

# PRIMERJAVA SOČASNIH MERITEV ELEKTROKEMIJSKEGA ŠUMA IN MEHANSKIH PARAMETROV MED PROCESI NAPETOSTNO-KOROZIJSKEGA POKANJA

## COMPARISON BETWEEN SIMULTANEOUSLY PERFORMED MEASUREMENTS OF ELECTROCHEMICAL NOISE AND MECHANICAL PARAMETERS DURING STRESS-CORROSION PROCESSES

Mirjam Leban<sup>1</sup>, Valter Doleček<sup>1</sup>, Andraž Legat<sup>2</sup>, Viljem Kuhar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

<sup>2</sup>Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

*Prejem rokopisa - received: 1999-12-20; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-01-10*

Namen našega dela je bil določiti značilnosti elektrokemijskega šuma, povzročene z napetostno-korozijskim pokanjem. Želeli smo predvsem ugotoviti povezanost značilnih elektrokemijskih fluktuacij z mehanskimi spremembami zaradi procesov pokanja ter tako posredno tudi oceniti primernost te metode za detekcijo in študij različnih oblik pokanja. Elektrokemijski šum smo merili med počasnim enakomernim nateznim obremenjevanjem delovne elektrode (modificiran Slow Strain Rate Test), izdelane iz nerjavnega avstenitnega jekla tipa AISI 304 v žarjenem ter toplotno neobdelanem stanju. Izrazite nenadne fluktuacije napetostnega in tokovnega šuma smo opazili po preseženi napetosti tečenja. Vse se časovno popolnoma ujemajo z nenadnimi spremembami raztezka natezno obremenjene elektrode, kar dokazuje zanesljivo možnost detekcije pokanja. Iz izmerjenih sprememb raztezka smo določili hitrost rasti razpok ter jih primerjali z amplitudami fluktuacij elektrokemijskega šuma. Dokazali smo, da obstaja med vrednostmi teh dveh količin linearna odvisnost. Poudariti je treba, da samo poznanje elektrokemijskih razmer ter spremljanje mehanskih sprememb, povzročenih s pokanjem, še ni dovolj za ovrednotenje mehanizmov napetostno-korozijskega pokanja, pač pa bo za to v prihodnosti treba vključiti še fraktoGRAFSKO analizo prelomnih površin.

Ključne besede: elektrokemijski šum, napetostno-korozijsko pokanje, interkristalna korozija, vodikova krhkost, hitrost pokanja, metalografska analiza

The main aim of the research work was to assess basic characteristics of electrochemical noise generated by stress-corrosion cracking, and especially to find a correlation between the electrochemical and mechanical quantities. Electrochemical noise was measured during slow constant increasing of stress (modified Slow Strain Rate Test) on tensile tube made from austenitic stainless steel of the type AISI 304, in sensitized and non-sensitized condition. One of the objectives of this research was to investigate the possibility of electrochemical noise method for studying stress-corrosion processes. After the reaching yielding point, voltage and current spikes, as well as elongation transients, all appearing at the same time, were detected. Afterwards, the cracking velocities were determined from the time series of elongation, and compared to characteristic parameters of the measured electrochemical noise. The results of the comparison indicated that the amplitudes of the electrochemical noise spikes are linearly dependent upon cracking velocity. It has to be pointed out, that the knowledge of electrochemical conditions and mechanical changes generated by cracking processes by themselves, cannot form relevant information concerning the cracking mechanisms. In order to get better overview to this problem additional fractographic inspections of cracking surfaces has to be performed.

Key words: electrochemical noise, stress-corrosion cracking (SCC), intergranular corrosion, hydrogen embrittlement, cracking velocity, metallography

### 1 UVOD

Napetostno-korozijsko pokanje (NKP) je ena najnevarnejših oblik korozijskega napada, ki lahko povzroči nenadne zlome kovinskih konstrukcij in njihovih elementov. Od iniciacije razpoke do končnega preloma lahko preteče zelo dolgo obdobje brez zunanjih vidnih znakov. V zadnjem desetletju je velik del raziskav usmerjen v preiskovanje možnosti razvoja sistema za spremljanje korozijskih procesov, s katerim bi bilo mogoče detektirati napetostno-korozijske razpoke že v fazi iniciacije oziroma v zgodnjem obdobju propagacije. Pravočasno ukrepanje bi nemalokrat lahko preprečilo

posledice katastrofalnih razsežnosti, ki jih povzroča NKP.

