

热镀锌钢材在海洋大气环境中的氢渗透行为*

张 大 磊^{1,2} 李 焰¹

1. 中国科学院海洋研究所 青岛 266071

2. 中国科学院研究生院 北京 100039

摘要 用改进的 Devanathan 双面电解池在恒温、恒湿) 条件下检测热镀锌钢材的渗氢电流密度并观测其腐蚀形貌, 研究了温度对其氢渗透行为的影响。结果表明, 在湿度相同的条件下, 随着模拟海洋大气环境温度的升高试样的氢渗透加速, 且湿度越高温度的这种加速作用越显著; 在高温和高湿条件下, 试样的氢吸收和氢渗透进行得更快。

关键词 材料失效与保护, 热镀锌镀层, 氢吸收, 氢渗透, 大气腐蚀

分类号 TG174

文章编号 1005-3093(2009)06-0592-06

Hydrogen permeation of hot-dip galvanized steel exposed to simulated marine atmosphere

ZHANG Dalei^{1,2} LI Yan^{1**}

1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

* Supported by the National Natural Science Foundation of China No.40576038, the Doctor Foundation No.2006BS07008 and the Natural Science Foundation in Shandong No.Y2008E09.

Manuscript received June 18, 2009; in revised form September 4, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel: (0532)82898832, E-mail: yanlee@ms.qdio.ac.cn

ABSTRACT Hydrogen permeation behavior of hot-dip galvanized steels exposed to stimulated marine atmospheric environment at different relative humidity and temperature was investigated by hydrogen permeation current measurement using modified Devanathan cell and scanning electron microscopy technique. Influence of temperature on hydrogen permeation process of galvanized steel exposed to simulated marine atmosphere was discussed. The results show that the rate of hydrogen permeation increased gradually with the temperature rising; higher relative humidity stimulated, more obvious hydrogen permeation current; the hydrogen permeation of galvanized steel was the most rapidly when exposed to marine atmospheric environment with high relative humidity and temperature.

KEY WORDS materials failure and protection, hot-dip galvanized coating, hydrogen absorption, hydrogen permeation, atmospheric corrosion

随着汽车工业的迅速发展, 质轻、价优、美观和耐蚀的热镀锌钢材越来越受到人们的青睐, 镀锌层的大气腐蚀问题也越加受到关注。关于镀锌层在大气环境中的腐蚀行为研究, 主要集中在其耐蚀性能和对钢材提供的阴极保护^[1-4], 而关于镀层阴极保护可能引发的氢析出、氢渗透以及氢致腐蚀开裂等问题的研究往往受到忽视。实际上, 热镀锌镀层在某些介质中对钢材的阴极保护可明显提高钢材的氢致开裂

敏感性^[5]。影响材料大气腐蚀行为的主要因素, 有湿度、温度、表面盐沉积量、污染物浓度等^[6,7]。在湿度高于 80% RH 时氢渗透进入热镀锌钢材的基体, 且随着湿度的升高氢渗透增加^[8]。温度对金属腐蚀速度的影响十分显著^[9], 但是温度对热镀锌钢材的氢渗透行为的影响目前尚不清楚。因此, 本文采用改进的 Devanathan 双面电解池检测热镀锌钢材在不同的恒温、恒湿条件下的渗氢电流密度, 并结合腐蚀形貌分析, 研究温度对其在海洋大气环境中的氢渗透行为的影响。

1 实验方法

实验用材料有: 1.5 mm 厚的热镀锌钢板、镀镍

* 国家自然科学基金 40576038、山东省博士基金 2006BS07008 和山东省自然科学基金 Y2008E09 资助项目。
2009 年 6 月 18 日收到初稿; 2009 年 9 月 4 日收到修改稿。
本文联系人: 李 焰, 研究员

液和 NaOH 溶液等(试剂均为分析纯). 热镀锌钢板的基体是低碳钢, 镀锌层的厚度为 $10\ \mu\text{m}$. 将钢板加工成直径为 $40\ \text{mm}$ 的圆片, 作为检测氢渗透的试样. 实验用海水取自青岛汇泉湾, 净化和过滤后使用.

