



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fe-3 mass%SiO ₂ 焼結体の高温酸化に対する水蒸気添加の影響
Author(s)	福本, 倫久; 林, 重成; 前田, 滋 他
Citation	日本金属学会誌, 65(2), 115-121 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.65.2_115
Issue Date	2001-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76565
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 65(2) 115.pdf



Fe-3 mass%SiO₂ 焼結体の高温酸化に対する水蒸気添加の影響

福本 倫久^{1,*} 林 重成¹ 前田 滋² 成田 敏夫¹

¹北海道大学大学院工学研究科界面制御工学講座

²新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 2 (2001), pp. 115-121
© 2001 The Japan Institute of Metals

Effect of Water Vapor on the Oxidation Properties of Sintered Fe-3 mass%SiO₂ in air at 1273 K

Michihisa Fukumoto^{1,*}, Shigenari Hayashi¹, Shigeru Maeda² and Toshio Narita¹

¹Research Group of Interface Control Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

²Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., Futaba 293-0011

Oxidation properties of sintered Fe-3 mass%SiO₂ (Fe-3SiO₂) as well as Fe-1.5 mass%Si alloy (Fe-1.5Si) and Fe, for comparison, were investigated at 1273 K for up to 7.2 ks in air and air containing 10.5 vol%H₂O (air-10.5H₂O). In air-10.5H₂O, the Fe-3SiO₂ was oxidized faster than in air and also than the Fe-1.5Si in air-10.5H₂O. The scale was composed of a duplex structure, an inner FeO + Fe₂SiO₄ and an outer Fe-oxides layers, where many voids existed in both layers. The similar scale structure containing voids was observed for the Fe-3SiO₂ in air. Marker experiment with a small Pt wire was carried out for the Fe-3SiO₂ oxidized in air-10.5 vol%H₂O and the Pt-marker located between the inner and outer layers, suggesting that the inner layer grows due to inward migration of oxygen and the outer layer due to outward iron diffusion. In both air and air-10.5H₂O Fe showed a parabolic oxidation, forming exclusively an outer Fe-oxides scale. It was suggested that SiO₂, which changed to FeO + Fe₂SiO₄, acts as an obstacle for the outer layer recession, leading a formation of voids in the inner layer. Oxygen used to form the inner FeO + Fe₂SiO₄ layer was supplied by the dissociation of outer Fe-oxides, leaving voids, probably by a perforating dissociation mechanism. Both oxygen and water molecules could be diffusing species through the void.

(Received September 7, 2000; Accepted January 10, 2001)

Keywords: iron, iron-silicon alloy, sintered Fe-3 mass%SiO₂, high temperature oxidation, effect of water vapor, oxidation kinetics, inner layer, dissociation

1. 緒 言

著者ら^{1,2)}は、Fe および Fe-1.5 mass%Si 合金を 1073～1473 K, 空気および空気-水蒸気 (air-H₂O) 雰囲気中で酸化し、Fe では、酸化量および組織のいずれに対しても、水蒸気の影響はみられないことを報告した。同様の結果は、Baud ら³⁾, Tuck ら⁴⁾および Rahmel ら⁵⁾によっても得られている。一方、Fe-1.5 mass%Si 合金では水蒸気を添加することによって酸化量が初期の停滞期から加速酸化に移行し、再び停滞する S 字型の酸化曲線を示した。停滞期でのスケール構造は、合金側に SiO₂ 保護皮膜が生成し、雰囲気側には Fe₂O₃ および Fe₃O₄ の鉄酸化物が形成する 2 層構造となるのに対して、加速酸化になると保護的な皮膜 (SiO₂) は消失して内層と外層が成長し、内層は Fe₂SiO₄ と FeO の混合相となり、外層は FeO, Fe₃O₄ そして Fe₂O₃ のような鉄酸化物が厚く生成する。なお、これらの報告^{1,2)}では、Pt マーカー実験における Pt マーカーより外側のスケールを外層、合金側のスケールを内層と呼んでおり、本論文でもそのように呼ぶことにする。形態的には、内層 (FeO + Fe₂SiO₄) は多孔質で

あり、鉄酸化物主体の外層スケールには比較的大きな空隙が存在し、それは FeO からさらに Fe₃O₄ 層中にまで到達していることを組織観察から明らかにした。しかし、FeO-Fe₂SiO₄ が溶融する温度域 (≧1443 K) では、内層は消失し、Fe-1.5 mass%Si の酸化に対する水蒸気の影響は、酸化量および組織観察からもほとんど見られなかった。

Fe-Si 合金の高温酸化に対する水蒸気の影響は、今までにも Rahmel ら⁶⁾および草開ら⁷⁾によって詳細な検討が行われている。Rahmel ら⁶⁾は酸素-水蒸気 (O₂-H₂O) 雰囲気における Fe- (0.35, 1.14, 2.69, 3.98) %Si 合金の高温酸化挙動を 1023～1323 K の温度範囲で調査した。一方、草開ら⁷⁾は、1%および 10% H₂O を含むアルゴン雰囲気 (Ar-H₂O) における Fe- (1.5, 3) %Si 合金の高温酸化を 1000～1400 K で調査した。その結果、どちらの研究においてもスケールには、Fe 酸化物とともに内層が厚く生成することを報告している。

これらの結果から、水蒸気を含むいずれの雰囲気 (air-H₂O, O₂-H₂O および Ar-H₂O) でも、内層スケールが厚く形成し、多数の空隙が観察されるという特徴を有する。この際、内層スケールを形成するための酸化種の供給については、Rahmel ら⁶⁾はこのボイドのチャンネリングを介して水蒸気が移動する機構を、また草開ら⁷⁾は解離機構を提案し、そし

* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

て、著者ら²⁾は解離と水蒸気の拡散が同時に作用している機構を提案した。

しかしながら、従来の研究^{2,6)}では反応初期の停滞期から加速酸化に移る機構、特に内層スケールと外層スケール中のボイドの形成との因果関係が明らかでない。そのため、内層への酸素の供給が単に解離によるのかまたは水素が関与した、いわゆる水蒸気の拡散についても不明な点が残されている。

既報^{1,2)}に示した Fe-1.5 mass%Si 合金の高温酸化の結果から、内部酸化によって合金中に SiO₂ が形成され、その内部酸化物(SiO₂)が内層の形成に大きく関与していると考えられる。したがって、著者らはあらかじめ合金中に SiO₂ を添加した合金(Fe-3 mass%SiO₂ 焼結体)を用いて酸化実験を行った。本論文では、Fe-3 mass%SiO₂ 焼結体の空気酸化に対する水蒸気の影響を明らかにし、内層の成長および外層スケールの解離について検討した。腐食量の時間変化とスケール構造を詳細に調査し、EPMA 分析から各元素の濃度分布と Pt マーカー実験からスケールの成長機構を推定した。

2. 実験方法

Fe-3 mass%SiO₂ 焼結体(ここでは Fe-3SiO₂ とする)は、鉄粉と二酸化珪素粉末(0.05 μm)を出発原料として、小型放電プラズマ焼結装置(住友炭鉱製)を用い焼結体を作成した。焼結条件は、1023 K、真空中、荷重 7080 kgf m⁻²、電流 800 A、電圧 20 V であり、この条件に10分間保持した。試料の相対密度は98.2%である。比較のために、純鉄(Fe)および Fe-1.5 mass%Si 合金(ここでは 1.5Si とする)をアーク溶解で作製し、石英真空アンプル中、Fe は 1173 K で 172.8 ks、および 1.5Si は 1373 K で 86.4 ks の均質化熱処理をそれぞれ行った。

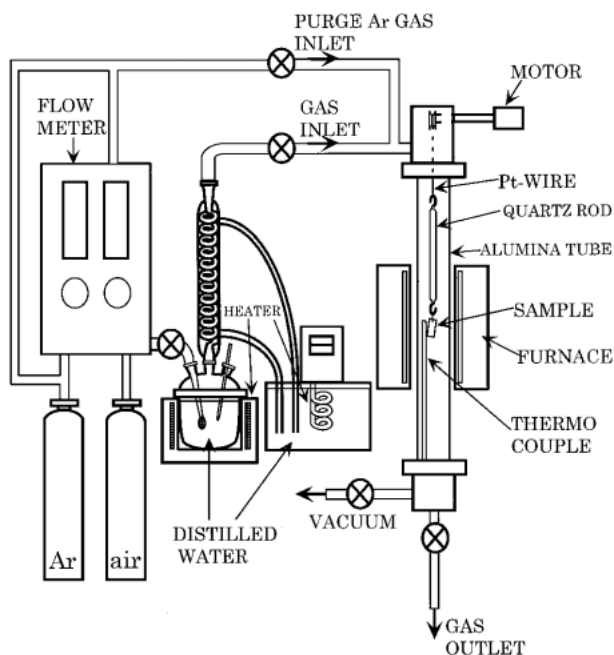


Fig. 1 Schematic drawing of the oxidation apparatus.

酸化用試験片は φ1.5 mm の孔を機械加工により開けた後、耐水研磨紙 #1500 まで、続いて表裏面を粒径 0.05 μm のアルミナ懸濁液で研磨し、メタノール・ベンゼン(容量比 1:1)混合溶液で超音波洗浄を行って酸化実験に供した。試料の表面積は約 2 cm²、厚さは 1 mm である。

Fig. 1 は酸化実験に使用した装置の模式図を示す。酸化は空気(air; 大同ほくさん(株)製)、または、その空气に水蒸気を添加した air-10.5 vol% H₂O 雰囲気中で行い、温度は 1273 K、酸化時間は最大 7.2 ks である。試料は Pt 線で石英フックに取り付け、反応管内を高純度 Ar ガス(公称 6N 純度)で数回ガス置換した後、Ar ガスを流しながら、まず電気炉を昇温した。実験温度に到達後、反応ガスに切り替え、反応管の均熱部にくるように試料をウインチで上昇させた。酸化実験中の反応管内のガス線速は $2.4 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ である。所定時間経過後、試料を低温部に下げて冷却した。

水蒸気の添加は次のようにして行った。Fig. 1 に示すように、air を 363 K に保持した温水中を通過させた後、冷却管を用いて任意の温度に冷却することによってその温度での飽和水蒸気を得た。この飽和水蒸気の凝結を防ぐため、ガス流路はテープヒーターで加温している。

酸化試料の表面スケールと断面組織の観察および元素分析は SEM-EDX と EPMA で、また腐食生成物の同定は XRD を用いて行った。EPMA の加速電圧は 15 kV、吸収電流は $3 \times 10^{-8} \text{ A}$ である。なお、EPMA で分析した箇所は組織写真にそれぞれ矢印で示した。

3. 結果

3.1 酸化の動力学

Fig. 2 は Fe-3SiO₂、また比較のために Fe と 1.5Si の air および air-10.5 vol% H₂O 雰囲気における 1273 K での酸化量の時間依存性を示す。Fe では、放物線的に酸化量は増加

