の理論式は電解質厚さを無限大と仮定しているため、電解質厚さの影響を解析することはできない。

4. 3 溶液濃度の影響

NaCl 濃度を 1, 0.1, 0.05,  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  にした時の電位分布図の比較を図 9 に示す。  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl 中では銅と亜鉛の電位差は 1mV 以下で、ほとんど等電位であるが、  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl 中では 60mV あり、  $0.001, 0.0001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl 中ではそれぞれ 200, 500mV に達する。これらの効果の概略は Wagner の理論式で予測した結果とほぼ一致する。

4. 4 亜鉛/銅面積比の影響

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl 中で亜鉛めっき幅を 0.5, 1, 2,

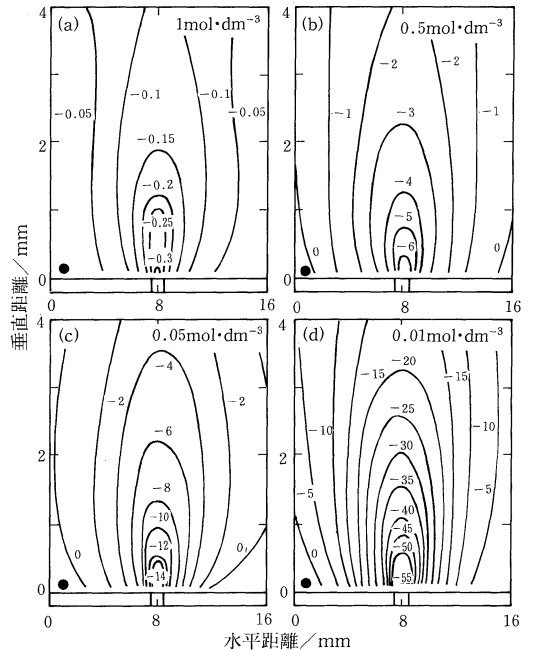


図9 電位分布に及ぼす NaCl 濃度の影響 (単位mV)  
●印位置の電位: (a)-1008, (b)-963, (c)-942, (d)-898mV

8 mmにしたときの電位分布図の比較を図10に示す。亜鉛／銅面積比が1のときはほぼ等電位であるが、亜鉛／銅面積比が小さくなるほど銅と亜鉛の電位差は大きくなる。これは亜鉛部が小さくなるほど分極電流の到達域が狭くなるためである。したがって、亜鉛／銅面積比が小さくなるほど、かえって電位分布による亜鉛部の検知が

容易となる。これとは逆に亜鉛の中に銅がわずかに含まれている場合は、銅が完全に分極されて電位分布が一様になるため、銅部の検知が極めて困難となる。このことは理論的にも証明されている<sup>39)</sup>。

4.5 電解質厚さの影響

0.01mol・dm<sup>-3</sup> NaCl 中で電解質厚さを0.5, 1mmにしたときの電位分布図の比較を図11に示す。電解質厚さ20mmの結果を先に図8に示したが、電解質厚さが5mm以上ではほとんど電位分布は変化せず、銅と亜鉛の電位差は60mV程度である。電解質厚さが2mm以下になると銅と亜鉛の電位差は大きくなり、0.5mmでは200mVに達し、等電位線はほとんど垂直になる。なお、電解質厚さが薄くなるほど全体として電位が高くなる傾向がある。また、試料がわずかに濡れている極端な状態ではほとんど分極せず、その場所場所の電極電位を測定することができる。極端な例としてセンサーの先端に液滴をつけて掃引して電極電位を測定することもできる<sup>39)</sup>。

上記の結果から、銅-亜鉛ガルバニ対の電位分布は溶液濃度が低いほど、亜鉛／銅面積比が小さいほど、また、電解質厚さが薄いほど不均一になりやすい、すなわち局部腐食性が大きいことを示している。さらに、外部電源を用いて微弱なアノード電流を通電すれば、局部腐食傾向が増し、検出しやすくなることが予想できる<sup>14), 35)</sup>。

この電位分布から、電流分布を解析すると腐食電流密度を算出することができる。しかし、通常、溶液組成を一定として解析するとカソード電流のほうがアノード電流より大きくなり、詳細に検討するためには、さらに試料表面における濃度分布を考慮する必要がある。そこで、試料表面における pH 分布を調べるため、水溶液にあら

