

フotonラプチャー法による中性塩化物溶液中における Zn系めっき鋼板の局部溶解挙動

坂入 正敏*・板橋 一馬*²・内田 義孝*・高橋 英明*

Localized Dissolution of Zn-Al Alloy Coated Steel in Neutral Solution with Cl⁻ by Photon Rupture Method

Masatoshi SAKAIRI, Kazuma ITABASHI, Yoshiyuki UTIDA and Hideaki TAKAHASHI

Synopsis : A photon rupture method, film removal by a focused one pulse of pulsed Nd-YAG laser beam irradiation, has been applied to investigate initial stage of localized dissolution of Zn and Zn-Al alloy coated steels, which were formed nitrocellulose films as a protective film, in $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ - $0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH=7.4) with 0.01 kmol m^{-3} chloride ions. This method can remove oxide films and nitrocellulose films on coated layer by laser ablation without any contamination from film removing tools, and the removing speed is extremely high. At low applied potentials, all samples reformed oxide film after films were removed by this method. The oxide film formation kinetics follows on inverse logarithmic law in agreement with Cabrera-Mott theory. However, as increasing applied potential, after some period, localized dissolution occur at nitrocellulose films were removed area. The peak currents of Zn-5mass%Al coated steel specimens were larger than those of Zn and Zn-5mass%Al coated specimens. This result suggest that high aluminum containing coated layer does not show good corrosion resistance in frequently oxide film removal environments.

Key words : localized dissolution; Zn-Al alloy coated steels; chloride ions; photon rupture method.

1. 緒言

古くよりその高い耐食性のため、Zn系めっき鋼板は建材から運搬機器に至る幅広い分野で使用されており、腐食に関して多くの研究がある¹⁻³⁾。その中でも、耐食性の観点から近年は高Al含有Zn系めっき鋼板が、多く使用されている。これらZn系めっき鋼板の腐食過程は、次の4段階に分けられている。

- i) 大気酸化皮膜に覆われためっき層の腐食
- ii) 鋼板とめっき層の異種金属接触腐食
- iii) 緻密な腐食生成物を通しての鋼板の腐食
- iv) 鋼板の腐食

各過程における溶解挙動を知ることは、めっき鋼板の腐食・防食機構を解明するために重要である。

これまでに、各種溶液中におけるめっき鋼板の局部腐食初期過程をフotonラプチャー法(集光したパルスレーザー光照射による酸化皮膜等の瞬間的局部除去法)を用いて調査してきた⁴⁻⁹⁾。光を用いる本手法の特徴は、1)面積及び位置を制御し易い、2)皮膜の除去速度が速い、3)皮膜除去装置からの汚染がない、である。

Znイオンや腐食生成物の耐食性に及ぼす役割については近年新たな報告があり、前述の2から4段階については詳細な研究がなされている¹⁰⁾。

しかし、酸化皮膜が局部的に破壊・除去されたさいの腐

食挙動についての研究例は殆どない。本論文の目的は、塩化物イオンを含む中性溶液中において各種Zn-Al合金めっき鋼板上にフotonラプチャー法により人工的に活性部を形成し、その部分における局部腐食初期過程に及ぼす印可電位の影響を電気化学的手法を用いて調べることである。

2. 方法

試料 : Zn, Zn-5%mass%Al及びZn-55mass%Alめっき鋼板(めっき厚:約19 μm)を2×3cmに切り出し、エタノールおよび蒸留水中で超音波洗浄した。その後、局部電流を精度良く測定するため、局部腐食試験に用いる試料は、ニトロセルロース樹脂をディップ法により被覆(膜厚約30 μm)した。

溶液 : 0.01 kmol m^{-3} NaClを含む $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ - $0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH=7.4)溶液を用いた。

局部腐食試験 : 溶液に浸漬した試料に、レーザー光(GCR-130-10, Spectra Physics Co., 波長: 532nm, パルス幅: 8ns, レーザーパワー: 30mW)を集光して1パルス照射し、ニトロセルロース被膜および大気酸化皮膜を除去した。その際の定電位における電流変化を測定した。レンズと試料間距離をニトロセルロース膜の除去部直径が約130 μm になるように調整した。試料表面での反射光をフォトディテクターにより測定することで照射時間を決定した。

平成17年9月7日受付 平成17年10月20日受理 (Received on Sep. 7, 2005; Accepted on Oct. 20, 2005)

* 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-13 Nishi-8 Kita-ku Sapporo 060-8628)

* 2 NTTドコモ北海道 (NTT DoCoMo Hokkaido Inc.)

