

분극저항 측정법에 대한 고찰

고 영 태 · 박 경 완

한국가스공사 연구개발원

Review of Polarization Resistance Measurement Methods

Young Tai KHO and Kyeong Wan PARK

R & D Center/Korea Gas Corporation 277-1, Il-Dong, Ansan, Kyunggi, Korea

Various polarization resistance measurement methods are summarized. These include potentiostatic, galvanostatic, potentiodynamic, AC impedance and cyclic polarization methods. Corrosion rate is measured by obtaining polarization resistance value through steady state response of corroding system upon predetermined applied signal. All of above mentioned methods are steady state ones where reliable measurement is feasible only when steady state is reached. Problems associated with increased measuring time as a result of decreasing corrosion rate and/or increasing electrolyte resistance is analyzed for each method. Need for investigation on new method based on transient behavior, reducing measurement time thereafter, is proposed as a conclusion.

1. 서 론

부식속도의 측정방법은 크게 나누어서 두가지의 방법이 있다. 첫째는 부식정도를 직접적으로 측정하는 방법(direct method)인데, 여기에는 무게감량이나, 부식반응과 더불어 똑같이 진행되는 음극반응의 정도(예: 생성되는 수소가스의 양)를 측정하는 방법 및 부식성 매체에 포함된 용출금속의 양을 화학적 방법으로 정량화하는 방법들이 있다. 무게감량법 및 무게감량에 의한 금속재질의 두께감소는 일반적으로 부식공학측면에서 널리 쓰이나¹⁾ 이러한 방법들은 다소 부정확할 뿐 아니라, 속도측정에 오랜시간이 걸린다는 단점이 있어서 그 응용에는 한계가 있다 하겠다.

전기화학적인 부식속도 측정방법은 정확할 뿐 아니라, 부식속도가 작은 경우에도 짧은 시간안에 측정이 가능한 방법이다. 실험실이나 현장조건에서 순간부식속도(instantaneous corrosion rate)를 측정하는 방법으로서 가장 널리 쓰이고 있는 것은 분극저항법(polarization resistance method)이다. 이 방법은 부식전위 부근에서 전위와 전류가 선형적인 관계를 유지한다는 원리로부터, 양극반응과 음극반응의 Tafel 기울기(β_a, β_c)를 알고 있을때에 분극저항(polarization resistance; R_p)를 측정함으로써 부식속도를 결정하는 방법이다. Stern과 Geary에 의하면 부식속도를 나타내는 정상상태에서의 부식전류밀도(i_{corr})와 계면에서의 "DC" 분극저항과의 관계는 다음과 같다.²⁾

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (1)$$

전류는 nA범위까지도 측정이 용이하므로 부식속도가 작은 경우에도 어려움없이 적용 가능하다. 예를 들어 철의 경우 1nA의 속도로 1시간 부식되더라도 무게감량은 1.04×10^{-6} mg 정도이므로 무게측정에 의한 부식속도 결정은 거의 불가능하나 전위와 전류의 관계로부터의 부식속도 측정은 용이하다. 부식전류밀도 값으로 구한 부식속도는 Faraday 법칙에 의해 손쉽게 무게감량값(ΔW)으로 환산할 수 있다.

$$\Delta W = \frac{i_{\text{corr}} t \cdot a}{nF} \quad (2)$$

이 식에서 t는 시간(sec), a는 부식되는 금속의 원자량(gr/mole), n은 교환되는 전자의 수, F는 Faraday 상수(96500)을 나타낸다.

최근들어 거의 모든 부식속도의 측정에는 분극저항법이 이용되고 있다. 그러나 지하매설배관, 콘크리트 구조물속의 철근, 피복판 및 부식억제제가 첨가된 경우와 같은 특수한 경우에는 분극저항법의 적용이 어려워지게 된다.^{3~5)} 그 이유는 위와같은 경우에는 부식매체의 전기저항(토양, 콘크리트, 피복층 등)이 커지기 때문인데, 이러한 매체저항은 분극곡선을 변형시킬 뿐만 아니라, 속도론적인자(Tafel 기울기나 부식속도)들의 분석을 매우 어렵게 한다. 본 고찰에서는 다양한 분극저항 측정법의 종류 및 그 적용상에 나타나는 장애요소들을 알아보고, 특히 측정시간에 관련하여 고찰해 보고자 한다.