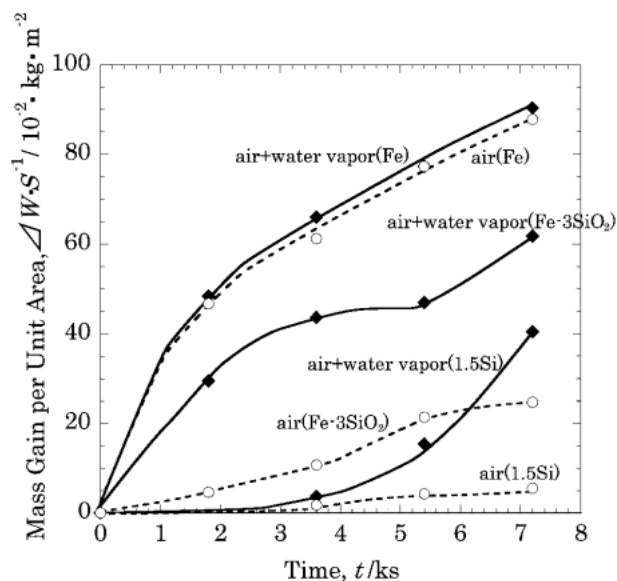


Fig. 2 Changes in mass gain per unit area with time for Fe, Fe-1.5Si alloy and sintered Fe-3SiO₂ oxidized at 1273 K in air and in air-H₂O.

し、水蒸気の影響はほとんど見られなかった．一方、1.5Si を air 中で酸化すると酸化量は非常に少ないのに対して、air-H₂O 雰囲気では、初期の潜伏期間を経た後酸化量は急激に増加している．Fe-3SiO₂ では、air 中では、初期段階で少ない酸化量を示すが、3.6 ks を過ぎると酸化量は増加する傾向を示す．さらに、air-H₂O 中で酸化すると酸化量はさらに増加し、特に、5.4 ks を過ぎると酸化速度は再び増大する傾向が見られ、1.5Si を水蒸気中で酸化した試料よりも酸化量は増加している．

3.2 断面構造

Fig. 3(a) と (b) は、Fe を air および air-10.5 vol% H₂O 中、1273 K で 7.2 ks 酸化した試料の断面組織を示す．これより、いずれの雰囲気でも、スケールは多層構造(合金側から FeO, FeO と Fe₃O₄ の混合相, Fe₃O₄, Fe₂O₃ の順に形成)を有することが明らかとなり、雰囲気による違いは認められない．

Fig. 4(a) は 1.5Si を air 中、1273 K で 7.2 ks 酸化した試料の断面組織を示す．外層スケールは複層で、合金側に薄い Si-rich 層(SiO₂, Fe₂SiO₄)、空気側に Fe₂O₃(Fe₃O₄ 含む)が生成している．また、合金表面には内部酸化層が厚く成長し、内部酸化層(SiO₂)が網目状に形成されている．また、図中の separation は試験後の降温の際に生じた．

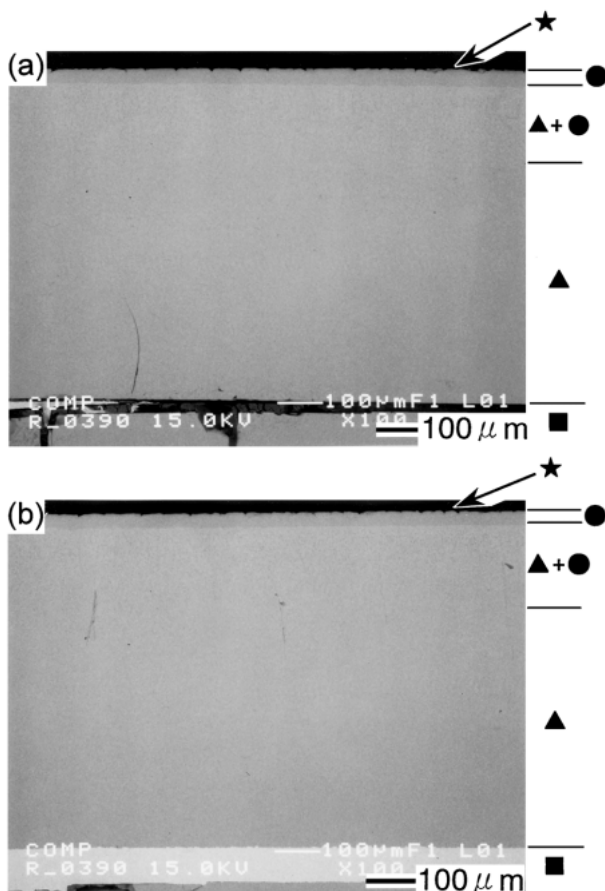


Fig. 3 BEI(Backscattered Electrons Image) cross-sectional microstructure of Fe oxidized at 1273 K in (a) air and in (b) air-10.5 vol% H₂O for 7.2 ks.
■ alloy ▲ FeO ● Fe₃O₄ ★ Fe₂O₃

Fig. 4(b) は 1.5Si を air-10.5 vol% H₂O 中、1273 K で 7.2 ks 酸化した試料の断面組織を示す．この場合、スケールは、合金側から FeO + Fe₂SiO₄, FeO, FeO と Fe₃O₄ の混合相, Fe₃O₄, Fe₂O₃ の順に生成した．合金表面には内部酸化(SiO₂)層が形成されている．また、FeO と Fe₃O₄ には大きな隙間が、また内層(FeO + Fe₂SiO₄)は多孔質であることが観察される．

Fig. 5 は Fe-3SiO₂ を air 中、1273 K で 7.2 ks 酸化した試料の断面組織と EPMA による Fe, Si および O の定量分析の結果を示す．これらより、生成したスケールは、合金側から FeO + Fe₂SiO₄, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ の順であると推定される．また、外層スケールの粒界に沿って隙間がみられた．

