日本金属学会誌 第 48 巻 第 2 号 (1984) 191-197

電流分布測定システムとその腐食研究への応用

金 児 紘 征* 泰 松 齊*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 2 (1984), pp. 191-197

A Measuring System for Current Distribution and Its Application to Corrosion Studies

Hiroyuki Kaneko* and Hitoshi Taimatsu*

A micro-computer controlled measuring system for the current distribution on a flat specimen immersed in an electrolyte was presented: The horizontal and normal potential changes on a plane in the solution adjacent and parallel to the specimen surface measured by scanning a set of two Luggin probes are set on-line to the input of a micro-computer, to analyze the current distribution and to display current maps on a CRT display.

The system was applied to the study of typical galvanic and pitting corrosions. Current maps obtained on the specimens consisting of copper-zinc couples demonstrated that zinc dissolved drastically along the copper-zinc boundary. A sequence of current maps with time obtained on a commercial aluminum demonstrated distinctly the generation and the growth process of pits.

Therefore, the measuring system developed in this study can be widely applicable to the in situ evaluation of local corrosion current as well as to the detection of corroding sites on a specimen.

(Received August 19, 1983)

Keywords: corrosion detection, potential distribution, current distribution, scanning probe method, micro-computer control, galvanic corrosion, pitting corrosion, aluminum, copper-zinc couple

I. 緒 言

局部腐食は金属材料の局部に腐食が集中する最も危険な腐食形態である。このときの金属表面には面積の狭い局部アノード(低電位部)と面積の広いカソード(高電位部)が分布し、局部電池の形成により腐食が局部的に加速される。したがって、金属表面の電位分布を時々刻々に測定すれば、測定電位の高低からアノードとカソードの位置を微視的に検出することができるため、電位分布測定法は最も直接的で有効な局部腐食の検出法と考えられる⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、さらに電流分布を解析することができれば試料各部における腐食速度が明らかになり、腐食分布の時間的推移を総合的に検討することができるものと思われる。このような観点から、しばしば、試料各部の分極曲線と電位分布測定データを組合せて Evans ダイアグラムから電流分布解析をする試みがなされてきた⁽³⁾。しかし、実際の局部腐食では、その腐食条件下の試料各部の分極特性を調べることに種々の困難があり、この方法の適用には限界がある。一方、Rozenfeld と Danilov⁽⁴⁾は 2 ルギン管を用いて試料を駆動させてステンレス鋼の食孔近傍の水平、垂直方向の電位変化を測定した。そして、オームの法則を用いて電位分布から電流分布を解析してその腐食速度を算出し

た。この方法は直接的な電流分布測定法で原理的にすぐれた方法と考えられる。彼らの測定法をさらにマイクロコンピュータを用いて計測制御および多測定データの解析処理に適するように発展させれば、連続して時々刻々の電流分布の詳細な変化を追跡することができ、実用的な電流分布測定法として広い応用が期待できるものと思われる。

したがって、本研究では 2 ルギン管からなる 1 体センサーを用いることにより、さきに著者ら⁽⁵⁾が開発したマイクロコンピュータによる電位分布測定システムを電流分布測定システムに拡張し、腐食測定に応用してその有効性を総合的に検討した。

II. 実 験

1. 測定装置および測定方法

測定装置はセンサー部を除いて、前報⁽⁵⁾で示したものと同一である。用いたセンサー部の配置を Fig. 1 に示す。このセンサーは 2 本のルギン管先端が試料面に垂直になるように軸あわせをして先端間距離 d_1 だけ離して固定した 1 対のものをそれぞれ KCl 飽和の塩橋を介して Ag/AgCl 参照電極と連結したもので、接続部を短かく小型化してできるだけ電気抵抗を小さくした。各ルギン管の先端は外径

* 秋田大学鉱山学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Mining College, Akita University, Akita)

Fig. 1 Arrangement of two Luggin probes.