動電位分極：溶液にニトロセルロースを被覆していない試料を浸漬後、走査速度0.33 mV/sで分極測定を行った。

表面観察：局部腐食試験および分極測定後の試料表面を共焦点走査型レーザー顕微鏡 (Confocal Scanning Laser Microscope; CSLM, レーザーテック社製ISA-21) を用いて観察した。

尚、電気化学測定において参照電極として飽和 KCl-Ag/AgCl電極を用いた。

3. 結果

3.1 動電位分極

Fig. 1に各試料の0.01 kmol m⁻³ NaCl溶液中における動電位分極曲線を示す。ZnおよびZn-5mass%Alめっき鋼板の浸漬電位は、ほぼ同じ値を示すが、Zn-5mass%Alめっき鋼板のそれは、約200 mV 貴な値を示す。浸漬電位からアノード方向に分極を開始すると、ZnおよびZn-5mass%Alめっき鋼板においては、初期に電流値が増大した後、電流の増大速度が遅くなり（傾きが小さくなる）、その後、-750 mV付近から電位の変化に伴って急激に電流値が大きくなる。Zn-5mass%Alめっき鋼板においては、分極開始直後から、急激に電流が増加する。その際、試料表面から気体が発生していた。このような浸漬電位や分極挙動の傾向は、塩化物イオン濃度の異なった溶液においても同様であった。試験終了後の試料表面を観察した結果、各試料表面に局部腐食によると思われる白色の腐食生成物が多数観察された。その数およびサイズはZnめっき鋼板が一番多く、Zn-5mass%Alめっき鋼板が一番少なかった。Zn-5mass%Alめっき鋼板においては、腐食生成物の中心に孔が存在し、この孔は、分極中に発生した気体によるものと考えられる。

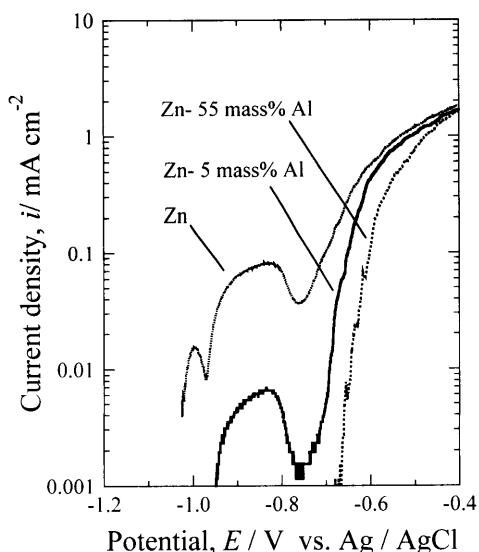


Fig. 1. Polarization curves of coated steels in 0.5 kmol m⁻³ H₃BO₃-0.05 kmol m⁻³ Na₂B₄O₇ solutions with 0.01 kmol m⁻³ NaCl.

3.2 局部腐食試験

Fig. 2にZnめっき鋼板の各電位, E_a, におけるレーザー照射後の電流の経時変化を示す。E_a = -750 mVにおいては、初期に電流が急激に増加し、0.4 ms付近で最大値を示した後、時間の経過に従って減少する。さらにE_aが高くなると10 ms以降において、局部腐食が進行するため電流は再度上昇する。電流値およびピーク電流値は、E_aが高くなるに従って大きくなる。詳細は後述するが、高電場理論による皮膜の成長における log i vs. log t 曲線の傾きは-1になることが知られている。E_a = -750 mVにおいて電流減少の傾きが-1より緩やかである理由として、1) E_aと浸漬電位の差が小さいため電場強度が十分でない、2) Cl⁻が存在しているため保護性のある酸化皮膜が形成できない¹¹⁾、などが考えられる。

Fig. 3にZn-5mass%Alめっき鋼板の各E_aにおけるレーザー照射後の電流の経時変化を示す。Znめっき鋼板と同様に、最大値を示した後、約10 msまでは時間の経過に従って減少する。その傾きは最大値の直後で-1より大きく（緩やか）、数ms以降ではほぼ-1を示す。数10 ms以

