

〈研究論文〉

## 304 스테인레스강의 응력부식균열에 미치는 pH의 영향

이종권\* · 김 만\* · 이주석\*\*

\* 한국기계연구소 부식공학실

\*\* 한국기계연구소 비파괴연구실

### Effect of pH on The Stress Corrosion Cracking of Sensitized AISI 304 Stainless Steel

J. K. Lee\* · M. Kim\* and J. S. Lee\*\*

\* Corrosion Lab. KIMM

\*\* Non-destructive Lab. KIMM

The effect of pH on the stress corrosion cracking was studied in 0.1 M sodium thiosulfate solution using two stress corrosion cracking testing methods (constant load and slow strain rate technique). The stress corrosion cracking resistance of sensitized 304 stainless steel decreased with lowering pH of the solution. Although the results agreed well in the above two experimental methods, slow strain rate technique was more efficient than constant load method in assessing the pH effect.

The acoustic emission signals during the experiments were analyzed, that supports the film rupture mechanism of stress corrosion cracking.

## 1. 서 론

최근 산업사고가 대형화됨에 따라 재료의 응력부식에 대한 방지책이 절실하게 되었다. 응력부식을 방지하기 위하여는, 구조물이나 plant의 설계전에 사용재료에 대한 응력부식성을 시험하여 사용환경에 가장 안전한 재료를 선택하는 것이 바람직하다. 그러나 종래에 내응력 부식성을 측정하기 위하여 사용되던 일정하중 시험법(constant load)이나 일정변형 시험법(constant deflection) 등에 의한 방법은 긴시간이 소요되고 많은 수의 시편이 필요할 뿐 아니라 소재-환경간의 관계를 완전하게 규명하지 못하였다. 이를 보완하기 위하여 적은 수의 시편으로 짧은 시간내에 소재-환경간의 관계를 규명함으로써

내응력 부식성을 정확하게 평가할 수 있는 방법이 필요하게 되었으며, slow strain rate technique(SSRT)을 이용한 응력부식 시험법이 시도되어 왔다.

본 연구에서는 SSRT를 이용하여 304스테인레스강의 내응력 부식성을 측정하고, pH의 영향을 조사하였으며, 일정하중법에 의한 응력부식 시험법과 비교함으로써 그 성능을 평가하고자 한다.

또 acoustic emission기술을 이용하여 균열의 발생시기를 탐지하여 상호 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1 시편준비

본 연구에는 1mm두께의 STS 304 스테인레스강

이 사용되었으며 그 화학조성은 표 1과 같다. 시편은 그림 1과 같이 gage section의 길이가 30mm 인 인장 시험편의 형태로 가공된 후 650°C에서 24시간 동안 예민화 열처리 하였다. 열처리한 시편은 표면 조건을 일정하게 하기 위하여 No 220, No 400, No 600의 사포로 연마하여 표면의 산화막을 제거하고 알코올로 세척한 후 응력부식 시험을 하였다. 시험 환경으로는 0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액이 사용되었으며 pH 변화에 따른 내응력 부식성을 조사하기 위하여 묽은 황산과 수산화칼륨 용액을 이용하여 pH5~10으로 조절하였다.

Table 1. Chemical Composition of STS 304

C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr
0.07	1.10	0.52	0.03	0.02	8.0	18.2

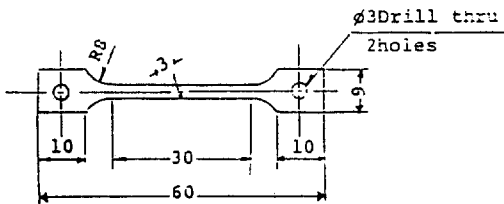


Fig. 1 Specimen of Constant Load SCC Test

2-2 응력부식시험

응력부식시험은 일정하중 시험법과 SSRT를 이용한 시험법의 두가지 시험방법을 사용하였으며 그 결과를 비교하였다. 시험동안 시편의 부식전위를 포화 카로멜 전극에 대하여 측정하였다.

일정하중 응력부식 시험시는 시편의 판단이 일어날 때 까지의 시간을 측정하였고, 하중이 걸린 후 240시간 경과 후에도 판단이 일어나지 않는 경우에는 응력부식이 일어나지 않는 것으로 간주하였다. 응력부식이 일어나지 않은 하중들 중에서 가장 큰 하중값을 임계응력으로 정의하여 내응력 부식성을 측정하는 parameter로 하였다. 즉 임계응력이 클수록 내응력 부식성이 크고 임계응력이 작을수록 내응력 부식성이 작은 것을 나타낸다.