Fig. 6 に Fe-3SiO₂ を air-10.5 vol% H₂O 中、1273 K で 7.2 ks 酸化した試料の断面組織と EPMA による Fe, Si および O の分布を示す．スケールは少なくとも 4 層構造をとり、合金側から FeO + Fe₂SiO₄, FeO, FeO + Fe₃O₄, Fe₃O₄, Fe₂O₃ となっている．最内層の FeO + Fe₂SiO₄ と FeO の層間、FeO と FeO + Fe₃O₄ の層間にそれぞれ隙間が観察される．

Fig. 7 に Fe-3SiO₂ を air-10.5 vol% H₂O 中、1273 K で 7.2 ks 酸化した試料の Pt マーカー実験の結果を示す．マーカーは、FeO + Fe₂SiO₄ と FeO の層界面に存在していた．したがって、内層(FeO + Fe₂SiO₄)は、酸化種の内方拡散によって成長していることが分かる．

Fig. 8 に Fe-3SiO₂ を 1273 K の air 中で酸化した試料の

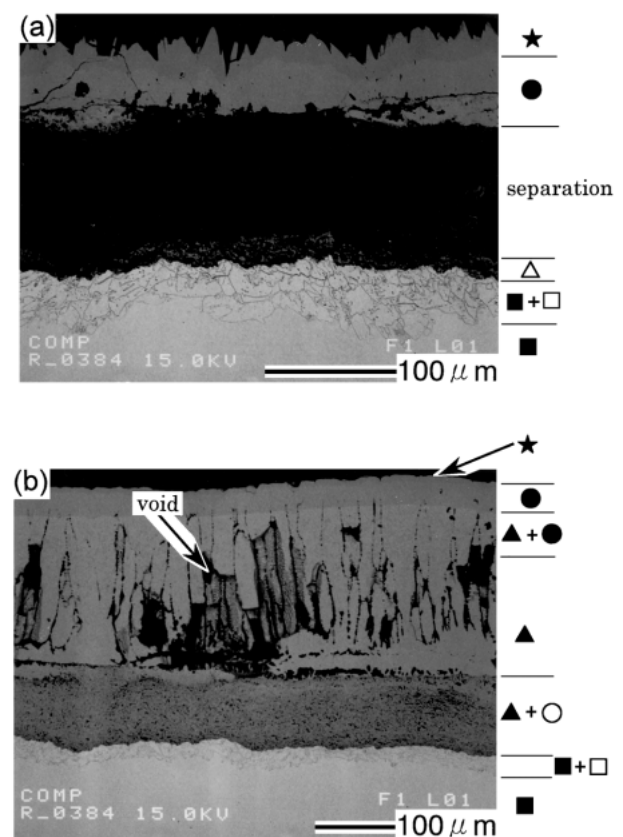


Fig. 4 BEI(Backscattered Electrons Image) cross-sectional microstructure of Fe-1.5Si oxidized at 1273 K in (a) air and in (b) air-10.5 vol% H₂O for 7.2 ks.
■ alloy ▲ FeO ● Fe₃O₄ ★ Fe₂O₃ ○ Fe₂SiO₄ □ SiO₂
△ Si-rich layer(SiO₂, Fe₂SiO₄)

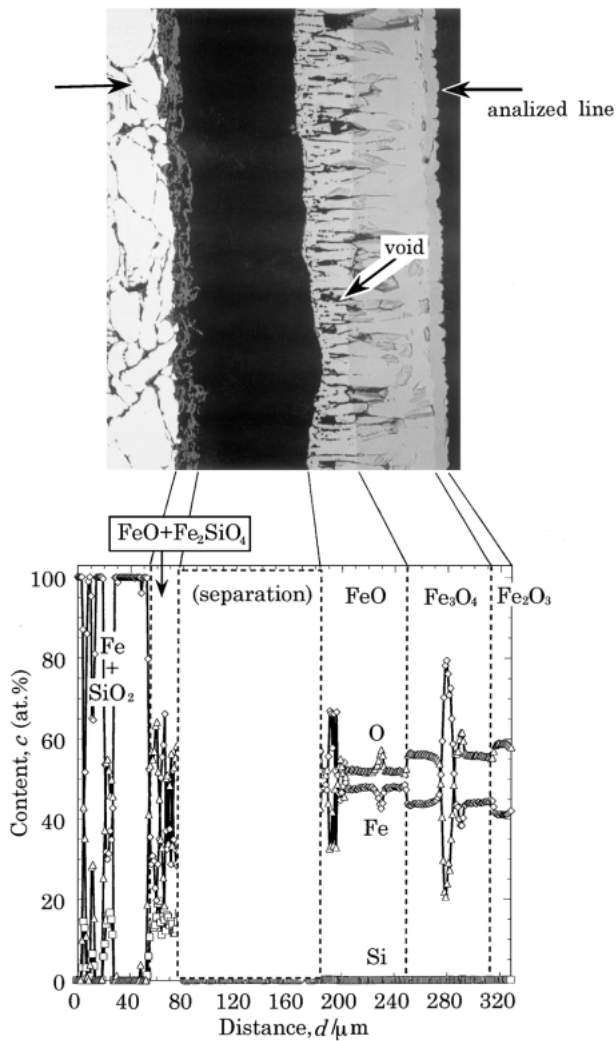


Fig. 5 BEI (Backscattered Electrons Image) cross-sectional microstructure and concentration profiles of Fe, Si, and O across a sintered Fe-3SiO₂ oxidized at 1273 K in air for 7.2 ks.