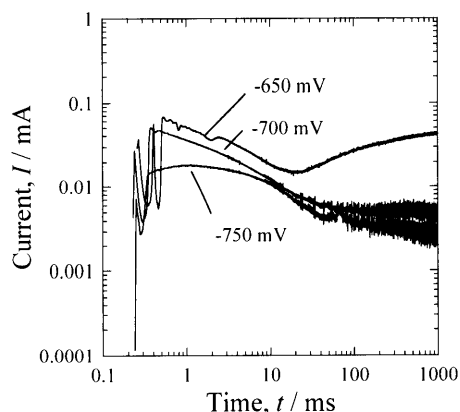


Fig. 2. Change in current with time of Zn coated steels after laser irradiation at constant potential in 0.5 kmol m⁻³ H₃BO₃-0.05 kmol m⁻³ Na₂B₄O₇ solutions with 0.01 kmol m⁻³ NaCl.

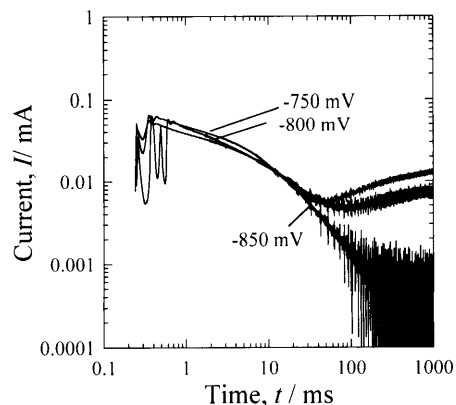


Fig. 3. Change in current with time of Zn-5mass%Al coated steels after laser irradiation at constant potential in 0.5 kmol m⁻³ H₃BO₃-0.05 kmol m⁻³ Na₂B₄O₇ solutions with 0.01 kmol m⁻³ NaCl.

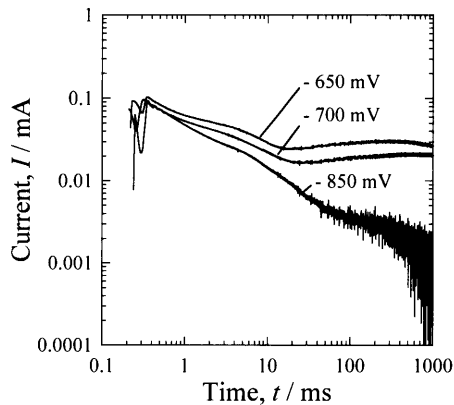


Fig. 4. Change in current with time of Zn-55mass%Al coated steels after laser irradiation at constant potential in $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ - $0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solutions with $0.01 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$.

降において、 $E_a = -850 \text{ mV}$ において電流はほぼ-1の傾きで減少する。しかし、 E_a が高くなるとZnめっき鋼板と同様に局部溶解が発生するため電流は再び増加する。

Zn-55mass%Alめっき鋼板の浸漬電位は、他のめっき鋼板のそれより約200 mV高い。分極曲線から明らかなように浸漬電位より、僅かに分極ただけで局部溶解が発生し電流が急激に増加する。そのため、今回は、浸漬電位から考えるとカソード側になるが、他の試料とほぼ同じ電位域で被覆除去後の局部電流変化を測定をした。

Fig. 4にZn-55mass%Alめっき鋼板の各 E_a におけるレーザー照射後の電流の経時変化を示す。各 E_a において、Znめっき鋼板と同様に初期に電流が急激に増加し、0.4 ms付近で最大値を示した後、減少する。 $E_a = -850 \text{ mV}$ のときは、10 ms以降もほぼ-1の傾きで電流は減少し続ける。同じ時間に流れる電流は E_a が高くなるに従って大きくなり、10 ms以降において局部腐食が進行するため電流は再び上昇する。このようにアノード電流が流れていることから、 E_a は浸漬電位に比べてカソード側であるが、酸化皮膜の成長もしくは局部溶解反応（アノード反応）が起きていることになる。このめっき鋼板は多くのAlを含んでいるため、アノード酸化により高純度Alとほぼ同じ構造のアノード酸化皮膜を形成できることを報告した^{9,12)}。浸漬電位もAl-Siめっき鋼板とほぼ等しかった。これらのことから、他の鋼板と異なり、Zn-55mass%Alめっき鋼板の表面は Al_2O_3 を主体とする緻密な酸化皮膜に覆われており、その結果、浸漬電位が貴側になっていると考えられる。今回の E_a は、浸漬電位から考えるとカソード側であるが、AlやZnの平衡電位に比べると貴側にあるため、再不動態化や局部溶解が発生したものと考えられる。