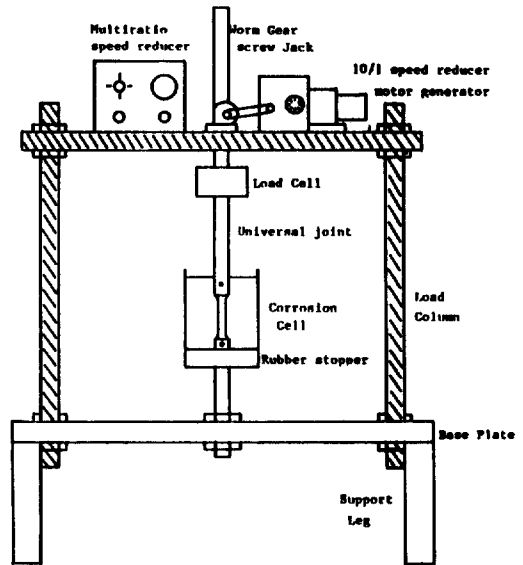


Fig. 2 Experimental Apparatus for SSRT

SSRT를 이용한 응력부식 실험을 위하여 변형율이 10<sup>-2</sup>/sec~10<sup>-8</sup>/sec의 저속으로 조절가능한 장치를 자체 제작하였으며 그 개략도를 그림 2에 나타내었다.

SSRT시험에서는 파단시까지의 소요시간을 측정하여 그 시간을 부식성 분위기가 아닌 대기 중에서 시험시의 파단시간으로 normalize 한 값을 내응력 부식성을 나타내는 parameter로 하였다. 이때 변형율은 항상 2.6×10<sup>-6</sup>/sec로 고정하여 실험하였다.

2-3 음향방출시험

응력부식 시험 동안 균열의 발생과 전파에 관한 정보를 얻기 위하여 음향방출(AE) 시험을 수행하였다. AE 장비는 AET 4900 system을 사용하였고 sensor는 175KHz에서 좋은 감도를 갖는 AC 175L을 사용하였다. sensor를 시편에 부착시킬 때 시편과 sensor 사이의 음향감쇄를 줄이기 위하여 접촉 부분에 Kraut Kraemer사의 ZG5 접촉매질을 도포하였고 절연 tape로 단단하게 고정하였다. Sensor에서 수신된 신호는 80dB로 증폭하여 0.24V 이상의 크기를 갖는 음파만을 검출하여 computer에 기억시킨 후 필요한 자료를 구하였다. 실험시 사용된 parameter의 하나인 에너지는 다음식에 의하여 구한 값이다.

$$E = \frac{A^2}{100}$$

E : 에너지

A : Amplitude (mV)

### 3. 실험결과

#### 3-1 일정하중 응력부식시험

예민화 처리된 STS 304강을 0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액에서 정하중 응력 부식시험에 의하여 실험하였을 때 하중에 따른 파단시간을 측정하였으며 그 결과를 표 2와 그림 3에 나타내었다.

그림 3에 나타난 바와 같이 pH 5~10사이의 분위기에서 응력이 커질수록 파단 시간이 짧아지는 것을 볼 수 있다. pH 5인 용액에서 142MPa의 응력에서는 300시간이 경과하여도 응력부식에 의한 파단이 일어나지 않았으며 175 MPa 이상의 응력에서는 응력부식에 의한 파단이 약 40시간 경과후에 일어났고 적용응력이 증가할수록 파단시간은 감소하여 371MPa에서는 5시간만에 파단되었다. 이러한 경향은 pH가 6, 8, 10인 용액에서도 마찬가지로 나타났다. 따라서, 임계응력은 pH가 10일때에는 191 MPa 이나 pH가 감소할수록 낮아져서 pH 6~8에서

는 175MPa, 그리고 pH 5인 용액에서는 142MPa이었다.