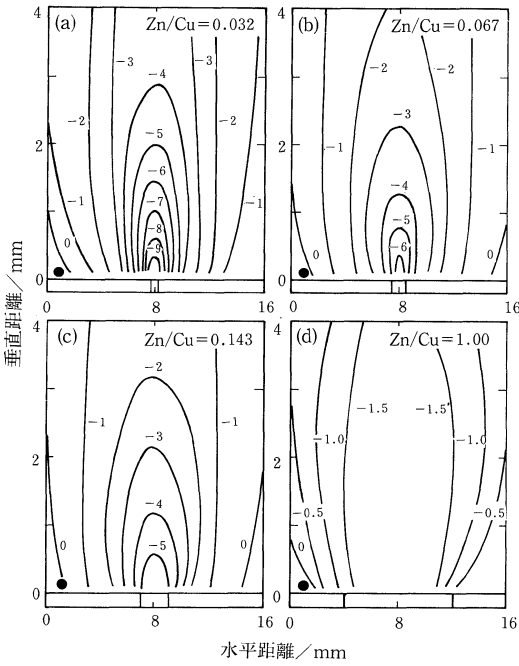


図10 電位分布に及ぼす Cu/Zn 面積比の影響 (単位 mV)  
●印位置の電位: (a)-962, (b)-963, (c)-964, (d)-969mV

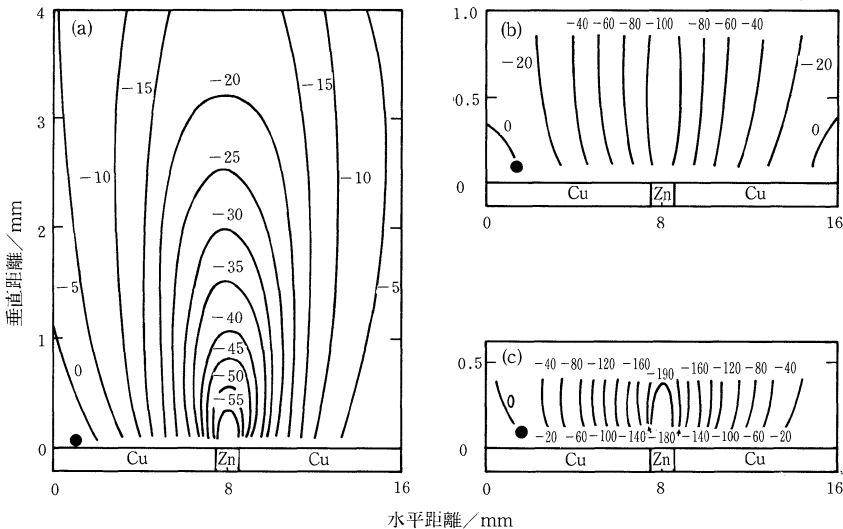


図11 電位分布に及ぼす電解質厚さの影響 (単位 mV)  
●印位置の電位: (a)-898, (b)-856, (c)-776mV

はじめフェノールフタレインを添加し、溶液の着色変化を観察すると<sup>36)</sup>、銅部と亜鉛部の境界より銅部側に白い薄膜が広がり、その内側の亜鉛部は無色で、その外側の銅部は赤色に着色した。このことは、亜鉛部では亜鉛イオンの溶出のために酸性になり、銅部では酸素の還元反応によりアルカリ性となり、その境界域では亜鉛水酸化物が析出して腐食が進行することを示している。また、電位端子、電流端子をもつ白金4端子による水溶液の電気抵抗分布を測定すると、亜鉛上部で電気抵抗が小さくなっていた。このことも亜鉛部で亜鉛イオンが溶出していることを示している。

以上のことから、腐食が進行しているときの水溶液濃度分布、pH分布、電位・電流分布の間には相互に関連があり、一連の測定、解析は水溶液中での金属表面の腐食現象の総合的理解に極めて有効である。

### 5. おわりに

局部腐食をモニターするための電位、電流分布測定法について解説し、銅-亜鉛ガルバニ腐食系についてその有効性を確かめた。また、ここでは言及しなかったが、ここで示した解析法、測定法は、試料の腐食のみならず、電析または電解研磨の精密制御にも応用できる<sup>37)</sup>。さらに、センサーを試料に近づけていけば、この測定法は結局のところ走査トンネル顕微鏡に行き着く。したがって、この電位・電流分布測定法は今後ますます応用範囲が広がるものと思われる。