V preteklosti so bili predloženi nekateri mehanizmi, ki pojasnjujejo prekinjeno naravo napredovanja napetostno-korozijskih razpok<sup>1,2</sup>. Ti mehanizmi se večinoma pojmujejo kot kombinacija anodnega odtapljanja mej zrn v primeru interkristalne napetostne korozije, oziroma odtapljanja prednostnih poti v konici razpoke pri transkristalnem napetostno-korozijskem pokanju ter mehanskih zdrsov<sup>3</sup>. Na podlagi rezultatov standardnih elektrokemijskih (npr. potenciodinamična polarizacijska reaktivacija) in mehanskih metod (npr. SSRT preskusi z različnimi modifikacijami) je mogoče določiti le osnovne značilnosti kovin, npr.: občutljivost za NKP, čas

do končnega pretrga. Z uporabo teh metod pa je nemogoče detektirati posamezne faze v procesu NKP<sup>4</sup>.

Merjenje elektrokemijskega šuma je v zadnjih dveh desetletjih postalo ena od najobetavnejših metod za detekcijo splošne korozije in lokalnih oblik korozije (stabilna in metastabilna jamičasta korozija, špranjska korozija itd.)<sup>5-7</sup>. Meritve elektrokemijskega šuma lahko izvajamo v prosto korodirajočih sistemih brez vsiljevanja električnih veličin (toka ali napetosti) od zunaj, kar je nujno pri drugih, že uveljavljenih elektrokemijskih metodah (različne oblike potenciodinamskih polarizacij, impedančna spektroskopija). Zaradi tega je med merjenjem elektrokemijskega šuma zagotovljen prost razvoj korozijskih procesov. V preteklosti so avtorji s številnimi študijami dokazali, da je na podlagi analiz izmerjenega elektrokemijskega šuma mogoče razlikovati med različnimi tipi korozije (predvsem splošno in jamičasto) in približno določiti korozijsko hitrost<sup>8-10</sup>. Čeprav je zanimanje za detekcijo NKP veliko, so študije meritev elektrokemijskega šuma med procesi te lokalne oblike korozije redke. Doslej so različni raziskovalci izolirali značilne fluktuacije elektrokemijskega šuma, vendar pa jim ni uspelo zanesljivo dokazati, da bi bile generirane z NKP<sup>11-21</sup>. Le v eni izmed študij so hkrati z elektrokemijskim šumom merili tudi mehanske spremembe pri natezno obremenjeni delovni elektrodi (spremembo sile). Flanagan s sodelavci<sup>19</sup> je z analizo rezultatov v eksperimentalnem delu dokazal, da je hitrost nastajanja nove površine zaradi rasti razpoke (računana iz padca sile) sorazmerna neposredno izmerjenemu toku.

Namen raziskav, predstavljenih v našem prispevku, je bil določiti uporabnost metode elektrokemijskega šuma za detekcijo NKP ter raziskati njeno primernost za študij teh korozijskih procesov. Med seboj smo primerjali karakteristike elektrokemijskega šuma (z amplitudami tokovnih in napetostnih fluktuacij) in ustrezne mehanske spremembe (hitrost pokanja), povzročene s procesi pokanja na delovni elektrodi.

