

碳鋼與耐候鋼锈層和安定化處理膜 的電化學行為研究[†]

劉宏義* · 魏豐義* 論著

An Electrochemical Study of Rust Films and Stabilizers on
Carbon and Weathering Steels

Horng-Yih Liou and Feng-I Wei

摘要

本文主要研究 SS41 和 Acr-TenA 分別在 4 個不同環境大氣曝露 3.5 年後生成锈層及其安定化處理膜之腐蝕行爲。交流阻抗結果顯示耐候鋼锈層之頻譜有兩個半圓，等效電路分析出兩個 RC 迴路，表示锈層具有保護底材之能力，反之，碳鋼锈層不具保護性，鈍化膜電阻趨近於零，等效電路僅有一個 RC 迴路。經安定化處理的試片，Nyquist 圖僅有一個半圓並伴隨著擴散尾，此時真正的 R_{ct} 將不易求出。開路電位量測結果顯示不同的安定化處理膜其電化學行爲有所差異，詳細的保護機構可由 Ellingham 圖來解釋。而這些電化學行爲亦在锈層及漆膜之 SEM 金相觀察中印證。另外，研究結果也證實以耐候鋼為底材之處理膜的抗大氣腐蝕性質有顯著之提高。

ABSTRACT

The corrosion behavior of rust films and stabilizers on carbon and weathering steels exposed in four different environments for 3.5 years has been investigated. AC impedance results indicate that the rust film on weathering steel has good performance to protect the base metal. On the other hand, the rust on carbon steel has bad protective property. The real charge transfer resistance of stabilizers cannot be estimated, although their Nyquist plots demonstrate one semicircle following a diffusion tail. Open circuit potential measurement results show that the electrochemical characteristics of different stabilizers are different but all of their protective mechanisms can be explained by Ellingham diagram. At the same time, these electrochemical behaviors of rust films and stabilizers were also identified by SEM observation. Besides, the atmospheric corrosion resistance of stabilizers on weathering steel is better than those on carbon steel.

*本文已於民國 80 年防蝕工程學會年會上發表。

*中鋼公司研究發展處

Key words: Rust film, Stabilizer, Weathering steel, AC impedance, OCP measurement.

一、前 言

耐候鋼由於抗大氣腐蝕性質較碳鋼為佳，因此自美鋼於1930年開發以來，已逐漸被重視及採用^(1,2)，其之所以有較佳之耐大氣腐蝕性，是因為含有微量合金元素（如：銅、鉻、鎳、矽和磷等），在大氣中會生成緻密保護性錆層，來保護底材金屬。可是要生成此一保護層需經一段時間，此時間的長短端視環境而定，如何瞭解耐候鋼是否已生成保護性錆層及其保護程度如何，是一重要的課題。

耐候鋼若未經塗裝處理，在緻密保護性錆層生成前，均有錆粉、浮錆和錆水等現象生成，常造成環境污染，妨礙觀瞻，同時錆層若含有 Cl^- 及 SO_4^{2-} 等亦可能影響其保護性，故在實際使用上，除了裸露使用外，亦常以安定化處理或上漆處理來使用。所謂錆安定化處理係於耐候鋼之緻密錆層生成前先塗上一層塗料，此塗層乃在阻止 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Na^+ 及 Ca^{2+} 等離子直接與鋼材反應，而僅讓部份的 H_2O 及 O_2 能逐漸滲過塗層與鋼材作用，如此可生成緻密的保護膜，又無裸露使用的缺點，故近年來安定化處理在日本逐漸被開發使用⁽³⁾。但此安定化處理膜的保護特性如何量測；處理膜剝離，錆層開始生成時，所生成的是否為緻密的保護性錆層，皆值得加以研究、探討。

本文主要針對碳鋼(SS41)和耐候鋼(Acr-TenA)兩種材料，利用電化學方法來研究其錆層和安定化處理膜的抗蝕特性，以作為耐候鋼開發及實際使用之參考。

二、實驗方法

本實驗所使用的試片係經四個不同環境（包括：中鋼公司—臨海工業區、中山大學—臨海區、清華大學—多風鄉村區及中化頭份廠—石化工業區）大氣曝露3.5年的SS41及 Acr-TenA，其表面狀況有裸露及錆安定化處理兩種，試料的化學成份及錆安定化處理的方式如表1及2所示。

電化學試驗分別採用交流阻抗法及開路電位量測法來進行錆層及處理膜的腐蝕行為研究。交流阻抗法主要設備為 EG & G Model 273 的恒電位儀配合 Solartron 1255 的頻率反應分析器，實驗控制在開路電位下，振幅為 $\pm 5 \text{ mV}$ ，頻率從 10^5 變化至 0.001 Hz 。兩種方法所使用的溶液均為 $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ N NaCl}$ ，pH 值為 5.6，實驗進行中並通氮氣除氧。

三、結果與討論

由於錆層及其安定化處理具有相當好的絕緣性，IR 電位降很大，所以傳統的直流極化法無法正確地求出其極化阻抗(R_p)，從而計算出腐蝕速率。因此本實驗乃使用交流

表1 實驗鋼材的化學成份 (wt%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Al
SS 41	0.13	0.19	0.81	0.015	0.008	0.063	0.021	0.049	0.024
Acr-TenA	0.10	0.44	0.47	0.10	0.008	0.31	0.55	0.30	0.02

碳鋼與耐候鋼錆層和安定化處理膜的電化學行為研究

表 2 錆安定化處理的塗料成份 (wt%)

Cationic type paint	Anionic type paint
Acrylic resin	90
Z-TiO	5
MnO ₂	3
NiO	1
Iron oxide	29.5
Phosphonic acid	1
Cationic type	5
Resin	
Additive	0.5
BMU-605	BAS-60
Moisture curing	Urethane modified
Urethane	Alkyd
Thinner	Additive
	Pigment
	Filler
	Thinner

