

## 용융아연도금욕중 첨가원소가 아연도금층의 부식거동에 미치는 영향

문 만 빈 · 차 승 수  
동부제강 기술연구소 표면처리연구팀

### Effect of Alloy Additions in Hot Dip Galvanizing Bath on Corrosion Behavior of Hot Dip Zn Coated Layer

Man Been Moon, Seung Soo Cha

*Dong Bu Steel Co. Ltd., Technical Research Laboratories, Surface Treatment Team, Incheon 404-250*

Alloy-added Zn sheets with 0.5mm thickness were produced through melting and hot rolling procedures in order to investigate the effect of the alloy additions in a hot dip galvanizing bath on the corrosion behavior of the hot dip Zn coated layers employing wet exposure tests and salt spray tests. The tensile fractured surfaces of the Zn alloy sheets after the wet exposure tests and the composition of the corrosion products after the salt spray tests were analyzed by SEM, AES and XRD. The following results were obtained.

(1) When Pb content in some alloys was more than 0.02%, severe intergranular corrosion deterioration was observed with increasing exposure time during the wet exposure tests. Also from the atmospheric aging and impact tests of the galvanized sheets from CGL(Continuous Galvanizing Line), it was proved that the hot dip Zn coated layers containing 0.08% Pb were very susceptible to intergranular corrosion deterioration while the Pb-less Zn coated layers were not affected at all.

(2) When Mg was added to the alloys containing Pb, intergranular corrosion attack became more distinctive due to instability of magnesium plumbide( $Mg_2Pb$ ) formed at grain boundaries.

(3) The addition of Mg to the alloys was greatly effective in decreasing the corrosion rate of the specimens exposed to the salt spray tests. From XRD analyses, it was found out that Mg had a stabilizing effect on the formation of the less conductive corrosion product,  $Zn(OH)_2$ , as compared to  $ZnO$ .

#### 1. 서 론

용융아연도금(CG : Continuous Galvanizing)에 있어 욕성분은 아연도금판의 품질을 결정하는 중요

한 인자로 작용한다.<sup>1,2)</sup> 일반적으로 용융아연욕중에는 Al, Pb 등의 원소가 도금밀착성 및 젖음성의 향상을 목적으로 일정치 이상 함유되어 있으며 이러한 원소는 내식성 특히 시효입계부식성 등에 민

감하여 아연도강판에 있어 도금층의 경시에 의한 내식성 및 가공성 열화에 지대한 영향을 미친다.<sup>3-7)</sup> 실제로 Pb를 일정치 이상 함유하는 용중에서 도금된 아연도강판은 생산후 시간이 지남에 따라 도금층의 Crack 및 박리를 일으키기 쉬우며 가공용 소재나 도장강판용 소재로 사용될 경우 장기간의 품질 보증에 장애요인이 되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 아연도강판의 도금층에 해당하는 각속조성별 Alloy를 직접 용해, 열연 등을 통하여 0.5mm의 두께를 갖는 아연판으로 제작하였고 염수분무시험, 항온항습시험, 전기화학시험 등을 통하여 실용되고 있는 Pb 함량과 Al, Mg 등의 첨가원소가 Zn의 부식거동에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 AA(Atomic Absorbance Spectrophotometer), EPMA(Electron Probe Micro-Analyzer), XRD, AES(Auger Electron Spectrometer) 등을 사용하여 각 시편의 조성, 조직, 부식생성물 등을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편 제작

시험용 용해로와 주형을 준비하여 Table 1과 같이 원하는 조성별 Ingot를 대기중에서 용해하여 제작하였다. 각 Ingot는 두께 10mm의 적당한 크기로 절단한 후 Grinding을 하여 주었으며 시험용 소형 압연기와 Muffle Furnace를 이용하여 250°C에서 0.5 mm 두께로 열간압연을 행하였다.

열간압연된 각 조성의 아연판을 가지고 Milling 및 Shearing을 통하여 인장시편(KS B 0815, JIS Z 2201 13B)과 염수분무시험 시편(11×4cm<sup>2</sup>)을 제작하였다. 모든 시편에 대해 250°C에서 30분간 보정 열처리를 하여 주었고, Fig. 1에 표시된 바와 같은 조건으로 탈지 및 산세를 하여 수세 건조 시킨 후 Desiccater에 보관하였다. Table 1의 시편 조성은 AA(GBC, Model 903)를 이용하여 분석하였다.

### 2.2 실험방법

조성에 따른 각 시편의 시효 열화성을 알아보기 위하여 각 시편을 50°C, 98% RH(Relative Humidity)의 조건하에서 2주와 4주간동안 항온항습시킨 후 인장시험기(Shimadzu Model Dataletty 401)를 이용하여 인장속도 10mm/min로 하중 200kg의 조건하에서 인장실험을 행하여 시효 입계 부식에 의한 가공 특성의 열화 정도를 알아 보았다.

인장시험에 의한 판단면의 형태를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL JSM 840A)을 사용하였으며 입계로부터 입내로 첨가 원소의 분포 상태를 알아보기 위하여 AES(Model Perkin/Elmer PHI 610)을 이용하여 점분석 및 Depth Profile을 행하였다.

각 조성별 아연판의 내식성을 알아보기 위하여 5% NaCl 용액으로 35°C에서 염수분무시험을 실시하였으며, 일정시간별 무게감량측정 및 표면관찰을 행하였다. 또한 전기화학 Cell의 Working Electrode로 바로 사용할 수 있도록 시편을 준비하여 24 시간 동안 염수분무시험을 행한 후 각 시편의 부식

Table 1. Chemical compositions of the Zn alloys analyzed by AA.

Specimen No.	Composition(wt. %)					
	Al	Pb	Mg	Sb	Fe	Sn, Cd etc.
1	0.220	Tr.	Tr.	Tr.	0.018	Tr.
2	0.208	0.022	Tr.	Tr.	0.026	Tr.
3	0.207	0.041	Tr.	Tr.	0.037	Tr.
4	0.177	0.080	Tr.	Tr.	0.053	Tr.
5	0.183	Tr.	0.118	Tr.	0.045	Tr.
6	0.178	0.080	0.115	Tr.	0.069	Tr.

