

電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜のアルカリ性水溶液中における電気化学的挙動

論文

鷺山 勝*・平谷 晃*・渡辺 勉*

Electrochemical Behavior of Electrodeposited Zinc-Iron Alloys in Alkaline Solutions

Masaru SAGIYAMA, Akira HIRAYA and Tsutomu WATANABE

Synopsis:

As a basis to elucidate the mechanism of underfilm corrosion of Zn-Fe alloy electroplated steel, the electrochemical behavior of electrodeposited Zn-Fe alloys was investigated in alkaline solution of pH ranging from 9.5 to 13.6.

(1) In 5%NaCl solution of pH=9.5 and 11.7, low corrosion current density was observed in the range of low Fe content in the alloy due to the suppression action of oxygen reduction reaction caused by the initial oxide film formed on the alloys, which was observed also in neutral 5%NaCl solution.

(2) In 5%NaCl solution of pH=13.6, the corrosion current density tended to increase with increasing Fe content in the alloy in the range of 50% or less Fe content and it significantly increased compared with that in the solution of pH=9.5 and 11.7 in the same Fe content range as above, presumably resulting from the change in both anodic and cathodic reactions.

(3) In NaCl-free solution of pH=12, electrodeposited Zn and Zn-Fe alloys were passivated, thus leading to anodic control of corrosion. Furthermore, the corrosion current density decreased with increasing Fe content in the alloy in the solution. It was suggested that the decrease in the corrosion current density resulted from reinforcement of the surface film by iron in the alloys and passivation of iron in the alloys.

Key words: Zn-Fe alloy; electrodeposited alloy; corrosion behavior in alkaline solution; oxide film; passivation.

1. 緒 言

自動車用防錆鋼板として開発実用化された電気 Zn-Fe 合金めっき鋼板は優れた耐食性を示すので、その腐食挙動について多くの研究がこれまでなされてきた^{1)~5)}。

しかし、その腐食挙動は複雑であり、基礎的にはなお未解明な点が多い。著者らは、これらを解明するにはまず腐食環境にさらされる前のめっきままの電着皮膜の電気化学的挙動を基本的特性として把握する必要があると考え、検討を進めてきた。前報⁶⁾では中性 5% NaCl 水溶液中での電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の電気化学的挙動を検討し、4~27% Fe の組成範囲の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜上で溶存酸素還元反応が抑制され、これによりこの組成範囲で腐食電流密度が顕著に低下することを明らかにした。本報では、電気 Zn-Fe 合金めっき鋼板

の塗膜下腐食メカニズムを検討するための基礎として、塩水噴霧試験などで起こる塗膜下腐食に関連することが指摘されている²⁾⁴⁾⁵⁾ アルカリ性環境下での電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の腐食挙動を電気化学的観点から検討したので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材の作製

前報⁶⁾で述べた方法、条件で冷延鋼板上に硫酸塩浴から形成した付着量 40 g/m² の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜と電気 Zn めっき皮膜を供試材とした。また、一部で冷延鋼板を比較材として用いた。

2.2 電気化学的測定

上記供試材についてアノード、カソード分極曲線を空気開放条件下で 25°C のアルカリ性水溶液中で測定し

平成 2 年 4 月 26 日受付 (Received Apr. 26, 1990)

* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

た。アルカリ性水溶液としては、5% NaCl を含有する pH = 9.5 (10^{-4} mol/dm³ NaOH), pH = 11.7 (10^{-2} mol/dm³ NaOH), pH = 13.6 (1 mol/dm³ NaOH) の水溶液を用いた。さらに、 10^{-2} mol/dm³ NaOH 水溶液については、NaCl 無添加と 0.5% NaCl 添加した水溶液も用いた。分極曲線の測定は、東方技研(株)製のポテンシオスタット 2005, 同関数発生器 2230 を用いて電位走査速度 20 mV/min の電位走査法により行った。用いた電解セルは白金製の対極と測定極とをガラスフィルターで分離したものである。電位はルギン管を介して、Ag/AgCl 電極を参照電極として測定した。

腐食電流密度は得られた分極曲線から外挿法により求めた。一部のデータについては外挿法との比較のため、溶液中に供試材を浸漬し、溶出した Zn と Fe を原子吸光法で測定し、これを電流密度に換算する方法により求めた。

