

電化學原理於腐蝕研究上之應用

莊東漢* 論述

摘 要

本文主要在回顧電化學理論如何被應用於金屬腐蝕之研究。內容首先以電化學理論來解釋金屬腐蝕的反應機構，將分別由熱力學及動力學觀點加以討論；其次探討如何利用以上理論作為金屬腐蝕定性研究及定量測定的工具，以及其中所遭遇的一些問題；最後將提出一些由電化學理論所發展出的金屬防蝕方法。

一、緒 言

電化學理論應用於金屬腐蝕研究的歷史相當短，但是發展的神速已經使得金屬腐蝕科學與電化學完全不可分離。約在1903年 Whiteny 首先提出金屬在水溶液中的腐蝕行為可用電化學反應加以解釋，並獲得理論與實驗的支持⁽¹⁾，早期的發展侷限在熱力學的觀點，亦即完全處於平衡狀況的立場，因此部份學者不表接受，於是在1938年開始由 Wagnev & Traud 根據「極化曲線重疊原理」的想法提出腐蝕動力學，並以鋅汞齊的實驗加以證實，後經 Bonhoeffer & Jena (1951)、Petrocelli (1950) 及 M Stern 等人繼續研究，而趨於完備，金屬腐蝕機構亦得以更深入了解，其中 M. Stern 於1955、1957年在 J. Electrochem. Soc. 及1985年在 Corrosion 所發表的幾篇論文^(2,3)，討論最為詳盡，並成為以後電化學理論應用於腐蝕速率測定的基礎。電化學理論不僅有助於了解腐蝕反應機構，其最大的成就還在於作為腐蝕測定的有力工具，包括：Pourbaix 圖、極化圖、Tafel 外插法、極化中斷法、線性極化法、瞬間極化法、充電曲線分析等，以下將逐一介紹；利用電化學理論所發展出的金屬防蝕法，例如：陰極保護法、陽極保護法、腐蝕抑制劑更成為工業上保護金屬材料的一大利器。

二、腐蝕反應機構

1. 熱力學觀點

所謂電化學反應是指包含一個失去電子的氧化半反應（陽極）及一個得到電子的還原半反應（陰極），全部反應藉著電解質及外電路導電完成；反應中電子的交換構成一個可用實驗量度的電位差值，此外，以人為方式定義一參考電極，而由各材料相對於此參考電極之電位差值，建立一個標準電動勢系列，反應中活度均假設為1。對於其它情況，電動勢值可由 Nernst 方程式得到： $E = E^{\circ} - RT/nF \ln(a_{ox}/a_{red})$ ；電動勢值可轉換為一般之自由能 $\Delta G = -nEF$ ，由此原理而成為預測平衡狀況下電化學反應進行趨勢之工具，亦即預測一電化學反應之進行可否。

應用於腐蝕機構的描述，任何金屬在水溶液中可視為表面不斷進行著陽極與陰極反應，陽極為金屬的解離： $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ ，陰極通常為氫的釋放 $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ 或氧的還原： $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$ （酸性溶液中）， $O_2 + 2H_2O + 4e^{-}$ （中性或鹼性液中）；早期學者認為進行這些陽極、陰極的反應是一些分布在金屬表面的局部陽極區與局部陰極區，這些局部陽極與陰極區可能不斷變動位置以形成均勻腐蝕，或因其它因素而被固定以形成局部腐蝕（例如：孔蝕、間隙腐蝕、晶界間腐蝕等），造成這些局部電池的原因可以是材料本身成份或結構的不均勻，或是環境的微觀擾

* 國立台灣大學材料工程研究所教授

動，因此即使是純金屬也能形成局部電池而腐蝕；近代的腐蝕理論則不贊成此種局部陽極與局部陰極區的論點，而認為陽極與陰極反應同時且互相獨立的在整個金屬材料表面發生。儘管說法不同，但均不影響以電化學理論來解釋腐蝕反應機構。由此所得到各種金屬在標準電動勢系列的位置也同樣成為預測金屬腐蝕趨勢的指標。

由於金屬在水溶液中的腐蝕反應主要涉及電位（電子的交換）及 PH 值（陰極的 H^+ 或 OH^- 反應），因此以電位與 PH 作圖將可提供腐蝕反應之完整熱力學平衡資料，其中電位控制了金屬與其離子間的平衡溶解度，而 PH 值控制了陰極反應並決定鈍態膜的穩定性⁽¹⁰⁾，於是 E-PH 圖（Purbaix 圖）在腐蝕電化學上具備了特殊意義，由此圖可預測腐蝕反應之趨勢及其生成物，並可作為防蝕的一個根據，其作用相當於冶金學上相平衡圖。

2. 動力學觀點

整個腐蝕動力學可說是建立在極化曲線的討論。所謂極化乃是指電極的一種非平衡狀態，亦即在一個電極反應進行中，電位將隨著變化；造成這種變化的原因包括由活化能所生的活性極化、離子擴散所生的濃度極化及電流流動所伴隨的電阻極化。其中電阻極化可藉實驗技巧儘可能減低，甚或利用電子線路完全加以抵消⁽¹¹⁻¹³⁾，問題較為單純，一般均不多討論。

活性極化為最基本的極化現象，其結果可由一般活化能觀念及反應速率理論推導出：

$$i_a = i_{a0} \left\{ \exp \frac{(1 - \beta_a)(\phi - \phi_a)n_e F}{RT} - \exp \frac{-\beta_a(\phi - \phi_a)n_e F}{RT} \right\} \dots\dots\dots ①$$

$$i_c = i_{c0} \left\{ \exp \frac{-\beta_c(\phi - \phi_c)n_e F}{RT} - \exp \frac{(1 - \beta_c)(\phi - \phi_c)n_e F}{RT} \right\} \dots\dots\dots ②$$

式中 ϕ_a 、 ϕ_c 分別為兩極的可逆電位，

i_{a0} 、 i_{c0} 分別為平衡時兩極的電流，即交換電流， β_a 、 β_c 為常數。

①、②式所代表的曲線分別示於圖 1 中。

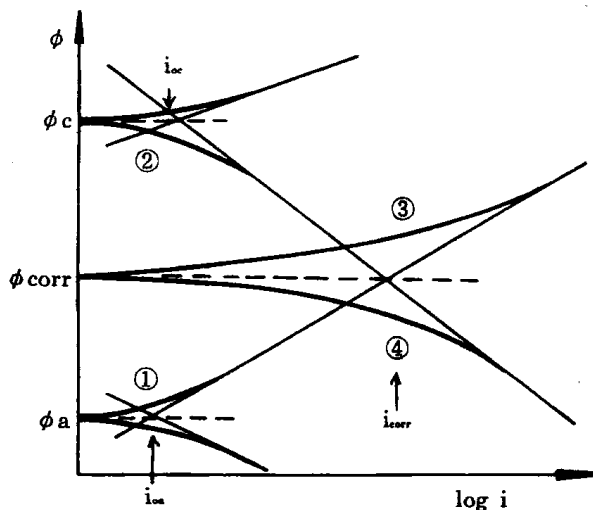


圖 1 極化曲線

當 ϕ 遠離 ϕ_a 、 ϕ_c 時

$$\begin{aligned} i_a &= i_{a0} \exp \frac{(1 - \beta_a)(\phi - \phi_a)n_e F}{RT} \\ &= i_{a0} \exp \frac{2.3(\phi - \phi_a)}{b_a} \\ i_c &= i_{c0} \exp \frac{-\beta_c(\phi - \phi_c)n_e F}{RT} \\ &= i_{c0} \exp \frac{-2.3(\phi - \phi_c)}{b_c} \end{aligned}$$

分別代表圖 1 中①、②曲線的線性部份，此稱為 Tafel 近似，而 b_a 、 b_c 為 Tafel 斜率。

$i_a = i_c = i_{corr}$ 處之電位即為腐蝕電位中 ϕ_{corr} ，若 ϕ_{corr} 離開 ϕ_a 、 ϕ_c 足夠遠時，（Mansfeld & Oldham 證明為當 $n_a(\phi_{corr} - \phi_a) > 2RT/F$ 及 $n_c(\phi_c - \phi_{corr}) > 2RT/F$ 時），則 i_{corr} 可表為：

$$\begin{aligned} i_a &= i_{corr} \exp \frac{2.3(\phi - \phi_{corr})}{b_a} \\ i_c &= i_{corr} \exp \frac{-2.3(\phi - \phi_{corr})}{b_c} \end{aligned}$$