阻抗技術及開路電位量測法來避免上述缺點，並進而探討其電化學行為。茲分別敘述如下：

1. 電化學交流阻抗分析

圖 1 為 SS41 和 Acr-TenA 在清華大學大氣曝露 3.5 年後，於 0.1 M NaCl + 0.1 M Na₂SO₄ 溶液中浸泡 1 小時之 Nyquist 圖；圖 2 則為其 Bode 圖。從圖中可明顯知道 SS

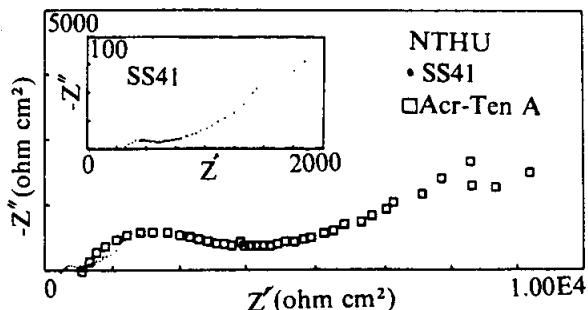


圖 1 SS41 和 Acr-TenA 在清華大學大氣曝露 3.5 年之 Nyquist 圖

41 的阻抗值遠小於 Acr-TenA，表示其在溶液中的腐蝕速率較快，亦即其錆層的保護作用較差。分析兩者的交流阻抗頻譜：SS41 鋼材的頻譜中，高頻部份顯示出一個半圓，而在低頻的部份出現擴散尾 (Diffusion Tail)⁽⁴⁾，Nyquist 圖中為 45° 直線，此表示主要由擴散控制整個反應的進行。另外，頻譜中的半圓有被壓扁的現象，稱為 Depressed Semicircle⁽⁵⁾，造成 Depressed Semicircle 的原因很多，本實驗以錆層表面粗糙度過大，使得阻抗形態改變最有關係，另外 Deep Traps、Surface States、Doping 及 Hop-ping 亦可能有或多或少的影響^(6,7)。SS41 鋼材錆層的電化學參數計算如下，溶液阻抗 (R_s) 為 304 ohm cm²，交換電流阻抗 (R_{ct}) 為 370 ohm cm²，電雙層電容 (C_d) 為 $6.8 \times 10^{-8} \text{ F cm}^{-2}$ ，而 Warburg 擴散參數 (σ) 為 23326 ohm sec^{-1/2} cm²。其可能的等效電路如圖 3 所示，如此推斷的原因是因為 SS41 鋼材的相位落後峰僅有一個，約在 10^{-3} Hz 交流頻率附近，表示其只有一個 Time Constant (τ)，亦即只存在一個 RC 遷路。此結果可證實前述 SS41 鋼材的錆層為鬆軟不具保

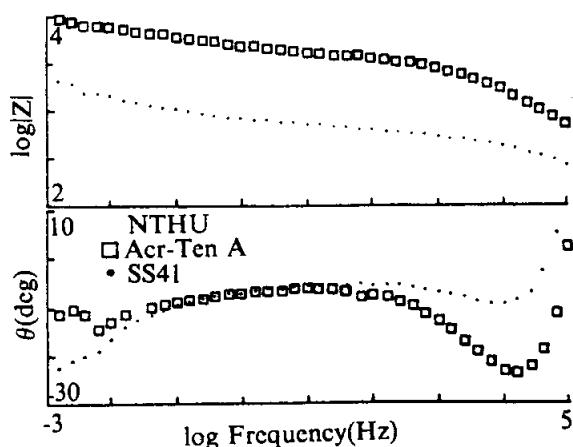


圖 2 SS41 和 Acr-TenA 在清華大學大氣曝露 3.5 年之 Bode 圖

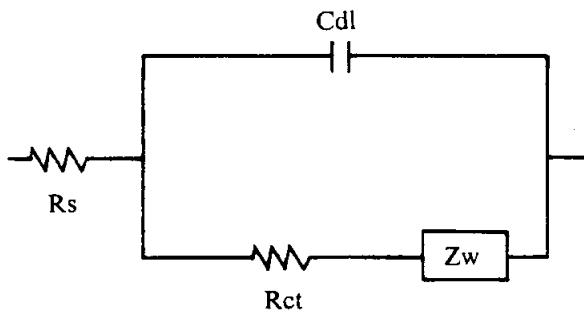


圖 3 SS41 鋼材錆層的等效電路

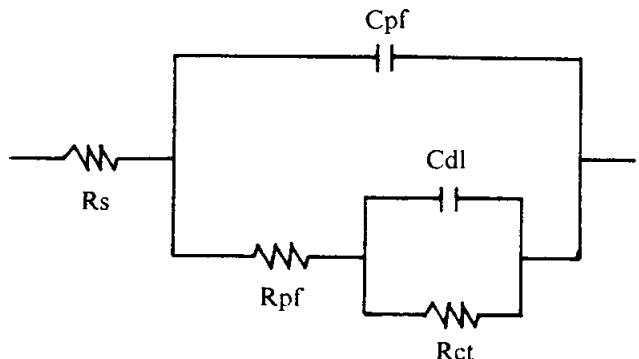


圖 4 Acr-TenA 鋼材錆層的等效電路

護性的組織，因而其鈍化膜阻抗(R_{pf})趨近於零，故抗蝕能力差。

Acr-TenA 的交流阻抗頻譜顯示出大小兩個半圓，相位落後峰分別在 10^{-2} Hz 及 10^4 Hz，顯示出具有兩個 RC 迴路，前半圓屬於錆層的特性（高頻），而後半圓則為金屬腐蝕特性（低頻）⁽⁸⁾，其可能的等效電路如圖 4，各別的電化學參數如下， $R_s = 667$ ohm cm²， $R_{pf} = 2926$ ohm cm²， $R_{ct} = 11407$ ohm cm²，鈍化膜電容(C_{pf})= 2.7×10^{-8} F cm⁻² 及 $C_{dl} = 8.8 \times 10^{-3}$ F cm⁻²。由等效電路的形態可知，Acr-TenA 鋼材的錆層具有保護底材的功效，且其 R_{ct} 遠大於 SS41 鋼材的 R_{ct} ，表示耐候鋼在清華大學經 3.5 年大氣曝露的耐候性遠較普通碳鋼為佳。同樣的結果亦被發現在中鋼公司及中山大學的曝露試驗中，即 Acr-TenA 鋼材的抗大氣腐蝕性質優於 SS41 鋼材。