3. 実験結果

3.1 pH の影響

pH = 9.5, 11.7, 13.6 の 5% NaCl 水溶液中で測定した電気 Zn, Zn-14%Fe, Zn-37%Fe めっき皮膜 (以下, EG, 14%Fe と 37%Fe と呼ぶ。さらに他の組成の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜についても前記と同様に記す) の分極曲線を各 pH ごとに Fig. 1, 2, 3 に示す。分極曲線より pH = 9.5 と 11.7 では、腐食反応はいずれの試料についてもカソード支配である。EG と 37%Fe のカソード分極曲線は、電位が $E_{corr.}$ より卑に移行すると直ちに限界電流に達した。14%Fe は pH = 9.5 と 11.7 で約 -1.1 V より貴な電位範囲でカソード反応の抑制作用を示した。そのカソード反応抑制作用は pH = 9.5 の場合明瞭であるが、pH = 11.7 では低下している。

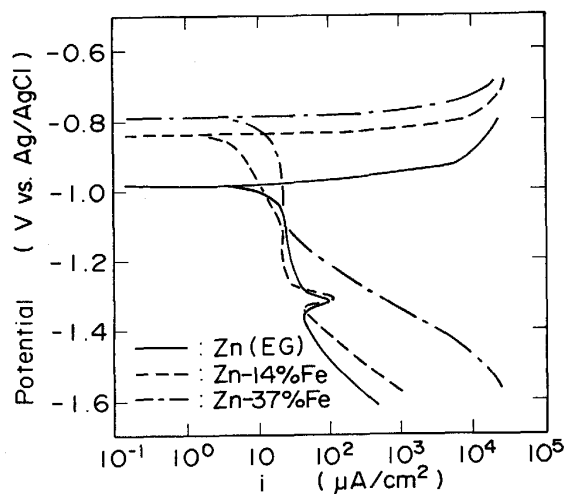


Fig. 1. Polarization curves for electrodeposited Zn and Zn-Fe alloys in 5%NaCl solution of pH = 9.5.

用を示した。そのカソード反応抑制作用は pH = 9.5 の場合明瞭であるが、pH = 11.7 では低下している。

pH = 13.6 では、EG, 14%Fe, 37%Fe の $E_{corr.}$ は -1.5 ~ -1.3 V と著しく卑な電位となり、pH = 9.5 や 11.7 の 5% NaCl 水溶液中とは分極挙動が大きく相違した。pH = 9.5 と 11.7 の範囲の 5% NaCl 水溶液中で認められた、14%Fe のカソード反応抑制作用は認められない。Fig. 3 に示した試料の組成範囲では、Fe 含有率の増加とともにカソード反応が促進され、アノード反応が抑制された。ここで、カソード分極中にガス発生が認められたことより、カソード反応は主として水素発生反応であることが示唆された。

各 pH での分極曲線から外挿法により求めた $i_{corr.}$ と Fe 含有率の関係を Fig. 4 に示す (冷延鋼板は 100%Fe

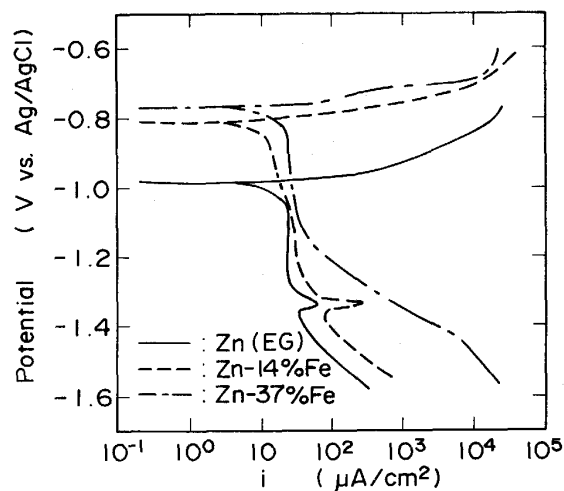


Fig. 2. Polarization curves for electrodeposited Zn and Zn-Fe alloys in 5%NaCl solution of pH = 11.7.