전자현미경으로 조사된 파단면은 사용된 용액의 pH와 응력에서 모두 균열이 입계를 따라 전파된 것

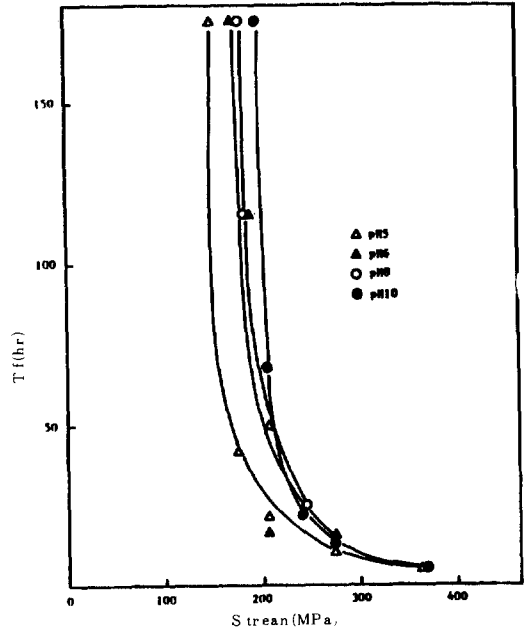


Fig. 3 Time-to-failure vs. Stress for Constant Load SCC Test.

Table 2. Result of Constant Load SCC Test

pH	Load (MPa)	t <sub>f</sub> * (hr)	Ec** (mV vs SCE)	pH	Load (MPa)	t <sub>f</sub> * (hr)	Ec** (mV vs SCE)
5	371	5	-130 ~ -180	8	273	12	-190 ~ -270
	273	11			240	26	
	208	50			208	58	
	208	20			191	117	
	175	41			175	>300	
	175	41					
	142	>336					
6	273	18	-180 ~ -230	10	371	5	-280 ~ -340
	208	16			240	22	
	191	113			208	69	
	175	>240			191	>240	

\* t<sub>f</sub> : time-to-failure

\*\* Ec : Corrosion Potential

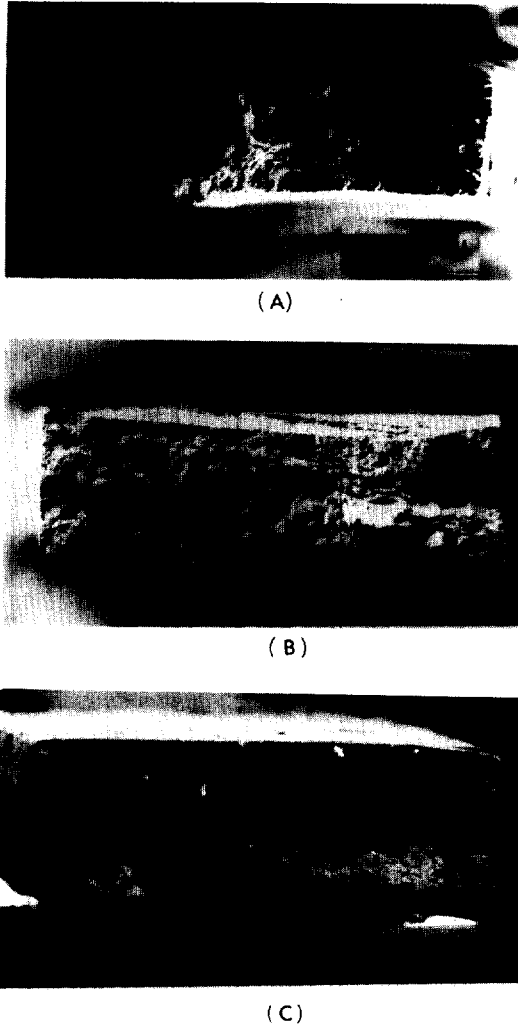


Fig. 4 Fracture Surface of Sensitized STS 304 Stainless Steel in 0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solution at pH8.

A) 273 MPa B) 240 MPa C) 191 MPa

을 보여 주었으며 그림 4에 pH 8인 용액에서 파단된 시편의 파단면을 여러 적용응력에 대하여 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 이들은 응력의 차이에 따라 별반 큰 차이를 보이지 않고 대체로 60~80%의 입계파단과 20~40%의 연성파단이 일어난 것을 알 수 있다.