\* Tr. : Trace.

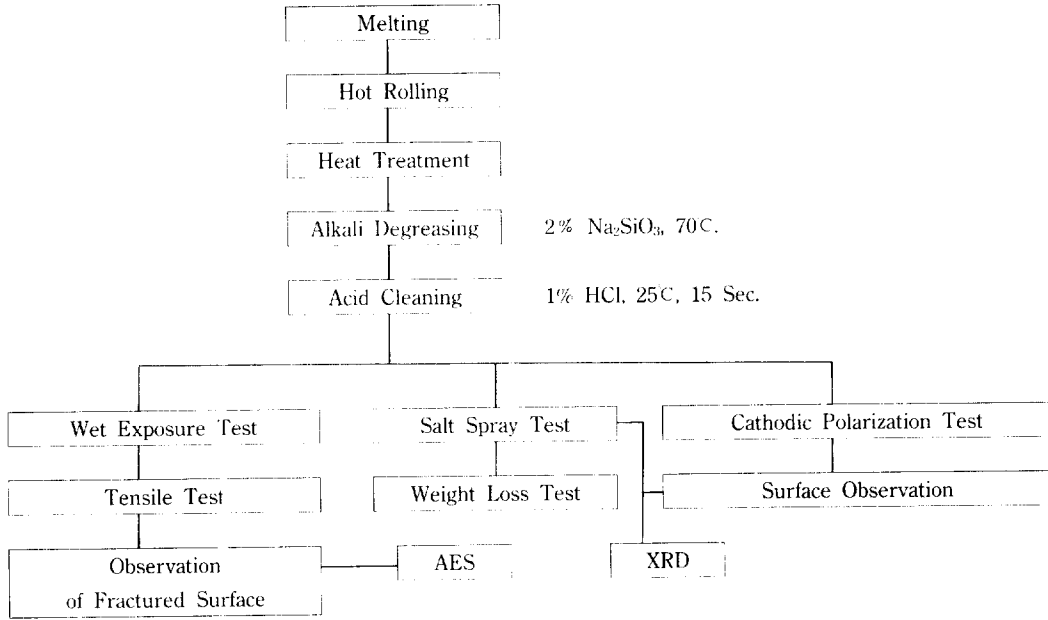


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

생성물에 대한 보호적 특성을 평가하기 위하여 Potentiostat(EG&G Model 273)을 이용하여 음극분극 거동을 조사하였으며 부식생성물의 조성은 XRD (Rigaku, Model Geigerflex, D/Max-B System, Target : CuKa)를 사용하여 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 내시효열화성 시험

##### 3.1.1 항온항습시효 및 인장시험

본 시험에서는 실제 용융아연욕조성에 상응하는 0.1%이하의 저 Pb와 0.1%가량의 Mg첨가에 대하여 항온항습시험 및 인장시험 등을 통하여 그 영향을 조사하였다. 그 결과 Pb 함량이 0.02%를 초과 할 경우 시효에 따라 급격한 부식취화가 발생하였으며 Pb와 함께 Mg이 첨가될 경우 부식취화는 더 심해지는 경향을 나타내었다.

Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4는 Pb 함량별로 항온항습시효시간에 따른 인장강도, 항복점 및 연신률의 변화를 나타낸 것이다. Pb함량이 0.02% 이상인 경우

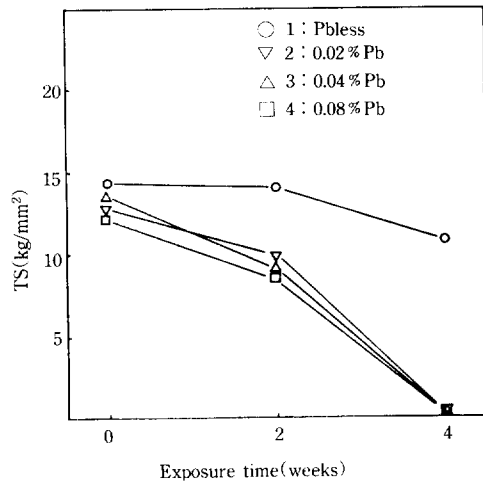


Fig. 2. Effect of Pb content and exposure time on tensile strength of Zn alloy sheets after wet exposure test(50°C, 98% RH).

항온항습시효시간이 2주 및 4주로 증가함에 따라 인장강도와 항복점이 급격히 감소하고 4주후에는 거의 0에 가까우며 손으로 가볍게 힘을 주어도 쉽게 부러지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5의 (a), (b),

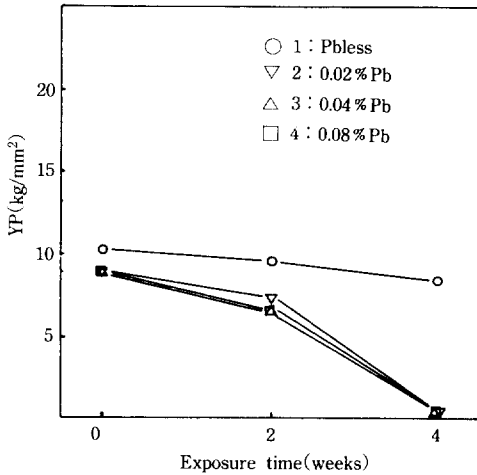


Fig. 3. Effect of Pb content and exposure time on yield point of Zn alloy sheets after wet exposure test (50°C, 98% RH).