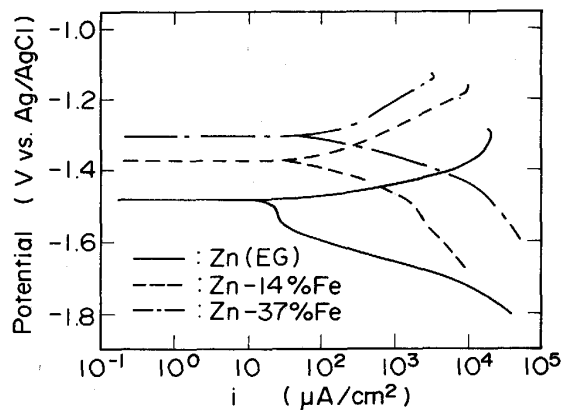
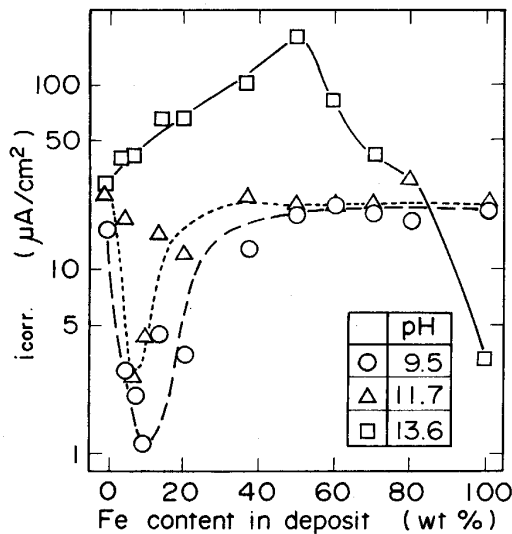


Fig. 3. Polarization curves for electrodeposited Zn and Zn-Fe alloys in 5%NaCl solution of pH = 13.6.



Polarization measurement : in alkaline 5%NaCl solution

Fig. 4. Relationships between corrosion current density obtained from polarization curves and Fe content in deposit.

として表示した). pH=9.5 と 11.7 においては, カソード反応抑制によって生じた $i_{corr.}$ の低下が Fe 含有率 10% 付近を中心にした低 Fe 組成範囲に認められたが, $i_{corr.}$ と Fe 含有率の関係は両方の pH で傾向的に類似したものとなった. ただし, pH=11.7 の場合, pH=9.5 に比べて $i_{corr.}$ の最小値が相対的に高く, かつ低い $i_{corr.}$ を示す Fe 含有率範囲が狭い点に相違が認められた.

pH=13.6 では, $i_{corr.}$ は 50% Fe 以下の組成範囲で Fe 含有率の増加とともに増大したが, 50% Fe を超えると, Fe 含有率の増加に従って減少する傾向を示した. この $i_{corr.}$ の変化は pH=9.5 や 11.7 の場合と全く異なる.

分極曲線より求めた $i_{corr.}$ の妥当性を検討するため, pH=9.5 の 5% NaCl 水溶液中への浸漬により溶出した Zn と Fe の量を分析して $i_{corr.}$ を求めた. この $i_{corr.}$ と Fe 含有率の関係を Fig. 5 に示す. 溶出量より求めた $i_{corr.}$ は Fe 含有率との関係において Fig. 4 に示した分極曲線より求めた $i_{corr.}$ と同様の傾向を示すとともに, 4% Fe の $i_{corr.}$ を除くと, $i_{corr.}$ の値自体もほぼ同じレベルである. 従って, 分極曲線より求めた $i_{corr.}$ と溶出量より求めた $i_{corr.}$ はほぼ一致しており, 外挿法で求めた $i_{corr.}$ は妥当であると言える. 4% Fe の $i_{corr.}$ にずれが生じた原因は後述する.

$E_{corr.}$ と Fe 含有率の関係を Fig. 6 に示す. $E_{corr.}$ は Fe 含有率の変化に対していずれの pH でも共通の傾向を示した. すなわち, 0~10% Fe で明瞭な電位変化が, 10~50% Fe で緩やかな変化を伴う電位停滞が, 60~

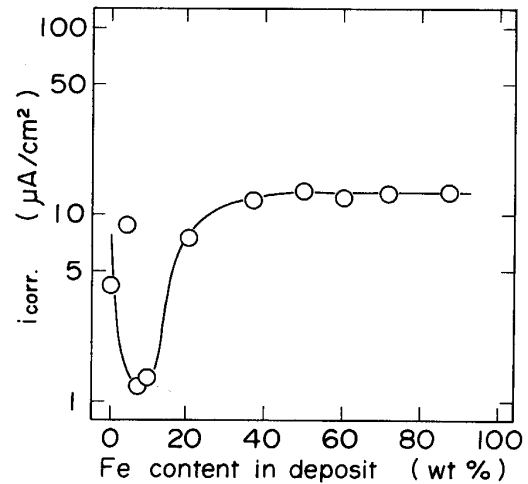


Fig. 5. Relationships between Fe content in deposit and corrosion current density calculated from the amounts of Zn and Fe dissolved in 5%NaCl solution of pH = 9.5.