2. 분극저항 측정 방법

부식속도를 결정하기 위한 전기화학적 방법으로서 분극저항법 이외에 분극곡선 특히 Tafel 직선부위를 부식전위까지 외삽(extrapolation)하여 부식전류밀도를 구하는 방법도 있으나 이 방

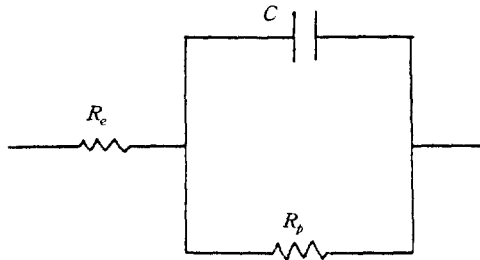
법은 부식전위로부터 분극되는 정도가 매우 커서(Tafel 외삽법의 경우 대략 100mV 정도), 시험편의 상태가 자연상태의 그것과 매우 달라질 위험이 있으며 확실한 Tafel 직선부위를 얻기 어렵다는 단점이 있다. 분극저항법의 가장 큰 장점은 분극저항을 측정하기 위해 필요로 하는 분극정도를 최소화할 수 있다는 것이다. 분극저항법에서는 평형 부식전위로부터 ± 20 mV이내의 과전압을 사용하여야 한다. 이처럼 과전압이 작을 때는 과전압과 전류사이에 선형적인 관계가 유지되며, 이 직선의 기울기를 분극저항이라 한다.

분극저항은 여러가지 방법으로 측정할 수 있다. 가장 일반적으로 사용되고 있는 측정법은 potentiostatic(또는 galvanostatic)방법으로서 미량의 전위(또는 전류)를 step형태로 인가하고 이에따른 시스템의 반응으로서 전류(또는 전위)를 측정하여 전류(혹은 전위)가 평형상태에 도달하면 그값을 기록하고 다시 다른 전위(혹은 전류)를 인가하여 새로운 데이터를 측정하는 식으로 여러 전위(혹은 전류)에서의 전류(혹은 전위)값을 측정하여 전류 vs 전위 도면에 도시하여 그 기울기로부터 분극저항을 측정하는 방법이다.

일반적으로 부식계는 Fig. 1과 같은 전극계면에서의 전기적이중층에 의한 capacitance와 부식반응에 관계되는 분극저항(R_p)이 병렬로 연결되고 여기에 용액저항(R_e)이 직렬로 연결된 Randle circuit을 따른다고 알려져 있다. 이러한 부식계에 외부로부터 potential step(ΔE)을 인가하게 되는 potentiostatic 방법의 경우 시간에 따른 전류의 변화($I(t)$)는 다음과 같이 표현할 수 있다.⁶⁾

$$I(t) = \frac{\Delta E}{R_e(R_e + R_p)} \left[R_e + R_p \exp\left(-t/\frac{CR_e R_p}{R_e + R_p}\right) \right] \quad (3)$$

윗 식은 시간에 따라 변화하지 않는 stationary



R_e = electrolyte resistance
 R_p = polarization resistance
 C = double layer capacitance

Fig. 1. Randle circuit representing corrosion system.

성분($I(\infty)$)과 시간에 따라 변화하는 transitory 성분($I(tr)$)으로 구분할 수 있으며 각각은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$I(\infty) = \frac{\Delta E}{R_e + R_p} \quad (4)$$

$$I(tr) = \frac{\Delta E R_p}{R_e(R_e + R_p)} \exp\left(-t/\frac{CR_e R_p}{R_e + R_p}\right) \quad (5)$$

Transitory 성분의 감쇠속도(attenuation rate)를 결정짓는 지수함수의 변수를 시상수(time constant; τ_E)라고 하여 일반적으로 정상상태의 약 63%에 도달하는 시간을 나타내며, 이는 다음식으로 표현할 수 있다.

$$\tau_E = \frac{CR_e R_p}{R_e + R_p} \quad (6)$$

Potentiostatic 방법에서는 여러개의 전위를 가하여 각각의 인가전위(ΔE)와 transitory 성분이 소멸한 이후에 나타나는 정상상태(steady state) 전류와의 비율로부터 분극저항을 결정하게 된다.