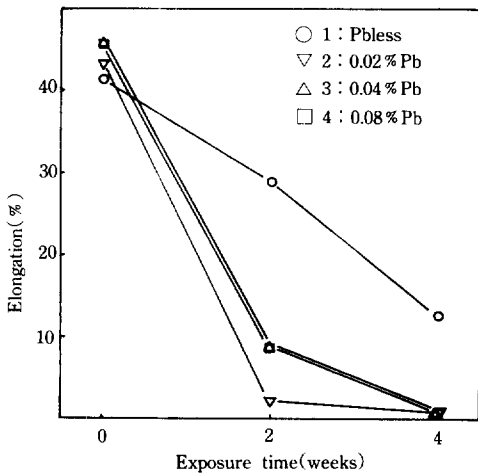


Fig. 4. Effect of Pb content and exposure time on elongation of Zn alloy sheets after wet exposure test (50°C, 98% RH).

(c), (d)는 각 경우의 시편에 대하여 인장시험후 파단면을 SEM을 사용하여 관찰한 결과이다. Pb 함량이 높고 항온항습 시효시간이 길수록 파단면의 파괴 형태가 입내파단면을 포함하는 연성 파괴 형태에서 입계파괴 형태로 현저하게 변화하고 있는 것을 알 수 있다. C. W. Robert 등<sup>8)</sup>은 Cast Zn-Al

Alloy에 대한 조사를 통하여 Al 존재하에서 Pb, Sn, Cd 등의 첨가에 의한 입계부식 촉진현상을 보고한 바 있다. 그는 응고시 초기 생성된 과포화 상태의 Al 고용체가 불안정하기 때문에 이상적인 조건하에서 석출은 입계에서 발생하므로 시효에 따른 Al의 입계로의 확산 경향이 존재한다는 전제 하에, Al이 비보호적 산화막을 형성하게 되며 특히 입계에 Pb 등의 불순물이 존재하게 되면 전위차에 의해 Zn중 Al고용체의 부식속도를 가속시키는 것으로 제안하였다. 前田 重義 등<sup>7)</sup>도 Al과 함께 0.1%이상의 고 Pb 첨가 효과를 조사하였는 바, 입계부식에 대하여 초기 입계에 석출한 Al이 Anode로 Zn가 Cathode로 되어 부식되지만 음극반응에 의해 생성된 OH<sup>-</sup> 이온에 의해서 Al이 부동태화되고 나면 입계의 Pb가 Cathode, Zn가 Anode가 되는 과정을 가지고 부식이 진행되는 것으로 보고한 바 있다.

Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8은 Pb-less(Pb함량: Trace) 및 0.08% Pb를 함유하는 시편에 0.01% 가량의 Mg이 첨가된 경우의 항온항습시효시간에 따른 인장강도, 항복점 및 연신률의 변화를 나타낸 것이다. Pb-less 시편의 경우는 Mg 첨가에 의해 초기 인장강도와 항복점은 증가, 연신률은 감소하였고 항온항습시효의 진행에 따라서 인장강도와 항복점은 다소 감소하였으며 연신률은 현저히 떨어지는 것을 나타내었다. 0.08%의 Pb를 함유하는 경우는 Mg 첨가 여부에 관계없이 모두 급격한 부식열화 현상을 보이며 특히 Mg을 첨가한 경우는 2주만에 완전히 취화되는 현상을 보여주었다. Fig. 9의 (a), (b)에 그 파단면의 형상이 나타나 있다. Mg첨가에 의해 입자가 미세화되어 있는 것으로 나타나 초기 인장강도와 항복점의 향상 효과를 설명하여 주고 있으며 (b)의 경우 2주만에 거의 입계 부식으로 인한 입계 파단 형상을 보여주고 있다. Zn의 내식성에 미치는 Mg의 첨가 영향에 대해서는 과거로부터 많은 사람들의 관심속에 연구되어 왔으며 실제로 여러가지 고내식용 제품의 개발에 응용, 연구되고 있다.<sup>9-12)</sup> 실제로 Mg은 불순물이 없을 경우 Zn Alloy의 내입계부식성 및 일반내식성의 향상에 큰 효과를 가지고