根據 Wagner & Traud 混合電極的觀念（ $i_{app} = |i_a - i_c|$ ）：

向陽極極化時

$$i_{app} = i_a - i_c = i_{corr} \left\{ \exp \frac{2.3(\phi - \phi_{corr})}{b_a} - \exp \frac{-2.3(\phi - \phi_{corr})}{b_c} \right\} \dots\dots\dots ③$$

向陰極極化時

$$i_{app} = i_a - i_c = i_{corr} \left\{ \exp \frac{-2.3(\phi - \phi_{corr})}{b_a} - \exp \frac{2.3(\phi - \phi_{corr})}{b_c} \right\} \dots\dots\dots ④$$

③、④式為腐蝕動力學最重要的結果，其曲線亦示於圖 1 中，一般腐蝕研究所得到的極化曲線即此二曲線。其量度方法⁽¹⁴⁻¹⁵⁾，一般材料可用「定電流法」，即固定電流而使電位達一穩定值量度之，其基本接線方式如圖 2 所示。

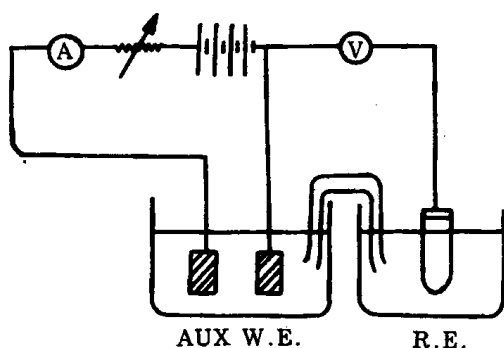


圖 2 定電流極化裝置

對某些金屬，由於極化過程產生保護膜或氧氣吸附，電流驟減，而呈現特別的陽極極化曲線，稱為「鈍態」，如圖 3 所示。這類材料須以「恆電位法」以獲得完整的極化曲線，其原理是利用一個運算放大器的反饋電路來自動固定金屬 (W.E.) 相對於參考電極 (R.E.) 間之電位，而量度由輔助電極 (C.E.) 所供給之電流 (i_{app})，其裝置如圖 4 所示。

使用恆電位法作極化圖，其變換電位的操作方式可分為三種⁽¹⁶⁾：

- (1) 以恆速連續不斷改變電位⁽¹⁷⁾：Potentiodynamic Method。
- (2) 以恆速階段式 (Stepwise) 改變電位：Quasi-Stationary Method。
- (3) 當電流達完全穩定後才變換電位：Stationary Method。

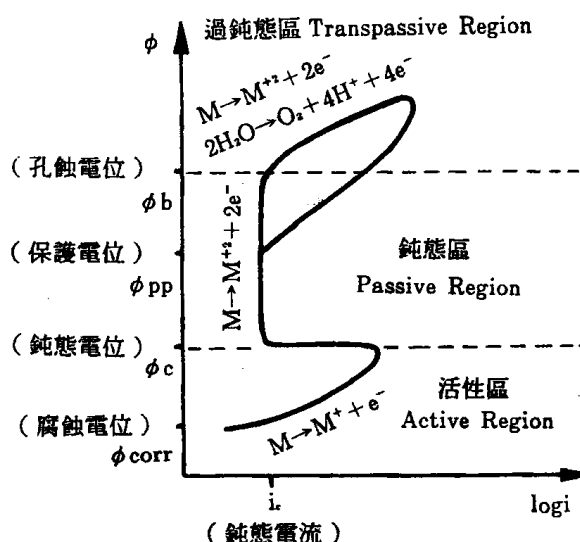


圖 3 鈍態極化圖形

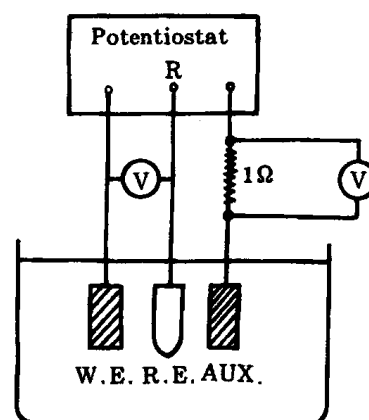


圖 4 定電位極化裝置

實驗證實以 Stationary Method 可得到最精確的結果。以上方法均必須使電極在極化前先在電解液中放置一段時間達到平衡，一種較新的技術—快速掃描極化⁽¹⁷⁻¹⁸⁾是使電極在達到平衡前即快速掃描完成，如此可得到更具再現性 (Reproducible) 的結果。

考慮擴散所造成的濃度極化時，只須將活性極

化所得電流乘上一個值⁽¹⁹⁾： $(1 - \frac{i_{app}}{i_d})$

$$\text{例如：} i_a = i_{app} + i_c = i_{ss} \exp \frac{2.3(\phi - \phi_a)}{b_a}$$

$$\cdot (1 - \frac{i_{app}}{i_d})$$

換句話說，濃度極化只有在 i_{app} 趨近於 i_d 時才作用。式中 i_d 為 Fick's law 所推得的極限電流 $i_d = nFD/\delta \cdot (10^{-3})$ a 或以過電位 $y = \phi - \phi_a$ 表示 (Stern & eary)：

$$y = -\beta \log \frac{i_{app} + i_c}{i_{sa}} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{i_d - i_{app}}{i_d}$$

三、電化學理論應用於腐蝕測定

1. 腐蝕型式判斷

利用腐蝕電位對時間的變化，可分辨均勻腐蝕、孔蝕、及穩定保護膜 (圖 5)；此外由於孔蝕位置與周圍電位不同，利用圖 6 之裝置，使樣品轉動，並垂直移動，如此掃描結果可由金屬表面電位分佈狀況，而指示出孔蝕位置分佈。

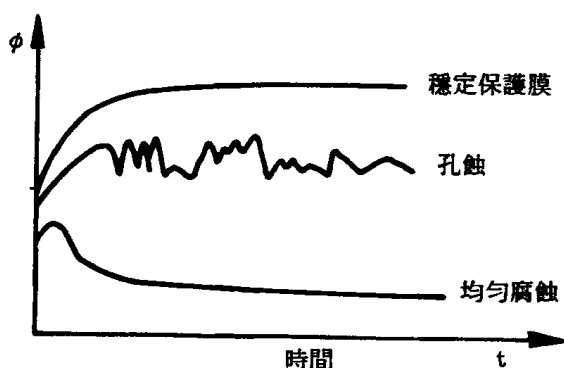


圖 5 腐蝕電位對時間變化

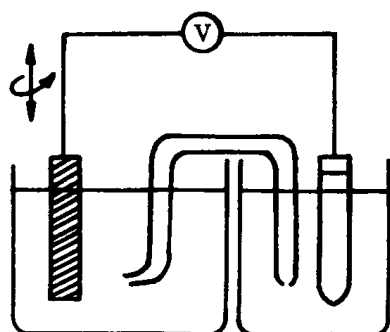


圖 6 掃描電位記錄

2. 鈍態安定性

由陽極極化曲線可分辨出均勻腐蝕或鈍態；對於鈍態陽極極化曲線，可由鈍態區的電流密度決定此鈍態膜的保護性；由孔蝕電位與腐蝕電位

之間的差 ($\phi_b - \phi_c$) 可決定此鈍態膜之安定，例如：Ti 的鈍態膜極為安定，因此 $\phi_b - \phi_c$ 極寬；此外由過鈍態區返回向活性方向極化，由電流降至鈍態電流時的電位⁽²⁰⁾ (即：保護電位) 可決定鈍態膜一旦破壞時，再鈍態化的能力，例如：Hastelloy C-276 再鈍態化能力極佳，而一般不銹鋼較差，因此保護電位有如圖 7 之差異。