전위(또는 전류)를 step형태로 인가하지 않고 ramp 형태로 인가하는 것을 potentiodynamic (또는 galvanodynamic)방법이라고 한다. Voltage sweep이 가해질 경우 나타나는 전류반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.⁷⁾

$$I(t) = \frac{\Delta E}{R_e + R_p} + \frac{kCR_p^2}{(R_e + R_p)^2} \left[1 - \exp\left(-t/\frac{CR_e R_p}{R_e + R_p}\right)\right] \quad (7)$$

윗 식에서 k 는 voltage sweep rate($k=dE/dt$)이다. 이식을 미분하면 아래와 같이 표현된다.

$$\frac{dI}{dt} = \frac{k}{R_e + R_p} + \frac{R_p k}{R_e(R_e + R_p)} \exp\left(-t/\frac{CR_e R_p}{R_e + R_p}\right) \quad (8)$$

위에서도 언급하였듯이 분극저항법은 부식전위 부근에서의 일정한 범위(ΔE)에서만 사용가능한 방법이며 식 (7)에서 $\Delta E=kt_1$ 이므로, 실험이 시작되어 ΔE 까지 가는 시간인 t_1 은 k 가 작으면 커지고 k 가 커지면 작아진다. 그런데 식 (7)에서 $t=0$ 인 경우 아래와 같은 관계에 의해 부식매체의 저항(R_e)을 구할 수 있게 된다.

$$\frac{dI}{dt} = \frac{k(R_e + R_p)}{R_e(R_e + R_p)} = \frac{k}{R_e}$$

$$\frac{dI}{dE} = \frac{1}{R_e} \quad (9)$$

반대로 $t=\infty$ 인 경우 역시 아래와 같은 식으로부터 R_e 와 R_p 의 합을 구할 수 있게 된다.

$$\frac{dI}{dt} = \frac{k}{R_e + R_p}$$

$$\frac{dI}{dE} = \frac{1}{R_e + R_p} \quad (10)$$

따라서 ΔE 의 범위에서 정확한 $R_e + R_p$ 를 구하기 위해서는 k 가 작아서 t_1 을 크게 하여야 한다. 즉 sweep rate가 작아야만 정확한 분극저항을 구할 수 있는 것이다.

분극저항 측정이 가능한 또다른 방법으로서 교류저항(AC impedance)법이 있다. 이 방법은 이상에서 언급한 직류 신호에 의한 분석이 곤란한 경우에도 적용가능한 방법으로서 부식속도 측정 뿐 아니라 다양한 전기화학적 현상을 이해하는데 유용하게 이용되고 있는 방법이다. 예를 들어서 전해질의 저항이 매우 큰 경우 또는 측정특성상 저항을 보정하기 어려운 경우에도 적용할 수 있는 방법으로서, Randle circuit를 따르는 계에서 분극저항은 주파수가 충분히 작아 직류특성을 갖을 때와 충분히 커서 교류특성을 갖을 때의 교류저항값($Z(j\omega)$)의 차이로부터 구하게 된다.

$$R_p = |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow 0} - |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow \infty}$$

$$= |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow 0} - R_e \quad (11)$$

이 식에서 ω 는 각속도($\omega = 2\pi f$)를 나타낸다. 위 식에서 주파수가 클 때($\omega \rightarrow \infty$)의 impedance는 어려움 없이 측정 가능하나 주파수가 감소($\omega \rightarrow 0$)함에 따라 impedance의 측정이 어려워지게 된다. 이것은 impedance가 주파수가 클 때는 ($>10\text{KHz}$) nonreactive하다가, 주파수가 감소함에 따라 reactive해지기 때문이다.⁹⁾