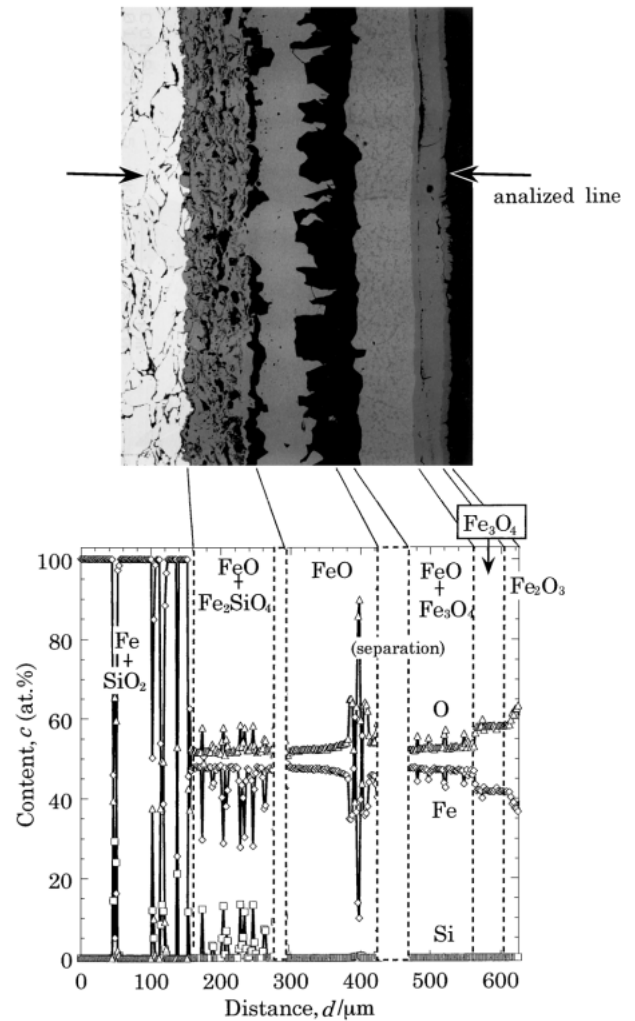


Fig. 6 BEI (Backscattered Electrons Image) cross-sectional microstructure and concentration profiles of Fe, Si, and O across a sintered Fe-3SiO₂ oxidized at 1273 K in air-10.5 vol% H₂O for 7.2 ks.

各層厚さの時間依存性を示す。また、Fig. 8 中に示した各点 ((a), (b), (c), (d)) の断面組織を Fig. 9 に示す。Fig. 8 および Fig. 9 に見られるように、内層の成長とともに外層中の Fe₃O₄ が厚く成長し、また、(d) 点ではじめて FeO が生成していることが分かる。Fig. 9 の (c), (d) を見ると、Fe₃O₄ および FeO 層の、スケール厚さ方向の酸化物結晶粒界に沿って写真縦方向に隙間が存在していた。

Fig. 10 に Fe-3SiO₂ を 1273 K の air-H₂O 中で酸化した試料の各層厚さの時間依存性を示す。また、Fig. 10 中に示した各点 ((a), (b), (c), (d)) に対応する断面組織を Fig. 11 に示す。Fig. 10 では (a) 点ですでに FeO が生成し、内層の成長とともに FeO 層も厚くなっている。(a) 点における断面組織を見ると、air 中と同様、粒界に沿って隙間が存在しているが、(b) 点では内層と鉄酸化物の界面に隙間が存在していた。しかし、(c) 点では、隙間が内層と鉄酸化物の界面および、FeO と FeO+Fe₃O₄ の層界面に存在していた。

4. 考 察

鉄基合金 (Fe-Si^{6,7}, Fe-Cr^{8,9}, および Fe-Al^{10,11}) の高温

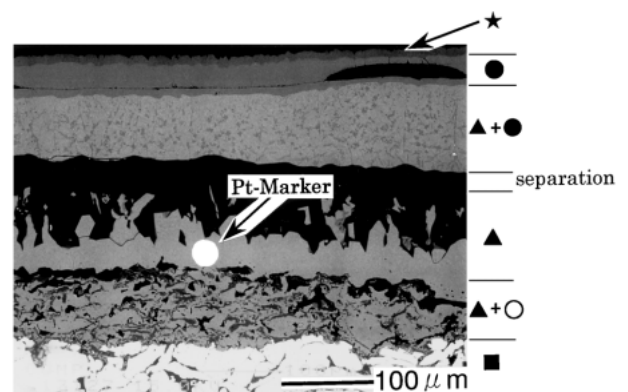


Fig. 7 Pt-marker position for a sintered Fe-3SiO₂ oxidized at 1273 K for 7.2 ks in air-10.5 vol% H₂O.
 ■ Sintered Fe-3 mass% SiO₂ ▲ FeO ● Fe₃O₄ ★ Fe₂O₃
 ○ Fe₂SiO₄

酸化に対する水蒸気添加の影響は、様々なガス雰囲気 (air-H₂O, O₂-H₂O, Ar-H₂O, および Ar-H₂-H₂O) において研究されている。それらの報告では、水蒸気添加雰囲気での酸化曲線は、初期の停滞期から加速酸化を起こす、S 字型の曲線

になるとされている．本論文における Fe-3SiO₂ 合金では air, air + H₂O いずれでも内・外複層スケールが形成し，外層中に隙間が存在し，内層は多孔質であることが明らかとなった．さらに，純鉄では Baud ら³⁾, Tuck ら⁴⁾, Rahmel ら⁵⁾

および著者らの既報^{1,2)}と同様に速度論およびスケール構造のいずれに対しても水蒸気の影響は観察されなかった．

Fig. 7 に示した Pt マーカー実験の結果から，合金側への

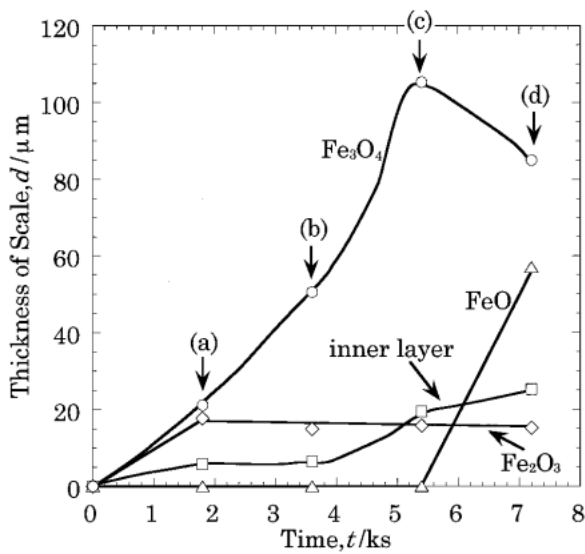


Fig. 8 Changes in thickness with time of a sintered Fe-3SiO₂ oxidized at 1273 K in air.