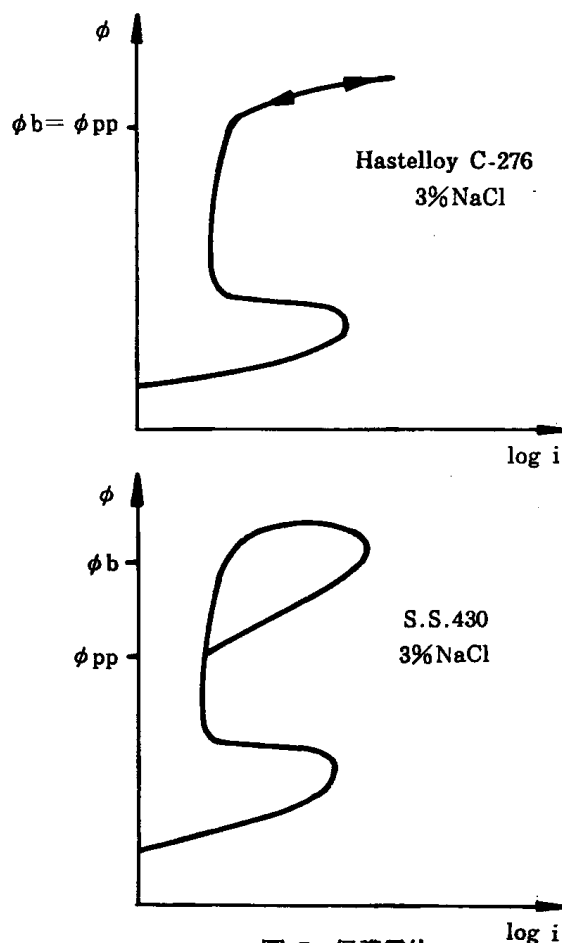


圖 7 保護電位

3. 伽凡尼腐蝕研究

對於不同金屬在腐蝕環境中偶合時的效應，可利用電化學方法測定出：伽凡尼電流、伽凡尼電位、未偶合個別腐蝕電位、偶合雙金屬電位差而加以研究。由於工業上無法避免同時使用數種金屬材料，因此利用電化學方法研究伽凡尼腐蝕可快速、準確、簡便的提供材料選用的資料⁽²¹⁾。

4. 應力腐蝕研究

傳統上，利用機械方法研究應力腐蝕⁽²²⁾（即：由拉斷時間及拉斷後試片檢驗）不僅繁複，且對應力腐蝕過程無法獲悉，若配合電化學測定（例如：腐蝕電位隨時間變化、腐蝕速率變化等）可得到更深入且連續之結果。近年來部份學者開始利用伽凡尼腐蝕研究方法，把應力腐蝕視為受應力破裂區與其它無破壞區之間的伽凡尼腐蝕，於是應力腐蝕研究可改以一受應力破裂區電極及另一無應力電極，而以伽凡尼腐蝕研究方法進行實驗⁽⁴⁸⁻⁵²⁾，如此可得到機械方法無法獲知的許多結果。

5. 腐蝕速率測定

傳統重量損失法有許多缺點：(1)耗時(2)腐蝕生成物去除方法難有定論(3)精確度差(4)無法連續測量，以致於對腐蝕過程無法了解。利用電化學方法測定腐蝕速率則具有省時、簡便、精確、可連續測量之優點，可以說這是電化學理論對腐蝕研究的最大貢獻。以下將討論此一技巧：

(1) Tafel 近似法（或 Tafel 外插法）：

根據腐蝕動力學，由陰極極化曲線之線性區（即 Tafel 區）外插至腐蝕電位所得之電流，即為腐蝕電流，M. Stern 首先建議此法可做為腐蝕速率測定之根據。（圖 8）

雖然理論上，由陽極極化曲線外插亦可得到同樣結果，但因實用上對陽極極化，將造成金屬表面的擾動，甚至破壞，因此不被採用。

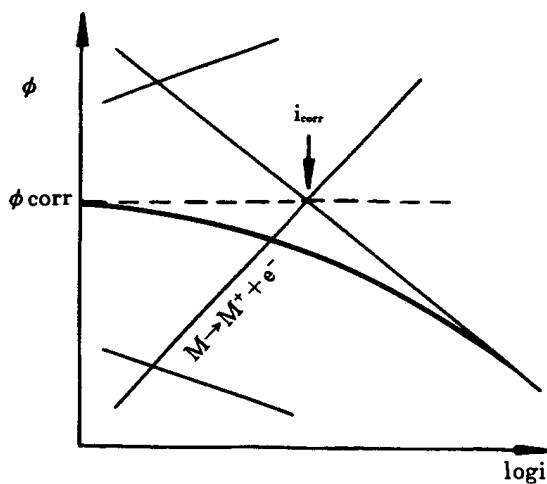


圖 8 Tafel 外插法

使用 Tafel 近似法時，必須注意所得結果可能等於或大於真正腐蝕速率，（此點與一般伽凡尼腐蝕所測得伽凡尼電流等於或大於真正陽極腐蝕速率類似，F. Mansfeld 曾對此結果提出修正公式⁽⁵¹⁻⁵²⁾），這是因為利用 Tafel 近似法須假定陰極反應發生在整個金屬表面，而實際上並不一定如此，例如：碳鋼在氯化鈉溶液中的腐蝕，在常溫時，確是大部份表面進行陰極反應（金屬表面保持光亮），但溫度提高時陰極反應面積將逐漸減少。M. Stern 在其論文⁽²⁾亦承認此一面積比效應，並指出其實驗（純鐵在去氧之 4% NaCl 液中）在腐蝕過程中具有大部份陰極反應面積，只有當外加電流極大時，金屬表面才漸增陽極反應，他並指出這種外加電流增大造成面積比改變的效應，可解釋陽極極化時的遲滯現象與時間及每次電流增加量有關。

(2) 極化中斷法：

Pearson 早在 1942 年即提出極化中斷的理論，認為對於局部電池，當陽極極化至某一點（ i_a ）時，陰極作用將中止；同樣在進行陰極極化至某一點（ i_c ）時，陽極作用將停止；而腐蝕電流（ i_{corr} ）與 i_a 、 i_c 間的關係為（ $i_{corr} = i_a i_c / (i_a + i_c)$ ）。事實上，此極化中斷之點即相當於極化曲線斜率不連續之點（即：開始進入 Tafel 區之點）。這種方法曾一度被使用，但後來 Stern & Geary 根據電極動力學證明此極化中斷之點並不存在⁽³⁾，即：極化曲線斜率是連續變化的。Phelps 則認為 Stern & Geary 的分析完全未考慮在腐蝕電極上陽極與陰極面積比之影響，因此對於極化曲線形狀之分析頗有問題，其結論也就值得保留。嚴格說來，極化中斷的說法至今尚未被澄清，但因為在腐蝕速率測定上，以後發展出更有力的方法—線性極化法，此一問題也就變得不重要，而極化中斷理論在線性極化法推出後也就鮮為人所討論。

(3) 線性極化法：

線性極化法導源於 1938 年 Wagner & Traud 的觀點：極化曲線在 $\phi \rightarrow \phi_{corr}$ 時趨近於線性。後由 Stern & Geary^(3,9) 導出其關係式：

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3} \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \left(\frac{di_{app}}{d\phi} \right)_{\phi_{corr}} \quad \text{.....⑤}$$

並實際用於腐蝕速率測定，而成為目前最通用的腐蝕速率測定方法。

有一點必須強調的是：「線性極化」所指的並非極化曲線本身在 $\phi \rightarrow \phi_{\text{corr}}$ 處真正成線性（此為後人所誤解）；事實上，極化曲線在 $\phi \rightarrow \phi_{\text{corr}}$ 附近，對於一般情況（ $ba \neq bc$ ）是不成線性的。所謂「線性極化」指的是把實驗值在 $\phi \rightarrow \phi_{\text{corr}}$ 處予以線性處理（取 $\phi = \phi_{\text{corr}}$ 處的切線，或將 $\phi \rightarrow \phi_{\text{corr}}$ 附近實驗值以“least square method”求取直線）；關於這一問題，在腐蝕科學上曾有一場有趣的爭論，在此值得一提：1969年 Barnatt 在 Corrosion Science 發表一文懷疑許多實驗報告的極化曲線在 $\phi \rightarrow \phi_{\text{corr}}$ 附近的線性關係會如此完美。Oldham & Mansfeld 根據此一想法，於1971年在 Corrosion 發表一文⁽²⁴⁾，以數學計算證實：「極化曲線在通常情況（ $ba \neq bc$ ）時，在 $\phi \rightarrow \phi_{\text{corr}}$ 附近並非直線」，以下是他的推導：

$$i_{app} = i_a - i_c = i_{oa} \exp \frac{2.3(\phi - \phi_a)}{ba} - i_{oc} \exp \frac{-2.3(\phi - \phi_c)}{bc}$$

$$\frac{di_{app}}{d\phi} = \frac{i_{oa}}{ba} 2.3 \exp \frac{2.3(\phi - \phi_a)}{ba} + \frac{i_{oc}}{bc} 2.3 \exp \frac{-2.3(\phi - \phi_c)}{bc}$$

$$\frac{d^2 i_{app}}{d\phi^2} = \frac{i_{oa}}{ba^2} (2.3)^2 \exp \frac{2.3(\phi - \phi_a)}{ba} + \frac{i_{oc}}{bc^2} (2.3)^2 \exp \frac{-2.3(\phi - \phi_c)}{bc}$$