한편 H. Shih와 H. W. Pickering 등은 부식전위 부근에서 인가전위의 폭(amplitude)을 제한하며 cyclic voltammetry를 행하였을 때 나타나는 전류의 hysteresis loop를 관찰함으로써 R_p 를 구하고자 하였다.^{10,11)} Small amplitude cyclic voltammetry (SACV)라고 불리는 이 방법에서는, 제한된 전위폭(보통 $\pm 20\text{mV}$)이내에서 일정한 scan rate, k 로 cyclic voltammetry를 하면 Fig. 2와 같이 hysteresis loop를 관찰하게 된다. 이때 발생한 hysteresis의 넓이는 k 와 선형적인 관계를 가지며 그 기울기는 k 와 무관하다. 정량적으로 표현하면 다음과 같다.

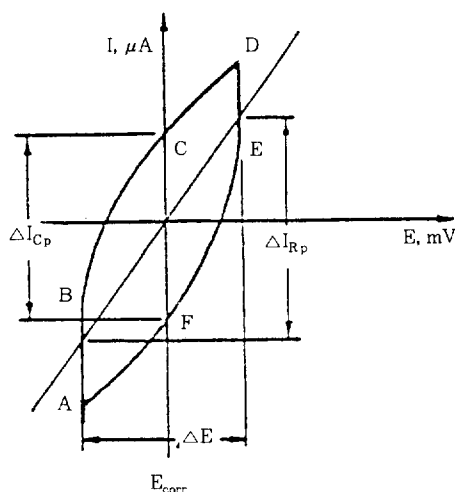


Fig. 2. Potential and current relationship observed in small amplitude cyclic voltammetry.

$$\Delta I_{R_p} = \Delta E / R_p \quad (12)$$

그러나 실제계에서, Randle circuit은 너무 단순화한 것이므로 그 거동은 위에서 정량화한 식과 일치하지는 않는다. H. Shih에 의하면 3.4 weight%의 NaCl 용액에서 copper alloy에 SACV 실험을 하면 k 와 ΔI_{R_p} 는 2차함수적인 관계를 가지며 k 가 감소할수록 ΔI_{R_p} 도 감소하여 식으로 표현하면 다음과 같다.^{10,11)}

$$\Delta E = R(k) \Delta I_{R_p}(k) \quad (13)$$

$$\Delta I_{R_p}(k) = M_0 + M_1 k + M_2 k^2 \quad (14)$$

$$R(k) = \Delta E / [M_0 + M_1 k + M_2 k^2] \quad (15)$$

여기서 M_0, M_1, M_2 는 미지수로 실험에 의한 결과로 matrix computation에 의하여 얻어진다.

$k \rightarrow 0$ 이면 $R_p + R_s$ 를 구할 수 있으며 $R_s \rightarrow 0$ 이면 다음식에 의하여 R_p 를 구할 수 있다.

$$R(k \rightarrow 0) = R_s + R_p = \frac{\Delta E}{M_0} = R_p \quad (16)$$

3. 분극저항법에 의한 부식속도 측정 방법의 한계

분극저항법은 가장 널리 쓰이고 있는 부식속도 측정 방법들 중의 하나이지만, 이 방법의 신뢰성을 높이기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 이 방법의 정확성은, 부식속도 측정의 목적이 최선의 재료를 선정하거나 최적의 방식법을 찾아내고자 할 때는 문제가 되지 않을 정도이나, 보다 정확하고 신뢰성있는 부식속도를 결정하기 위해서는 아직도 개선되어야 할 점이 있는 것이다. 분극저항법의 정확성에 영향을 미치는 인자들을 열거해 보면 다음과 같다.