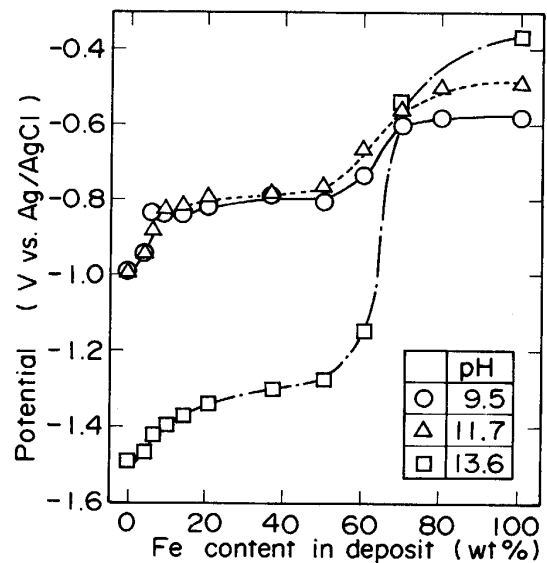


Fig. 6. Relationships between corrosion potential measured in alkaline 5%NaCl solutions and Fe content in deposit.

70% Fe で再び明瞭な電位変化が, 70% Fe 以上で電位停滞が生じた. しかし, pH=13.6 における $E_{corr.}$ は, pH=9.5, 11.7 と比較して Fe 含有率 60% 以下の組成範囲では著しく卑となり, -1.5~-1.15 V の値を示したが, Fe 含有率 70% 以上では最も貴となった. pH=9.5 と 11.7 で $E_{corr.}$ は近い値を示したが, Fe 含有率 10% 以上の組成範囲では pH=11.7 における方がやや貴な値を示した.

3.2 カソード反応抑制作用の持続性

pH=9.5 と 11.7 の 5% NaCl 水溶液中で低 Fe 含有

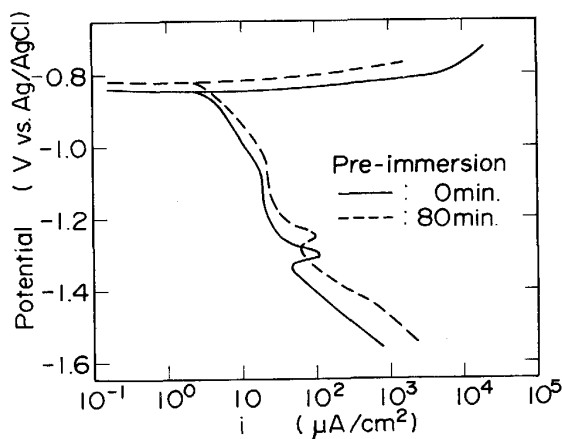


Fig. 7. Polarization curves for electrodeposited Zn-14%Fe alloys as deposited and after pre-immersion prior to the measurement in 5%NaCl solution of pH = 9.5.

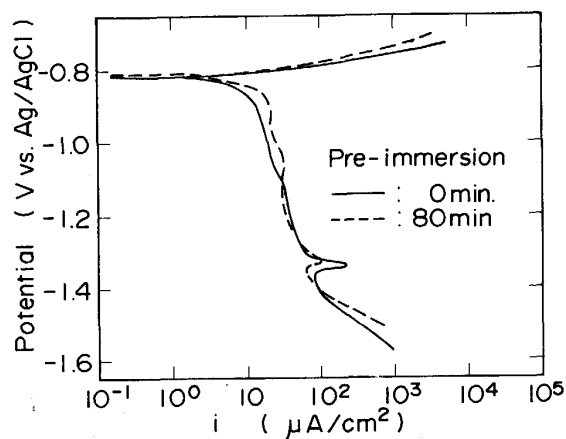


Fig. 8. Polarization curves for electrodeposited Zn-14%Fe alloy as deposited and after pre-immersion prior to the measurement in 5%NaCl solution of pH = 11.7.