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

Elektrokemijski šum smo merili v prosto korodirajočem sistemu (pri korozijskem potencialu) med tremi elektrodami, izdelanimi iz avstenitnega nerjavnega jekla tipa AISI 304 (sestava podana v **tabeli 1**) v žarjenem in toplotno neobdelanem stanju. Toplotna obdelava je potekala v dveh fazah: vzorce smo najprej segreli na 1050°C, jih pri tej temperaturi žarili 1 uro in nato gasili v vodi, temu je sledila 50 ur dolga faza žarjenja pri temperaturi 600°C. Preskuse smo izvajali v 1,4% vodni raztopini natrijevega rodanida (pH~6,5) pri sobni temperaturi. Istočasno z elektrokemijskim šumom smo merili silo in raztezek na delovni elektrodi, ki je bila izpostavljena počasnemu konstantnemu naraščanju natezne obremenitve do končnega pretrga (Slow-Load-Rate-Test - SLRT, ki je modificirana oblika Slow-Strain-Rate-Test - SSRT). Natezna epruveta je imela v koro-

zijskem sistemu vlogo delovne elektrode, ki je z eno od sosednjih tvorila napetostni, z drugo pa tokovni vir elektrokemijskega šuma. Tokovni in napetostni izhod sta bila ojačana in nato digitalizirana s 16-bitnim A/D konverterjem, tako da je bila ločljivost za tok 3 nA, za napetost pa 15 µV. Površina delovne elektrode (natezne epruvete) je bila 570 mm<sup>2</sup>, medtem ko sta bili površini referenčnih elektrod nekoliko večji - vsaka približno 710 mm<sup>2</sup>.

SLRT preskuse smo izvajali na nateznem stroju ZWICK Z100 v merilnem območju 0 - 5 kN. Hitrost naraščanja natezne obremenitve je bila ves čas konstantna - 50 N/h. Ločljivost za mehansko napetost pri tem stroju je 10 mN, za raztezek pa 0,1 µm. Vrednosti elektrokemijskega tokovnega in napetostnega šuma smo zajemali s frekvenco 4 Hz, vrednosti merjenih mehanskih parametrov (raztezka in sile) pa s frekvenco 0,2 Hz.

**Tabela 1:** Kemijska sestava preiskovanega avstenitnega nerjavnega jekla AISI 304

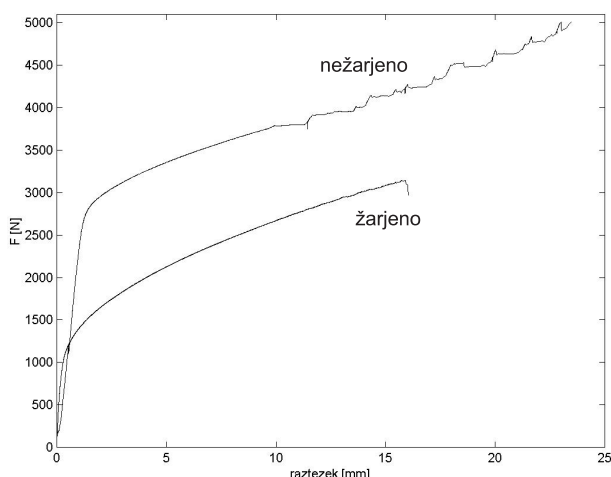
**Table 1:** Chemical composition of the investigated stainless steel AISI 304

element	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo
mas. %	0,031	0,49	1,20	0,003	8,30	18,50	0,25

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Preskusi, pri katerih obremenitev povečujemo tako, da je naraščanje raztezka ali deformacije ves čas enakomerno (SSRT), so predvsem primerni za določevanje trajnostne dobe kovinskih materialov, občutljivih za različne korozijske procese pokanja (napetostna korozija, vodikova krhkost)<sup>4</sup>. Mehanske razmere obremenjevanja so bile pri našem eksperimentalnem delu nekoliko drugačne - s konstantno hitrostjo smo povečevali obremenitev. Oba načina obremenjevanja vodita h končnemu pretrgu, ki je lahko krhek ali žilav - kar je poleg agresivnosti uporabljenega medija in občutljivosti kovine odvisno predvsem od hitrosti preskusa. V primeru, ko je naraščanje izbranega parametra dovolj počasno, se pasivna plast na površini kovine izmenično ruši in ponovno pasivira, kar ustvarja razmere za začetek napetostno-korozijskega pokanja.