- 1) 정확한 Tafel 기울기를 알아야 한다.
- 2) 부식전위 부근에서의 전위와 전류사이 선형적 관계가 충분치 않을 경우
- 3) 부식매체의 전기전도도가 낮을 경우
- 4) 공식 부식과 같은 국부부식이 진행될 경우
- 5) 부식반응이 확산에 의해서 지배될 경우
- 6) 양극 혹은 음극반응의 평형전위가 부식전위에 매우 근접한 경우
- 7) 분극중에 정상상태에 도달하는 시간이 큰 경우
- 8) 측정중에 부식전위가 변화할 경우

위에 열거한 여러가지 인자들 중 7, 8)항을 제외한 것들은 많은 연구자들에 의해 연구되었다.^{12~14)} 부식계가 분극될 때 정상상태에 도달하는 시간이 큰 경우에는 부식속도 측정에 필요한 시간이 길어지게 되므로 현장적용성(field applicability)가 떨어지게 된다. 더우기 부식전위가 안정적이지 못하고 측정시간이 길면 측정도중 부식전위가 변화하여 실험 오차를 유발할 수 있다. 따라서 측정시간은 정확한 부식속도 측정을 위하여 중요한 요인이며 이하에서는 각각의 측정법에 대하여 부식과정에 있는 시스템이 정상상태에 도달하는 시간이 어떻게 달라지는가를 고찰해 보고자 한다.

Step형태의 전위를 인가하게 되는 potentiostatic

방법의 경우에 대해서 시간에 따른 전류의 변화와 시상수를 각각 식 (3)과 (6)에 나타내었다. 대부분의 부식계의 경우 $R_p \gg R_e$ 이므로, potentiostatic시상수는 다음식으로 표현될 수 있다.

$$\tau_E \approx CR_e \quad (17)$$

Step형태의 전류(ΔI)가 인가되는 galvanostatic 방법의 경우 시간에 따른 전위의 변화는 다음과 같다.¹⁶⁾

$$E(t) = \Delta IR_e + \Delta IR_p [1 - \exp(-t/R_p)] \quad (18)$$

따라서 galvanostatic시상수는 다음과 같다.

$$\tau_I = CR_p \quad (19)$$

앞에서 언급했듯이 시스템이 정상상태에 도달하는 시간은 시상수로서 유추할 수 있는데, 분극방식에 따라 차이가 있음에 주의하여야 한다. 수용액 상태에서의 부식반응의 경우 대부분 $R_p \gg R_e$ 이므로, potentiostatic 분극이 galvanostatic 분극에 비하여 빨리 정상상태에 도달할 수 있음을 알 수 있다(식 (17)과 (19)비교). 다시 말해서 수용액 상태에서의 부식속도 측정은 시상수가 작은 potentiostatic한 방법이 더 유리하다는 점이다. 그러나 이경우에도 potential step이 가해진 이후, 전류가 충분히 정상상태로 근접할 수 있는 시간이 필요함은 주지의 사실이다. 예를 들어서 전류를 측정할 시간이 $3\tau_E$ 인 경우, 천이성분(식(5))은 5%($1/e^3$) 정도로 줄어들게 되며, $5\tau_E$ 이면 1%이하 ($1/e^5$)로 감소하게 된다.

식 (3)에서 potential step이 가해진 직후($t=0$)의 천이상태의 초기전류는 $I(0) = \Delta E/R_e$ 이므로 다음과 같은 관계식을 설정할 수 있다.

$$\frac{I(0)}{I(\infty)} = \frac{R_p}{R_e} \quad (20)$$

식(20)로부터 알수 있듯이 step이 가해진 직후의 천이상태 전류와 정상상태 전류 비는 분극

저항과 용액저항에 의존한다. 이것은 용액저항의 측정은 step이 가해진 직후의 전이전류로부터 가능하나, 분극저항 측정은 충분한 시간이 지난후 정상상태의 전류를 측정하여야 함을 의미한다.

윗 식으로부터 부식속도를 주어진 오차범위내에서 측정하는데 필요한 시간을 유추할 수 있다. 다시말해서 일정한 시상수(τ_E)를 갖는 시스템의 부식속도 측정에 필요한 시간을 (20)식에 표현된 비율이 증가함에 따라서 증가하게 될 것이다. 예를 들어서 $R_p/R_e=10$ 인 경우에 오차범위 10%이내의 부식속도 측정을 위해서도 $I(t)=1.1I(\infty)$ 이어야 하고 이때 필요한 최소시간은 $4.6\tau_E$ 정도이고, $R_p/R_e=100$ 인 경우에는 동일한 정확도를 위해 필요한 시간은 $6.9\tau_E$ 정도로 증가하게 된다. 실제로 potential step이 가해진 이후 대략 $5\sim 6\tau_E$ 정도의 시간 이후에 나타나는 전류를 측정하여 분극저항을 구해야 한다는 것은 주지의 사실이다.