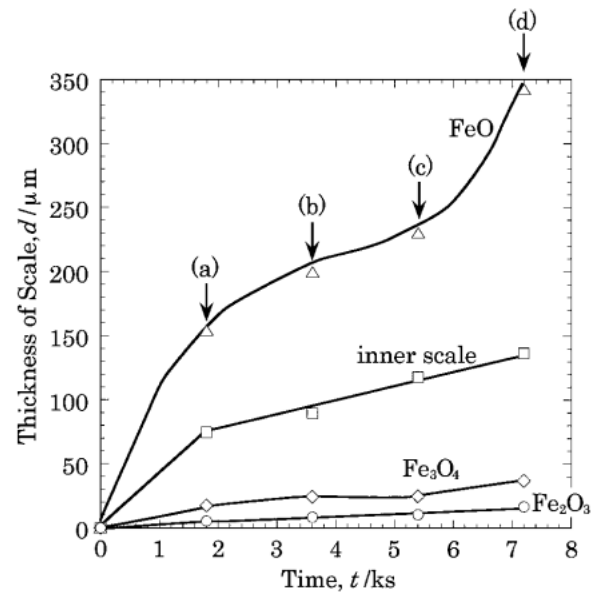


Fig. 10 Changes in thickness with time of a sintered Fe-3SiO₂ oxidized at 1273 K in air-10.5 vol% H₂O.

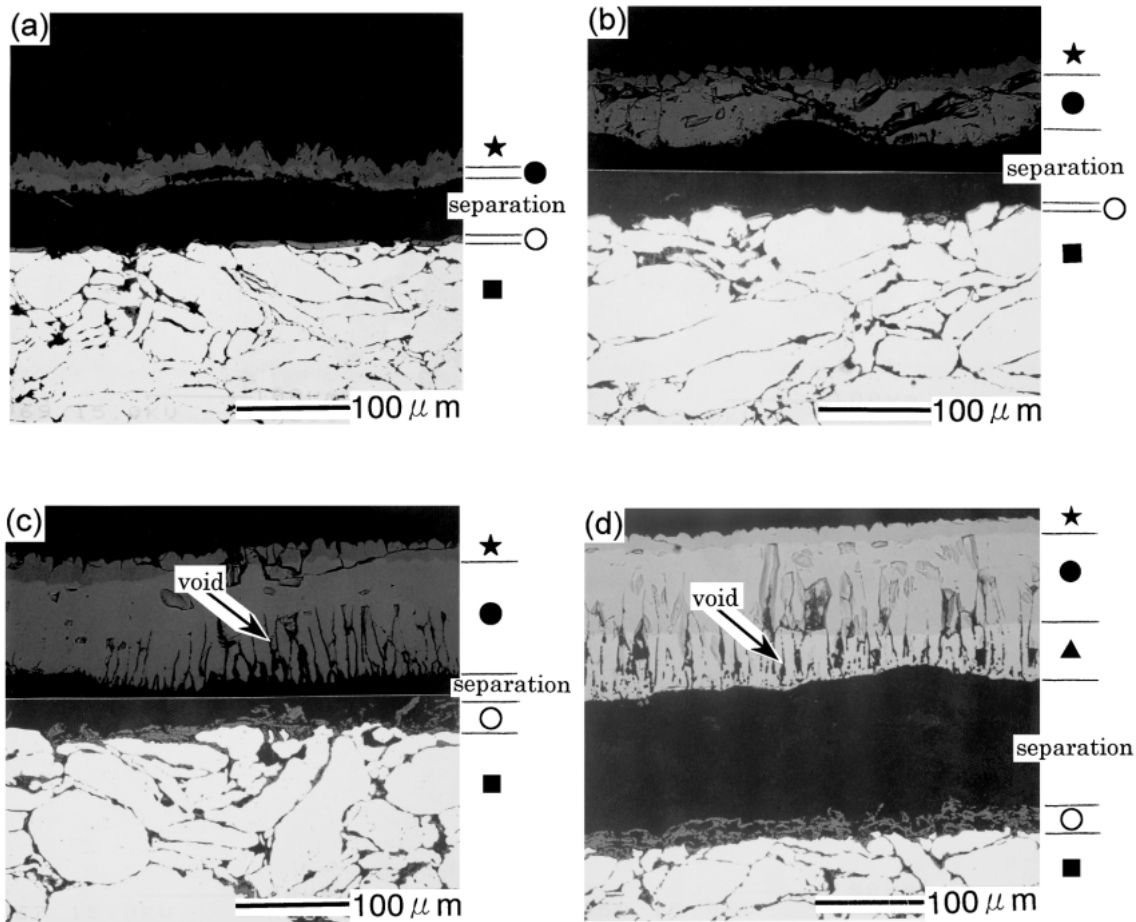


Fig. 9 BEI (Backscattered Electrons Image) cross-sectional microstructure of a sintered Fe-3SiO₂ oxidized at 1273 K in air for (a) 1.8 ks, (b) 3.6 ks, (c) 5.4 ks and (d) 7.2 ks.