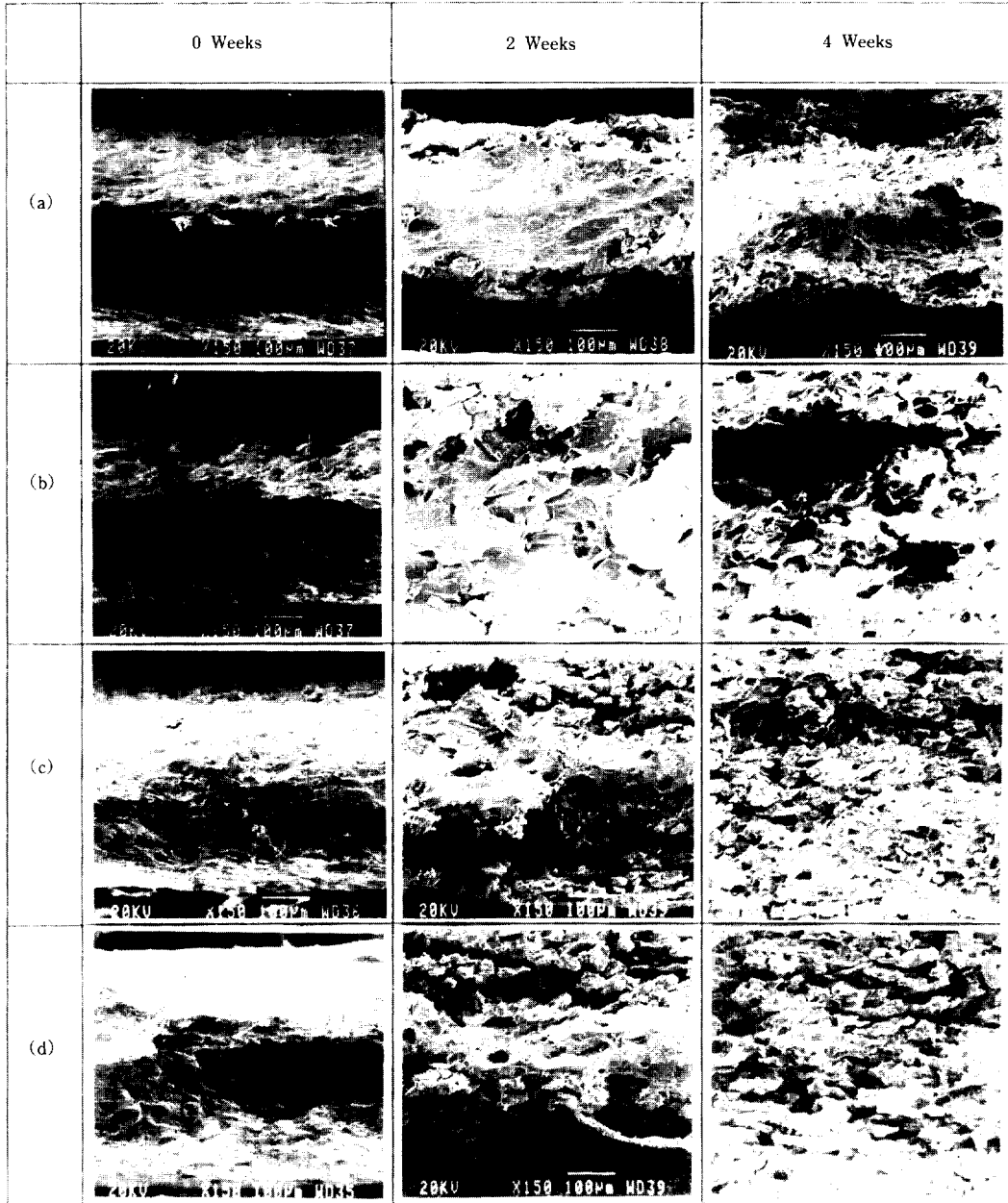


Fig. 5. Fractured surfaces of Zn alloy sheets, according to Pb content & exposure time, by tensile test after wet exposure test(SEM,  $\times 150$ ).

- (a) : Pb-less(Table 1, Specimen No. 1)    (b) : 0.02% Pb(Specimen No. 2)  
 (c) : 0.04% Pb(Specimen No. 3)        (d) : 0.08% Pb(Specimen No. 4)

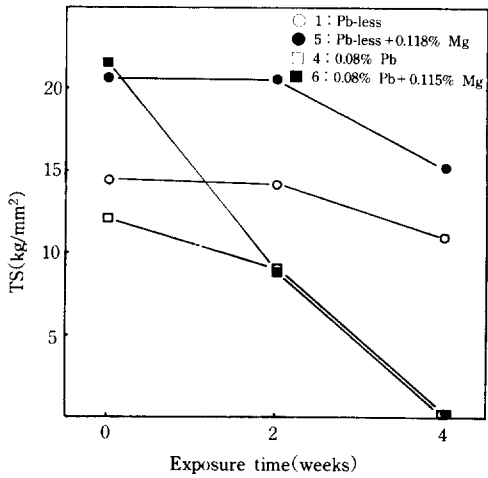


Fig. 6. Effect of Mg addition and exposure time on tensile strength of Zn alloy sheets after wet exposure test(50°C, 98% RH).

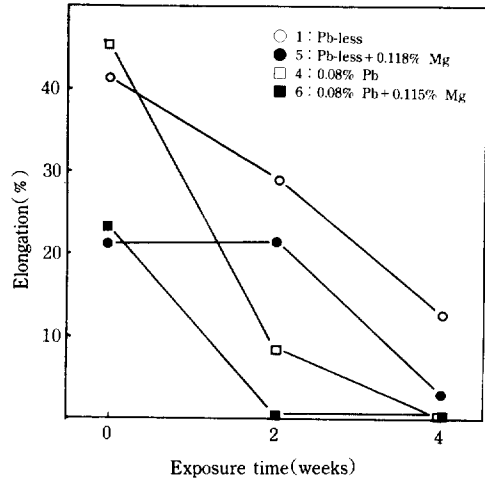


Fig. 8. Effect of Mg addition and exposure time on elongation of Zn alloy sheets after wet exposure test(50°C, 98% RH).

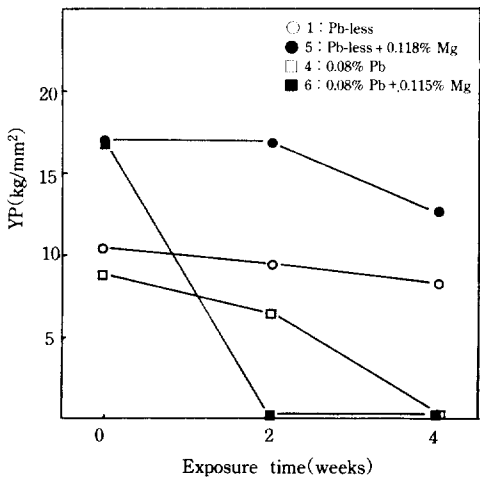


Fig. 7. Effect of Mg addition and exposure time on yield point of Zn alloy sheets after wet exposure test(50°C, 98% RH).

있는 것으로 확인되고 있다. 그러나 소지중에 Pb를 함유하는 경우 Magnesium Plumbide(Mg<sub>2</sub>Pb)를 형성하게 되며 이는 고온 다습한 분위기에서 매우 불안정(95°C의 수증기 분위기에서 4시간만에 완전 분해)하여 시효열화성에 매우 예민한 것으로 보고된 바 있다.<sup>8)</sup>

따라서 입계로부터 입내로 이러한 Mg 및 Pb의 분포 경향을 알아 보기 위하여 4주간의 항온항습시험을 마친 No. 6(0.08%Pb+0.115%Mg)시편의 인장시험후 입계과단면에 대하여 AES를 이용하여 각 원소에 대해 Sputtering Time에 따른 Spectrum 및 Depth Profile을 조사하였다. (Fig. 10) 그 결과로부터 입계(최외각표면)의 Pb와 Mg 농도가 입내보다 많이 분포되어 있는 것을 알 수 있었으며 입계에서의 Zn와 산소의 분포상태로부터 시효에 따른 입계부식생성물의 존재를 짐작할 수 있다.