0.1 mm 程度の薄肉毛細ガラス管で、2 ルギン管の先端間距離を 0.4 mm 程度に固定して読取顕微鏡で距離測定した。下部のルギン管と試料との距離 d_2 を定め、1 体センサーをマイクロコンピュータの指令により試料表面を走査した。2 台のデジタルポルトメータを用いて、Ag/AgCl 参照電極基準の下部ルギン管で測定した試料電位 ϕ_1 と下部ルギン管電位に対する上部ルギン管電位差 ϕ_2 を同時測定し、測定位置とともにマイクロコンピュータに入力した。そして、測定終了後に測定データをフロッピーディスクに格納し、測定データを解析してディスプレイ上に電流分布図を作成した。

2. 解析法

2 ルギン管の電位差 ϕ_2 の符号からアノード電流であるか、カソード電流であるかを識別できる。2 ルギン管の特性に差異がなければ、下部のルギン管電位が上部のルギン管電位より低い ($\phi_2 > 0$) とときその直下の試料部がアノードであり、その逆に下部のルギン管電位が上部のルギン管電位より高い ($\phi_2 < 0$) とときその直下の試料部がカソードとなる。溶液組成が一樣で濃度分極が生じないと仮定できるときには電位 (ϕ) と電流密度 (i) の間にはオームの法則、 $i = -\sigma \text{grad } \phi$ が成立する。ここで、 σ はバルクの溶液の比電導度である。2 ルギン管電位差 ϕ_2 を先端間距離 d_1 で割ることにより差分で近似した測定面の電場強度の垂直成分 ($\Delta\phi/\Delta z$) が求まる。水平方向の電位分布 ϕ_1 を x, y 方向の測定距離間隔で割ることにより差分で近似した電場強度の x 成分 ($\Delta\phi/\Delta x$), y 成分 ($\Delta\phi/\Delta y$), さらにそれを合成して電場強度の水平成分の絶対値 $\sqrt{(\Delta\phi/\Delta x)^2 + (\Delta\phi/\Delta y)^2}$ が求まる。電場強度の各成分と σ の積から電流密度の各成分が求まる。測定面を試料面とみなせばアノード/カソード境界で両極間距離は極小となり電流密度の水平成分の絶対値は極大となることが予測されるから、その分布を調べることによってアノード/カソード境界に関する知見が得られる。また、

電流の大きさは $|i| = \sigma \sqrt{(\Delta\phi/\Delta x)^2 + (\Delta\phi/\Delta y)^2 + (\Delta\phi/\Delta z)^2}$ であるが、 $\phi_2 > 0$ となるアノード電流の場合には $|i|, \phi_2 < 0$ となるカソード電流の場合には $-|i|$ として表示することにより、アノード電流か、カソード電流かの符号を含めた電流線に直交する面の全電流密度が求まる。

電流分布の表示法としては、目的に応じて、測定データのチェックに 3 次元表示法、モニター用に濃淡表示法、定量解析用に等高線表示法を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 銅-亜鉛ガルバニ腐食系の電流分布