圖 5 是 Acr-TenA 鋼材分別在中鋼公司、中山大學及清華大學曝露 3.5 年後之交流阻抗頻譜，由圖可 Acr-TenA 錆層在清華大學的鈍化膜阻抗較大，表示其適合於多風鄉村地區使用，對於含有 SO_4^{2-} 及 Cl^- 的中鋼公司及中山大學之環境，則其保護能力變差。而 SS41 鋼材的交流阻抗頻譜則顯示其與不同環境的變化較無差異，亦即表示錆層均不具有保護特性。

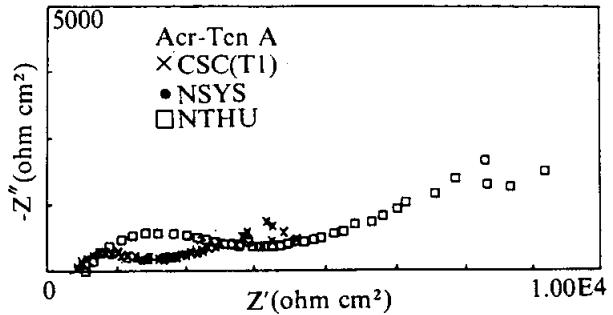


圖 5 Acr-TenA 鋼材分別在中鋼公司、中山大學及清華大學曝露 3.5 年的交流阻抗頻譜

SS41 鋼材分別經離子型及 BMU-605 處理後在中鋼公司曝露 3 年的交流阻抗頻譜如圖 6、7 所示，隨著不同錆安定化處理經大氣曝露後，除了阻抗頻譜改變外， R_s 值也不同，此時溶液阻抗包含了 Bulk Solution 及部份 Pore 或 Crack 內部溶液的阻抗。錆安定化處理的等效電路分析如圖 8 所示，因 Bode 圖顯示只有一個相位落後峰，位於 10^{-3} Hz 交流頻率附近，Nyquist 圖為一個半圓加上一個擴散尾（低頻斜率接近 1），此表示其電雙層之時間常數($\tau_2 = R_{ct} \times C_{dl}$)遠小於鈍化膜之時間常數($\tau_1 = R_{pf} \times C_{pf}$)，則此時真正的 R_{pf} 及 R_{ct} 將不易求出，且 $C_{dl} \sim 0$ ⁽⁹⁾。SS41 經離子型塗膜處理的電化學參數為 $R_s = 577$ ohm cm²， $R_{pf} + R_{ct} = 390$

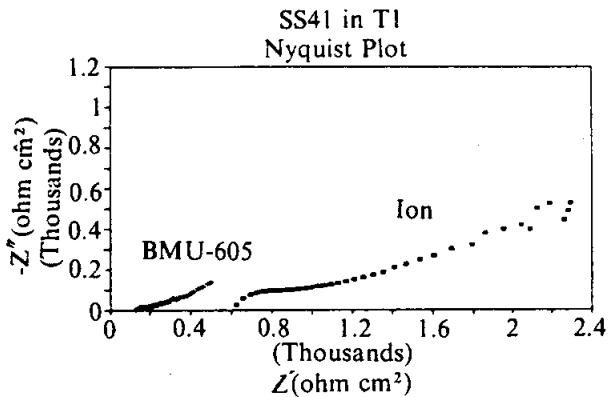


圖 6 SS41 鋼材分別經離子型及 BMU-605 處理後在中鋼公司曝露 3 年的 Nyquist 圖

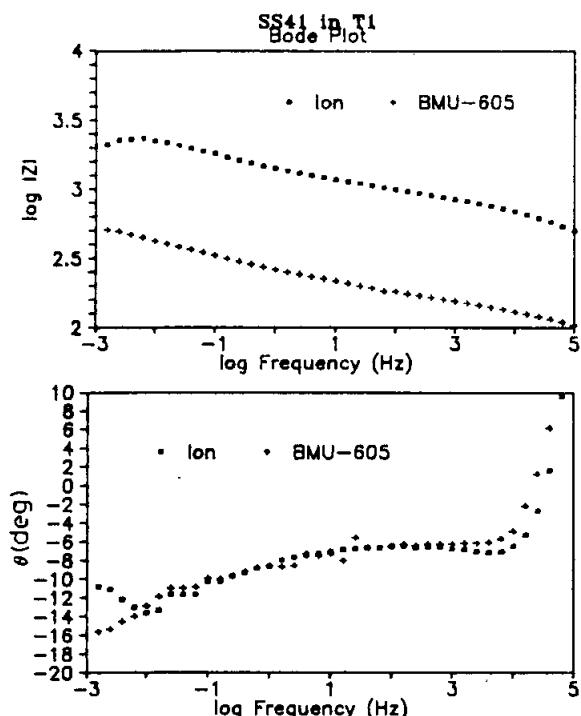


圖 7 SS41 鋼材分別經離子型及 BMU-605 處理後在中鋼公司曝露 3 年的 Bode 圖

ohm cm^2 , $C_{pf} = 1.03 \times 10^{-7} \text{ F cm}^2$ 及 $\sigma = 26804 \text{ ohm sec}^{-1} \text{ cm}^2$; 其經 BMU 605 塗膜處理之電化學參數則為 $R_s = 125 \text{ ohm cm}^2$, $R_{pf} + R_{ct} = 43 \text{ ohm cm}^2$, $C_{pf} = 2.34 \times 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ 及 $\sigma = 2217 \text{ ohm sec}^{-1}$