이상에서는 potentiostatic방법의 경우에 부식속도의 정확한 측정을 위해서는 전류측정시에 전류가 정상상태 전류에 근접할 수 있도록 충분한 시간을 기다려야 함을 알 수 있었다. 또한 정확한 분극저항의 측정을 위해서 일반적으로 선형분극법에서는 최소한 4~5개의 전위에서 실험을 행하여 평균적인 분극저항을 구하므로 4~5배의 시간이 소요된다.

Potentiodynamic 방법에서의 분극저항은, sweep rate가 매우느린 경우의 전위와 전류관계의 기울기와, 매우빠른 경우의 그것의 차이로부터 구할 수 있다.(식(9), (10)). 다시말해서 주어진 sweep rate에서 구해지는 평균기울기 값은 항상 R_e 와 $R_e + R_p$ 사이의 값이며, R_p 값이 증가할수록(부식속도가 작을수록) voltage sweep rate(k)가 작아져야 정확한 분극저항을 구할 수 있다.

분극저항을 구하기 위해 사용되고 있는 또다른 방법인 AC impedance법에서도 이상과 같은

분석이 가능하다. AC impedance법에서 분극저항은 주파수가 충분히 작을때와 클때의 교류저항의 차이로부터 구해진다(식(11)). 이것은 potentiodynamic방법에서의 분극저항 역시 시간이 매우 클때와 작을 경우의 차이에 의해 구해지는 것과 똑같은 것이다. 후자의 방법에 대해 식(11)과 같은 식을 세워보면 다음과 같다.

$$R_p = (\partial E/\partial i)_{t \rightarrow \infty} - (\partial E/\partial i)_{t \rightarrow 0} \\ = (\partial E/\partial i)_{t \rightarrow \infty} - R_e \quad (21)$$

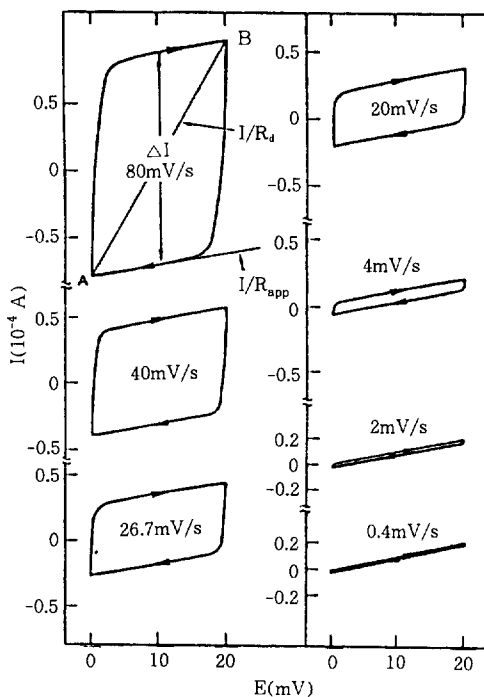


Fig. 3. Small amplitude cyclic voltammograms for the electrical equivalent circuit as a function of voltage sweep-rate. $R_s=10\Omega$, $R_p=1000\Omega$, $C=1000\text{ F}$, $\Delta E=20\text{ mV}$.

식(11)과 (21)에서 $w \rightarrow 0$ 또는 $t \rightarrow \infty$ 가 의미하는 것은 분극저항(R_p)이 완전히 steady state 조건에서만 측정가능하다는 것이다. 이처럼 시스템에 인가되는 전위의 형태와 무관하게 동일한 결과가 얻어지게 된다는 것은 Fourier's theorem을 통하여 알 수 있다.¹⁵⁾