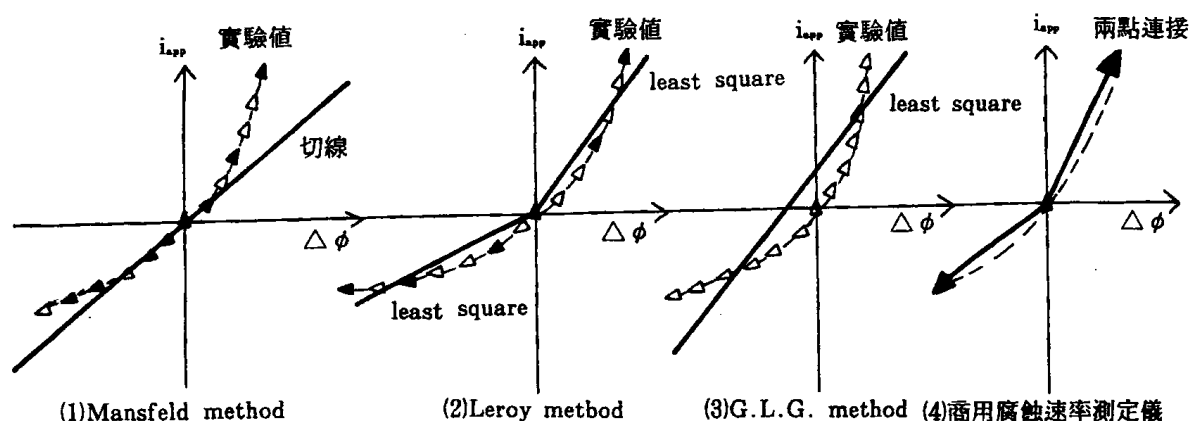
極化曲線的曲率 $d^2 i_{app} / d\phi^2$ 只有在某一點為零，唯有此點才能滿足線性關係，而此點並不一定在 $\phi = \phi_{\text{corr}}$ 處，只有當 $ba = bc$ 時，在 $\phi = \phi_{\text{corr}}$ 處的曲率（ $d^2 i_{app} / d\phi^2$ ） ϕ_{corr} 才為零。所以對於 $ba \neq bc$ ，若實驗結果在 $\phi = \phi_{\text{corr}}$ 附近得到太完美的直線極化曲線，則必然已混入電阻極化，而無法再適用線性極化法了。

Oldham & Mansfeld 該文一發表，立刻引起一場論戰，最初 D. Jones 於1972年純粹就實驗觀點提出異議⁽²⁴⁾，Mansfeld 給予極合理而精

彩的答辯⁽²⁴⁾，到此為止，Mansfeld 此一完全由數學為出發點的立論似乎頗站得住腳，可惜次年 Leroy 即提出另一論點⁽²⁵⁾，同時有三位義大利學者 G. Palombarini、L. Felloni、P. Cammarota 更完備的加以補充⁽²⁶⁾，使 Mansfeld 的論點頗有難以招架之勢⁽²⁷⁾。

其實仔細分析這場論戰，會發現雙方均不會否認線性極化法的價值及可行性，所爭論的只是對「線性極化」本身意義的澄清（尤其是極化圖中「線性」的真正含義），以及尋求一種最精確的方法以計算極化電阻（ $di_{app}/d\phi$ ） ϕ_{corr} ；關於後者，Mansfeld 建議在 $\phi = \phi_{\text{corr}}$ 處作出切線；Leroy 則建議只對陽極或只對陰極曲線作出 least square line；G.L.G. 三人則完全檢查以上各種情形，發現極化程度（ $\Delta\phi = \phi - \phi_{\text{corr}}$ ）不同，所得結果就有不同精確度，並證實在固定極化範圍（ $\Delta\phi = 10\text{mv}$ ）同時向陽極及陰極極化所作的完整極化曲線取 least square line 可得到較精確的極化電阻，而此直線不一定通過原點（ $\Delta\phi = 0$ ）；以上情形以圖 9 表示。使用線性極化法的另一個問題是 Tafel 斜率（ ba, bc ）的決定，由實驗經驗得知（ $ba^{-1} + bc^{-1}$ ）值變化範圍不大^(28,29)： $0.02 < 2.3(ba^{-1} + bc^{-1}) < 0.12$ ，而 i_{corr} 的變化通常隨材料及腐蝕環境而有幾個數量級的巨大差異，因此一般實驗之 ba, bc 即由其它測定或由參考資料獲得，而在整個實驗過程中即始終保持採用這一值，例如：不論破鋼、不銹鋼、鑄鐵均用相同的 Tafel 值，而任何鋁合金均用鋁的 Tafel 值。這是一種很方便的處理方法，但是以實驗者盡善盡美的要求，既然明知 ba, bc 在實驗中不可能固定不變，則這種傳統方法顯然過於粗陋、曖昧，而難令人信服，何況自理論的觀點看來此問題的改善並非不可能，以下特就此問題再加以探討：

較早年（1961）A.L. Bacarella⁽³⁰⁾曾採用實驗過程中多次量取 ba 和 bc ，並取其平均值，至於量取方法類似 R.E. Meyer 的方法⁽³¹⁾，只對陰極極化求 bc ，而 ba 則由 $i_a = i_{app} + i_c$ 利用陰極極化曲線間接作圖而求得（如此可避免對陽極的擾動，亦即樣品不致被破壞），原則上，此法較具實驗意義，但如此顯然已喪失線性極化法的



精確度：(3) > (2) > (1) > (4)

圖 9 線性極化法之極化電阻 (R_p) 取法

一大特色—連續測定（因為必須花費許多時間在作如此長的陰極極化曲線，而真正線性極化法的要求只在 $\phi = \phi_{\text{corr}}$ 附近作極小的極化），所以 Hoar 下結論認為以線性極化法測定腐蝕速率只是多此一舉，在本質上這還是 Tafel 外插法（因為要求得 Tafel 斜率），所以在實際應用上也許可以混水摸魚，一筆帶過，（到目前使用線性極化法者，均採此一「處理方法」），但在本質上這是很嚴重的問題，因為他牽涉到線性極化法的價值，而此價值幾乎可說是電化學對腐蝕研究的最大貢獻。針對此點 F. Mansfeld 的一個技巧⁽²¹⁾也許有助於解決此問題：

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2.3} \frac{babc}{ba + bc} \left(\frac{di_{\text{app}}}{d\phi} \right) \phi_{\text{corr}}$$

$$= \frac{1}{2.3R_p} \frac{babc}{ba + bc} \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{上式代入 } i_{\text{app}} = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \frac{2.3\Delta\phi}{ba} - \exp \frac{-2.3\Delta\phi}{bc} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{可得到 } i_{\text{app}} = \frac{1}{2.3R_p} \frac{babc}{ba + bc} \left\{ \exp \frac{2.3\Delta\phi}{ba} - \exp \frac{-2.3\Delta\phi}{bc} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

由⑥式各變數的關係，利用各種不同 ba ， bc 值，可預先作出許多 $2.9R_p i_{\text{app}}$ 對 $\Delta\phi$ 的關係曲線，

再由實驗值 $2.3R_p i_{\text{app}}$ 對 $\Delta\phi$ 作圖，把此實驗所得曲線在預先所作許多 $2.3R_p i_{\text{app}}$ 對 $\Delta\phi$ 之關係曲線中找出相符的，即可得到所對應的 ba 和 bc 值，這種「by curve fitting」的方法在實用上當然極不方便，所以 Mansfeld⁽²²⁾又利用數值分析，直接把實驗值輸入電腦而求得 ba 和 bc ，這種數值分析之解法較為繁複，而得到的結果並不理想，（ bc 值有誤差高達 $\pm 80.9\%$ 者）。以下為筆者所建議之一個較簡便方法：根據一般情況 $\Delta\phi = \pm 30\text{mv}$ ， $ba = \pm 30\text{mv}$ ， $bc = \pm 30\text{mv}$ ，可以利用簡單的「guess」方法，使 $\Delta\phi$ ， ba ， bc 每次改變 5mv ，再計算出不同 $\Delta\phi$ ， ba ， bc 所對應的 i_{app} 值，其計算可用下列簡易程式：

```
FAI = -35.0
DO 5 I = 1, 13
  FAI = FAI + 5.0
  BA = 30.0
  DO 10 J = 1, 19
    WRITE (3, 100)
    BA = BA + 5.0
    BC = 30.0
    DO 15 K = 1, 20
      BC = BC + 5.0
      TT = 2.3 * FAI / BA
      SS = -2.3 * FAI / BC
      Y = EXP (TT) - EXP (SS)
      Y = Y * BA * BC / (BA + BC)
```

```

IF (K. EQ. (2 * IFI * (FLOAT(K) /
2.0))) GO TO 1
AA=FAI
BB=BA
CC=BC
DD=Y
GO TO 15
1 AAA=FAI
  BBB=BA
  CCC=BC
  DDD=Y
  WRITE(3,200) AA, BB, CC, DD, AAA,
  BBB, CCC, DDD
15 CONTINUE
10 CONTINUE
5 CONTINUE
100 FORMAT (2 (9X, 'FAI',13X,'BA',
14X,'BC',15X,'B',6X))
200 FORMAT (2X, 8E16.6)
STOP
END
    
```