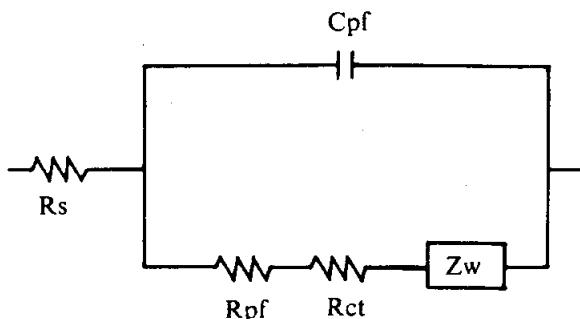


圖 8 蠕安定化處理的等效電路

cm^2 。由兩組參數可明顯發覺離子型塗料的阻抗值略大於 BMU 605 塗料，表示其具有較佳的保護性，但和前述的裸露試片比較，則發現蠕安定化前後的數據差異不大，此表示離子型和 BMU-605 塗料實際對於 SS41 鋼料的保護並不好。Acr-TenA 鋼材經離子型及 BMU-605 處理後的塗膜保護能力有提高的趨勢，其平均阻抗值約為以 SS41 為底材之塗膜的 15~20 倍，此顯示耐候鋼不但本身的抗大氣腐蝕性質優於一般碳鋼，將其進行蠕安定化處理所得之處理膜的耐蝕性也遠較一般碳鋼為優。

觀察其實際大氣曝露後之金相，圖 9 (a), (b) 為 SS41 及 Acr-TenA 鋼材裸露之錆層表面金相，其中 SS41 試片的表面有較多紅棕色之錆粉，且裂紋數目及龜裂情形較多，Acr-TenA 試片則因添加了磷、鉻及銅等耐蝕元素，其表面錆層呈黑褐色且緻密，龜裂情形也較輕微。以 EDAX 分析錆層表面，發現除了含有 [Fe]、[Mn]、[Si] 及 [Al] 等鋼材本身含有的合金元素外，均可分析出硫，顯示大氣中的硫對於鋼材的腐蝕扮演一個重要的角色⁽¹⁰⁾。經過蠕安定化處理的 SS41 試片，在曝露了 3 年後的表面外觀如圖 9(c), (d) 所示，試片表面的處理膜大都均被破壞或已剝落殆盡，其 EDAX 分析