AE를 이용하여 pH5로 조절된 0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액에서 응력을 371MPa로 부과하였을 때 시간에 따른 에너지의 변화를 그림 5에 나타내었다. 9000초 경

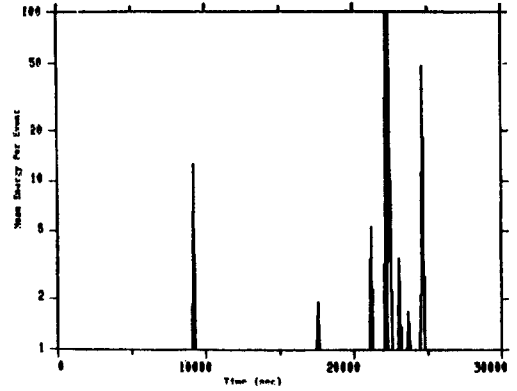


Fig. 5 Log of Mean Energy Per Event vs. Time for Constant Load SCC Test.

(371MPa, 0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pH5)

과시 높은 에너지의 event가 발생한 것을 볼 수 있다. 그후 17,000초에 두번째 peak가 나타났고 21,000초 후에는 다수의 peak가 나타난 것을 알 수 있다. 이것으로 보아 crack은 9,000초 경과후에 발생된 것으로 생각되며 시편의 총파단에 걸린 시간의 36%에 해당하는 시점에서 발생되었다. 21,000초 후에는 crack이 급격히 전파되기 시작한 것으로 생각된다.

진폭의 누적분포는 그림 6에 나타내었으며 power law model(11)에서의 b값을 그림 6의 기울기에서 구하였으며 그 값은 1.0이었다.

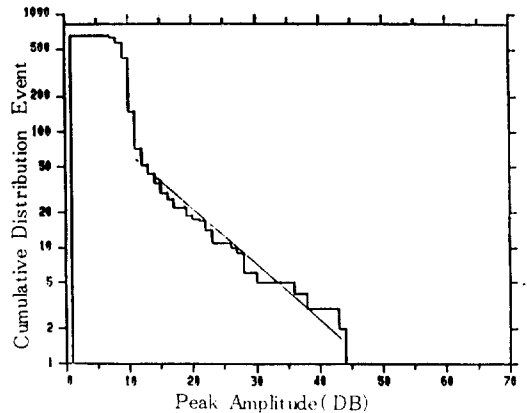


Fig. 6 Log of Cumulative Distribution Events vs. Peak Amplitude (DB) for Constant Load SCC Test

(371MPa, 0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PH5)

3-2 Slow Strain Rate Test

예민화된 STS 304 강을 0.1M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  용액에서 SSRT로 시험한 결과를 표 3과 그림 7에 나타내었다. 부식성 분위기가 아닌 대기중에서 실험시에는 인장강도 722MPa 이었고 파단까지 46시간 소요되었다. 부식성 분위기인 0.1M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  용액에서는 pH 10에서 파단시간이 10.1시간이었고 pH가 감소함에 따라 파단시간이 감소하여 pH5에서는 3.5 시간만에 파단되었다.

Table 3. Results of SSRT Test

pH	tf (hr)	UTS (Mpa)	Ec (mV vs SCE)	tf / tf, air
air	46.0	722	-	1.00
5	3.5	323	-140	0.08
6	4.5	346	-180	0.10
8	6.7	361	-220	0.15
10	10.1	442	-330	0.22
13	20.9	621	-330	0.45

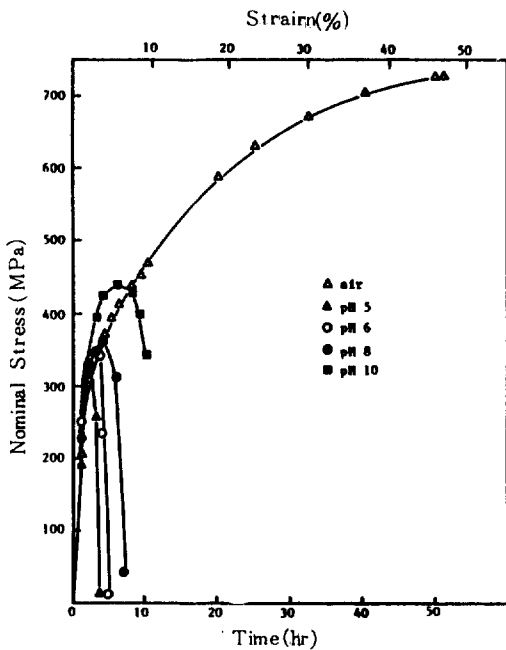


Fig. 7 Nominal Stress vs. time for SSRT

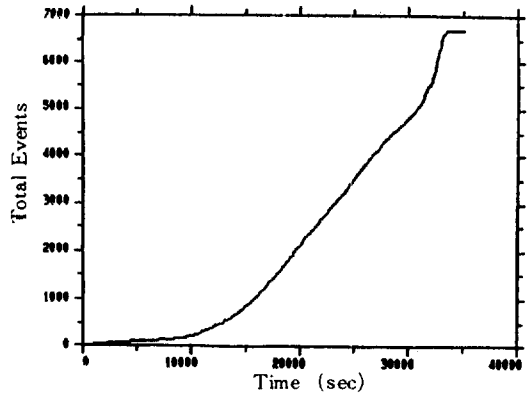


Fig. 8 Total Events vs. Time for SSRT SCC Test (0.1M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , pH5)