率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜にカソード反応抑制作用が認められた。この抑制作用の持続性を検討するため、試験液中に 80 min プレ浸漬したサンプルとプレ浸漬なしのサンプルの分極曲線を比較した。その結果を Fig. 7 と 8 に示す。pH=9.5 では プレ浸漬 80 min 後に $E_{corr.}$ が多少貴な方向に移行したが、カソード反応抑制作用についてはプレ浸漬なしと同等の抑制作用を示した。中性 5%NaCl 水溶液中ではこのカソード反応抑制作用は浸漬 1 h 程度までは浸漬なしと同レベルに維持されていた⁶⁾ ので、pH=9.5 では少なくとも中性水溶液中と同程度の抑制作用の持続性があると言える。他方、pH=11.7 では浸漬なしでも抑制作用が小さいが、浸漬を行うことによりほとんど抑制作用は消滅した。

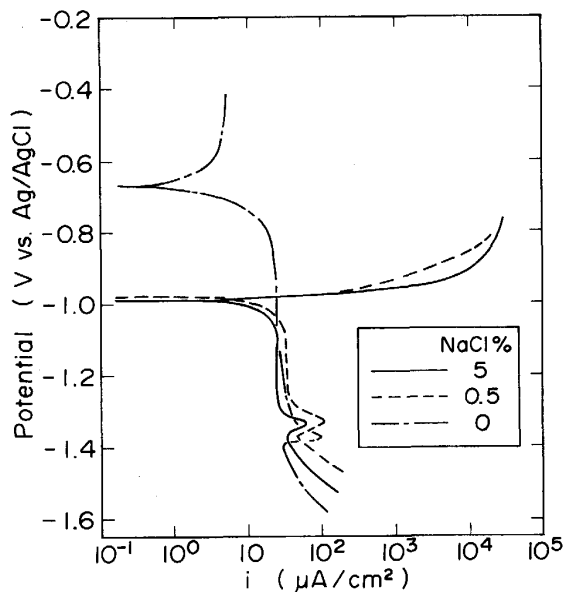


Fig. 9. Effect of the concentration of NaCl in the solution of pH = 12 on polarization curves for electrodeposited Zn.

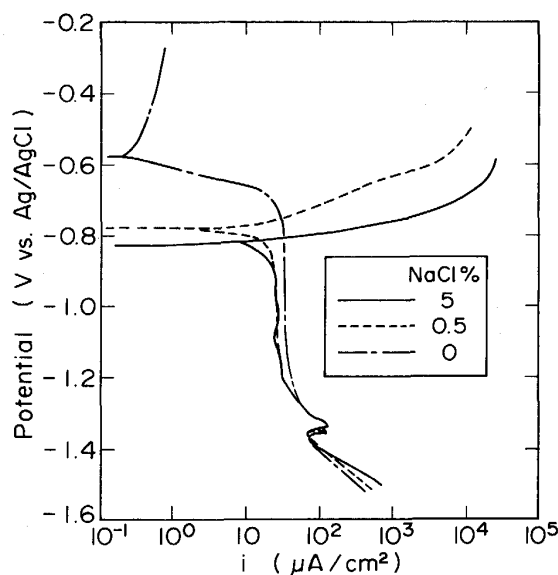


Fig. 10. Effect of the concentration of NaCl in the solution of pH = 12 on polarization curves for electrodeposited Zn-14%Fe alloy.

3.3 NaCl 濃度の影響

10^{-2} mol/dm³ NaOH 水溶液中における分極挙動に及ぼす NaCl 濃度の影響を検討した。NaCl 濃度は 0, 0.5, 5% と変化させた。このとき pH は 12.0~11.7 の範囲であった。EG と 14%Fe の分極曲線を Fig. 9 と 10 に示す。EG と 14%Fe のいずれにおいても、0.5, 5% NaCl を含有する水溶液中では腐食反応はカソード支配であったが、14%Fe では NaCl 濃度が 5% から 0.5%

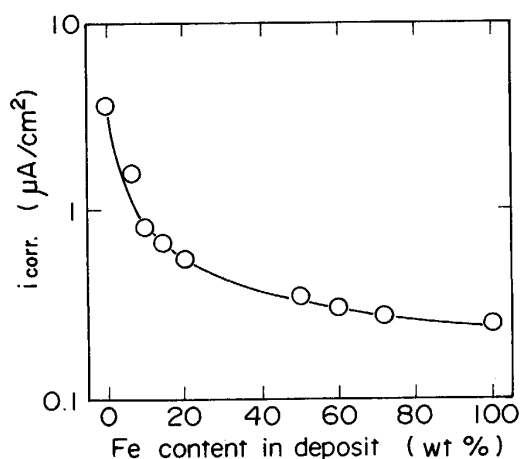


Fig. 11. Relationship between corrosion current density in NaCl free solution of pH = 12 and Fe content in deposit.