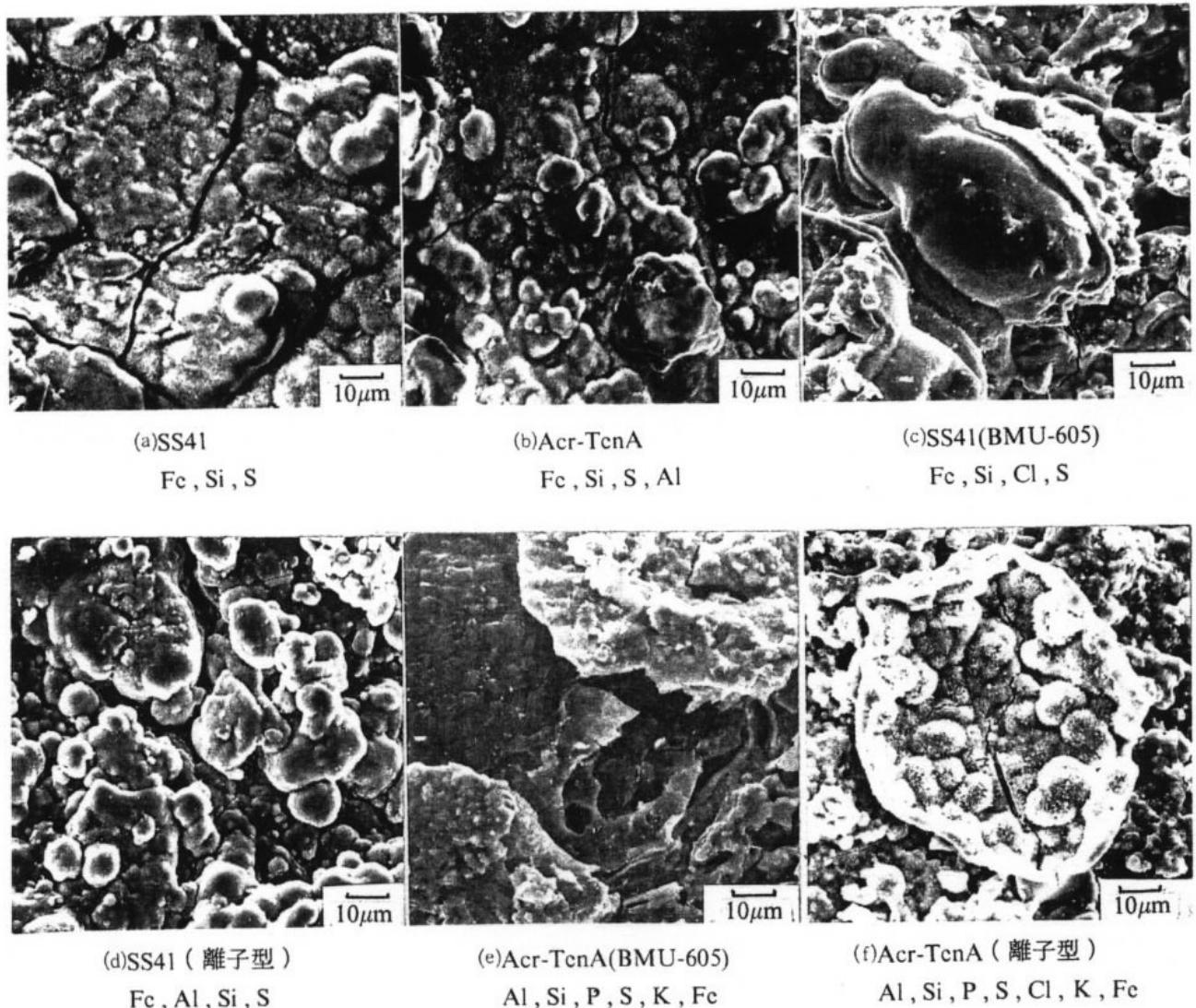


圖 9 SS41 和 Acr-TenA 鋼材經不同處理在中山大學曝露 3.5 年的锈層表面金相

僅得 [Fe]、[Si]、[Al]、[S] 及 [Cl] Peak，此與裸露鋼材結果類似，可知兩者的保護性質均不佳。圖 9(e), (f) 為 Acr-TenA 鋼材經錫安定化處理的金相，圖 9(e) 中顯示 BMU-605 塗層部份已遭破壞，露出內層金屬，但部份塗層仍覆著於試片表面，EDAX 分析出磷的 Peak。圖 9(f) 則顯示離子型處理膜仍覆著於試片表面，其 EDAX 分析出 [Al]、[Si]、[P]、[S]、[Cl]、[K] 及 [Fe]，仍具保護作用，

此可以再度證實耐候鋼為底材的處理膜之抗大氣腐蝕性質可提高。

圖 10、11 分別為 SS41 及 Acr-TenA 鋼材經 BMU-605 處理在 4 個不同地點曝露 3 年的 Bode 圖，結果發現 SS41(BMU-605) 在中山大學（海洋地區）的阻抗值最高，Acr-TenA(BMU-605) 則以中鋼公司（海洋一工業區）的阻抗值較高，在中化頭份廠的抵抗能力較差。若將塗膜換成離子型處理膜，則能力較差。若將塗膜換成離子型處理膜，則

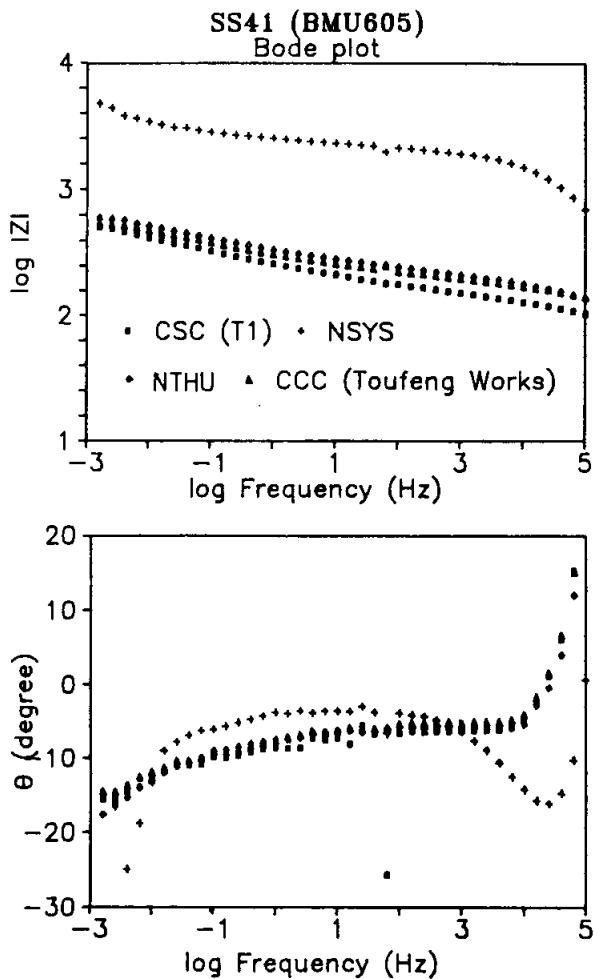


圖 10 SS41 經 BMU-605 處理分別在中鋼公司、中山大學、清華大學及中化頭份廠曝露 3 年的 Bode 圖

SS41（離子型）以中山大學的阻抗值較高，在清華大學較差，而 Acr-TenA（離子型）則以在中山大學環境中的抵抗能力較佳。

SS41 及 Acr-TenA 鋼材經 BAS-60 處理後在中化公司曝露 3 年的表面金相如圖 12，其試片塗膜保護狀況良好，可分析出 [Al]、[Si]、[Cl]、[P]、[S]、[K]、[Ti]、[Cr] 及 [Fe] 等複合組成，顯示此種塗料很適合作為錆安定化處理劑。若將其做交流阻抗試驗，可發現阻抗值高達 $10^8 \sim 10^9 \text{ ohm cm}^2$ ，但在如此高的阻抗塗層，