用于氢渗透检测试样的两个工作面, 其中一面作为充氢工作面, 保持镀层的受货状态; 另一面作为检测工作面, 需将镀层完全去除, 再用水砂纸逐级打磨, 最后进行镀镍处理. 镀镍液为瓦特浴 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $250\ \text{g/L}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $45\ \text{g/L}$; H_3BO_3 , $40\ \text{g/L}$), 电流密度为 $3.0\ \text{mA/cm}^2$, 镀镍时间为 $3\ \text{min}$, 镀镍层厚度约 $180\ \text{nm}$.

使用 CHI 730B 型电化学工作站进行渗氢电流密度检测和记录. 实验装置为改进的 Devanathan-Stachurski 双面电解池^[10]: 水平安装的试样将电解池分隔成上、下两个工作室, 充氢工作面的上方为阴极室, 供试样在模拟海洋大气条件下自腐蚀充氢; 检测工作面的下方为阳极室, 供渗氢电流密度检测, 阳极室中的参比电极为汞/氧化汞电极, 辅助电极为铂电极.

在阴极室的充氢工作面上滴加 $0.36\ \text{mL}$ 海水, 待其铺展后烘干, 于是在试样的表面形成一层较为完整、均匀的盐膜; 在阳极室内注入 $0.20\ \text{mol/L}$ 的 NaOH 溶液, 确认其与试样检测面保持充分接触后, 将电解池固定于 RXZ-128 型智能人工气候箱中; 将电极引线连接至 CHI 730B, 在 $30\ \text{°C}$ 、 $45\% \text{RH}$ 下对试样检测工作面进行恒电位极化, 极化电位为 $+150\ \text{mV}(\text{Hg}/\text{HgO})$. 至极化电流低于 $0.20\ \mu\text{A/cm}^2$ 后调节人工气候箱内的湿度和温度, 分别在恒湿 $70\% \text{RH}$ 、 $80\% \text{RH}$ 和 $90\% \text{RH}$ 等 3 个水平上检测和记录试样在恒温 $20\ \text{°C}$ 、 $30\ \text{°C}$ 和 $40\ \text{°C}$ 时的渗氢电流密度, 检测时间为 $6.0 \times 10^5\ \text{s}$, 将检测数据扣除背景电流值后得到试样的渗氢电流密度曲线.

渗氢电流密度检测结束后, 选取 $20\ \text{°C}$ - $90\% \text{RH}$ 、 $40\ \text{°C}$ - $70\% \text{RH}$ 和 $40\ \text{°C}$ - $90\% \text{RH}$ 下进行检测的三组试样, 用 KYKY 2800 型扫描电镜观测试样表面的腐蚀形貌, 加速电压为 $25\ \text{kV}$.

2 实验结果

2.1 恒湿 70% RH 条件下温度对热镀锌钢材氢渗透行为的影响

由于试样在 $20\ \text{°C}$ - $70\% \text{RH}$ 下的渗氢电流密度非常微弱, 接近背景值, 所以图 1 中没有给出该条件下的数据. 在模拟海洋大气环境湿度为 $70\% \text{RH}$ 的条件下, 试样在 $30\ \text{°C}$ 和 $40\ \text{°C}$ 的渗氢电流密度曲线比较接近. 在测试过程中渗氢电流密度均在 $0.012\ \mu\text{A/cm}^2$ 以下, 没有出现明显的峰值, 说明热镀锌钢材表面的析氢反应较微弱. 表 1 列出了图 1 中

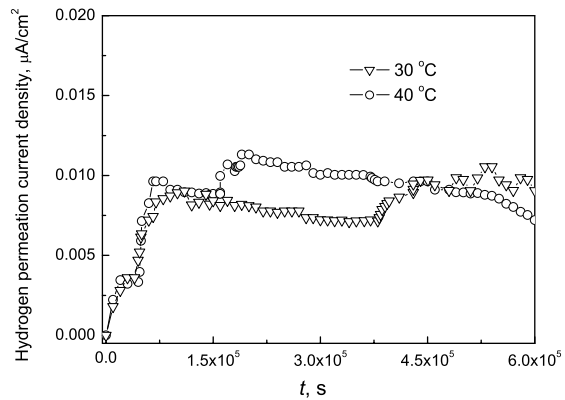


图 1 热镀锌钢材在恒湿 70% RH、不同温度条件下的渗氢电流密度曲线

Fig.1 Hydrogen permeation current chart for Galvanized steel exposed to marine atmosphere at 70% RH and different temperature