### 3.1.2 상온시효시험

Fig. 11은 0.08%의 Pb를 함유하는 아연욕으로부터 도금된 기존의 Regular Spangle 아연도강판과 Pb-less 아연욕으로부터 도금되어 생산된 Zero Spangle 아연도강판에 대하여 실제 상온시효에 따른 시효열화 특성을 조사하기 위하여 일정기간별 대기 폭로후 Ball Impact 및 Taping Test를 통하여 도금층의 Crack 및 박리 발생 정도를 관찰한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 0.08%의 Pb 함유욕에서 생산된 Regular Spangle 아연도강판의 경우 시간이 지남에 따라 도금층의 Crack 및 박리가 현저해지는 반면 Pb-less욕에서 생산된 Zero Spangle 아연도강

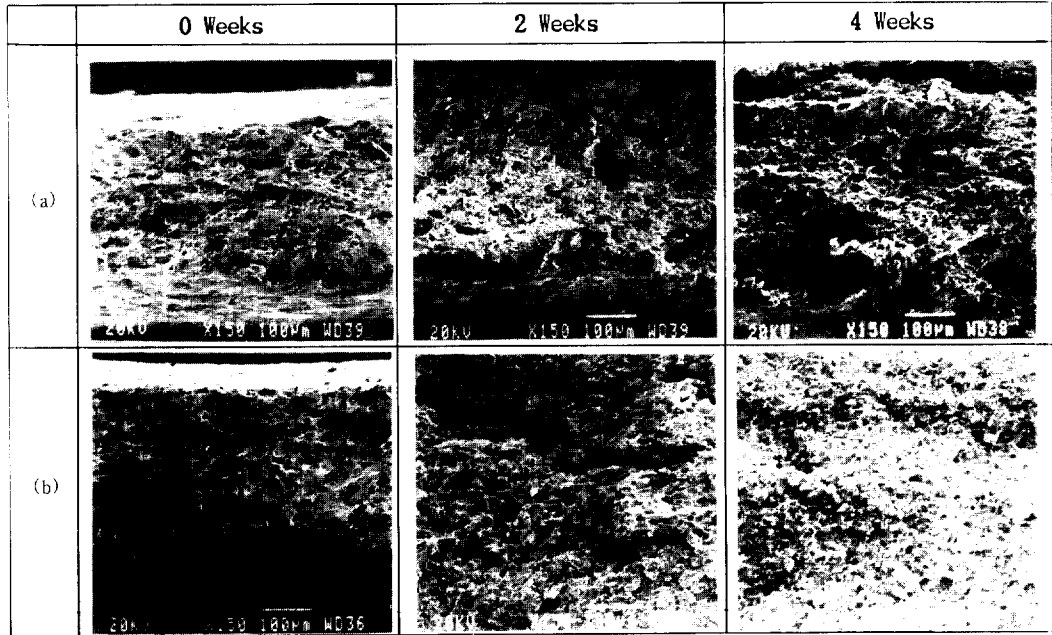


Fig. 9. Fractured surfaces of Zn alloy sheets, according to Mg addition with Pb & exposure time, by tensile test after wet exposure test(SEM, ×150).

(a) : Pb-less+0.118% Mg(Table 1, Specimen No. 5) (b) : 0.08% Pb+0.115% Mg(Specimen No. 6)

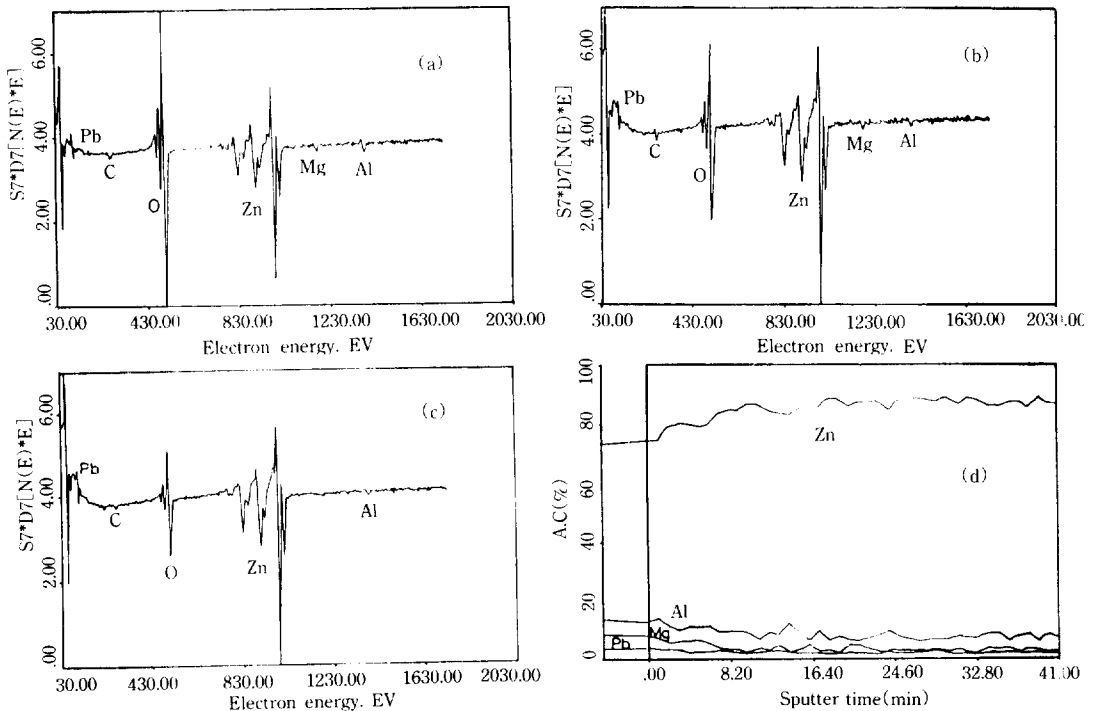


Fig. 10. Results of AES analyses of the tensile fractured surfaces after wet exposure test(Specimen No. 6) (a) Before Sputtering (b) After 10min. Sputtering (c) After 20min. Sputtering (d) Depth Profile