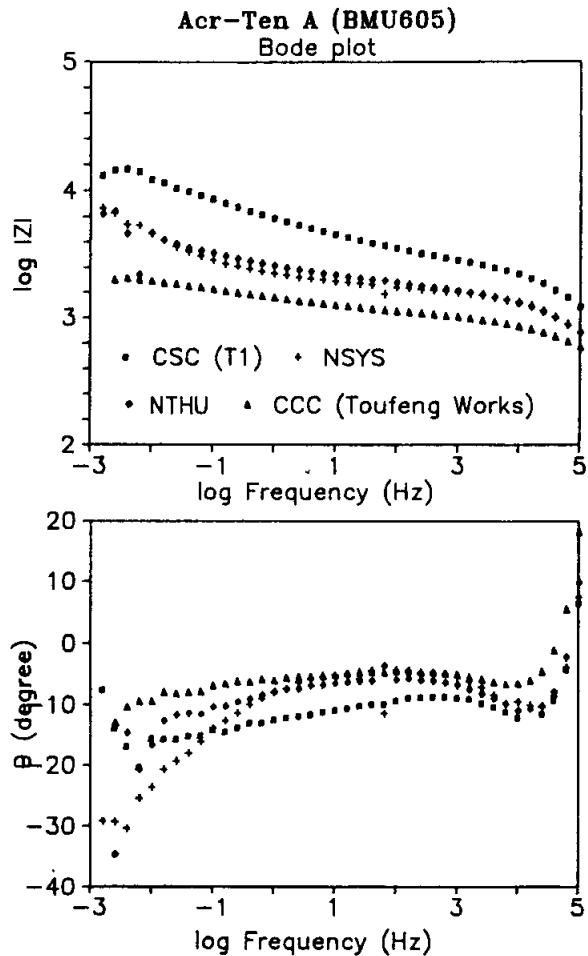
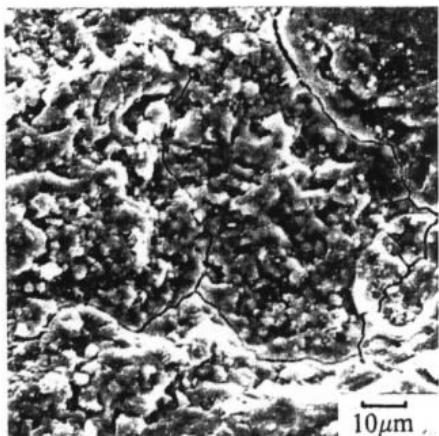


圖 11 Acr-TenA 經 BMU-605 處理分別在中鋼公司、中山大學、清華大學及中化頭份廠曝露 3 年的 Bode 圖

數據取得較為不易，完整的阻抗頻譜很難測出。一般試驗者常刻意製造出 Pinhole（約 $80\mu\text{m}$ ）⁽⁹⁾ 或將試片面積放大⁽¹¹⁾，以增強訊號來克服此問題，不過這需要熟練的實驗技巧，以免破壞試驗的再現性，並不容易進行，故對於 BAS-60 處理膜的評估，主要以開路電位量測法來探討。

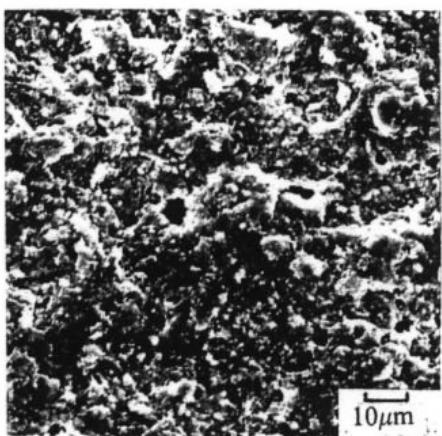
2. 開路電位量測分析

圖 13 及 14 分別為 SS41 和 Acr-TenA 鋼材經 BMU-605、BAS-60、離子型錆安定化處理和未處理底材的開路電位(OCP)對時間



(a)SS41(BAS-60)

Al , Si , Cl , P , K , S , Ti , Cr , Fe



(b)Acr-TenA(BAS-60)

Mg , Al , Si , P , S , K , Ca , Ti , V ,
Cr , Fe , Cu

圖12 SS41 和 Acr-TenA 鋼材經 BAS-60 處理
在中化頭份廠曝露 3 年的銹層表面金相

關係圖，於圖中發現 8 種試片在試驗開始時，OCP 皆下降，經過 40 分鐘後，BAS-60 處理的 SS41 及 Acr-TenA 試片與離子型塗膜處理的 Acr-TenA 試片開始保持穩定，但其它試片仍隨著浸泡時間的增加，OCP 繼續往活性方向移動。分析其 OCP 下降可能的原因，由 Ellingham 圖 (E-Logi 圖) 判斷 (圖 15)，未處理底材與經錫安定化處理的試片，其一開始的 OCP 下降原因有所不

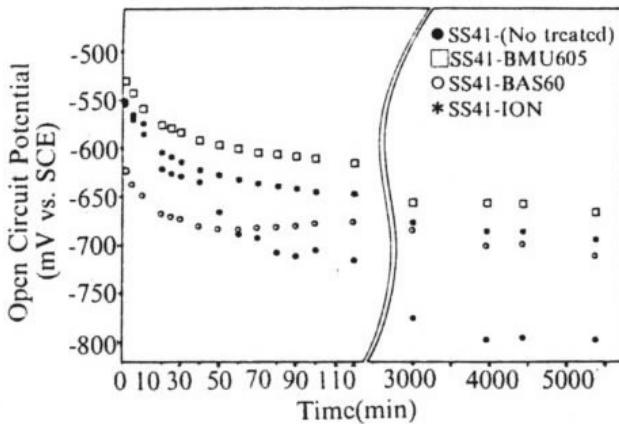


圖 13 SS41 鋼材經不同處理的開路電位對時間關係圖

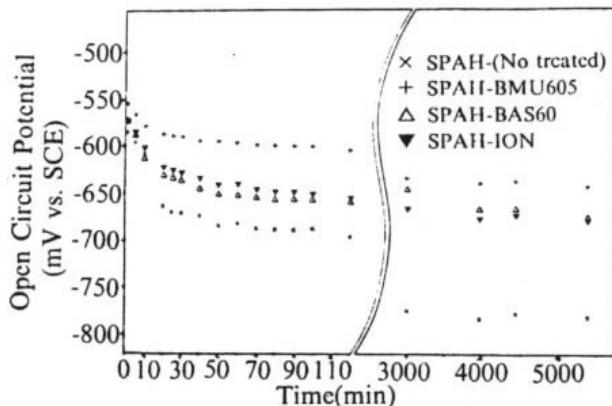


圖 14 Acr-TenA 鋼材經不同處理的開路電位對時間關係圖

同。未處理底材，因沒有 Passive film，所以 OCP 隨著時間增加而一直下降的原因可能為陽極 Tafel 斜率改變或整條陽極半反應曲線往電流密度大的方向平移，此兩種現象均會造成 OCP 下降且腐蝕電流密度上升，故無任何保護作用 (圖 15(a))。BMU-605 塗膜的 OCP 值，一開始下降的原因為 O_2 Diffusion 遭到限制，使得 $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 的反應減緩，但因此塗膜的緻密性不良，所以約經 110 分鐘後，OCP 會再度下降，此乃由於 $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$ 的反應發生，使得陽極曲線右移，而腐蝕電流密度開