(1993-5-13 受理)

### 文 献

- 1) 金児絃征; 日本金属学会誌, **42**, 381 (1978)
- 2) F. Mansfeld; *Corrosion*, **37**, 436 (1971)
- 3) G. A. Prentice and C. W. Tobias; *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 72 (1982)
- 4) J. T. Waber; *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 271 (1954); **102**, 344 (1955); **102**, 420 (1955); **103**, 64 (1956); **104**, 138 (1956); **103**, 567 (1956)
- 5) E. Kennard and J. T. Waber; *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 880 (1970)
- 6) C. Wagner; *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 1 (1952); **104**, 631 (1957); **107**, 445 (1960)
- 7) W. H. Smyrl and J. Newmann; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1433 (1976)
- 8) R. S. Munn and O. F. Devereux; *Corrosion*, **47**, 618 (1991)
- 9) K. J. Bhansali and M. T. Hepworth; *Sci. Inst.*, **7**, 681 (1974)
- 10) J. B. McAndrew, W. H. Colner and H. T. Francis; NACE Tech. Note, 2523 (1951); *Chem. Eng.*, **59**, 305 (1962)
- 11) J. M. Miller and H. T. Francis; ARF-2181-12 (1962)
- 12) R. R. M. Johnston, C. P. Lloyd and N. White; *Australasian Corr. Eng.*, **1973**, 7 (July, 1973)
- 13) L. J. Geiner and G. R. Wallwork; *Corrosion*, **35**, 61 (1979)
- 14) 金児絃征, 鎌田宏之; 日本金属学会誌, **46**, 387 (1982)
- 15) 金児絃征, 泰松 齊; 日本金属学会誌, **47**, 501 (1983)
- 16) H. S. Isaacs and B. Vyas; ASTM STP, 727 (1979)
- 17) H. S. Isaacs; Localized Corrosion, Ed. by B. F. Brown, J. Kruger and R. W. Staehle, National Association of Corrosion Engineering (NACE), Houston, p.158 (1974)
- 18) 石川雄一, H. S. Isaacs; 防食技術, **33**, 147 (1984)
- 19) H. S. Isaacs and Y. Ishikawa; *Corrosion* 85, paper No.55, NACE (1985)
- 20) 金児絃征, 泰松 齊; 日本金属学会誌, **48**, 191 (1984)
- 21) G. C. Savva, G. C. Weathely and K. T. Aust; *Corrosion*, **45**, 243 (1989)
- 22) B. Vyas and H. S. Isaacs; ASTM STM, 656 (1977)
- 23) H. S. Isaacs; *Corrosion*, **43**, 594 (1987)
- 24) 篠原 正, 尾崎孝一, 辻川茂男; 防食技術, **39**, 688 (1990)
- 25) R. B. Mears and R. H. Brown; *Indust. Eng. Chem.*, **33**, 1001 (1941)
- 26) H. Grubrich and A. Zirkl; *Werkstoffe und Korrosion*, **33**, 565 (1972)
- 27) W. G. O'Driscoll; *J. Iron and Steel Inst.*, 353 (1951)
- 28) J. Standish and H. Leidheiser Jr.; *Corrosion*, **36**, 390 (1980)
- 29) H. S. Isaacs and M. W. Kendig; *Corrosion*, **36**, 269 (1980)
- 30) N. D. Tomashov; Theory of Corrosion and Protection of Metals, Macmillan Co., New York, p.161 (1966)
- 31) I. L. Rosenfield and I. S. Danilov; *Corrosion Sci.*, **7**, 129 (1967)
- 32) W. Jaenicker and K. F. Bonhoeffer; *Z. Physik. Chem.*, **A190**, 193 (1942); **193**, 302 (1944)
- 33) V. S. Daniel-Bek; *Zhur. Fiz. Khim.*, **15**, 382 (1941); **18**, 247 (1944); **20**, 567 (1946)
- 34) B. Levitch and A. Frumkin; *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **18**, 325 (1943)
- 35) 金児絃征; 秋田大学鉱山学部報告, **4**, 53 (1984)
- 36) 金児絃征; 日本金属学会秋期大会講演概要, p.334 (1982)
- 37) H. Hildebrand and W. Schwenk; *Werkstoffe und Korrosion*, **23**, 364 (1972)
- 38) R. Santebin, H. Froideraux and D. Landolt; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1096 (1980)