■ Sintered Fe-3 mass%SiO₂ ▲ FeO ● Fe₃O₄ ★ Fe₂O₃ ○ inner layer

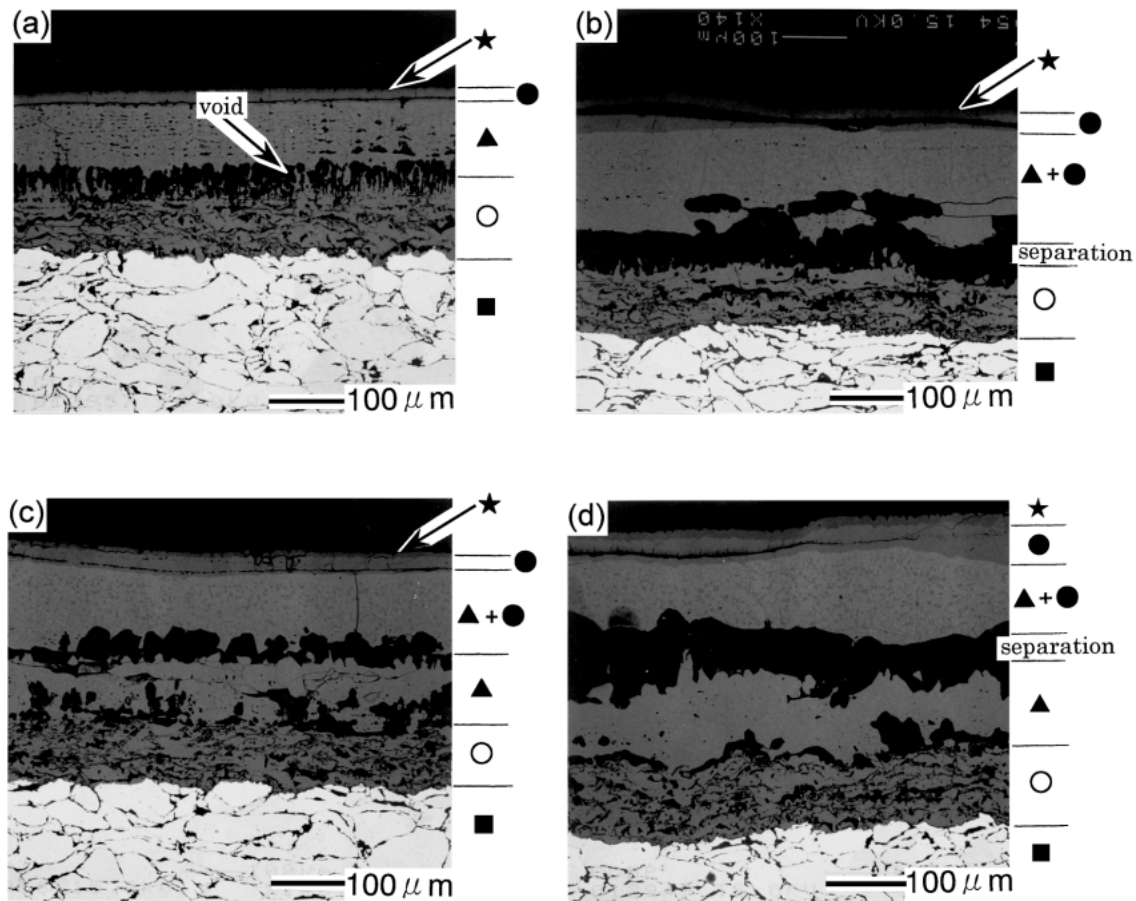


Fig. 11 BEI (Backscattered Electrons Image) cross-sectional microstructure of a sintered Fe-3SiO₂ oxidized at 1273 K in air-10.5 vol% H₂O for (a) 1.8 ks, (b) 3.6 ks, (c) 5.4 ks and (d) 7.2 ks.

■ Sintered Fe-3 mass% SiO₂ ▲ FeO ● Fe₃O₄ ★ Fe₂O₃ ○ inner layer

酸素の供給は外層スケールに亀裂等の欠陥がある場合、雰囲気中の酸素と水蒸気はこの欠陥を通して直接反応に関与することができる。一方、そのような欠陥が存在しない場合には、外層スケールの解離によって酸素が内層に供給される。Mrowec ら¹²⁾の機構によると特に、酸化物(または硫化物)の粒界が選択的に解離する。

Fig. 8 および Fig. 9 の(a), (b)点では、内層の成長は抑制されているが、外層中の Fe₃O₄ が成長し、(c), (d)の点では内層の成長とともに、FeO が厚く形成されている。すなわち、(a), (b)点では、内層は緻密で保護的な皮膜として作用しているように見えるが、(c), (d)の点では内層の保護性が低下するため、酸素の内方への拡散が起こると考えられる。したがって、合金から内層を通して Fe が外層に供給される速度が増大し、外層スケールは厚くなり、酸化量は内層の成長を伴って増加したと思われる。

Fe-3SiO₂ 合金の内層の形成機構は次のように考えられる。すなわち、Fe イオンが外方拡散し、その逆拡散として空孔が内方に移動する。この空孔が集合して形成した隙間(カーケンダールボイド)は、通常、純鉄では消失してしまう。これは、純鉄ではスケール/合金界面の移動を抑制する SiO₂ のような障害物が存在しないためである。しかし、Fe-3SiO₂ では、SiO₂ (内層に入ると FeO と反応して、Fe₂SiO₄ に変化する)が障害物として作用するため、合金/ス