**Slika 1** prikazuje dve krivulji sila - raztezek za preskusa, ki sta potekala v enakih razmerah pri žarjenem jeklu (spodnja) ter pri nežarjenem (zgornja krivulja). Skala sile na ordinatni osi ustreza času trajanja preskusov: prirastek obremenitve je 50 N/h. Zadnji neenakomerni del naraščanja sile pri obeh krivuljah pomeni obdobje pokanja. V tem času smo istočasno z nenadnimi padci sile detektirali tudi skoke raztezka delovne elektrode. Na **slikah 2 in 3** je prikazan časoven razvoj posameznih elektrokemijskih in mehanskih parametrov, ki smo jih merili med SLRT-preskusi. S teh slik je jasno razvidno, da se vse mehanske spremembe časovno popolnoma ujemajo z izmerjenimi nenadnimi fluktuacijami tokovnega in napetostnega elektrokemij-

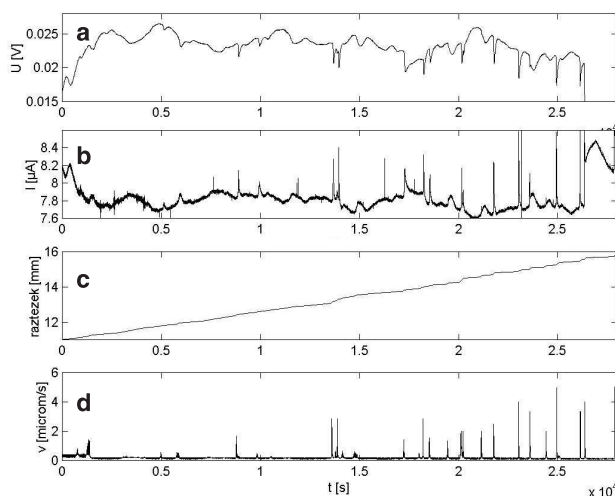


**Slika 1:** Krivulji sila - raztezek za žarjeno (spodnja) in nežarjeno (zgornja) jeklo v razredčeni raztopini natrijevega rodanida

**Figure 1:** Stress - elongation curves of the sensitized (lower) and non-sensitized stainless steel (upper)

skega šuma pri žarjenem (slika 2a, b) in nežarjenem jeklu (slika 3a, b). Primerjava časovnih vrst izmerjenih elektrokemijskih in mehanskih veličin na slikah 2 in 3 je nesporen dokaz zanesljivosti detekcije procesov pokanja z metodo elektrokemijskega šuma. Z diferenciacijo vrednosti spreminjanja raztezka delovne elektrode s časom (slike 2c in 3c) smo dobili podatke o hitrosti raztezanja delovne elektrode oz., kot to v nadaljnjem tekstu imenujemo, hitrosti pokanja (sliki 2d in 3d). Karakteristični parametri elektrokemijskih fluktuacij (amplitude toka in napetosti, čas trajanja tokovnih fluktuacij) ter parametri mehanskih fluktuacij (skoki raztezka, hitrost pokanja) so za preskuse pri žarjenem in nežarjenem jeklu zbrani v tabeli 2. Iz te tabele lahko razberemo, da se izmerjeni in izračunani parametri za preskuse pri žarjenem in nežarjenem jeklu med seboj zelo razlikujejo. Amplitude značilnih fluktuacij elektrokemijskega šuma so pri nežarjenem jeklu višje, vendar pa je čas njihovega trajanja v primerjavi z žarjenim jeklom bistveno krajši (večina tokovnih fluktuacij je krajša od 10 s). Pri nežarjenem jeklu so nenadni skoki raztezka večji, večje pa so tudi odgovarjajoče hitrosti pokanja.