在實際應用例中，發現在所得之一系列數據中，對於某一實驗值 i_{app} 對 $\Delta \phi$ ，並不難分離出 ba 和 bc 。

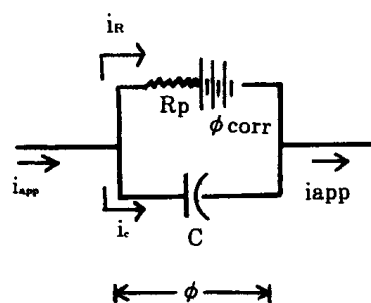
就整個處理過程，可以先輸入幾組實驗 (i_{app} ， $\Delta \phi$) 值，在電腦中算出這幾組數據的 least square line 斜率 (R_p)，再同樣利用上法求出 ba 和 bc ，最後算出 $1/2.3R_p \cdot babc/ba + bc$ ，如此整個線性極化法可由電腦處理，不須作出太長的陰極極化曲線，而同樣可得到相當精確的 i_{corr} 。

線性極化法用於極低腐蝕速率 (<0.0005 mpy) 之測定時，須要極長的時間才能得到穩定狀態的極化數據，N.D.Greene 特別討論此問題⁽³³⁾，首先他把一個腐蝕系統以等效電路表示 (如圖10)，並由此導出線性極化的一般式：

$$\Delta \phi = i_{app} R_p [1 - e^{-t/R_p C}] \quad \text{.....⑦}$$

$$R_p = \frac{ba \cdot bc}{2.3 (ba + bc) i_{corr}}$$

C 為金屬與電解質間界面之電容。 R_p 為電化反應所生電阻，稱為反應電阻，相當於極化電阻。



$$\Delta \phi = \phi - \phi_{corr}$$

圖10 腐蝕系統等效電路

$t \rightarrow \infty$ 時，即為穩定狀態之情形， $R_p = \Delta \phi / i_{app}$ 。由此可見，對於 i_{corr} 很小時，極化電阻 R_p 將很大，則須要達到穩定狀態之時間將很長。

為解決此問題，N.D.Greene 乃提出 2 個方法用以在較短時間量得極微小腐蝕電流⁽³³⁾：

(1) 瞬間線性極化：

使外加電流增加量及每次量度的時間間隔固定，則在離開 ϕ_{corr} 稍遠處之極化曲線仍為線性，且斜率與穩定狀態所得之斜率相同。如圖11為 304L 不銹鋼在飽和充氧之 H_2SO_4 溶液，對不同時間間隔，每次增加外加電流 $i_{app} = 0.2 \text{ nA}$ 之結果，注意曲線末端均平行於 $t = \infty$ (穩定狀態) 之曲線。因此可由較短時間所度量之極化曲線取離 ϕ_{corr} 稍遠處之線性部份作為穩定狀態之極化資料。

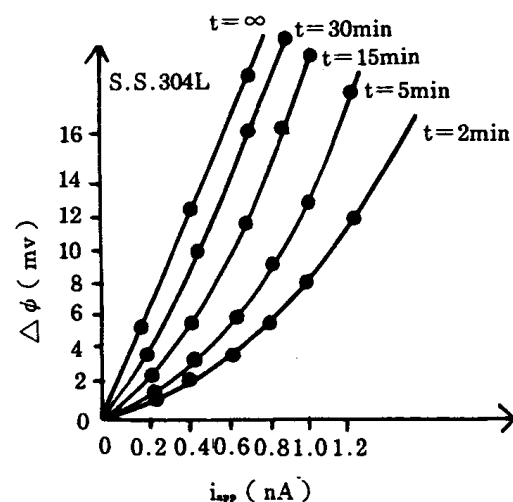


圖11 S.S.304L 瞬間線性極化

(2) 充電曲線分析法：

由⑦式，

$$t = 2.3R_p C \log \frac{i_{app} R_p}{i_{app} R_p - \Delta \phi}$$

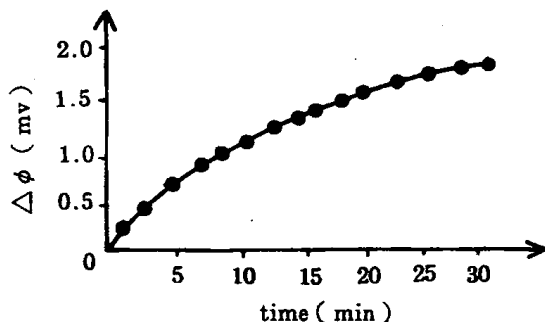
$$t \text{ 與 } \log \frac{i_{app} R_p}{i_{app} R_p - \Delta \phi}$$

應為線性關係；應用於腐蝕速率測定，首先當外加一電流 i_{app} 後作出其 $\Delta \phi$ 與 t 之關係（圖12），然後分別以不同 $i_{app} R$ 值及 $\Delta \phi$ 與 t 之關係，作出 $\log i_{app} R_p / i_{app} R_p - \Delta \phi$ 與 t 之圖，其中成線性者，其所對應的 R_p 即為所求，如圖13， $i_{app} R = 1.8 \text{ mV}$ 為所求；這種猜測法（Trial and Error）為 Greene 所建議。事實上，以任意實驗結果的兩組（ $\Delta \phi_1, t_1$ ）（ $\Delta \phi_2, t_2$ ）代入⑦式：

$$t_1 = 2.3R_p C \log \frac{i_{app} R_p}{i_{app} R_p - \Delta \phi_1}$$

$$t_2 = 2.3R_p C \log \frac{i_{app} R_p}{i_{app} R_p - \Delta \phi_2}$$

即可解出 $i_{app} R$ ，Greene 這種“trial and error”似乎多此一舉。

圖12 外加 i_{app} 電流後， $\Delta \phi$ 隨時間變化

Greene 曾利用以上三法（線性極化法、瞬間線性極化法及充電曲線分析法）進行外科移植金屬之腐蝕速率的測定，並與利用「鈍態、電流法」（亦即將電位固定在鈍態區，例如：對316不銹鋼將電位固定於 -0.1 V S.C.E ）所進行的體外測定（in Vitro）結果極為接近⁽³⁴⁾。此外對於其它微量腐蝕之場合（如：核能反應器冷卻系統、製藥工廠等），上述方法均極具價值。

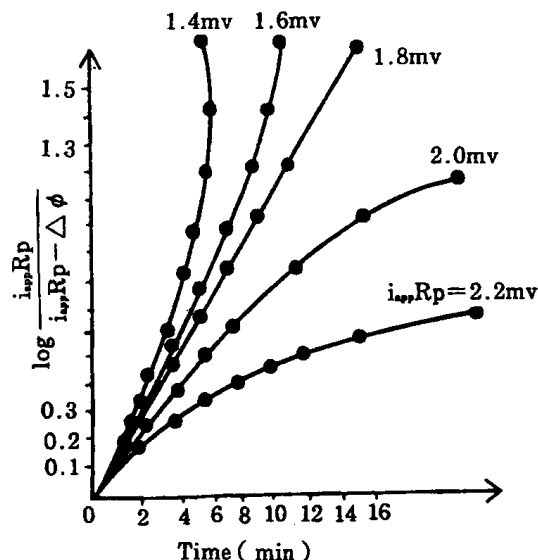


圖13 利用 Trial and Error 作充電曲線分析法

四、電化學方法之金屬防蝕

對於金屬防蝕，一般最容易想到的方法是在金屬表面塗上一層絕緣物質，這種方法有一些缺點：1. 一旦有塗層瑕疵發生在表面，將加速該部位的局部腐蝕，2. 在高溫或部份化學藥品中，塗層往往無法使用。