前報⁽⁵⁾で銅-亜鉛ガルバニ腐食系の電位分布測定を行なったが、ここでは改めて電流分布測定を行なった。

Fig. 2 には 50 mm × 30 mm × 5 mm のタフピッチ銅板 (>99.98%) の両端を被覆した 30 mm × 30 mm の試料面の中心部に 4 mm 径の亜鉛を溶着した試料を 298 K で電解質厚さ 10 mm の 10 mol · m⁻³ NaCl 水溶液に 7.2 ks 浸漬した場合の結果を示す。Fig. 2(a) は浸漬中の試料面の観察結果であり、亜鉛中心部はピットが点在し銅/亜鉛境界部で最も腐食が激しく、白色の腐食生成物が周囲の銅部に薄く広がっている。この際、フェノールフタレインを用いた pH 分布観察によれば、浸漬直後には白色沈殿物の生じた境界に明瞭な変色域があり、その外側の銅面上の溶液が赤く着色するが、しだいに退色した⁽⁶⁾。このことは亜鉛部では亜鉛イオンの溶出のために酸性となり、銅部では酸素の還元反応によりアルカリ性となり、その境界域で亜鉛水酸化物が沈殿して腐食が進行することを示している。 $d_2 = 0.5$ mm に設定して水平方向に 0.4 mm 間隔で測定した電位分布から差分して得られた電流密度の水平成分の絶対値分布を明度に比例した 8 段階表示の濃淡法で Fig. 2(b) に示す。前報⁽⁵⁾で示したように、水平方向の電位は亜鉛中心部ではほとんど一定で銅/亜鉛境界で急激に変化し、銅部ではしだいに変化がゆるやかになる。電流密度の水平成分は亜鉛の中心部で 0 で、周辺部にいくにしたがい大きくなり、銅/亜鉛境界で極大部がドーナツ状になる。そして、亜鉛から離れるにつれてしだいに小さくなっていく。2 ルギン管の電位差 ϕ_2 から求めた電流密度の垂直成分分布をアノード電流域を明部として Fig. 2(c) に示す。これは前報⁽⁵⁾で示した水平方向の電位分布と形状が類似しているが、亜鉛部のうちで中心部よりもかえって周辺部で大きくなる傾向があり、亜鉛部から離れるにつれて小さくなる。この測定によって、アノード電流とカソード電流の区別から腐食域を判別することができる。 ϕ_2 は 2 ルギン管の電位差であるから、試料電位のドリフトの影響を受けにくく安定して測定することができる利点がある。アノード電流域を明部、カソード電流域を暗部として濃淡法で全電流密度分布を Fig. 2(d) に示す。この図から明らかなように、銅/亜鉛境界でアノード電流が極大となり、実際の腐食の様子とよく対応している。し

Fig.2 Morphology and current distributions of a copper-zinc galvanic couple in $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl at 298 K.

- (a) Morphology (b) Horizontal current component
(c) Normal current component (d) Net current

Fig.3 Anodic current map for a copper-zinc galvanic couple in $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl at 298K.

(The figure on each line is the current density in $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)

かし、アノード電流の流れる明部は垂直電流成分分布の場合と同様、亜鉛の実寸法よりかなり大きめの円であり、このことは測定面で電流のまわり込みがあることを示唆している。アノード域の周囲は暗部でカソード電流が最も大きくなり、亜鉛部から離れるにつれカソード電流は小さくなる。さらに、定量的に腐食分布と対比させるために、 $2.5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 間隔の等電流線図によるアノード電流分布を Fig.3 に示す。ここでは、バルクの $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 水溶液の比電導度 $0.119 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ の値⁽⁷⁾を用いてアノード電流密度を計算したが、亜鉛中心部で $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、銅/亜鉛境界部で $15 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度である。このようにして求めたアノード電流密度は試料面から 0.5 mm 離れた位置においてオームの法則を仮定して解析した電流密度であり、電流線は測定面に直交していない。また、厳密には局部アノードから局部カソードに流れる実質的な電流密度でアノードにおけるカソード反応の寄与は考慮されていないことに注意しなければならない。

Fig.4 には銅板上に中心距離 8 mm 離して 4 mm 径の亜鉛を 2 ケ所に溶着した試料を 298 K で $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 水溶液に 7.2 ks 浸漬した場合の測定結果を示す。Fig.4(a) は浸漬中の試料面写真であり、やはり銅/亜鉛境界部で腐食が激しいが、亜鉛の向いあう側よりも逆側のほうが腐食が著しくなる傾向がある。フェノールフタレインを用いた pH 分布観察によっても、浸漬直後には 2 ケ所の亜鉛部を輪が重なりあって取り囲んだような模様に変色し、相互の亜鉛の腐食が影響しあっていることを示していた⁽⁶⁾。電流密度の水平成分の絶対値分布を Fig.4(b) に示す。水平電流成分は溶着した 2 ケ所の亜鉛中心部とその中間の銅部で最も小さくなり、亜鉛周辺部で大きくなっているが、銅/亜鉛境界のうち亜鉛の向いあう側よりも逆側のほうが値が大きい。電流密度の垂直成分分布を Fig.4(c) に示す。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る傾向があり、カソード電流の垂直成分は 2 ケ所の亜鉛部にはさまれた銅部では小さく、亜鉛から離れるにつれ大きくなる。全電流密度分布を Fig.4(d) に示すが、亜鉛の向いあう側よりも逆側のほうがより明部でアノード電流が大きいことを示しており、実際の試料面の腐食状況とよく対応している。このことをより明らかにするために等電流線図によるアノード電流分布を Fig.5 に示す。亜鉛中心部で $4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、銅/亜鉛境界のうち亜鉛の向いあう側では $6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、逆側では $9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ のアノード電流密度となる。また、亜鉛のアノード電流密度は Fig.3 のほうが Fig.5 のときのほぼ 2 倍となるが、亜鉛面積は半分であるから、全アノード電流はあまり亜鉛面積にはよらないことが明らかであり、このことは酸素拡散律速型の腐食の特徴である⁽⁸⁾。