に低下すると、 E_{corr} が貴に移行し、アノード反応が抑制される傾向が認められた。他方、NaCl を含まない水溶液中では EG, 14%Fe とともに、アノード電流が分極に伴い直ちに低い電流密度ではば停滞し、腐食反応はアノード支配となった。さらに、 E_{corr} は EG, 14%Fe にてそれぞれ約 -0.7 V, 約 -0.6 V と NaCl を含有する水溶液中に比べて著しく貴になった。NaCl を含有しない水溶液中における上記の挙動は不動態化が起きたことを示唆している。

NaCl を含有しない水溶液中では 14%Fe のアノード電流密度が EG のそれに比べて明瞭に低下した。この水溶液中では他の組成の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜と 100%Fe においてもアノード反応が抑制され、腐食反応はアノード支配となった。 E_{corr} は 100%Fe で -0.1 V となった。NaCl を含有しない水溶液中で測定した分極曲線の外挿法で求めた i_{corr} は Fig. 11 に示すように Fe 含有率の増加に伴い単調に減少した。この i_{corr} と Fe 含有率の関係は 5%NaCl を含有する水溶液中でのものと量的だけでなく傾向的にも相違する。

4. 考 察

4.1 5%NaCl を含有するアルカリ性水溶液中での挙動

5%NaCl を含有するアルカリ性水溶液中で、EG と電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜は pH=9.5 と 11.7 とで類似した分極挙動を示したが、pH=13.6 ではそれらと大きく相違する挙動を示しており、pH の影響が現れた。まず、pH 変化に伴う挙動変化を考察する。

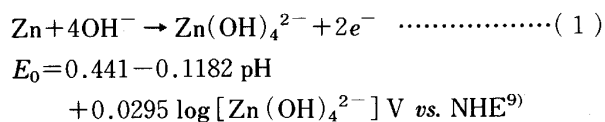
pH=9.5 と 11.7 では、分極曲線 (Fig. 1 と 2) と E_{corr} (Fig. 6) より、アノード反応は合金が溶解して金

属イオンが生成する反応であると考えられる。この pH の溶液中で Zn^{2+} イオンや Fe^{2+} イオンは不安定であるため、溶解した金属イオンはさらに水酸化物となると考えられる。他方、カソード反応は前報⁶⁾ の中性 5% NaCl 水溶液中での検討より、 -1.1 V より貴な電位範囲では溶存酸素の還元反応であると考えられる。これより、約 10%Fe を中心とした低 Fe 含有率の組成範囲で認められたカソード反応の抑制は、中性 5%NaCl 水溶液中と同様に酸素還元反応が抑制された結果生じたものであると言える。酸素還元反応抑制作用は、pH=9.5 では中性水溶液中と同様に明瞭に認められたが、pH=11.7 では弱まって観察された。さらに、この抑制作用の持続性は前者で高く、後者で低かった。酸素還元反応抑制作用が電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜上の初期酸化皮膜によってもたらされることを明らかにした前報⁶⁾ の中性水溶液中での結果を考察すると、上記の相違は初期酸化皮膜の安定性が pH に依存し、pH=11.7 では初期酸化皮膜が相対的にかなり不安定であるために起こったと推定される。

pH=9.5 の 5%NaCl 水溶液中に浸漬 (80 min) したときの溶出量から求めた、4%Fe の i_{corr} が分極曲線より求めたそれよりも大きくなったが (Fig. 5), この原因は、初期酸化皮膜が pH=9.5 でも必ずしも安定的でないため、浸漬中に初期酸化皮膜が損傷を受けたためであると推定される。

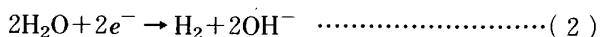
また、Fig. 7 で、pH=9.5 の 5%NaCl 水溶液中に 80 min プレ浸漬したときに、14%Fe は酸素還元反応抑制作用を保持したが、 E_{corr} が多少貴な方向に移行する現象が認められた。 E_{corr} が貴な方向に移行した原因としては、プレ浸漬中に新たに生成した $Zn(OH)_2$ などがめっき表面に密着した状態で付着し、アノード反応を抑制することが考えられる。4%Fe と 14%Fe とで酸素還元反応抑制作用の持続性に差が生じるのは、初期酸化皮膜の生成状態が Fe 含有率により変化することに起因すると推定される。

pH=13.6 では、EG と 50%Fe 以下の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の E_{corr} は約 -1.5 V ~ -1.3 V に達し、かつ Fe 含有率の増加に伴いアノード反応は抑制され、カソード反応は促進された。この挙動は以下の反応を考慮することにより定性的に説明される。まず、EG の E_{corr} が約 -1.5 V と著しく卑であることから、Zn の溶解は次式を総括反応として起こる^{7,8)} と考えられる。