Iz časovnih vrst na slikah 2 in 3 je razvidno, da imajo dogodki nastajanja in napredovanja razpok trenutni značaj in ne moremo govoriti o dolgotrajnem kontinuirnem procesu. Nenadni in hitri skoki raztezka so posledica mehanskih zdrsov, ki so sestavni del procesov NKP v takih in podobnih korozijskih sistemih (poznani kot "slip-dissolution" model). Istočasno izmerjene fluktuacije elektrokemijskega šuma v anodni smeri so generirane z elektrokemijskimi reakcijami, ki se odvijajo na novo nastalih površinah sten razpoke. To dokazuje, da se novo nastala površina, ki nastane z zdrsom, takoj po izpostavitvi elektrolitu prične odtapljati, čemur sledi pasivacija.



**Slika 2:** Časovne vrste elektrokemijskega napetostnega (a) in tokovnega šuma (b), raztezka (c) in hitrosti pokanja (d) za preskuse pri žarjenem jeklu

**Figure 2:** Time series of electrochemical voltage (a) and current noise (b), elongation (c) and cracking velocity (d) measured on sensitized stainless steel

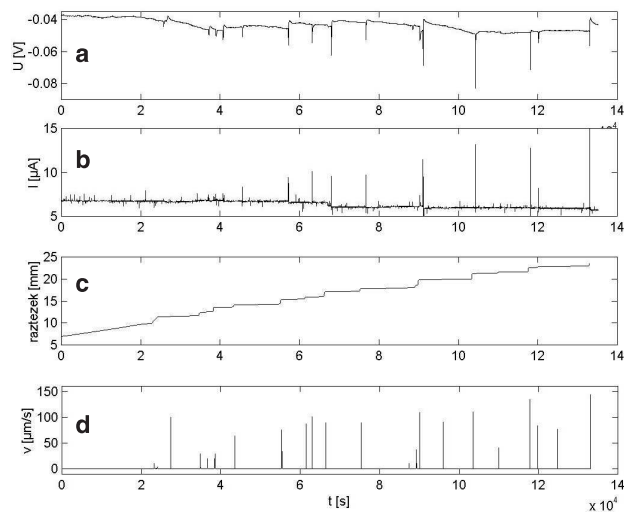
**Tabela 2:** Karakteristični parametri fluktuacij elektrokemijskega šuma in istočasnih mehanskih sprememb za preskuse pri žarjenem in nežarjenem jeklu v razredčeni raztopini natrijevega rodanida

**Table 2:** Characteristics parameters of fluctuations of electrochemical noise and simultaneously detected mechanical changes for the tests on sensitized and non-sensitized stainless-steel in diluted aqueous solution of sodium thiocyanate

		žarjeno jeklo	nežarjeno jeklo
amplituda toka	[ $\mu\text{A}$ ]	$0,1 \div 1$	$0,3 \div 7$
amplituda napetosti	[mV]	$0,5 \div 4$	$3 \div 10$
trajanje tokovnih fluktuacij	[s]	$45 \div 400$	$8 \div 100$
trajanje napetostnih fluktuacij	[s]	$60 \div 600$	$10 \div 170$
skoki raztezka	[ $\mu\text{m}$ ]	$30 \div 130$	$200 \div 1300$
hitrost pokanja	[ $\mu\text{m/s}$ ]	$0,5 \div 5$	$6 \div 800$

V primeru, ko razpoka napreduje izključno z odtapljanjem, lahko hitrost napredovanja izračunamo po Faradayevem zakonu<sup>1</sup>. Za prekinjeno napredovanje razpoke z mehanskimi zdrsi (po t.i. "slip-dissolution" mehanizmu)<sup>3</sup> je znano, da celotno napredovanje razpoke presega skupen prenos naboja v njeni konici. Kljub temu pa je večina raziskovalcev mnenja, da je hitrost pokanja na neki način še vedno kontrolirana z gostoto toka v razpoki<sup>1</sup>. Neposredno merjenje gostote toka v konici razpoke ni izvedljivo, saj je tok na tem mestu nemogoče izolirati od istočasnih procesov na preostali površini elektrode. Pri meritvah elektrokemijskega šuma merimo tok, ki teče med dvema elektrodama (med delovno in eno od referenčnih).