Fig. 5に $E_a = -750 \text{ mV}$ でZnめっき鋼板の局部電流変化を5 s間測定した試料表面のCLSM写真を示す。1パルスのレーザー照射によりニトロセルロース被膜が完全に破壊・除去されていることがわかる。断面観察の結果からもこの

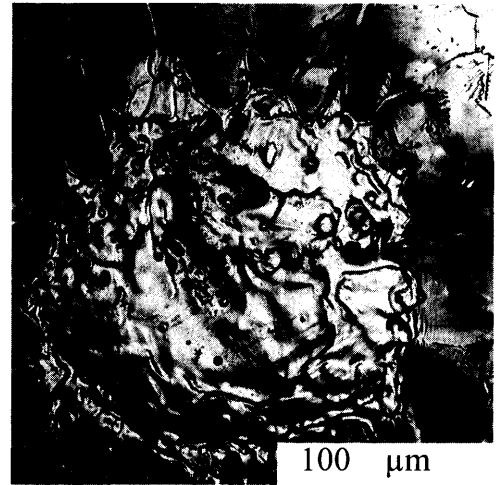


Fig. 5. CSLM images of Zn coated steel after laser irradiation test at $E_a = -750 \text{ mV}$.

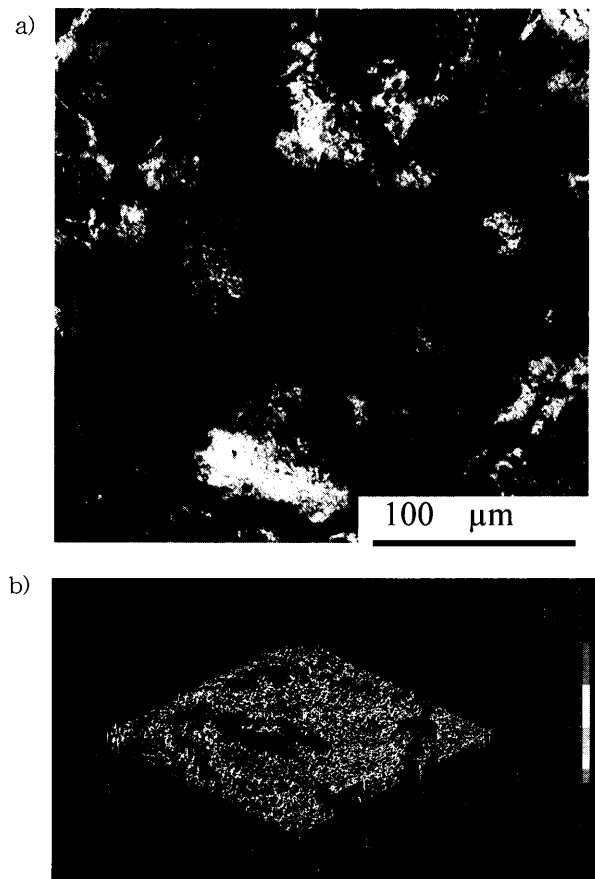


Fig. 6. CSLM images contrast, (a) and 3D, (b) of Zn-5mass%Al coated steel after laser irradiation at $E_a = -650 \text{ mV}$.