음향방출법에 의한 pH5로 조절된 0.1M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  용액에서 균열의 발생과 전파시험 결과는 그림 8에 나타내었다.

그림 8에 나타난 바와 같이 적용응력이 항복강도에 도달할 때 까지는(약 10,000초) event의 발생수가 많지 않았으나 항복강도를 지난 소성영역에서는 event 발생수가 약간 증가하였고 최대응력을 지나서는 event의 발생수는 급격하게 증가하였다. 파단이 일어난 33,000초 이후에는 event가 발생되지 않은 것을 알 수 있다. 그림 9는 event당 평균에너지를 나타내었으며 약 2,000초 경과후에 높은 에너지의 첫 peak가 나타났으며 4,000초에 두번째 peak가 나타났다. 그후 31,000초가 될때까지 특기할 만한 높은 에너지의 peak는 발생되지 않았으며 31,000초 후에는 매우 많은 수의 높은 에너지의 event가 나타난 것을 알 수 있다. 이것으로 보아 crack은 2,000초만에 발생되었고 31,000초부터 전파되기 시작한 것으로 생각된다. 이들은 전체 파단시간에 6%, 94%에 해당하는 값이다.

또 진폭의 누진분포를 그림 10에 나타내었고 이때 측정된 기울기 b값은 일정 하중응력부식 시험에서와 마찬가지로 1.0이었다.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  용액에서 예민화된 STS 304강의 내응력 부식성과 pH와의 관계를 조사하기 위하여 일정하중법과 SSRT를 이용한 응력부식시험의 결과를 pH의 함수로 그림 11에 나타내었다. 일정하중 시험법에서는 내응력부식성을 나타내는 기준으로 임계응

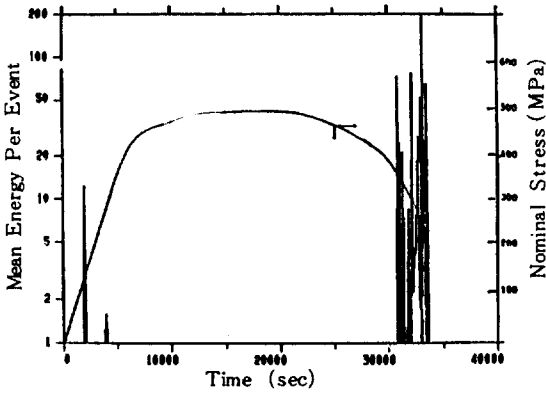


Fig. 9 Log of Mean Energy Per Event vs. Time for SSRT Test (0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pH5)

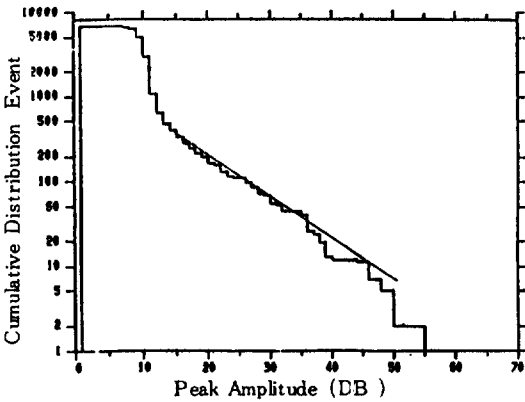


Fig. 10 Log of Cumulative Distribution Events vs. Peak Amplitude (DB) for SSRT SCC Test (0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pH5)

력을 그리고 SSRT 시험법에서는 부식성 분위기에  
서의 파단시간을 대기중에서 시험하였을 때의 파단  
시간으로 나눈 값인 파단시간비를 사용하였다. 그  
림에서 나타난 바와 같이 두 방법에서 모두 pH가  
증가함에 따라 재료의 내응력부식성이 커지는 것을  
보여주고 있다. 그러나 SSRT에서 얻은 시험결과  
가 pH의 영향을 더 명료하게 나타냄을 알 수 있다.