1. 陰極保護法

利用外加電流或連接一較活性之電極（犧牲陽極），可使電位降至被保護材料的陽極電流為零，使金屬完全受到保護，理論上這種方法可使材料腐蝕完全停止，即使稍有過度保護也只是浪費電力，不會造成損害，圖14表示陰極防蝕法的原理。若使用外加電流，一般是用 A.C. 100~400V 電，經變壓器及整流器成為 D.C. 0~60V 電流；當作陽極的不溶性電極有磁性氧化鐵、黑鉛、高矽鐵⁽³⁵⁾、鉛銀及最近採用的白金電極⁽³⁶⁾（鈦表面鍍 $0.5 \sim 30 \mu \text{ mPt}$ ），甚至可使用廢鋼，此時金屬相對的成為陰極而受到保護；若採用犧牲陽極法，通常材料是 $\text{Al}^{(33,34)}$ ， Mg ， Zn ， Fe ，等活性金屬，其中鍍鋅鋼為較新發展。鍍鋅鐵（即：白口鐵）使用已久，近年發現在某些環境下（如 60°C 硬自來水）鋅所產生的腐蝕生成物會使它的極性轉換為較其底材（鋼、鐵等）為貴性，而發生更嚴重的腐蝕^(35,36)。對於高強度或高硬度鋼，實施陰極防蝕時，應注意氫脆化。

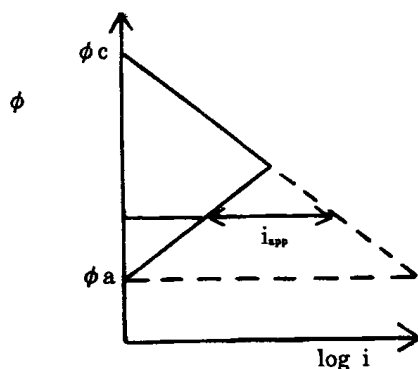


圖14 陰極保護法

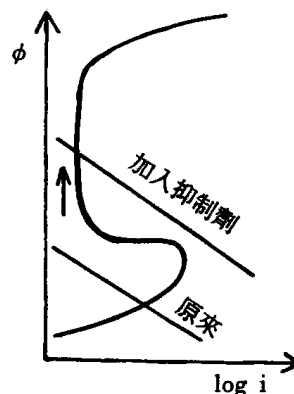


圖16 抑制劑方式陽極保護法

2. 陽極保護法⁽⁵⁷⁾

對於具有鈍態的材料，可利用各種方法使腐蝕電位移至鈍態區，而使腐蝕電流降低至鈍態電流（ i_p ），一般可用以下方法^(57,58)：

- (1) 利用恆電位方式固定電位於鈍態區，也相當於供給一外加陽極電流，此法之外加電流遠小於陰極保護法之外加電流，但若外加電流不足或過量，均可能反而造成更壞結果⁽⁵⁸⁾（圖15）。

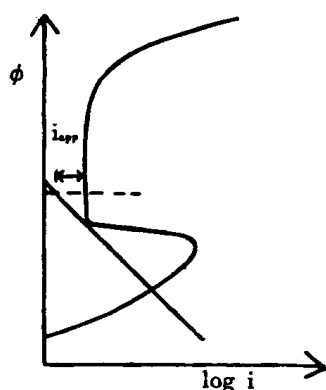


圖15 恆電位方式陽極保護法

- (2) 在腐蝕液中加入氧化劑，使陰極可逆電位移至腐蝕電位交於鈍態區⁽⁴²⁾，此即一般所說的陽極腐蝕抑制劑，所加抑制劑不可過量或不足，否則均會加重腐蝕（圖16），（註：所謂陰極腐蝕抑制劑為使腐蝕電位往活性區移，因此加入量愈多，則防蝕效果愈佳，不虞過量）表1為添加陽極抑制劑之效應。

Table 1a. Effect of various oxidizing agents on the corrosion of stainless steel in boiling 1% H_2SO_4 ⁽⁴²⁾

Oxidizing agent	Concentration, molar	Weight loss,* mdd
None	—	1150
$Fe_2(SO_4)_3$	0.01	2
$CuSO_4$	0.01	2
Ag_2SO_4	0.01	0
$HgSO_4$	0.01	0
$Ce(SO_4)_2^\dagger$	0.01	30
$KAu(CN)_2$	0.01	0
HNO_3	0.01	6110
HNO_3	0.1	1
$NaNO_3$	0.01	6030
$NaNO_3$	0.1	3
$NaNO_2$	0.01	1
$KMnO_4$	0.01	1
$Na_2Cr_2O_7$	0.01	2
Na_2MoO_4	0.01	0
Na_2WO_4	0.01	0
$NaIO_3$	0.01	1
$NaBrO_3$	0.01	15
$NaClO_3$	0.01	11
H_2O_2	0.1†	0
Quinone	0.01	0

Table 1b. Effect of various oxidizing agents on the corrosion of titanium in boiling
1% H₂SO₄ and boiling 3% HCl⁽⁴²⁾

Oxidizing agent	Concentration, molar	Weight loss in* 1% H ₂ SO ₄ , mdd	Weight loss in* 3% HCl, mdd
None	—	1130	670
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.01	0	—
CuSO ₄	0.01	2	—
Ag ₂ SO ₄	0.01	0	—
HgSO ₄	0.01	0	—
Ce (SO ₄) ₂ †	0.01	0	6
NaNO ₃	0.01	1	2
NaNO ₂	0.01	3	16
KMnO ₄	0.01	0	1
Na ₂ Cr ₂ O ₇	0.01	1	0
Na ₂ MoO ₄	0.01	0	0
Na ₂ WO ₄	0.01	0	0
Na ₂ IO ₃	0.01	0	1
NaBrO ₃	0.01	1	4
H ₂ O ₂	0.1†	0	12
Quinone	0.01	0	0
HAuCl ₄	0.01	0	0
PtCl ₄ ·2HCl	0.01	1	3
SnCl ₄	0.01	—	0
HgCl ₂	0.01	—	1
CuCl ₂	0.01	—	1
FeCl ₃	0.01	—	1

*24-hr test using 500 ml of solution and approximately 20 cm² samples. A corrosion rate of 2 mdd is within the possible weighing error of these tests.

† Addition not completely soluble.

‡ 0.01M H₂O₂ decomposed too rapidly to maintain passivity.

(3)在材料內部添加具高陰極交換電流 (Exchange Current) 之元素 (如: Pt、Pd、Rh、Ir) 表 2 為 M、Stern 等人所作結果^(37,38), 可看出此法之效果。近年來更有直接把此種高陰極交換電流之材料直接與受保護金屬伽凡尼偶合, 效果亦極顯著⁽⁴³⁾, 例如 W.A. Szymanski 利用鈦與碳鋼偶合於氨水溶液

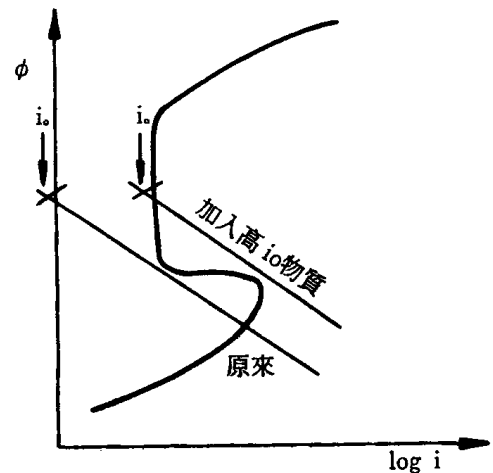


圖 17 添加貴性元素式陽極保護法

中可使腐蝕速率大幅降低。最近更有人針對鋼材表面鍍 TiN, 常因 TiN 之孔洞造成之腐蝕問題, 而於 TiN 內加入 Pt 或 Pd, 使 TiN 孔洞區所裸露之鋼材表面鈍態化, 以封堵孔洞並降低腐蝕速率 (1990 年 6 月「第一屆東西歐材料與加工研討會」)。