Fe は 50%Fe 以下の組成に見られる $E_{corr.}$ の範囲 ($-1.5 \sim -1.3$ V vs. Ag/AgCl) では溶解しにくいので, Zn が優先溶解すると思われる. 従って, 合金のアノード電流は主として Zn の溶解速度によって支配され, Fe 含有率の増加に伴って減少すると考えられる.

カソード反応は電極上でガス発生が認められたことと, 電位が水分解反応の平衡電位より著しく卑であることより, 次式で示す水素発生反応であると考えられる.



水素電極反応に対する交換電流密度は Zn 上で小さく, Fe 上で大きい¹⁰⁾ ことより, Zn-Fe 合金上では主として Fe がカソードサイトとして水素発生点になると考えられる. 従って, Fe 含有率の増加は水素発生点を増加させることになるので, カソード反応は Fe 含有率の増加に伴い促進されると考えられる.

pH=13.6 では, Fe 含有率の増加に伴い, アノード反応とカソード反応はそれぞれ減少, 増加し, 腐食速度の変化を相殺する方向に変化した, $i_{corr.}$ (Fig. 4) は 50%Fe 以下の組成範囲で Fe 含有率の増加に伴って増大している. これは, カソード反応の増加がより支配的であったことを示している.

50%Fe を超える組成範囲で, $E_{corr.}$ は Fig. 6 に示したように Fe 含有率の増加に伴って急激に貴な方向に移行する. これはアノード反応が Zn の優先溶解から Fe の溶解に移行するために起こると考えられる. $E_{corr.}$ が貴な方向に移行するに伴い, まず水素発生反応が減少する. さらに $E_{corr.}$ が水素発生の平衡電位よりも貴に移行することにより, カソード反応が酸素還元反応に変化する. このことによりカソード電流密度が低下し, $i_{corr.}$ は Fe 含有率の増加に伴って低下すると考えられる.

4.2 pH=12 のアルカリ性水溶液中における分極挙動に及ぼす NaCl 濃度の影響

Fig. 2, 9 と 10 より, pH=12 で EG と電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の腐食反応は, 水溶液中に NaCl が含有されるときにカソード支配となったが, NaCl が含有されないときにはアノード支配となり, 不動態化が起きたことが示唆された. 後者と同様の挙動は $5 \cdot 10^{-3} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ の NaOH 水溶液中における電解亜鉛の分極曲線で観察されることが報告されている¹¹⁾.

ここで, 上述の不動態化について考察する. CONWAY と KANNANGARA は, pH=11.2~11.5 の水溶液中における Zn の酸化反応を検討し, (1)まず Zn が溶解後 Zn(OH)₂ として沈殿し, この一部が電極上で付着性の低いポーラスな皮膜となる, (2)次に貴な電位側で表面反応による酸化皮膜形成が起きて, 緻密な不動態皮膜が形成され

る¹²⁾, とする Zn の不動態化モデルを示した. 本研究では NaCl を含有しない水溶液中での EG と 14%Fe のアノード分極挙動は, $E_{corr.}$ がそれぞれ約 -0.7 V, 約 -0.6 V で, かつこれより貴な電位範囲でほとんど活性溶解を示さないことから, 定常状態に達する間に CONWAY らのモデルで示される(2)の過程に到達して, 不動態化したと考えられる. 本研究の NaCl を含有しない水溶液中で(1)の過程が顕在化しなかったのは, 本実験の pH がやや高いため電極表面へ OH⁻ イオンが十分拡散により供給され, Zn(OH)₂ が電極表面に十分沈着生成し, 不動態化が促進されたためであると推定される.