Fig.4 Morphology and current distributions of two copper-zinc galvanic couples in $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl at 298 K.

(a) Morphology (b) Horizontal current component
(c) Normal current component (d) Net current

Fig.5 Anodic current map for two copper-zinc galvanic couples in $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl at 298 K.

(The figure on each line is the current density in $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)

ところで、中性食塩水中の銅-亜鉛ガルバニ対のような酸素拡散律速型の腐食にともなう電位・電流分布については Levich と Frumkin⁽⁹⁾ がアノードに囲まれたカソードについて、また Wagner⁽¹⁰⁾ がカソードに囲まれたアノードについて理論的な検討を行なっている。この場合、非分極性のアノードと分極性のカソードの組合せて対称的な分極特性を示さないため、カソードに囲まれたアノードとアノードに囲まれたカソードではその電位・電流分布は著しく異なる。しかし、いずれの場合も、アノード/カソード境界でそれぞれアノード電流、カソード電流は最大になる。そして、本実験のように分極性のカソードに囲まれた非分極性のアノードではアノード/カソード面積比が小さくなるほど相互の電位差が大きく、したがって局部電流が流れ局部腐食になりやすいことが予測できるが、上記の実験結果はそれを立証している。

2. アルミニウム孔食過程の電流分布

前報⁽⁵⁾と同様に、JIS6063のアルミサッシ用アルミニウ

ム板を耐水エメリー紙(#1500)で研磨後、298 K で $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl- $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ CuSO₄ 水溶液に浸漬した場合の結果について検討した。浸漬直後に試料面上に発生した気泡位置がまずピットとなり、気泡の発生、離脱を繰返して食孔に成長し、そのまわりもしだいに腐食した。約 20 ks を経過すると肉眼ではほとんど試料面上に気泡が見られなくなるが、実体顕微鏡観察によれば食孔からは依然として小さい気泡が発生し、腐食部を包むように白色の腐食生成物が生じ、そのまわりに銅が沈積した。

7.2 ks 浸漬後の試料面写真と $d_2=1 \text{ mm}$ に設定し、水平方向に 0.4 mm 間隔で測定したときの各種電流分布図を Fig.6 に示す。前報⁽⁵⁾では得られた電位分布図から気泡の発生、孔食の進行と衰退による試料面上のアノード、カソードの推移を明らかにした。さらに、ここで示す各種電流分布図によれば、試料面上の腐食域の範囲とその腐食速度に関する知見が得られる。試料面上の気泡の発生箇所および気泡の離脱したピットで垂直電流成分が大きく、その周囲で水平電流成分が大きくなった。全電流分布からはアノード電流域とカソード電流域の区別ができ、個々のアノードの腐食速度が算出できる。明部のアノード電流域は腐食域に対応し、その周囲でカソード電流が大きくなり銅の沈積状況に対応しているが、寸法的には実際の腐食分布よりかなり大きめであった。また、電流分布の分解能は測定した試料-ルギン管距離にもよるが、食孔間距離が非常に小さい場合には測定した電流分布のアノード域が一体となって検出された。この場合には相互のアノード電流が重畳するため腐食域が合体したものと考えられるが、試料面を観察するとひょうたん模様に銅が沈積し、電流分布は実際の

Fig.6 Morphology and current distributions of a commercial aluminum after 7.2 ks-immersion in $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaCl}$ - $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{CuSO}_4$ at 298 K.