(4)某些合金 (如: 一般鋁合金) 施行陽極極化至鈍態區後產生氧化膜, 當外加電流解除時, 氧化莫仍留著, 恆久保護此合金, 此種陽極處理, 工業上甚有價值。

使用陽極保護法有兩個限制: 1. 對於孔隙極難進行保護, 2. 只有對於浸入電解液之部位, 陽極保護法才有效。

伍、電化學方法研究腐蝕的限制

- (1)某些具有高氫氣交換電流之材料 (如: T-304SS, Ni Cr Fe Alloy 600) 在飽和氫氣中 (35scc/kgH₂O), 以電化學測定腐蝕速率為重量損失法的 10 倍以上, 此因為腐蝕電流 (在鈍態區) 為氫的交換電流所掩蓋, 而無法決定, 此時電化學方法不能適用⁽⁴⁰⁻⁴²⁾。但是若將氫氣排除, 或在高溫腐蝕研究不另加氫氣時, 則電化學方法可適用。
- (2)對於一般蒸氣中或土壤中 (泥漿等) 之腐蝕, 常為表面覆蓋一層薄水溶液, 因此仍應以電化學反應觀點來處理, 但是電阻極化及擴散控制效應須注意^(43,44)。

電化學原理於腐蝕研究上之應用

Table 2a. Effect of platinum and palladium alloy content on the corrosion resistance of chromium corrosion rate in mils/year (37)

Nominal composition	Boiling H ₂ SO ₄								Boiling HCl			Boiling 65% HNO ₃
	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	5%	10%	15%	
Cr	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	3
Cr + 0.1% Pt	2	1	5 (11)	22	100	840	D	D	< 1	9 (1400)	D	9
Cr + 0.5% Pt	< 1	3	12 (16)	28	175	120	36	D	< 1	8 (25)	D	200
Cr + 1.0% Pt	—	—	6 (3)	22	210	68	21	1260	< 1 (5)	140	D	500
Cr + 2.0% Pt	—	—	6 (18)	18	130	28	9	56	< 1	3 (51)	D	300
Cr + 5.0% Pt	—	—	1 (4)	18	51	12	—	55	< 1 (1)	170 280	D	490
Cr + 0.05% Pd	—	—	0.22 (56)	57	—	D	D	—	D	D	—	6
Cr + 0.1% Pd	—	—	0.20 (20)	31	130	1600	D	—	0.40 (915)	D	—	5
Cr + 0.2% Pd	—	—	0.13 (13)	23	150	1400	D	—	0.36 (94)	D	—	7
Cr + 0.3% Pd	—	—	1-12 (13)	21	370	1400	300	—	< 1 (48)	D	—	5
Cr + 0.5% Pd	—	2	8 (14)	22	180	1500	1300	—	< 1 (56)	D	D	15
Cr + 1.0% Pd	—	—	2 (16)	56	2800	725	400	—	2 (12)	D	D	23

D Dissolved during test.

() Sample activated with an iron wire for at least 1 min.

Table 2b. Effect of alloy additions on the corrosion resistance of chromium corrosion rate in mils/year (37)

Nominal composition	Boiling H ₂ SO ₄											Boiling HCl			Boiling 65% HNO ₃
	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	Conc.	5%	10%	15%	
Cr	D	D ^a	D	D	D	D	D	D	D	2400	300	D ^b	D	D	3
Cr + 0.5% Ir	—	1	2	13 (49)	43	100	D	—	—	—	—	< 1	2 (20)	D	34
Cr + 0.5% Rh	—	—	3	16 (23)	68	66	970	—	—	—	—	< 1 (11)	3 (45)	D	5
Cr + 0.5% Ru	—	2	11	17 (48)	83	7100	—	—	—	—	—	< 1 (11)	< 1 (D)	D	110
Cr + 0.5% Pt	< 1	3	12 (16)	28	175	120	36	D	D	D	185	< 1	8 (25)	D	200
Cr + 0.5% Pd	—	2	8 (14)	22	180	1500	1300	—	—	—	—	< 1 (56)	D	D	15
Cr + 0.5% Os	< 1	1 (18)	67	560	—	—	—	—	—	—	—	5 (2800)	D	D	8
Cr + 0.5% Au	< 1 (300)	600	1900	—	—	—	—	—	—	—	—	D	—	—	120
Cr + 0.5% Re	< 1 (D)	D	D	—	—	—	—	—	—	—	—	D	—	—	5
Cr + 2% Cu	780	2700	D	D	D	—	—	—	—	—	—	D	D	D	70
Cr + 0.5% Ag	2600	—	D	—	—	—	—	—	—	—	—	D	—	—	4

D Dissolved during test.

() Sample activated with an iron wire for at least 1 min.

^a Corrosion rate = 100,000 mpy (0.5 hr test).

^b Corrosion rate = 240,000 mpy (0.5 hr test).

Table 2c. Effect of various alloy additions on corrosion resistance of Ti⁽³⁹⁾

Composition	Weight loss in 24 hr* (mil/yr)			
	Boiling H ₂ SO ₄		Boiling HCl	
	1%	10%	3%	10%
Titanium	460	3950	242	4500
Ti + 0.064% Pt	< 2	145	< 2	128
Ti + 0.54% Pt	< 2	48	3	120
Ti + 0.08% Pd	< 2	166	3	100
Ti + 0.44% Pd	< 2	45	< 2	67
Ti + 0.1% Rh	< 2	26	5	96
Ti + 0.5% Rh	3	48	< 2	55
Ti + 0.1% Ru	3	187	5	280
Ti + 0.5% Ru	< 2	48	< 2	113
Ti + 0.11% Ir	< 2	359	3	120
Ti + 0.60% Ir	< 2	45	3	88
Ti + 0.10% Os	5	480	3	1820
Ti + 0.48% Os	< 2	82	3	208
Ti + 0.11% Re	235	—	345	—
Ti + 0.36% Re	9	—	30	—
Ti + 0.11% Au	1050	—	1500	—
Ti + 0.48% Au	3	—	9	146
Ti + 0.04% Ag	500	—	334	—
Ti + 0.34% Ag	—	—	—	4850
Ti + 0.17% Cu	470	—	340	—
Ti + 0.44% Cu	660	—	550	—

*The possible weighing error of these tests is ± 2 mil/yr.

- (3)一般處理電極動力學均以單電極反應加以簡化，實際情況都為多電極參與反應，這問題曾被許多人加以討論，其中以 Franz A Posey^(46,48)，探討最為詳盡。
- (4)儘管電化學各種測定法已廣為採用，有許多基本技術卻始終未獲定論，例如線性極化法的使用仍為討論焦點，而極化圖的作法更是各家方法不一，其它個人所發展的電位學研究腐蝕方法更是眾說紛紜⁽⁴⁷⁾。
- (5)有時配合儀器觀察腐蝕表面（光學或電子顯微鏡）或分析表面腐蝕生成物（X光繞射儀、電子微探儀、X光電子分析儀、歐傑光譜儀、雷射拉曼光譜儀等），甚至分析腐蝕液

成份（原子吸收光譜儀、原子發射光譜儀等），可使電化學量測腐蝕之結果更為確定而有效。

陸、結 論

利用電化學方法研究腐蝕問題具有精確、迅速、靈敏、連續度量等特點，這些特點使得今日腐蝕研究與電化學技術完全不可分離。在未來進一步的發展，除了須澄清文中所討論的幾個問題，統一種最精確的使用方法，同時要推廣電化學方法於其它腐蝕研究（仍以其它實驗方法研究），或對現有研究方法加以變通，使電化學方法能充分發揮其功能。

柒、謝 誌

作者謹以此文感謝清大施漢章教授多年來在腐蝕研究之指導與支持。

參考文獻

- (1)E.H. Phelps, "Electrochemical Techniques for Measurement and Interpretation of Corrosion", Corrosion, 18, (1962) 239t.
- (2)M. Stern, "The Electrochemical Behavior, Including Hydrogen Overvoltage, of Iron in Acid Environments" J. Electrochem. Soc. 102, (1955) 609.
- (3)M. Stern, "The Effect of Alloying Elements in Iron on Hydrogen Overvoltage and Corrosion Rate in Acid Environment", Ibid., 102 (1955) 663.
- (4)M. Stern and A.L. Geary, "Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", Ibid., 104 (1957) 56.
- (5)M. Stern, "Electrochemical Polarization II. Ferrous - Ferric Electrode Kinetics on Stainless Steel" Ibid., 104 (1957) 559.
- (6)M. Stern, "Electrochemical Polarization III. Further Aspects of the Shape of Polarization Curves", Ibid., 104 (1957) 645.
- (7)M. Stern and R.M. Roth "Anodic Behavior of Iron in Acid Solutions" Ibid., 104 (1957) 390.
- (8)M. Stern, "The Relation between Pitting Corrosion and the Ferrous - Ferric Oxidation - Reduction Kinetics on Passive Surfaces", Ibid.,