#### 4. 고 찰

앞에서 얻어진 결과에 의하면 예민화 처리된 STS  
304 강은 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 수용액 분위기에서 임계응력부식  
은 극히 일어나기 쉽고 용액의 pH에 크게 영향을  
받는다는 것을 알 수 있다. 그림 11에 나타난 바와

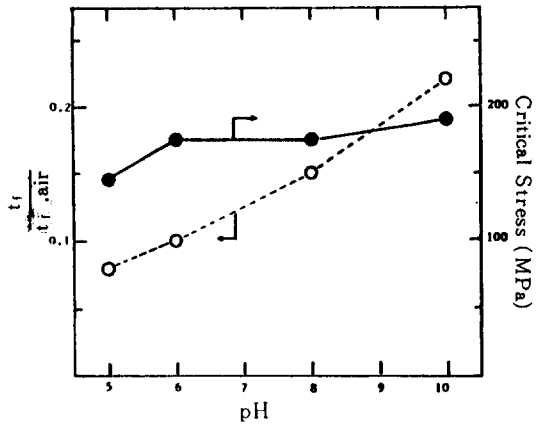


Fig. 11  $\frac{t_r}{t_{r,air}}$  and Critical Stress as a Function of pH.

같이 일정하중범이나 SSRT에 의한 응력부식 시험  
법에서 모두 pH가 증가함에 따라 내응력부식성이  
커지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 pH의 영향은  
K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 분위기<sup>(1,2)</sup>나 polythionic acid<sup>(3)</sup> 분위기  
에서 얻어진 결과와 잘 일치하고 있다.

Dhawale<sup>(6)</sup> 등에 의하면 tetrathionate는 thiosul-  
fate와 서로 다른 분위기이지만 적어도 응력부식  
을 일으키는 점에 있어서는 매우 깊은 관계가 있다  
고 하였다. 그림 12는 그들의 실험결과를 나타낸  
것으로 같은 황의 농도에서 두 이온들에 의한 응력  
부식정도가 같은 것을 알 수 있다. 이 결과에서 이  
들 두 이온들은 서로 다른 이온이지만 응력부식을  
일으키는데는 같은 역할을 하는 것으로 보고 되었  
다. 이들의 결과는 thiosulfate와 tetrathionate가  
비슷한 pH의존성을 보인다는 점에서 본 연구 결  
과와 잘 일치하고 있다. 특기할만한 사실은 산성영  
역에서 뿐 아니라 알칼리 pH영역에서도 응력부식  
이 일어난 점이다. Griess<sup>(4)</sup> 등은 용접된 STS  
304에 pH9.3인 thiosulfate용액을 분무하였을 때  
168시간 후에도 응력부식이 일어나지 않는다고 하  
였으나 Newman<sup>(5)</sup> 등은 pH 9.1의 thiosulfate 용액  
에서 약 10시간에 응력부식이 일어났다는 상반된  
보고가 있어 이의 확인이 필요하였으나 본 실험에  
서는 물론 NaOH의 첨가에 의하여 pH 10에서는 물  
론 pH를 13까지 증가시켰을 때도 SSRT실험시 약  
21시간 후에 응력부식이 일어나 알칼리의 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

분위기에서도 응력부식이 일어나는 것이 확인되었다. 이것은 polythionic acid에서 응력부식을 억제하기 위해 pH를 9이상으로 증가시키는 방법<sup>16)</sup> 과 비교해 보면 polythionic acid에서의 부식과 tetrathionate나 thiosulfate에서의 응력부식 mechanism이 다를 수도 있다는 것을 시사하고 있다. 그러나 Ahmad등<sup>17)</sup> 은 polythionic acid에서의 심한 응력부식 현상은 tetrathionate가 주원인 이라고 발표한 바 있어 이에 대한 보다 폭넓은 연구가 요구된다.

그림 13에 Fe-S-H<sub>2</sub>O 계의 potential-pH 상태를 나타내었다. 그림에는 3가지 실험에서 응력부식이 심하게 나타난 전위영역을 화살표로 나타내었다. A는 pH 1의 polythionic acid (8), B와 C는 thiosulfate 용액<sup>5,9)</sup>에서 얻은 결과이다.