電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜のアノード電流密度が EG のそれに比べて低くなったが, この理由として, (1) Fe の不動態化が起き¹³⁾, そのアノード電流密度が Zn のそれより低い, (2)合金中の Fe により, 不動態化で生成する表面皮膜が緻密性や電気抵抗の点で強化される, ことが考えられる. ここで, 14%Fe の $E_{corr.}$ は約 -0.6 V で EG の約 -0.7 V に近いので, 14%Fe のアノード反応は EG のそれと同様であると考えられる. しかし, 14%Fe のアノード電流密度は, Fe のアノード電流密度が Zn に比べて無視できるくらいに低く, 合金中の Zn の部分だけからアノード電流が流れると仮定したときのアノード電流密度に比べて, 著しく低い (Fig. 9 と 10 より). このことは, 低 Fe 含有率の電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜については上述した(2)の効果が大きいことを示唆している. また, Fig. 6 より 70%Fe 以上の組成範囲で電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜は 100%Fe に近い挙動を示すことより, このような高 Fe 含有率の合金では(1)の効果が大きいと推定される.

NaCl を含有する水溶液中では, 14%Fe で NaCl 濃度を低下させることにより $E_{corr.}$ が貴に移行し, アノード反応が抑制される傾向が認められたが, 不動態化には至らない. この結果は, 表面に生成する沈殿皮膜が Cl⁻ イオンの存在によりポーラスな皮膜にとどまることを示唆している.

NaCl を含有しない pH=12 の水溶液中での $i_{corr.}$ と Fe 含有率の関係は 5%NaCl を含有する水溶液中での関係とは $i_{corr.}$ のオーダーだけでなく, 傾向も異なる. これより, アルカリ性水溶液中での挙動を論ずるには pH に加えて, NaCl の有無も考慮する必要がある.

5. 結 言

電気 Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食メカニズムを検討するための基礎として, pH=9.5~13.6 のアル

カリ性水溶液中における、電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜の電気化学的挙動の検討を行い、以下の結果を得た。

(1) 5% NaCl を含有する pH=9.5 と 11.7 のアルカリ性水溶液中でも中性水溶液中と同様に、腐食速度は酸素還元反応支配(カソード支配)となり、腐食電流密度は初期酸化皮膜の酸素還元反応抑制作用に起因して低 Fe 含有率の組成範囲で低い値を示した。しかし、pH=11.7 では初期酸化皮膜は著しく不安定であると考えられ、酸素還元反応抑制作用は短時間で消滅した。

(2) pH=13.6 の 5% NaCl 水溶液中では、腐食電流密度は 50% Fe 以下の組成範囲で Fe 含有率の増加に伴い増大する傾向を示すとともに、pH=9.5 や 11.7 のときに比べてその値が顕著に増大した。これは pH=13.6 におけるアノード反応が $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ の生成、カソード反応が水素発生反応となり、pH=9.5, 11.7 における反応と相違することに起因すると考えられた。

(3) NaCl を含有しない pH=12 のアルカリ性水溶液中で、電気 Zn めっき皮膜および電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜は不動態化し、腐食反応はアノード支配となった。さらに腐食電流密度は Fe 含有率の増加に伴って低下した。これは、合金中の Fe による表面皮膜の強化と Fe の不動態化に起因すると推定された。

文 献

- 1) 安谷屋武志, 鷺山 勝, 本間俊之: 日本鋼管技報 (1984) 105, p. 82
- 2) T. ADANIYA, T. HARA, M. SAGIYAMA, T. WATANABE and T. HONMA: ASM's International Conference on Surface Modifications and Coatings, Tronto 8512-022 (1985)
- 3) 西村一実, 北山 実, 三吉康彦: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 101
- 4) 西村一実, 北山 実, 三吉康彦: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 107
- 5) 西村一実, 三吉康彦, 羽田降司: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 892
- 6) 鷺山 勝, 平谷 晃, 渡辺 勉: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 244
- 7) H. GERISCHER: Z. Physik. Chem., **202** (1953), p. 302
- 8) J. O' M. BOCKRIS, Z. NAGY and A. DAMJANOVIC: J. Electrochem. Soc., **119** (1972), p. 285
- 9) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria (1974), p. 406 [NACE]
- 10) J. M. WEST: Electrodeposition and Corrosion Process (1965) [D. Van Nostrand]
- 11) A. M. SHAMS EL DIN, F. M. ABD EL WAHAB and S. M. ABD EL HALEEM: Werkst. Korros., **24** (1973), p. 389
- 12) B. E. CONWAY and D. C. W. KANNANGARA: J. Electrochem. Soc., **134** (1987), p. 906
- 13) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria (1974), p. 313 [NACE]