Class.		Appearances of GI Samples after Ball Impact & Taping Test				
R E G U L A R	T: 0.6mm C/W: 219g/m <sup>2</sup>					
	Period	0 months	3 months	5 months	8 months	10 months
	T: 0.8mm C/W: 214g/m <sup>2</sup>					
	Period	0 months	3 months	5 months	7 months	10 months
	T: 1.24mm C/W: 299g/m <sup>2</sup>					
	Period	0 months	1 month	3 months	5 months	7 months
Z E R O	T: 0.5mm C/W: 204g/m <sup>2</sup>					
	Period	4 months		8 months		12 months
	T: 0.8mm C/W: 305g/m <sup>2</sup>					
	Period	4 months		9 months		12 months
	T: 1.2mm C/W: 381g/m <sup>2</sup>					
Period					12 months	

Fig. 11 Results of Ball Impact & Taping Test of Regular & Zero Spangle GI after Atmospheric Aging Test ( T: Thickness, C/W: Coating Weight )



판의 경우 12개월 후에도 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다.

### 3.2 내식성시험

Fig. 12는 염수분무시험을 통하여 Pb함량과 폭로 시간에 따른 무게 감량의 변화를 조사한 결과이다. 초기 20%일까지는 약간의 차이를 가지고 거의 비슷한 경향으로 부식이 진행되지만 40일이 지나면 Pb함량이 0.2% 이상인 경우 무게감량이 거의 2배 가까이 되는 것을 알 수 있다. 부식은 20일까지 거의 백청의 형태로 발생하나 Pb함량이 높은 경우에는 40일이 지난 후 백청과 함께 두손가락으로 가볍게 문질러도 뭉그러져 떨어져 나가는 형태의 부식손실도 확인할 수 있었다. 이는 염수분무시험 조건이 35℃의 비교적 고온다습한 것과 40일 간의 오랜 폭로 시간으로 인한 시효입계부식의 영향인 것으로 사료된다. Fig. 13의 시편 No. 1~No. 4는 염수분무시험에 있어 Pb함량별로 1일, 20일 후의 부식 형태와 40일 후 부식 생성물이 제거된 시편의 부식 형상을 나타낸 것이다. 시편 No. 1의 경우 40일 후에도 거의 형상을 유지하고 있으나 No. 2~No. 4 시편의 경우, 부식에 의해 형상이 크게 손상되어 있는 것을 확인할 수 있다.

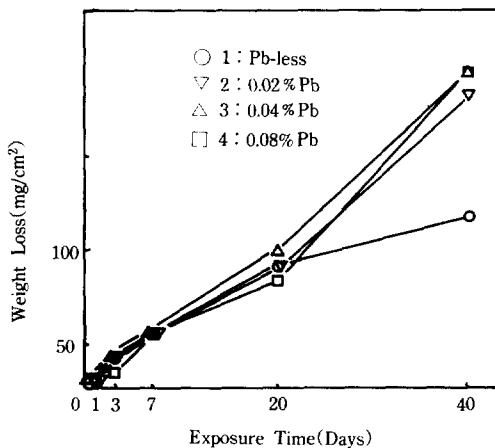


Fig. 12. Effect of Pb content and exposure time on weight loss of Zn alloy sheets after salt spray test.

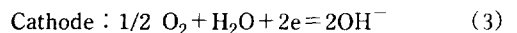
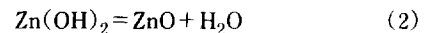
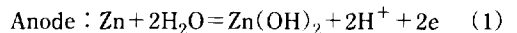
Fig. 14는 No. 1과 No. 4 시편에 Mg이 0.118% 및 0.115% 첨가된 경우, 아연의 부식에 미치는 영향을 나타낸 것이고, Fig. 13의 No. 5와 No. 6은 그 부식 형상을 촬영한 것이다. 40일 후에도 본래의 표면형상이 거의 보존되어 있는 것을 알 수 있으며 두 경우 모두 폭로 시간에 관계없이 무게 감량이 현저히 감소하는 경향을 보여 주었다.

Fig. 15는 염수분무시험시 Mg 첨가 유무에 따른 부식생성물의 보호적 특성을 알아보기 위해 앞절에서 설명된 바와 같은 시험방법으로 Potentiostat를 이용하여 24시간동안 염수분무시험 후 각 시편에 대해 음극분극거동<sup>13,14)</sup>을 살펴본 것이다.

No. 1과 No. 4시편의 경우 Pb 함량이 분극거동에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으나 Mg이 첨가된 경우는 첨가되지 않은 경우에 비해 산소 환원반응에 대해 억제 효과를 가지고 있는 것으로 확인되어 무게감량시험과 마찬가지로 내식성에는 바람직한 영향을 주는 것으로 나타났다.

Fig. 16의 (a), (b), (c), (d)는 Mg첨가 유무에 따른 각 시편의 부식생성물에 대한 XRD분석 결과이며 부식생성물의 조성 및 Mg 첨가 영향을 알아보기 위하여 행하였다. 그 결과 부식생성물의 조성은 주로  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 와  $ZnO$ 의 형태로 존재하고 있었으며 Mg을 첨가한 경우, 그 구성비에 있어  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 에 비해  $ZnO$ 가 상대적으로 적은 것을 알 수 있었다.

일반적으로 Zn의 부식은 다음과 같은 반응을 가지고 진행되며



여기서  $Zn(OH)_2$ 는 n형 반도체인  $ZnO$ 에 비해서 전기전도도가 작기 때문에 이 피막이 Zn표면에 형성되면 산소 환원 반응인 (3)의 반응을 억제하는 것으로 알려져 있으며,<sup>10)</sup> 이것은 그 대응반응인 (1)의 반응, 즉 부식이 억제됨을 의미한다.