表 1 热镀锌钢材在恒湿 70% RH、不同温度下的渗氢电流密度最大值和平均值

Table 1 Maximum and average values of hydrogen permeation current density for Galvanized steel exposed to marine atmosphere at 70% RH and different temperature

Temperature/ °C	30	40
Maximum current density, $\mu\text{A/cm}^2$	0.009	0.011
Average current density, $\mu\text{A/cm}^2$	0.008	0.009

试样的渗氢电流密度曲线的最大值和对时间积分后的平均值. 可以发现, 在此湿度条件下的平均渗氢电流密度都不高, 不超过 $0.010\ \mu\text{A/cm}^2$.

2.2 恒湿 80% RH 条件下温度对热镀锌钢材氢渗透行为的影响

图 2 表明, 当模拟海洋大气环境的温度保持在 $20\ \text{°C}$ 时, 试样的渗氢电流密度十分微弱, 大约为 $0.05\ \mu\text{A/cm}^2$, 仅在 $2.2 \times 10^5 \sim 2.6 \times 10^5\ \text{s}$ 的时间段内升高到 $0.08\ \mu\text{A/cm}^2$ 左右, 说明热镀锌钢材表面的析氢过程并不明显. 而在恒温 $30\ \text{°C}$ 环境中, 在测试开始后很长一段时间内渗氢电流密度与 $20\ \text{°C}$ 时相近, 但从 $1.2 \times 10^5\ \text{s}$ 后其数值开始以较快速度增大, 在 $2.3 \times 10^5\ \text{s}$ 时达到最大值 $0.32\ \mu\text{A/cm}^2$, 并在一段时间内维持在这一水平, 自 $2.7 \times 10^5\ \text{s}$ 后才开始缓慢减小, 至测试结束时 ($6.0 \times 10^5\ \text{s}$) 降至 $0.12\ \mu\text{A/cm}^2$ 以下. 可见, 在此条件下热镀锌钢材表面的氢析出已较为明显, 且电流的经时变化呈先增大后减小的趋势. 当环境温度升高到 $40\ \text{°C}$ 时, 试样的渗氢电流密度曲线的形状和变化规律与 $30\ \text{°C}$ 时相似, 也呈现出先增大后减小的趋势, 但是已出现明显渗氢电流的时间提前了大约 $4.0 \times 10^4\ \text{s}$, 渗氢电流密度的增长速度也明显提

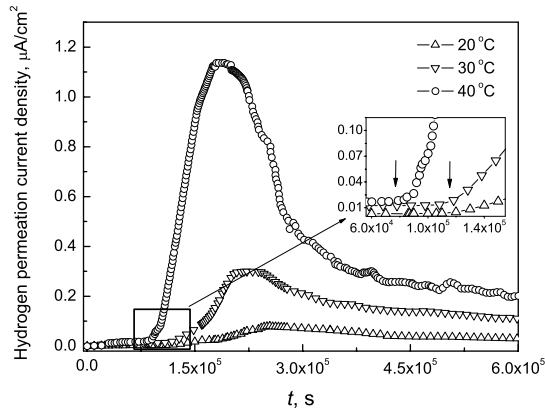


图2 热镀锌钢材在恒湿 80% RH、不同温度条件下的渗氢电流密度曲线

Fig.2 Hydrogen permeation current chart for Galvanized steel exposed to marine atmosphere at 80% RH and different temperature

高, 试样在暴露 1.8×10^5 s 后渗氢电流达到最大值 $1.13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 表 2 列出了试样在图 2 中的渗氢电流密度曲线的最大值和对时间积分后的平均值. 可以发现, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的各项数值均最低, 而 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时最高; $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时试样的平均渗氢电流比 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时提高了近 2 倍, 比 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时提高了 8 倍多.