- 104 (1957) 600.
- (9) M. Stern, "A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data", *Corrosion*, 14 (1958) 440t.
- (10) R.W. Stahle, "Marcel J.N. Pourbaix (Review and News)", *J. Electrochem. Soc.*, (1976) 23c.
- (11) J.M. Pearson, "Null Methods Applied to Corrosion Measurements", *Mat. Prot. and Perform.*, (1972) 39.
- (12) P. Doig and P.E.J. Flewitt "Simultaneous Correction of the IR Potential Drop during Potentiostatic Polarisation Measurements", *J. Brit. Corros.*, 11 (1976) 78.
- (13) J.A. Wilde, "Eliminating IR Drops from Potential Measurements", *Corrosion*, 28 (1972) 149.
- (14) Denny A. Jones, "Measurement and Protection of Corrosion by Electrochemical Methods", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 11 (1972) 12.
- (15) N.D. Greene, "Experimental Electrode Kinetics", Rensselaer Polytechnic Institute Troy, N.Y.
- (16) A. Broli and H. Holtan, "Use of Potentiokinetic Methods for the Determination of Characteristic Potentials for Pitting Corrosion of Aluminum in a Deaerated Solution of 3% NaCl", *Corrosion Science*, 13 (1973) 237.
- (17) P.E. Morris and R.C. Scarberry, "Anodic Polarization Measurements of Active - Passive Nickel Alloys by Rapid - Scan Potentiostatic Techniques", *Corrosion* (1970) 169.
- (18) P.E. Morris and R.C. Scarberry, "Predicting Corrosion Rates with the Potentiostat", *Corrosion*, 28 (1972) 444.
- (19) A.C. Makrides, "Some Electrochemical Methods in Corrosion Research", *Corrosion*, 18 (1962) 338t.
- (20) B.E. Wilde and E. Williams, "The Use of Current/Voltage Curves for the Study of Localized Corrosion and Passivity Breakdown on Stainless Steels in Chloride Media", *Electrochimica Acta*, 16 (1971) 1971.
- (21) H.C. Shih and T.H. Chuang, "Einfluss der Natriumchlorid-Konzentration auf die Kontaktkorrosion von Aluminium-Legierungen", *Metall*, 41 (1987) 278.
- (22) H.S. Chen and C.C. Young, "Studies of the Stress Corrosion Cracking of AISI 316 Stainless Steel Weldments in Calcium Hypochlorite Solution", *Chin. J. Mat. Sci.*, 10 (1978) 49.
- (23) F. Mansfeld and E. Oldham, "On the so-called Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rate", *Corrosion*, 27 (1971) 434 t.
- (24) Denny A. Jones, "Discussion about: On the so-called Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rate", *Corrosion*, 28 (1972) 180.
- (25) R.L. Leroy, "The Range of Validity of the Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rate", *Corrosion*, 29 (1973) 245.
- (26) G. Palombarini, L. Felloni and G.P. Cammarate, "On the Shape of Some Polarization Curves in the Vicinity of the Corrosion Potential", *Corrosion*, 29 (1973) 245.
- (27) F. Mansfeld, "Discussion about Ref. 26 and Reply by G.L.G.", *Corrosion*, 30 (1974) 320.
- (28) R.L. Leroy, "Evaluation of Corrosion Rates from Polarization Measurements", *Corrosion*, 31 (1975) 173.
- (29) R.E. Meyer, "Thin Film Formation on Zirconium", *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 930.
- (30) A.L. Bacarella, "Electrochemical Measurements of Corrosion Rates on Zirconium and Zircaloy-2 at Elevated Temperature", *Ibid.*, 108 (1961) 331.
- (31) F. Mansfeld, "Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel Slopes from Polarization Resistance Measurements", *Ibid.*, 120 (1973) 515.
- (32) F. Mansfeld, "Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurement", *Corrosion*, 29 (1973) 397.
- (33) D.A. Jones and N.D. Greene, "Electrochemical Measurement of Low Corrosion Rates", *Corrosion*, 22 (1966) 198.
- (34) D.A. Jones and N.D. Greene, "ASTM-ASM Medical Materials Symposium 1965 National Metal Exposition", Detroit, Michigan, October 19 (1965).
- (35) V. Ashworth and D. Fairhurst, "The Effect of

- Temperature on the Behaviour of a Zinc-Mild Steel Couple in a Solution Containing Chloride Ions", *Corrosion Science*, 15 (1975) 669.
- (36) J.A. von Fraunhofer, "Polarity Reversal in the Zinc-Mild Steel Couple", *Corrosion Science*, 14 (1974) 225.
- (37) N.D. Greene, C.R. Bishop and M. Stern, "Corrosion and Electrochemical Behavior of Chromium - Noble Metal Alloys", *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 836.
- (38) M. Stern and H. Wissenberg, "The Electrochemical Behavior and Passivity of Titanium", *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 755.
- (39) M. Stern and H. Wissenberg, "The Influence of Noble Metal Alloy Additions on the Electrochemical and Corrosion Behavior of Titanium", *Ibid.*, 106 (1959) 759.
- (40) M.E. Indig and C. Groot, "Some Limitations of the Linear Polarization Techniques in Evaluation Corrosion Behavior", *Corrosion*, 25 (1969) 455.
- (41) M.E. Indig and C. Groot, "Electrochemical Measurement of Corrosion", *Corrosion*, 26 (1970) 171.
- (42) M. Stern, "The Mechanism of Passivating - Type Inhibitors", *J. of Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 638.
- (43) S.G. Fishman and C.R. Crowe, "The Application of Potentiostatic Polarization Techniques to Corrosion Under Thin Condensed Moisture Layers", *Corrosion Science*, 17 (1977) 27.
- (44) N.D. Tomashov, "Development of the Electrochemical Theory of Metallic Corrosion", *Corrosion*, 20 (1964) 7t.
- (45) Franz A. Posey, "Kinetic Studies on Corrosion Systems I. Polyelectrodes under activation control", *J. Electrochem Soc.*, 106 (1959) 571.
- (46) Franz, A. Posey, "Kinetic Studies on Corrosion Systems II. The Reduction of Cupric Ion on Passive Stainless Steel Electrodes", *Ibid.*, 106 (1959) 582.
- (47) Günter Herbsleb and Wilhelm Schwenk, "Electrochemical Investigations of Pitting Corrosion", *Corrosion Science*, 13 (1973) 739.
- (48) W.A. Szymanski, "Anodic Protection of Carbon Steel in Aqueous Ammonia Solution", *Materials Performance*, (1977) 16.
- (49) F. Mansfeld, "Galvanic Interaction Between Active and Passive Titanium", *Corrosion*, 29 (1973) 56.
- (50) T. Suzuki, M. Yamabe and Y. Kitamura, "An Electrochemical Testing Method for Stress Corrosion Cracking by Separating Crack Anode from Cathode", *Corrosion*, 29 (1973) 70.
- (51) R.L. Martin, "Potentiodynamic Polarization Studies in the Field", *Materials Performance*, (1979) 41.
- (52) T. Suzuki and Y. Kitamura, "Critical Potential for Growth of Localized Corrosion of Stainless Steel in Chloride Media", *Corrosion*, 28 (1972) 1.
- (53) T.J. Lennox Jr., M.H. Peterson, J.A. Smith and R.E. Groover, "Corrosion and Cathodic Protection of 5086-H32 Aluminum Coupled to Dissimilar Metals", *Materials Performance*, (1974) 31.
- (54) T.J. Lennox Jr., R.E. Groover and M.H. Peterson, "Electrochemical Characteristics of Six Aluminum Galvanic Anode Alloys in the Sea", *Materials Performance*, (1971) 39.
- (55) M.A. Warne and P.C.S. Hayfield, "Platinized Titanium Anodes for Use in Cathodic Protection", *Materials Performance*, (1976) 39.
- (56) P.B. Byrne, "Automatic anode cathodic protection for marine and offshore structures", *Materials Performance*, (1971) 21.
- (57) W.A. Mueller, "The Polarization Curve and Anodic Protection", *Corrosion*, 18 (1962) 359t.
- (58) J.E. Reinoehl and F.H. Beck, "Passivity and Anodic Protection", *Corrosion*, 25 (1969) 233.
- (59) R.F. Steigerwald, "Electrochemistry of Corrosion", *Corrosion*, 24 (1968) 1.
- (60) F. Mansfeld, "Area Relationships in Galvanic Corrosion", *Corrosion*, 27 (1971) 436.
- (61) F. Mansfeld, "The Relationships Between Galvanic Current and Dissolution Rates", *Corrosion*, 29 (1973) 403.