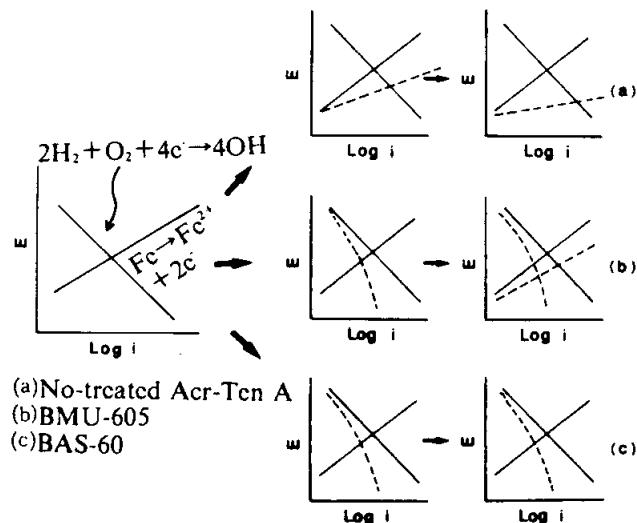


圖 15 經三種不同處理後可能的開路電位下降示意圖

始增加(圖 15(b))。BAS-60 塗膜的 Ellingham 圖則與上述兩種情形不同，因其具有良好的保護性，能阻絕 O_2 的擴散，並減少或阻止 $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$ 的反應生成機會，所以一開始 OCP 下降後，電位即保持穩定(圖 15(c))，這表示 BAS-60 的塗膜抗蝕能力最佳。離子型處理膜的 OCP 下降趨勢隨底材為 SS41 或 Acr-TenA 之不同而異，SS41 底材的塗膜，其 OCP 下降的方式類似 BMU-605 塗膜，表示其耐蝕能力不佳；而

若將底材改成 Acr-TenA，此時塗層的性質則與 BAS-60 相似，表示其緻密性變佳，抗蝕能力獲得改善，相同的結果在交流阻抗試驗中也可發現。

為了要徹底了解 BAS-60 塗膜的性質，復將經四個曝露地點曝露 3 年的 SS41 及 Acr-TenA 試片，作長期開路電位量測，進行的期間為一個月，所得結果如圖 16 及 17。由圖中發現一開始 OCP 均下降且保持不變，此情形與圖 13、14 所得類似，但仍可分辨出 Acr-TenA 的試片其穩定電位皆在 -660 mV 左右，而 SS41 的試片其穩定電位則從 -625 變化至 -670 mV。由前述知道一開始的 OCP 下降是由於 O_2 的擴散被阻絕，阻絕的程度愈大，其 OCP 下降幅度愈大，依此判斷 SS41 經 BAS-60 處理在中山大學的抵抗大氣腐蝕性能一開始略劣於其他環境，概因其 OCP 下降最輕微。隨著時間的增加，OCP 開始往貴重(Noble)方向移動，分析其可能的原因，由圖 18 之 Ellingham 圖判斷，此時係因為 $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$ 的陽極反應被抑制，導致 OCP 上升。而 $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$ 的反應減緩的原因推想係因 BAS-60 塗膜為一多孔鈍化膜，當外界腐蝕因子有機會經擴散而到達底材表面，卻因為初始的腐蝕發