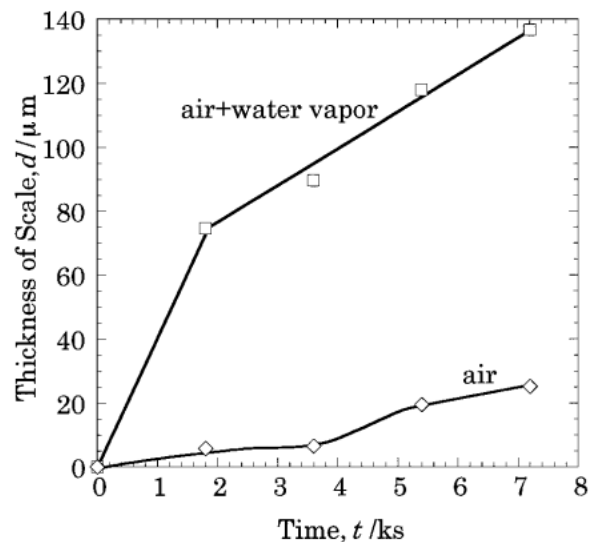


Fig. 12 Comparison of inner layer thickness of a sintered Fe-3SiO₂ oxidized at 1273 K.

ケール界面は移動することができずボイドとして残存することになる。このボイド中の酸素ポテンシャルは低いため、外層の鉄酸化物が解離し酸素が供給される。これが、Birks ら¹³⁾, Mrowec ら¹²⁾, 草開ら⁷⁾によって提案されたいわゆる

解離機構である。すなわち、この機構では水蒸気存在は加速的酸化の必要条件とはならない。

Fig. 12 は Fe-3SiO₂ を 1273 K の air, air-H₂O 中で酸化した試料の内層厚さの時間依存性とり出して比較したものである。この図より水蒸気を含む雰囲気では、乾燥空気よりも内層が厚く成長しているのが分かる。内層の成長は、Fig. 7 のマーカー実験の結果より、酸化種の内方拡散によって成長すると考えられるので、水蒸気含有雰囲気では、乾燥空気よりも多量の酸化種が内方に拡散していることが推定される。すなわち、水蒸気含有雰囲気では Fujii ら⁹⁾, Rahmel ら⁶⁾ および著者ら²⁾ が提案するボイドのチャンネルリングを介して水蒸気として移動すると考えることによって、多量の酸化剤の移動が説明される。

本研究の結果では、Fe-3 mass%SiO₂ 試料を乾燥雰囲気中で酸化すると多孔質な内層 (FeO + Fe₂SiO₄) が形成し、この内層の形成に対応して、外層スケール中にボイドチャンネルリングが形成した。すなわち、内層と外層のボイドの形成には、雰囲気中の水蒸気が必要でないことが分かる。これらの結果から、水蒸気含有雰囲気では解離と水蒸気の両機構が作用していると結論できる。したがって、内層の成長速度はこれら両機構による酸素および水蒸気のフラックスの大小関係に大きく依存する。なお、解離と水蒸気による酸素および水蒸気のフラックスの相対的寄与については、スケールの組織・構造、ボイド、クラックなどの欠陥、さらには酸化の進行にともなう組織変化を考慮して、決定されることが望まれる。

5. 結 論

Fe-3 mass%SiO₂ と Fe, Fe-1.5 mass%Si の、1273 K, air と air-H₂O における高温酸化挙動を調査した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) Fe-3 mass%SiO₂ を air 中で酸化すると、時間の経過

とともに内層が成長し、それに伴い Fe₃O₄ が生成・成長した。乾燥雰囲気でも、内層が形成し、それに伴い、外層スケール中にはボイドチャンネルリングが形成した。

(2) Fe-3 mass%SiO₂ を水蒸気含有雰囲気中で酸化すると、酸化の初期段階から内層が成長し、外層スケールには隙間が存在していた。水蒸気含有雰囲気では内層が厚く成長し、酸化量は増加した。

(3) 内層スケールを通る酸化種は、外層スケールの解離による酸素と水蒸気の両方が考えられる。

(4) Fe-3 mass%SiO₂ を水蒸気含有雰囲気中で酸化した場合の内層スケールの成長機構は、内層中の O₂ および H₂O のフラックスに依存する。

(5) Fe では、水蒸気の影響は見られなかった。これは、合金/スケール界面の移動を抑制する SiO₂ が存在しないため、内層が成長しないことによる。

文 献

- 1) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi and T. Narita: *Tetsu-to-Hagane* **86**(2000) 526-533.
- 2) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi and T. Narita: *Oxid. Met.* (in printing).
- 3) J. Baud, A. Ferrier, J. Manenc and J. Benard: *Oxid. Met.* **9**(1975) 69-97.
- 4) C. W. Tuck, M. Odgers and K. Sachs: *Corros. Sci.* **9**(1969) 271-285.
- 5) A. Rahmel and J. Tobolski: *Corros. Sci.* **5**(1965) 333-346.
- 6) A. Rahmel and J. Tobolski: *Werkst. Korros.* **16**(1965) 662-676.
- 7) K. Kusabiraki, T. Sugihara and T. Ooka: *Tetsu-to-Hagane* **77**(1991) 123-130.
- 8) C. T. Fujii and R. A. Meussner: *J. Electrochem. Soc.* **110**(1963) 1195-1204.
- 9) C. T. Fujii and R. A. Meussner: *J. Electrochem. Soc.* **111**(1964) 1215-1221.
- 10) W. E. Boggs: *J. Electrochem. Soc.* **118**(1971) 906-913.
- 11) S. Hayashi and T. Narita: *Proceedings of High Temperature Corrosion and Protection 2000*, held in Hokkaido, pp. 79-86.
- 12) S. Mrowec: *Corros. Sci.* **7**(1967) 563-578.
- 13) N. Birks and H. Rickert: *J. Inst. Metals*, **91**(1962-1963) 308-311.