본 연구에서의 XRD를 통한 분석 결과(Fig. 16)

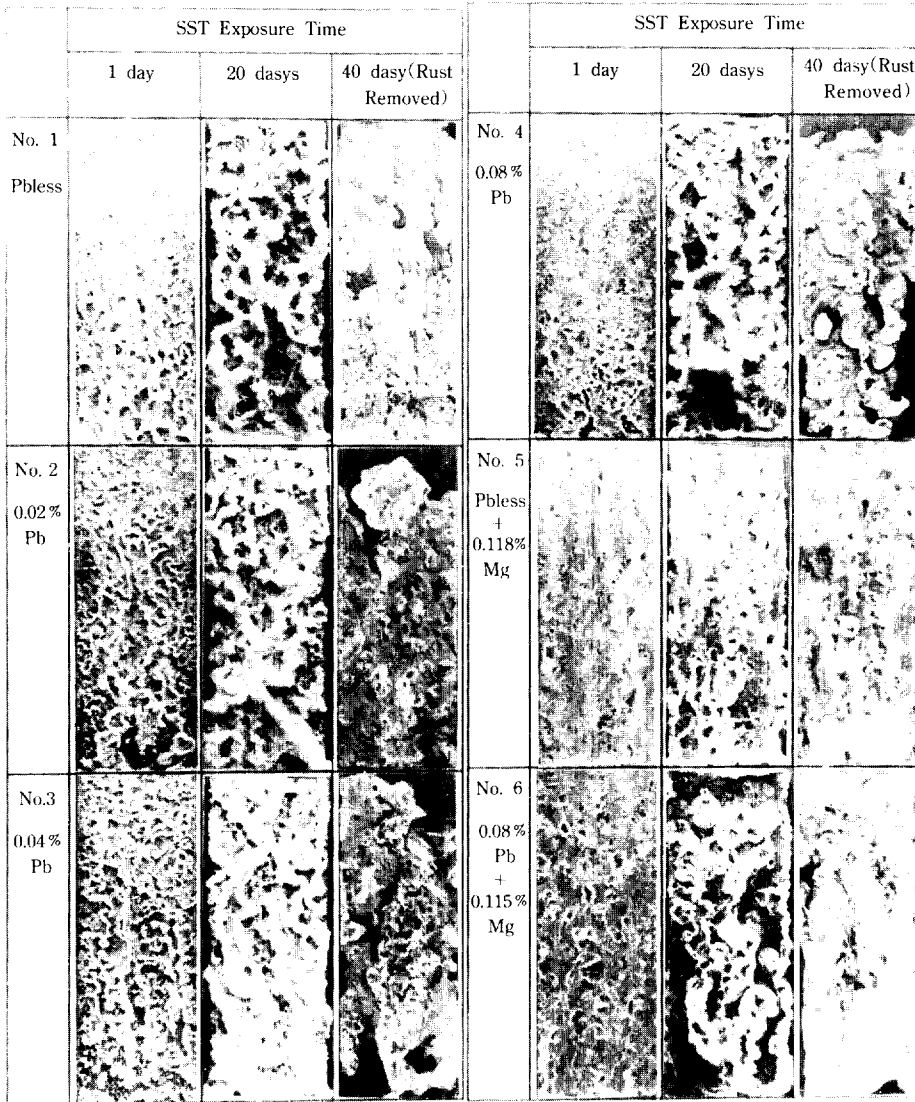


Fig. 13. Surface appearances of the corroded Zn alloy sheets after salt spray test.

에서도, Mg을 첨가한 경우 ZnO로의 변화가 어려운 것으로 알려진<sup>10,13)</sup>  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 의 형태로 Zn(OH)<sub>2</sub>의 구성비가 ZnO에 비해 상대적으로 높은

것이 확인되었고 이로부터 Mg을 첨가할 경우 부식이 억제되는 것은 Zn의 부식생성물중 Zn(OH)<sub>2</sub>에 대한 Mg의 안정화 역할로 설명되어질 수 있다.

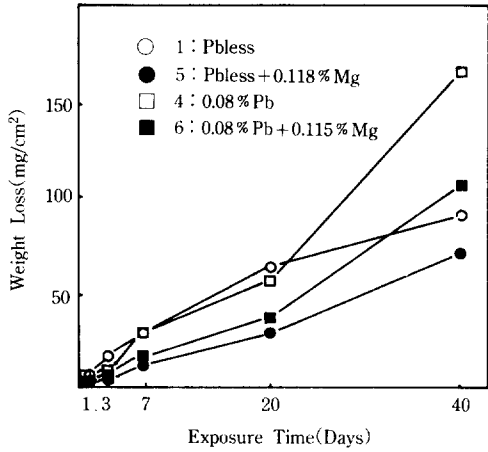


Fig. 14. Effect of Mg addition and exposure time on weight loss of Zn alloy sheets after salt spray test.

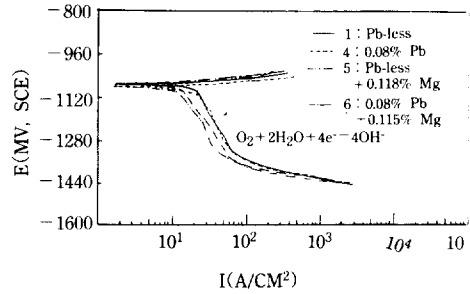


Fig. 15. Effect of Pb & Mg content on the cathodic polarization behavior of Zn alloy sheets after 24 hour salt spray test in a 3% NaCl solution (25°C, 0.2mV/sec).