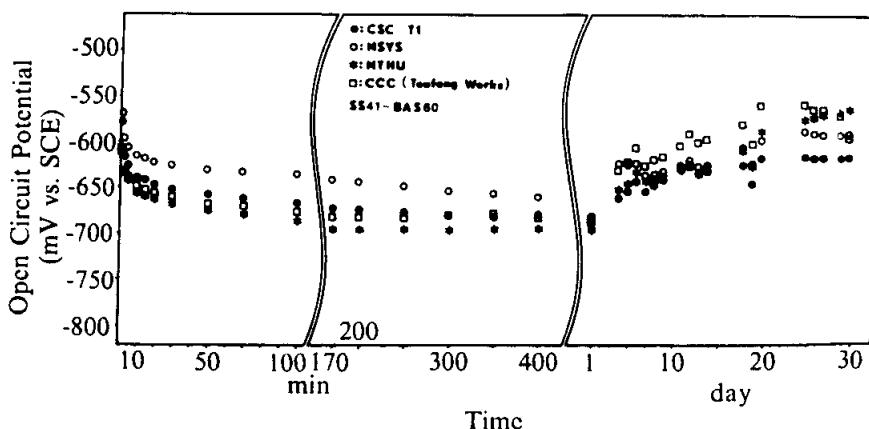


圖 16 SS41 鋼材經 BAS-60 處理在四個地點曝露 3 年後之锈層開路電位對時間關係

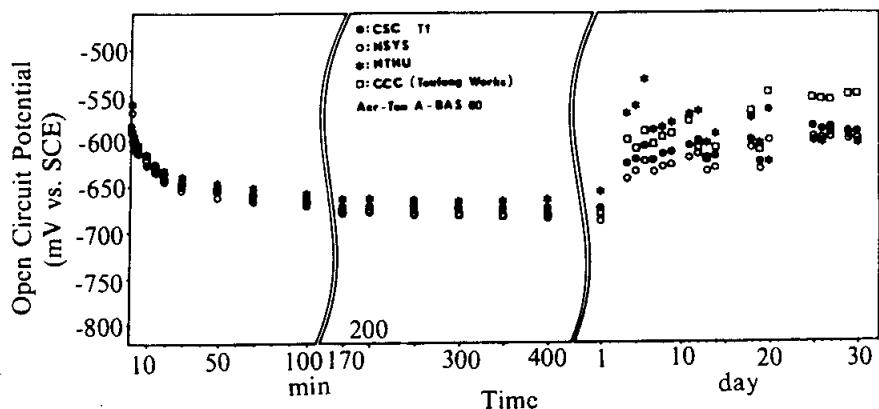


圖 17 Acr-TenA 鋼材經 BAS-60 處理在四個地點曝露 3 年後之锈層開路電位對時間關係

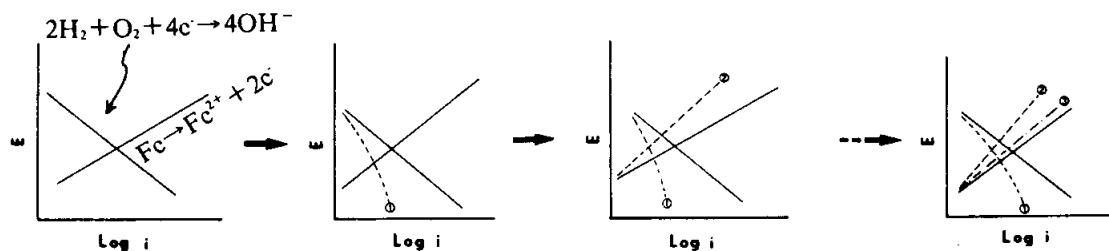


圖 18 BAS-605 塗膜處理後可能之開路電位下降示意圖

生，所生成的反應物阻礙了後續離子的行進路線，造成 Pinhole 阻塞，使得 IR 電位反而增高所致。若參照圖 8 的錆安定化等效電路分析，可知此時 Warburg Impedance 控制整個反應步驟，類似的結果也會見於 Feliu⁽⁹⁾ 的文章中。因為陽極反應速率愈慢，OCP 上升愈高，所以由 OCP 的上升也可判定這個階段塗層的保護程度。平均說來，以 SS41 為底材的 BAS-60 塗料的 OCP 上升至範圍約在 -570~ -620 mV 之間，而以 Acr-TenA 為底材的 BAS-60 塗料則約在 -560~ -610 mV 間，此表示以耐候鋼為底材經過錆安定化，其耐大氣腐蝕性能將優於普通結構用鋼之處理。上述 OCP 下降再上升後，經 1 個月實驗期電位變化情形趨緩，取出試片觀察表面也未見明顯的腐蝕情形。文獻^(11,12)曾經報導，塗裝鋼材浸在鹽水中，

電位會先下降再上升，至一頂峯後便持續下降，他們認為頂峯處乃腐蝕開始發生之時間。故推斷實驗時間若繼續加長時，OCP 電位會再下降，此時下降的原因即為 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ 的反應增加，也表示腐蝕開始發生了(圖 18)。從以上的討論，可知 OCP 量測可適用於高阻抗塗料保護性的比較，且本研究也提出數種可能的 Model，此有助於學理上的支持與討論，但唯一的缺點是無法求出腐蝕速率。

四、結論

1. 交流阻抗試驗可迅速分辨出錆層及其安定化處理膜的保護程度，等效電路分析出三得知，此對於錆層及塗膜的保護特性了解很有幫助。
2. 阻抗高於 $10^8 \sim 10^9 \text{ ohm cm}^2$ 的 BAS-60 處

碳鋼與耐候鋼鈎層和安定化處理膜的電化學行爲研究

理膜，AC 阻抗試驗之雜訊過多，很難獲得良好的實驗結果，此乃 AC 阻抗試驗的限制。

3. 開路電位量測技術可適用於高阻抗塗膜保護性之比較，其可能的反應機構也可藉適當的學理判斷之。

4. Acr-TenA 鋼材鈎層的抗大氣腐蝕能力優於 SS41 鋼材，處理膜保護程度的順序則為 BAS-60 > 離子型 > BMU-605，且以耐候鋼為底材之處理膜的抗大氣腐蝕性質有提高之趨勢。

五、誌謝

作者感謝許瑞民及吳進福君對於部份實驗工作進行的幫助。

參考文獻

(1) J. C. Hudson and J. F. Stanners: JISI, 180, 3 (1955) 271.

- (2) C. P. Larrabee and S. D. Coburn: Proc. of 1'st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 276.
- (3) I. Matsushima: Speaking Handout in CSC, (1986).
- (4) F. Mansfeld: Corrosion, 36, 5 (1981) 301.
- (5) F. Mansfeld: Corrosion, 44, 12 (1988) 856.
- (6) J. F. Mc Cann and S. P. S. Badwal: J. E. C. S., 129, 3 (1982) 551.
- (7) G. Reinhard, U. Rammelt, and K. Rammelt: Corrosion Science, 26, 2 (1986) 109.
- (8) G. W. Walter: Corrosion Science, 26, 9 (1986) 681.
- (9) S. Feliu, J. C. Galvan and M. Morcillo: Corrosion Science, 30, 10 (1990) 989.
- (10) 魏豐義、陳文源和許瑞民：材料大氣腐蝕研討會 (1991) 69。
- (11) 蔡克群，材料與社會，第42期，(1990) 41。
- (12) J. H. Payer: "Electrochemical Techniques For Corrosion", Edited by R. Baboian, NACE, 1977.