Fig. 3에 SACV를 행하였을 경우, sweep rate가 상이한 cyclic voltamogram을 도시하였다.¹⁷⁾ sweep rate가 큰 경우에는 hysteresis 폭이 커지며 sweep rate가 작을수록 그폭이 작아짐을 보여주고 있다. Fig. 3에서는 sweep rate에 무관하게 ΔI_{Rp} 의 값이 일정하나 앞에서 언급하였듯이 실제 부식계에서는 ΔI_{Rp} 의 값이 변하고, 정확한 분극저항은 $k \rightarrow 0$ (정상상태)일 때이므로 이를 여러가지 k 값이 의한 데이터로부터 추정한다. 따라서 정확한 분극저항을 측정하기 위해서는 $k \rightarrow 0$ 에 접근하는 데이터를 얻는 것이 중요하며 이는 정상상태에 근접하는 데이터를 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 부식속도를 구하기 위한 하나의 방법인 분극저항을 구하는 여러가지 방법에 대하여 언급하였으며 분극저항법의 문제점 중의 하나인 정상상태에 도달하는 시간이 큰 경우를 고찰하기 위하여 각각의 방법들에 대하여 측정 시간을 중심으로 검토하여 보았다.

일반적으로 분극저항은 완전히 steady state 조건에서만 정확히 측정이 가능함은 주지의 사실이다. 즉 potentiostatic한 경우는 current response가 정상상태에 도달할 수 있는 충분한 시간동안 기다려야 하며, 인가전위가 시간에 따라 변하게 되는 potentiodynamic 방법과 ac impedance법등에서도 sweep rate 혹은 주파수가 충분히 작아야 한다는 것이며, 위에서 언급한 steady state에 도달하는 시간도 시스템의 특성을 알 수 있었다. 그러나 이같은 여러가지 문

제점에도 불구하고 분극저항법은 실험실 및 현장에서 많이 사용하고 있다. 단 현장조건에서는 불안정한 환경으로 부식전위가 안정적이지 아니므로 보다 빠르게 분극저항을 구하는 방법이 필수적이며 이에 대한 연구도 이루어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. D. A. Jones "Principles and Prevention of Corrosion", Maxwell-Macmillan, Chap. I, NewYork (1992).
2. M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56 (1957).
3. E. Escalante, E. Whitenton, and F. Giu, "Measuring the Rate of Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete", Final Report NB-SIR, 86-3456, U. S. Department of Commerce, October (1986).
4. A. Sehgal, D. Li, Y. T. Kho, K. Osseo-Asare, and H. W. Pickering, *Corrosion*, **48**, 706 (1992).
5. A. Sehgal, Y. T. Kho, K. Osseo-Asare, and H.W. Pickering, *Corrosion*, **48**, 871(1992).
6. G.Gabrielli, M. Keddarn, M. Takenouti, F. Bourelrier, and K.V. Quang, *Electrochim. Acta.*, **24**, 61 (1979).
7. S. Feliu, Seminar on A. C. Methods Applied to Corrosion, CENIM, Madrid, April (1983).
8. D. D. Macdonald and M. C. H. Mckubre, *Electrochemical Corrosion Testing*, ASTM STP 727 p. 110~149, Baltimore (1981).
9. I. Epelboin and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1577 (1971).
10. H. Shih and H. W. Pickering, *Corrosion*, **134**, 1943 (1987).
11. H. Shih and H. W. Pickering, *Corrosion*, **134**, 1949 (1987).

12. F. Mansfeld in "Advances in Corrosion Science", M. G. Fontana and R. W. Stahe eds, Vol. 6, p. 163-262, Plenum press, NewYork, U. S. A. (1984).
13. L. M. Callow, J. A. Richardson, and J. L. Dawson, *Br. Corr. J.*, **11**, 132 (1976).
14. F. Mansfeld and K. B. Oldham, *Corrosion Sci.*, **11**, 787 (1971).
15. B. C. Syrett and D. D. Macdonald, *Corrosion*, **35**, 505 (1979).
16. C. T. Newton and J. M. Sykes, *Corrosion Sci.*, **28**, 1051 (1988).
17. D. D. Macdonald and M. C. H. McKubre, in "Electrochemical Corrosion Testing," F. Mansfeld and U. Bertocci, Eds., p. 110-149, American Society for Testing and Materials (1981).