(a) Morphology (b) Horizontal current component
(c) Normal current component (d) Net current

Fig.7 Morphology and current distribution of a commercial aluminum after 14.4 ks-immersion in $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaCl}$ - $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{CuSO}_4$ at 298 K.

(a) Morphology (b) Net current

腐食の進行状況をよく反映している。また、個々のアノードの電流密度は大きいもので $1.5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度であった。14.4 ks 後、28.8 ks 後の試料面写真と電流分布図をそれぞれ Fig.7, Fig.8 に示す。時間の経過とともに全体として電流分布変化は小さくなる傾向があり、多くの食孔ではその後の成長が停止した。しかし、一様に食孔の成長が抑制されていくわけではなく、依然として特定の食孔のアノード電流は大きかった。このように、電流分布測定法によ

Fig.8 Morphology and current distribution of a commercial aluminum after 28.8 ks-immersion in $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{NaCl}$ - $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{CuSO}_4$ at 298 K.

(a) Morphology (b) Net current

れば食孔の発生、成長、停止の過程を定量的に詳しく追跡することができる。

3. 電流分布測定法の検討

さきに示したように、2 ルギン管を用いて試料面上の電位分布を測定して電流分布解析をすれば腐食箇所と局所の腐食速度が明らかになる。したがって、2 ルギン管を用いた電流分布測定法は、腐食分布の時間的推移を追跡するた

めにきわめて有効であり、上部と下部のルギン管で試料電位のドリフトの効果を相殺することにより垂直方向の電位差を安定に測定し、あわせて水平方向の電位分布を同時測定することによって測定時間の短縮をはかることができた。ただし、2ルギン管法では個々のルギン管に若干の個有差があること、下部のルギン管のため上部のルギン管への電流流れが乱れるおそれがあることにより垂直方向の電位差の測定精度が多少悪くなることはいえない。また、本解析では0.4 mm 間隔で得た水平、垂直電位分布の測定データを測定区間間隔で差分して電流分布を解析したが、さらに解析精度を上げるには、測定値をなめらかなスプライン曲線でつないで微分するか、より微少区間で測定し小さい区間で差分するのがよい。

試料-ルギン管距離 d_2 は電位・電流分布の解析に著しく影響する。 d_2 がルギン管径より小さいと電位・電流分布を著しく乱すため、ある程度ルギン管を試料から離して測定しなければならない。しかし、試料面から離れて測定すれば、測定感度が悪くなる上、電流はアノードから放射状に流れループをつくってカソードに入るので、垂直電流成分の符号が変化する箇所をアノード/カソード境界とすると、本実験の結果からも明かなようにカソードに囲まれたアノードでは実際のアノード領域よりかなり大きめの見積りとなる。この不一致の程度は試料の分極特性により異なり一義的には決定できないが、直線分極を仮定した Waber と Rosenbluth⁽¹¹⁾ の解析、酸素の拡散律速となるカソード支配型分極を仮定した Wagner⁽¹⁰⁾ の解析から試算すると、少なくとも d_2 の距離分程度は大きめに見積られると考えられる。したがって、試料面の電位・電流分布を微視的に測定しようとするれば d_2 を小さくしなければならず、そのためにはルギン管径を小さくする必要がある。 d_2 を0.1 mm 以下にすることも、またルギン管径をそれ以下にすることも技術的にはさほど難しくないが、比電導度がバルクの値と異なる可能性があること、および試料面近傍における濃度分極により電位と電流密度の間にオームの法則が成立しなくなることを考慮すれば、電流分布解析には $d_2=0.1$ mm が一応の限界と考えられる。ただし、腐食過程をモニターするときには腐食による侵食と腐食生成物の沈積による凹凸を考慮する必要がある、腐食系を測定によって乱さないためには $d_2=0.5$ mm~1.0 mm がより一般的には妥当と思われる。