다만 B와 C는 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액의 자연 pH (pH 7~9)에서 시험되었지만 crack 선단에서 산성화 될 때의 pH를 3으로 가정한 것이다. 이들 세 실험에서 얻은 조건은 모두 Fe<sup>2+</sup> + S가 안정한 조건과 일치하고 있으며 일부조건에서 crack 내부에 황이 석출된 것이 발견되어 이를 근거로 원자상태의 황은 응력응력부식을 일으키는데 중요한 역할을 하고 있다

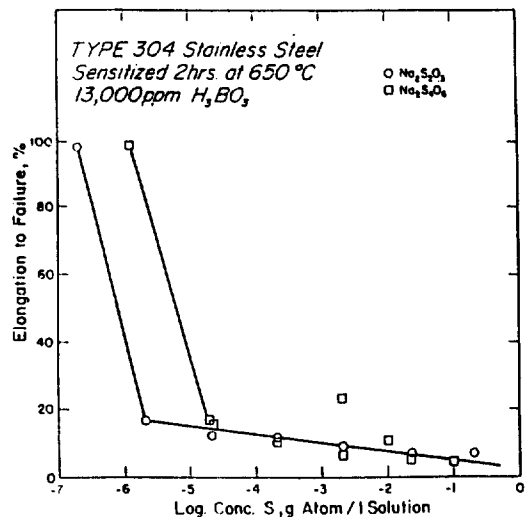


Fig. 12 Elongation to Failure vs Concentration of Sulfur for Sensitized Type 304SS in Air Saturated Boric Acid Solution Containing Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> at Room Temperature

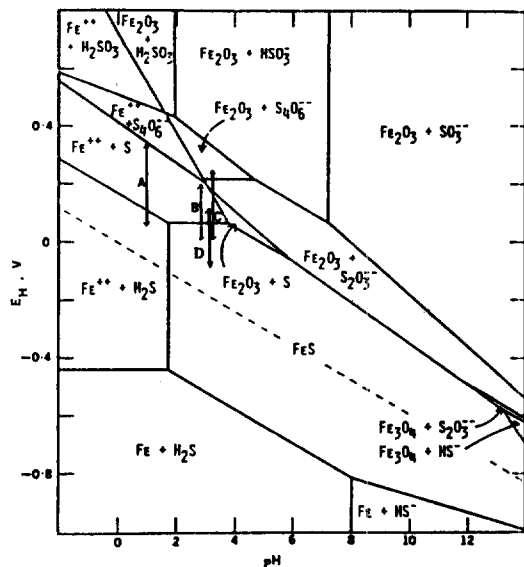


Fig. 13 Potential pH Diagram for Fe-S-H<sub>2</sub>O at 298 K, not Considering SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> All Equilibria Involving Dissolved Species are drawn for Unit Activity; Equilibria Involving H<sub>2</sub>S are for 1 Atmosphere Gaseous H<sub>2</sub>S.  $\mu^\circ$  (FeS) = -97.7 KJ mol<sup>-1</sup>; Other Values from Pourbaix "Atlas." Severe Cracking Ranges are Indicated by Arrows:

고 보고되었다<sup>19)</sup> Crack 선단의 pH를 앞에서 언급한 연구에서와 마찬가지로 3으로 가정하여 본 연구에서 얻어진 전위구역은 D로 표시하였으며 pH 5~8에서 얻어진 값은 앞의 다른 연구결과와 마찬가지로 Fe<sup>2+</sup> + S의 안정영역과 일치하고 있으나 pH 10이상에서는 FeS의 안정영역과 일치하여 원자상태의 S가 thiosulfate 용액에서 응력부식을 일으킨다는 것과는 상이한 결과를 보이고 있다. 그 뿐 아니라, 어느조건에서도 Zucchi<sup>11)</sup>, Dhawale<sup>10)</sup> 등이 발견한 바와 같은 황의 석출은 발견되지 않았다. 한편 Horowitz<sup>12)</sup> 등은 thiosulfate 이온이 스테인레스강에 응력부식을 심하게 발생시키는 것은 원자형태의 S(황) 때문이 아니라 thiosulfate 이온들이 표면에 흡착되어 예민화된 조직의 양극 용해속도를 증가 시켰기 때문이라고 보고하였다. 본 연구에서는 thiosulfate ion의 흡착에 대한 연구는 별도로 수행되지 않았으며 부식 기구의 규명을 위해서는 흡착에 대한 깊은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

AE 실험에 의하면 SSRT에서는 균열의 발생이

항복강도에 도달하기 이전에 나타났으나 최대강도 점을 지나서야 성장하기 시작한 것을 보여준다.