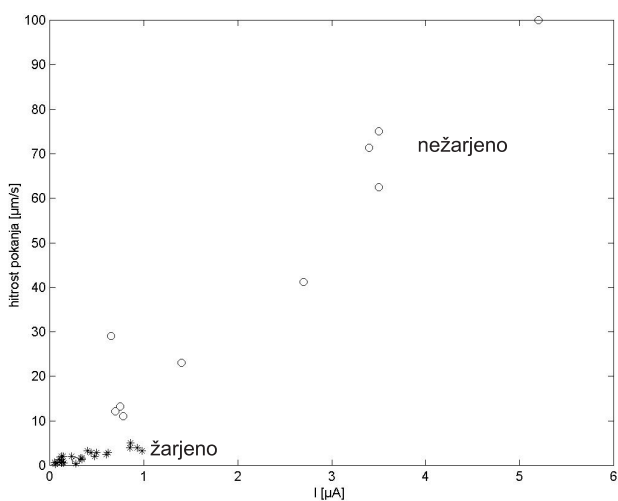
Kot smo omenili že v uvodu, je bila odvisnost med elektrokemijskim tokom in hitrostjo pokanja doslej dokazana samo za natančno določen korozijski sistem<sup>19</sup>.



**Slika 3:** Časovne vrste elektrokemijskega napetostnega (a) in tokovnega šuma (b), raztezka (c) in hitrosti pokanja (d) za preskuse pri toplotno neobdelanem jeklu

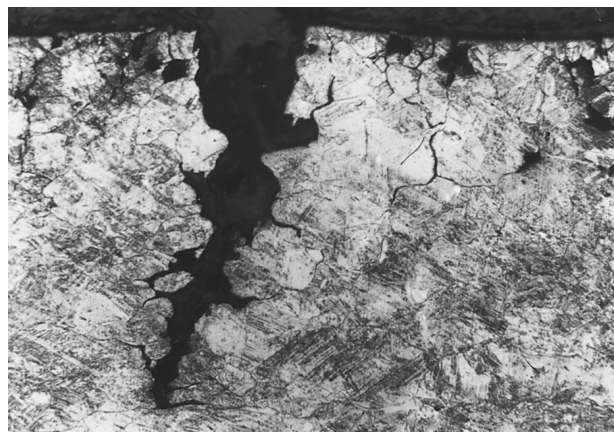
**Figure 3:** Time series of electrochemical voltage (a) and current noise (b), elongation (c) and cracking velocity (d) measured on the non-sensitized stainless steel

V okviru naših raziskav smo želeli preveriti, ali je ta relacija splošno veljavna tudi za načine pokanja, karakteristične za drugačne korozijske sisteme. Med seboj smo primerjali amplitude elektrokemijskih tokovnih in napetostnih fluktuacij, generiranih ob nenadnih skokih raztezka, ter odgovarjajoče hitrosti pokanja. Rezultati primerjav dokazujejo, da med obema količinama tudi v obeh naših korozijskih sistemih obstaja za eksperimentalno pridobljene rezultate zelo



**Slika 4:** Odvisnost med amplitudami fluktuacij tokovnega šuma in hitrostmi pokanja za preskuse pri žarjenem jeklu (\*) in nežarjenem jeklu (o)

**Figure 4:** Relation between current amplitudes and cracking velocity for the sensitized (\*) and non-sensitized (o) stainless steel



**Slika 5:** Metallografski posnetek vzdolžnega prereza čez značilno razpoko pri žarjenem nerjavnem jeklu (povečava 100-krat)

**Figure 5:** Metallographic photography of the longitudinal cross-section of a significant crack on the sensitized stainless steel (magnification 100 x)

dobra linearna odvisnost (na **sliki 4** je prikazana odvisnost med tokovnim šumom in hitrostjo pokanja za oba tipa jekla). Koeficienti ujemanja ( $r^2$ ) so za relacijo med vrednostmi amplitud tokovnega šuma in hitrostjo pokanja približno 0,9, za zvezo med napetostnim šumom in hitrostjo pokanja pa nekoliko slabši - približno 0,8. Proporcionalni faktor linearne odvisnosti med amplitudami fluktuacij tokovnega šuma in hitrosti pokanja je za nežarjeno jeklo bistveno višji ( $k \sim 25$ ) kot pa za žarjeno ( $k \sim 5$ ).