部分のニトロセルロース被膜が除去されていることを確認した¹³⁾。被膜除去部の直径は約130 μmであり、その部分は溶融・急冷したような表面形態である。この電位において、電流は1 s後に照射前の値に戻るため、被膜除去部に腐食生成物や局部溶解による孔は観察できない。

Fig. 6に局部腐食が発生した $E_a = -650 \text{ mV}$ でレーザーを

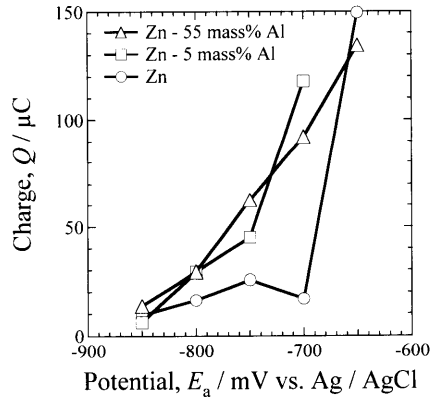


Fig. 7. Change in charge, Q with E_a .

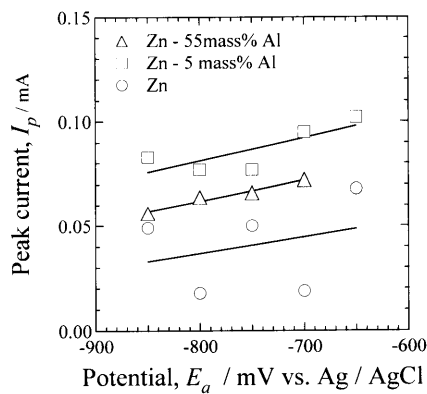


Fig. 8. Change in peak current with E_a after laser irradiation.

照射した後、その電位に5s保持したZn-5mass%Alめっき鋼板の表面CLSM, (a)明暗像と(b)高さを3次元表示した写真を示す。Fig. 5と同様に照射部のニトロセルロース被膜は完全に除去されている。印可電位が高いため、黒色(反射率の影響)の腐食生成物が観察できる。電気量および分極時間が短いためその数と量は多くないが、高さ像からその部分が約 $20\mu\text{m}$ ほど高くなっていることが分かる。 E_a が高い時の表面は、他の試料においても同様の形態であった。

Fig. 7に各試料のレーザー照射後1sまでに流れた電気量、 Q と E_a の関係を示す。各試料とも電位が高くなると電気量は多くなり、局部腐食が進行する電位(電流が再度上昇する電位より高い電位)より貴な電位において電気量は急激に増大している。 $E_a = -700\text{mV}$ より卑な電位においてZnめっき鋼板の電気量が一番少なくないが、同一の E_a においてAlを含むめっき鋼板はほぼ同程度の電気量であり、Al含有量による局部溶解に差は見られない。

Fig. 8に各試料のピーク電流値と E_a の関係を示す。ばらつきはあるものの各試料とも E_a が高くなるに従ってピーク電流値は大きくなる。しかし、浸漬電位と E_a の差を考えると、Zn-55mass%Alめっき鋼板は卑側に分極されていることになるにも関わらず、ピーク電流値や電気量は同じ

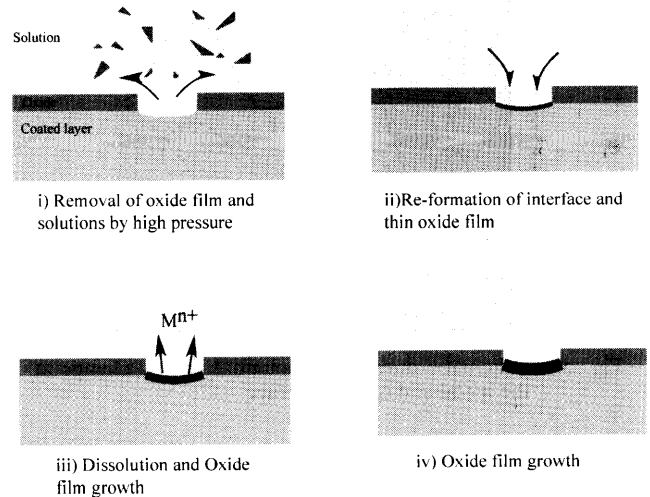


Fig. 9. Schematic drawing of interface structure change sequence of oxide film formation after laser irradiation.