電位・電流分布測定法を有効に用いるためには、上記のような測定上の技術的な問題のみならず、さらに測定系そのものについての電気化学的な知見が必要である。この測定法は試料面上の電気化学的不均一性を検出する測定法であるため、たとえ顕著な腐食であっても全面腐食のようにアノードとカソードの分離していない場合には役立たない。逆に、局部腐食性の顕著なものほど測定しやすくなり、広いカソードに囲まれた狭いアノードのような最も危険な腐食形態の検知に特に有効である。本研究では、その

具体例として、銅カソードに囲まれた亜鉛アノードのガルバニ腐食、およびアルミニウムの孔食にこの測定法を適用し、その有効性を調べた。しかし、同じガルバニ腐食であっても、非分極性のアノードに囲まれた分極性のカソードではカソード/アノード面積比が小さくなるほど局部性がなくなり検出しにくくなることが予測される⁽⁹⁾。実際、Fig. 2 の試料とは逆に亜鉛板の中心部に4 mm 径の銅を埋め込んで溶着した試料で同様の測定を行った場合には、亜鉛部と銅部の間に有意な電位差を検出することができなかった。このことはアノードとカソードの分極特性、アノードとカソードの分布状態により、その電位・電流分布は著しく異なることを示している。また、電解質濃度、電解質厚さによっても電位・電流分布の均一性は異なる。電解質濃度が低いほど、電解質厚さが薄くなるほど局部腐食性が顕著になり検出しやすくなる⁽¹²⁾。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、局部腐食性が増し検出しやすくなることが知られている⁽²⁾⁽¹³⁾。

本測定法は腐食箇所のみならず試料各部の腐食速度が検知できるその場測定法であるため、局部腐食モニターとして特に有効と思われる。そして、測定対象に即した測定条件を選べば、ここで示したガルバニ腐食、孔食のみならず、すきま腐食、粒界腐食、応力腐食割れの検出などに広範囲の応用が考えられる。

IV. 総 括

金属腐食が進行する過程を定量的に調べるために、センサーとして2ルギン管を用いることによって、さきに開発したマイクロコンピュータ制御の平面試料用電位分布測定システムを電位・電流分布同時測定システムに拡張した。得られた試料面の電位分布を差分して電流密度の水平成分分布を計算し、2ルギン管の電位差から直接に電流密度の垂直成分分布を求め、それらを合成して全電流密度分布を算出し、各々の分布図をディスプレイ上に表示した。この測定システムの有効性を調べるために、銅-亜鉛ガルバニ腐食およびアルミニウム孔食の測定に適用した。その結果、アノード、カソード域の区別は電流密度の垂直成分の符号から判別されるが、電流密度の水平成分の極大値の位置からも判別された。全電流密度分布からは局部の腐食速度が明らかになった。これらのことからこの測定法が腐食箇所の同定のみならず試料各部の腐食速度を算出する有効なその場測定法で、局部腐食モニターとして勝れていることを立証した。

文 献

- (1) H.S. Isaacs and B. Vyas: ASTM STP, **727** (1979).
- (2) 金児紘征: 日本金属学会誌, **42** (1978), 381.
- (3) N.D. Tomashov: *Theory of Corrosion and Protection of Metals*, Macmillan Company, New York, (1966), 161.
- (4) I.L. Rozenfeld and I.S. Danilov: *Corrosion Science*, **7** (1967), 129.
- (5) 金児紘征, 泰松 齊: 日本金属学会誌, **47** (1983), 501.

-
- (6) 金児紘征：日本金属学会講演概要，(1982・9月)，334.
 - (7) T.F.Shedlovsky：Amer. Chem. Soc., **54**(1932)，1411.
 - (8) F.Mansfeld：Corrosion, **27**(1971)，432.
 - (9) B.Levich and A.Frumkin：Acta Physicochim. U.R.S.S., **18**(1943)，325.
 - (10) C.Wagner：J.Electrochem.Soc., **107**(1960)，445.
 - (11) J.T.Waber and M.Rosenbluth：J.Electrochem.Soc., **102**(1955)，344.
 - (12) 金児紘征：日本金属学会講演概要，(1981・11月)，176.
 - (13) H.Hildebrand and W.Schwenk：Werkstoffe und Korrosion, **23**(1972)，364.
-