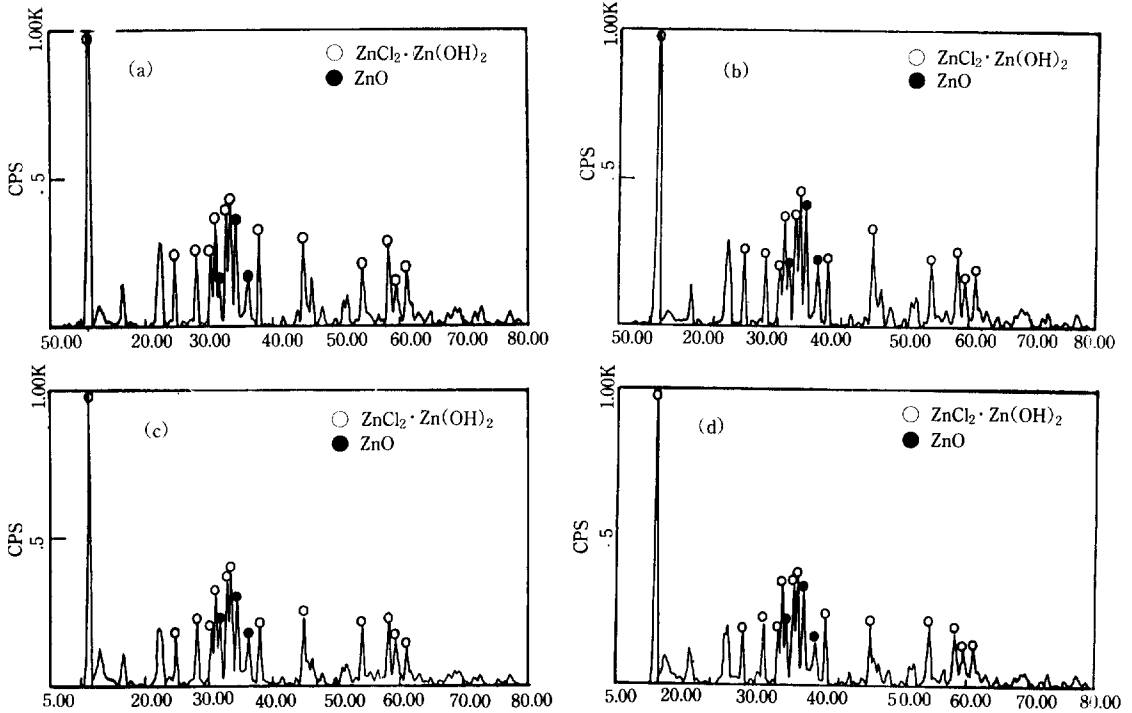


Fig. 16. Results of XRD analyses.

(a) Pb-less

(b) 0.08% Pb

(c) Pb-less+0.118% Mg

(d) 0.08%Pb+0.115% Mg

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 항온항습시효 후 인장 시험을 통한 시효입계 부식의 경향을 조사한 결과 Pb함량이 0.02% 이상인 경우 시효에 따라 급격한 부식 취화를 일으키며, SEM을 이용하여 관찰한 인장파단면은 Pb함량이 많고 시효시간이 길수록 입내 파단을 포함하는 연성 파괴 형태에서 입계파단의 형태로 현저히 변화한다. 실제 도금제품의 상온시효시험 결과에서도 Pb-less 아연욕에서 도금된 시편의 경우는 시효입계부식 저항성이 매우 우수한 것으로 나타났으나 0.08% Pb를 함유하는 도금 시편의 경우 시간이 경과함에 따라 도금층의 Crack 및 박리가 현저하게 증가하는 것을 알 수 있었다.

2. 0.1%가량의 Mg이 Pb-less 및 0.08%Pb를 함유하는 시편에 첨가된 경우 시효부식열화성은 오히려 심해진다. 이는 입계에 생성된  $Mg_2Pb$ 의 불안 정성에 기인한다. AES를 통해 분석한 결과 입내보다 입계에 Mg과 Pb가 많이 분포되어 있는 것이 확인되었다.

3. 염수분무시험을 통해 Pb함량에 따른 Zn의 부식감량을 조사한 결과, 20일까지는 약간의 차이를 가지고 거의 비슷한 속도로 부식되나 40일 후에는 Pb가 0.02% 이상 첨가된 시편들이 Pb-less 시편에 비해 거의 2배 가까이 부식이 진행된 것으로 나타났다. 부식의 형태는 20일까지 백청의 형태로 발생하지만 40일 후에는 시효입계부식에 의한 부식 손실도 발생하였다.

4. 염수분무시험과 음극분극시험을 통해 0.1%가량의 Mg이 Pb-less시편과 0.08%Pb를 함유하는 시편에 첨가된 경우 부식속도가 상당히 감소하였다.

XRD를 통하여 부식생성물을 분석한 결과 대부분  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 와 ZnO형태의 화합물로 구성되어 있으며 Mg을 첨가하면 ZnO에 비해 전기전도도가 낮은  $Zn(OH)_2$ 가  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 의 형태로 다소 많이 존재하였다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Radeker, F. K. Peters and W. Friehe, *Proceedings 6th Int. Conf. Hot Dip Galvanizing. Inter-laken*, 238 (1961).
2. P. T. Gilbert, *J. Appl. Chem.*, **3**, 174 (1953).
3. 大部 操, 麻川 健一, 田野和廣, *鐵과 鋼*, **60**, 705 (1974).
4. 出口 洋, 久松 敬弘, *鐵과 鋼*, **59**, 557 (1973).
5. 内田 幸夫, 住谷 次朗, *金屬表面技術*, **37**, 557 (1986).
6. 廣瀬祐輔, *鐵과 鋼*, **68**, S375 (1982).
7. 前田重義, 新井信一, *鐵과 鋼*, **73**, S441 (1987).
8. C. W. Robert, *J. of the Institute of Metals*, **81**, 1446 (1952).
9. 田野和廣 外, *製鐵研究*, **315**, 516 (1982).
10. 田野和廣 外, *金屬表面技術*, **33**, 516 (1982).
11. 公文史城 外, *日新製鋼技報*, **58**, 85 (1988).
12. L. M. Vaught and I. R. Schrieber, *Materials Protection*, 49 (1964).
13. 沼倉行雄, 北山 實, 三吉康彦, *鐵과 鋼*, **70**, S1114 (1984).
14. Henry Leidheiser, Jr. and Ichiro Suzuki, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 47 (1981).