である。言い換えると、繰り返し保護性の皮膜が破壊される状況下において、めっき層がAlを多く含むと溶解速度は速く、予想以上に局部腐食が進行する可能性が高い。

4. 考察

4.1 レーザー照射後の界面状態

Fig. 9に局部溶解が起こらない場合のレーザー照射後の試料と溶液界面の変化を模式的に示す。レーザー照射後、レーザーアブレーションによりめっき層と皮膜界面で発生する高い圧力でニトロセルロース被膜と酸化皮膜は除去される。これらを除去するのに必要な時間は、数10nsと考えられる。それに伴い界面の電気二重層などの構造も破壊される。時間が経過すると、試料表面が溶液と再度接し、溶存酸素や水との反応により酸化皮膜の形成と電気二重層など界面構造が形成される。ポテンショスタットの応答速度と同程度の時間(本実験においては、 $10\mu\text{s}$ 程度)になると電位が印可され、電気二重層の再充電、金属の溶解と酸化皮膜の成長が起こる。 E_a が低いときは、照射後数ms以降において皮膜の成長が優先的になり、 $\log i$ vs. $\log t$ プロットにおいてほぼ-1の傾きで電流が減少する。 E_a が高くなると、数10ms以降で局部溶解が発生し、再度電流が増える。

4.2 再不動態化機構

ここで、CabreraとMotto^{14,15)}の理論を基に酸化皮膜が成長する場合の電流と時間の関係($\log i$ vs. $\log t$ プロットの傾き-1)を考える。金属と酸化皮膜の界面におけるポテンシャルエネルギーの分布を模式的にFig.10に示す。実線は電場を加えていないとき、点線は電位(電場)を加えているときである。酸化皮膜は薄く(数10nm程度)、その成長の律速段階が金属から皮膜への金属原子の移動とす

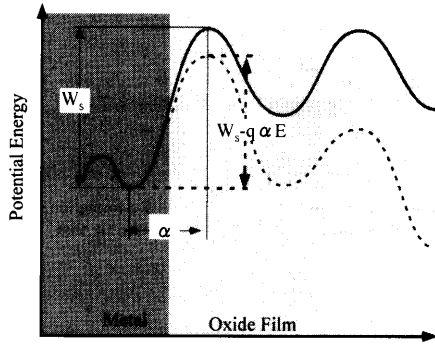


Fig. 10. Schematic drawing of potential energy change at the metal and oxide interface.

る。電場を印可していない場合、単位時間に原子が障壁を越えて酸化皮膜内に移動する速度 J_0 は、

$$J_0 = v_0 \exp(-W_s/kT) \dots\dots\dots (1)$$

である。ここで v_0 は定数、 k はボルツマン定数、 T は温度である。電場 E (V/X , V : 電位, X : 皮膜厚さ) を印可すると、障壁の高さが点線のようになるため、移動する原子の電荷を n とするとその速度 J は、

$$J_E = v_0 \exp\left[\frac{-(W_s - n\alpha E)}{kT}\right] = v_0 \exp\left(\frac{-W_s}{kT}\right) \exp\left(\frac{n\alpha E}{kT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

となる。

酸化皮膜との界面に位置する金属原子数を N 、単位金属原子による酸化皮膜の厚さ変化を Δ とすると、その成長速度は

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= N\Delta v_0 \exp\left(\frac{-W_s}{kT}\right) \exp\left(\frac{n\alpha E}{kT}\right) \\ &= N\Delta v_0 \exp\left(\frac{-W_s}{kT}\right) \exp\left(\frac{n\alpha V}{kTX}\right) \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

となる。

電場が弱いときは、

$$\frac{dX}{dt} = \frac{N\Delta v_0 \alpha n E}{kT} \exp\left(\frac{-W_s}{kT}\right) \dots\dots\dots (4)$$

となり、電場が弱いときも含めた一般式は

$$\frac{dX}{dt} = 2N\Delta v_0 \exp\left(\frac{-W_s}{kT}\right) \sinh\left(\frac{n\alpha E}{kT}\right) \dots\dots\dots (5)$$

となる。

式(3)で $\gamma_1 = n\alpha V/kT$, $A = N\Delta v_0 \exp(-W_s/kT)$ とすると、

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(\frac{\gamma_1}{X}\right) \dots\dots\dots (6)$$

となり、これを積分すると

$$t = \frac{1}{A} \int_0^X \exp\left(\frac{-\gamma_1}{x}\right) dx$$

になる。この積分において γ_1/x の高次の項を無視すると

$$At = \frac{X^2}{\gamma_1} \exp\left(\frac{-\gamma_1}{X}\right) \dots\dots\dots (7)$$