Lin<sup>10</sup>은 실험중단법에 의하여 crack의 길이를 측정할 결과 균열의 발생시점은 알 수 없었으나 균열성장은 최대강도점에서 시작한 것을 발견하였으며 이것은 본 실험의 결과와 잘 일치하고 있다.

SSRT 실험에서 균열의 발생시점에 대하여는 실험초기부터 발생한다는 것과 인장강도를 지난후부터 발생한다는 두 가설이 나와있으나 첫번째 가설이 film rupture 이론에 의하여 더 신빙성이 있었다. 본 연구에서는 AE를 이용하여 인장의 초기부터 균열이 발생한다는 것이 입증되었다. 그리고 일정하중법과 SSRT 법을 비교해 보면 SSRT에서는 실험초기(중 파단시간의 6%)부터 균열이 발생하는데 비하여 일정하중법에서는 균열발생에 상당한 시간(파단시간의 36%)이 소요된 것을 알 수 있다. 이것은 스테레스강의 응력부식이 film rupture mechanism에 의하여 일어난다는 것을 간접적으로 증명하고 있다.

AE에서 얻은 음향진폭의 누적분포에서 얻은 b값은 음향 source의 mechanism과 밀접한 관계가 있음이 알려져 있다<sup>11</sup>. 앞에서 설명된 결과에 의하면 일정하중법이나 SSRT에서 얻은 값은 모두 1.0이었으며 이것은 시험이 모두 응력부식에 의하여 파괴되었기 때문이다. 이 결과는 실제의 plant가 손상되었을 때 그 손상위인 규명에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

## 5. 결 론

1. 예민화 처리된 STS 304강은 0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액에서 응력부식에 매우 취약하며 용액의 pH가 감소할수록 응력부식이 쉽게 일어난다.
2. Slow Strain Rate Technique(SSRT)은 일정하중시험 방법과 비교하여 볼 때 SCC에 미치는 pH의 영향을 정확하게 측정할 수 있을 뿐 아니라 측정시간과 시험수에 있어서 경제적이다.
3. 일정하중 시험법은 임계하중을 구할 수 있으며 0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액에서 일정하중 시험법에 의하여 얻은 예민화 처리된 STS 304강의 응력부식 균열 임계하중은 pH 5에서 142MPa, pH 10에서 191

MPa이다.

4. SSRT 시험시 crack은 항복강도보다 낮은 응력에서 발생된다.

5. SSRT에서는 초기에 균열이 발생하여 최대 응력을 지나서 전파되기 시작하나 일정하중 시험법에서는 종파단시간의 1/3 이상이 지나서 균열이 발생된다.

6. 응력부식에 의하여 파괴되었을시 응력을 가하는 방법에 관계없이 power law model에 의한 지수값은 1.0이다.

## 참 고 문 헌

1. F. Zucchi, A. Frignani, G. Trabaneli and M. Zucchini; La Metallurgia Italiana, No. 4, p188 (1976)
2. A. J. Brophy; Materials Performance, p9, May, (1974)
3. A. Dravnieks and C. H. Samans; J. Am. Pet. Inst., Vol. 37, p 100 (1957)
4. J. C. Griess and A. L. Bacarella; Nuclear Technology, Vol. 10, p546 (1971)
5. R. C. Newman, K. Sieradzki and H. S. Isaacs; Metallurgical Transactions A, Vol. 13A, Nov, p2015 (1982)
6. NACE Standard RP-01-70 (1985 Revision) Item No. 53004
7. S. Ahmed, M. L. Mehta, S. K. Saraf and I. P. Saraswat; Corrosion, Vol. 39, p333 (1983)
8. I. Matsushima; Boshoku Gijutsu, Vol. 22, p 141 (1973)
9. S. Dhawale, G. Cragolino and D. D. Macdonald; EPRI NP-2531, Palo Alto
10. L. F. Lin, G. A. Cragolino, Z. Szklarska - Smialowska, and D. D. Macdonald; EPRI Progress Report, FCC 7805, January - June, p33 (1980)
11. A. A. Pollock; International Advances in Non-destructive Testing, Vol. 7, p 215 (1981)
12. H. H. Horowitz; J. Electrochem. Soc., Vol 132, p 2064 (1985)