Samo poznanje hitrosti pokanja ni dovolj za določitev mehanizma oz. načina iniciacije in širjenja napetostno-korozijskih razpok. Iz metalografske analize prelomnih površin lahko dobimo informacijo ne le o strukturi sestavi ob razpokah, pač pa tudi o poteku razpok skozi kovino. Z metalografskega posnetka za žarjeno jeklo na **sliki 5** ni nobenega dvoma o



**Slika 6:** Metallografski posnetek prečnega prereza čez značilno razpoko pri toplotno neobdelanem nerjavnem jeklu (povečava 100-krat)

**Figure 6:** Metallographic photography of a transverse cross-section over a significant crack on the non-sensitized stainless steel (magnification 100 x)

interkristalnem napredovanju razpoke po občutljivih mejah kristalnih zrn. Faza žarjenja tega jekla je bila dovolj dolga za nastanek kromovih karbidov na mejah zrn, ki so tako prednostne poti za napredovanje napetostno-korozijskih razpok. Razpoke so pri tem jeklu nastajale prečno glede na smer obremenjevanja. Glavna razpoka (**slika 5**) se je po prenehanju napredovanja zaradi naraščanja natezne obremenitve odpirala. Njene stene so prekrili korozijski produkti, istočasno pa je korozija napredovala po mejah posameznih zrn v notranjost kovine. Ti korozijski procesi pojasnijo relativno visok enosmerni nivo elektrokemijskega tokovnega šuma.

Z metalografskega obrusa preko prečnega prereza natezne epruvete nežarjenega jekla smo ugotovili (**slika 6**), da v tem primeru poškodbe niso nastajale pravokotno glede na smer obremenjevanja, kot je to običajno pri interkristalni ali transkristalni koroziiji avstenitnih nerjavnih jekel, temveč vzdolžno. Korozijske poškodbe pri tem jeklu nimajo oblike navadnih razpok, pač pa so, gledano z zunanje strani elektrode, skoraj zaprte, vendar pa močno razširjene v notranjost kovine (v obliki votlin). Točnega mehanizma nastanka poškodb v primeru naših preskusov pri tem jeklu ne poznamo, vendar na podlagi mehanskih parametrov, predvsem pa izračunanih vrednosti hitrosti pokanja, metalografske analize in literaturnih virov<sup>1,2</sup> sklepamo, da so poškodbe nastale kot posledica delovanja vodika. Osnovna struktura nežarjenega avstenitnega nerjavnega jekla, predvsem pa njen srednji del, je izrazito trakasta - avstenitna kristalna zrna so se med hladnim preoblikovanjem transformirala v martenzit. Martenzitna struktura ima sicer relativno visoko odpornost proti navadnim korozijskim procesom, kot so splošno korozijsko odpajljanje, jamičasta korozija, interkristalna korozija, vendar pa je občutljiva za procese, povezane z vodikom (že v strukturi ali pa kot produkt korozijskih reakcij na površini).

#### 4 ZAKLJUČKI

Z istočasnimi meritvami elektrokemijskega šuma in sprememb mehanskih parametrov obremenjene elektrode smo dokazali možnost zanesljive detekcije NKP. Vsaka nenadna sprememba elektrokemijskega napetostnega in tokovnega signala se ujema z nenadnimi spremembami dolžine natezne obremenjene elektrode.

Ugotovili smo, da je metoda elektrokemijskega šuma tudi zelo uporabna za študij procesov NKP. Najpomembnejši rezultat tega raziskovalnega dela je dokaz linearne odvisnosti med amplitudami fluktuacij elektrokemijskega šuma in hitrostjo pokanja v korozijskih sistemih z nerjavnim jeklom.