となる。 V が一定の場合、皮膜は時間が経過するとほぼ成長しなくなる。ここで、金属から皮膜への原子の移動が 10^5 s になった場合を皮膜成長が停止したとすると、 $dX/dt = 10^{-4}$ nm/s 程度になる。そのときの皮膜厚さを X_L とし、 $X < X_L \ll \gamma_1$ を考慮すると式(4.7)は

$$At = \frac{X_L^2}{\gamma_1} \exp\left(\frac{-\gamma_1}{X}\right)$$

と近似でき、

$$\frac{-\gamma_1}{X} = \ln\left(\frac{A\gamma_1 t}{X_L^2}\right) \dots\dots\dots (8)$$

となる。式(6)の対数をとって式(8)を代入すると

$$\begin{aligned} -\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) + \ln A &= \ln\left(\frac{A\gamma_1}{X_L^2}\right) \\ -\ln\left(\frac{dX}{dt}\right) &= \ln\left(\frac{t\gamma_1}{X_L^2}\right) \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

従って

$$\frac{dX}{dt} = \frac{X_L^2}{t\gamma_1} \dots\dots\dots (10)$$

となり、これを積分すると

$$X = \frac{X_L}{\gamma_1} \ln t + K \dots\dots\dots (11)$$

が得られる。酸化皮膜は時間の対数で成長(対数則)する。

ある時間までに流れた電流が全て皮膜成長に関係していると仮定し、皮膜の密度を ρ 、金属原子当たりの皮膜の分子量を M 、ファラデー定数を F 、流れた電気を q とすると

$$X = \frac{Mq}{nF\rho} \dots\dots\dots (12)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{M}{nF\rho} i \dots\dots\dots (13)$$

となる。式(13)に式(10)を代入すると

$$\ln i = \ln\left(\frac{nF\rho X_L^2}{M\gamma_1}\right) - \ln t \dots\dots\dots (14)$$

この式より、 $\log i$ vs. $\log t$ プロットの傾きは-1を示す。しかし、皮膜の厚さなど条件によっては、この傾きは-1にならないと報告されている^{16,17)}。

式(12)、(13)を式(6)に代入すると、酸化皮膜に加えた電圧と電流の関係は、

$$i = A' \exp\left(\frac{BV}{q}\right) \dots\dots\dots (15)$$

となる。ここで、

$$A' = \frac{nF\rho}{M} A, \quad B' = \frac{n^2 F \rho \alpha}{kMT}$$

であり、これはGuntherschltz¹⁸⁾により得られた式になる。

4.3 電位と塩化物イオン濃度の影響

Fig.11に、レーザー照射後初期の定電位における電流の時間変化(両対数プロット)および局部減少の模式図を示す。レーザー照射後の電流変化は3つの領域に分けられる。領域Iは、レーザー照射により保護性の被膜、酸化皮膜および溶液が瞬間的に除去され、その部分に新たに界面が形成され、電流が測定可能になるまでの時間である。めっき層表面に酸化皮膜も存在しないため、めっき層と溶液が接触するし、電位が界面に印可されると、急速な局部溶解反応が起こる。その結果として、急激に電流が流れる。

領域IIは、酸化皮膜の形成とめっき層の溶解が同時にかかる、過渡的な時間である。そのため、電流減少の傾きは緩やかになる。

領域IIIは、印可電位より2つに分けられる。印可電位が低い場合、酸化皮膜の成長が優先的に起こる。その結果、電流の対数を時間の対数に対してプロットすると-1の傾きになる。しかし、電位が高くなるに従って、酸化皮膜形成よりめっき層の溶解が優先的に起こるようになる。局部溶解が優先的に起こると、界面の環境が溶解を促進するように変化もしくは面積が増大するため、電流は時間の経過と共に大きくなる。めっき層の溶解に伴い、照射部は腐食生成物に覆われる。この腐食生成物が緻密であれば、電流は長時間分極(数秒以上)を続けると流れなくなる。しかし、Alを多く含むめっき層の場合、ガス発生が起こるため、レーザー照射部を腐食生成物が完全に覆うことができない。そのため、ガスの成長、離脱に伴う電流振動が観察される。

5. 結論

フotonラプチャー法を用いて亜鉛系めっき鋼板の局部腐食初期過程を追跡した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 1パルスのレーザー照射によりニトロセルローズ被膜および自然酸化皮膜を完全に除去でき、その部分で起こる局部反応を電気化学測定により感度良く調べることができる。

(2) 溶液中に塩化物イオンが存在しても電位が低いと酸化皮膜は高電場理論に従って成長する。しかし、印可電位が高くなると局部的に溶解し続ける。特に、Zn-55mass%Alめっき鋼板は、浸漬電位より卑な電位でも被膜除去部において局部溶解する。

(3) 全ての印可電位において、めっき層中のAl濃度が増加するとレーザー照射後のピーク電流は大きくなる。このことは、使用中に酸化皮膜の破壊除去が繰り返し発生すると、高Al含有めっき鋼板の耐食性が低下することが予想される。

本研究の一部は、(社)日本鉄鋼協会「亜鉛系表面処理鋼板の防錆機構と寿命設計」研究会として行われたものであり、新日本製鐵株式会社よりめっき鋼板を提供して頂いた。ここに、記して謝意を表する。

文 献

- 1) G.X.Zhang: Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Publication Co., New York, (1996).
- 2) Y.Hisamatsu: *Bull. Jpn. Inst. Metals*, **20** (1981), 3.
- 3) Y.Miyoshi, J.Oka and S.Maeda: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), 974.
- 4) M.Sakairi, K.Itabashi and H.Takahashi: *Zairyo-to-Kankyo*, **52** (2003), 5228.
- 5) M.Sakairi, K.Itabashi and H.Takahashi: Proc. of Galvatech '04, AIST, Warrendale, PA, (2004), 1035.
- 6) M.Sakairi, K.Itabashi and H.Takahashi: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 71.
- 7) M.Sakairi: *J. Jpn. Soc. Color Mat.*, **78** (2005), 72.

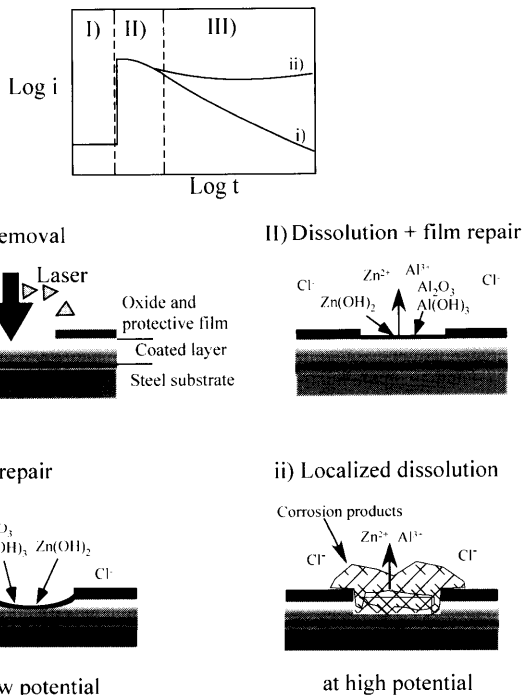


Fig. 11. Schematic model of film reformation or localized dissolution after oxide film was removed.

- 8) M.Sakairi, Y.Uchida, K.Itabashi and H.Takahashi: *Corrs. Sci.*, **47** (2005), 2461
- 9) M.Sakairi, K. Itabashi and H.Takahashi: *Zairyo-to-Kankyo*, in press.
- 10) 「表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計」研究会報告書, 日本鉄鋼協会, (2006), 9.
- 11) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, (1974), 406.
- 12) M.Sakairi: *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, in press.
- 13) M.Sakairi, K.Itabashi and H. Takahashi: Proc. of International Symposium Corrosion Science in the 21st Century, (2003), C093.
- 14) N.Cabrera and N.F.Mott: *Rep. Prog. Phys.*, **12** (1948–1949), 163.
- 15) U.R.Evans: The Corrosion and Oxidation of Metals, Arnold, London, (1966), 824.
- 16) G.T.Burstein and A.J.Davenport: *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989), 936.
- 17) M.J.Dignam, W.R.Gawcett and H. Bohni: *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1966), 656.
- 18) A.Guntherschultze and Betz: *A. Phys.*, **68** (1931), 145.