Dokazali smo tudi, da je kinetika pokanja odvisna predvsem od mikrostrukturnih lastnosti jekla: pokanje

pri žarjenem jeklu je počasno, vendar pa so posamezni karakteristični dogodki pokanja dolgi, medtem ko so hitrosti pokanja pri nežarjenem jeklu visoke, celoten proces pa kratek. Z metalografsko analizo obrusov prek poškodb smo ugotovili, da razpoke skozi veliko občutljivejšo mikrostrukturo žarjenega jekla napredujejo po mejah kristalnih zrn v kombinaciji z mehanskimi zdrs. Poškodbe pri nežarjenem jeklu so iz zunanje strani praktično zakrite, vendar pa razširjene v notranjost v obliki votlin. Mehanizma pokanja za nežarjeno jeklo v tej raztopini ne poznamo, vendar pa iz opravljenih meritev, metalografske analize, ter na podlagi razpoložljive literature domnevamo, da so v tem primeru poškodbe posledica delovanja vodika v martenzitni strukturi.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> R. H. Jones: Stress-Corrosion Cracking - Material performance and Evaluation, ASM International, Ohio (1992)
- <sup>2</sup> L. Vehovar: Korozija in korozijsko preskušanje, Samozaložba, Ljubljana (1991)
- <sup>3</sup> R. C. Newman: *Corrosion* 50 (1994) 682
- <sup>4</sup> R. Baboian et. al., editors: Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, ASTM Publication, Fredericksburg (1995)
- <sup>5</sup> W. P. Iverson: *Journal of Electrochemical Society* 115 (1968) 617
- <sup>6</sup> K. Hladky, J. L. Dawson: *Corrosion* 22 (1982) 231
- <sup>7</sup> K. Hladky, J. L. Dawson: *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 1908
- <sup>8</sup> A. Legat, E. Govekar: V: Electrochemical Noise measurements for Corrosion Applications, ASTM Publication, STP 1277, Philadelphia (1996) 129
- <sup>9</sup> A. Legat: submitted in *Journal of the Electrochemical Society* (1999)
- <sup>10</sup> A. Legat, V. Doleček: *Corrosion* 51 (1995) 295
- <sup>11</sup> G. L. E. Edgemon, G. E. C. Bell, J. I. Mickalonis: CORROSION 99, Paper No. 210, San Antonio, TX (1999)
- <sup>12</sup> R. A. Cottis, C. A. Loto: *Materials Science Forum* 8 (1986) 201
- <sup>13</sup> C. A. Loto, R. A. Cottis: *Corrosion* 43 (1987) 499
- <sup>14</sup> U. Bertocci, E. N. Pugh: In: *Proc. 1984 Conf. Corrosion chemistry Within Pits, Crevices, and Cracks*, ed. A. Turnbull, London (1987) 187
- <sup>15</sup> D. B. Wells, J. Stewart, R. Davidson, P. M. Scott, D. E. Williams: *Corrosion Science* 33 (1992) 39
- <sup>16</sup> J. Stewart, D. B. Wells, P. M. Scott, D. E. Williams: *Corrosion Science* 33 (1992) 73
- <sup>17</sup> Y. Watanabe, T. Kondo: CORROSION 98, Paper No. 376, San Diego, CO (1998)
- <sup>18</sup> Y. Watanabe, T. Shoji, T. Kondo: CORROSION 98, Paper No. 129, San Diego, CO (1998)
- <sup>19</sup> W. F. Flanagan, Min Wang, M. Zhu, B. D. Lichter: *Metallurgical and Materials Transactions* 25A (1994) 1391
- <sup>20</sup> M. Leban, A. Legat, V. Doleček, V. Kuhar, *Zbornik referatov s Slovenskih kemijskih dnevov 1999*, Maribor, (1999) 706
- <sup>21</sup> M. Leban, A. Legat, V. Kuhar, V. Doleček, CORROSION 2000, paper No. 374, Orlando, FL, poslano in sprejeto (1999)