2.3 恒湿 90% RH 条件下温度对热镀锌钢材氢渗透行为的影响

由图 3 可见, 三个温度下的氢渗透曲线都呈先增大、后减小的趋势. 其中恒温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时渗氢电流密度曲线比较接近, 均在 $1.00 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下, 只是 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时最大渗氢电流的出现时间有所延迟, 其数值也小于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时. 当环境温度升高到 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 出现明显渗氢电流密度的时间比前两者提前了约 6.0×10^4 s, 渗氢电流密度的增长速度也明显加快, 并于 2.1×10^5 s 时达到最大值 $12.64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 是 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 88 倍, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 15 倍. 表 3 列出了试样在图 3 中的最大渗氢电流和平均电流值. 可以发现, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的平均电流密度比 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时提高了约 4 倍, 而 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的平均电流密度则明显增大, 达到 $3.13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 比前两者高出整整一个数量级.

2.4 试样的腐蚀形貌

暴露在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ -70% RH 的大气环境中的试样表面腐蚀比较轻微, 无明显的腐蚀产物, 仅观察到一层较为均匀的盐膜 (图 4a); 而在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ -90% RH 和 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ -90% RH 的环境条件下, 在试样的表面均可观察到明显的腐蚀迹象, 前者的表面呈灰黑色, 腐蚀已较严重, 但是与后者相比, 其表面的腐蚀产物并不明显 (图 4b); 后者的腐蚀最严重, 表面不仅呈现灰黑色, 还有明显的腐蚀产物沉积 (图 4c).

表 2 热镀锌钢材在恒湿 80% RH、不同温度下的渗氢电流密度最大值和平均值

Table 2 Maximum and average values of hydrogen permeation current density for Galvanized steel exposed to marine atmosphere at 80% RH and different temperature

Temperature/ $^\circ\text{C}$	20	30	40
Maximum current density, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.081	0.321	1.133
Average current density, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.037	0.135	0.397

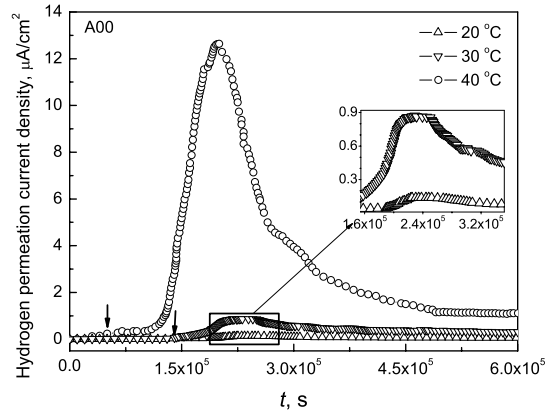


图3 热镀锌钢材在恒湿 90% RH 条件下不同温度的渗氢电流密度曲线

Fig.3 Hydrogen permeation current chart for Galvanized steel exposed to marine atmosphere at 90% RH and different temperature

表 3 热镀锌钢材在恒湿 90% RH、不同温度下的渗氢电流密度最大值和平均值

Table 3 Maximum and average values of hydrogen permeation current density for Galvanized steel exposed to marine atmosphere at 90% RH and different temperature

Temperature/ $^\circ\text{C}$	20	30	40
Maximum current density, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.143	0.871	12.64
Average current density, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.068	0.360	3.132

在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ -70% RH 的气氛中暴露时, 试样表面的镀层腐蚀较为均一, 主要发生的是镀层的全面腐蚀, 产物为颗粒状, 钢材基体没有明显暴露 (图 5a). 而在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ -90% RH 条件下, 镀层的局部区域腐蚀较为严重, 表面有针状和块状产物; 已暴露出钢材基体, 表面可观察到白色的粒状物附着 (图 5b). 在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ -90% RH 条件下, 镀锌层的腐蚀最为严重, 残存的镀层表面有针状和片状物附着; 钢材基体暴露得更多, 表面有大量片状和颗粒状物质附着 (图 5c).

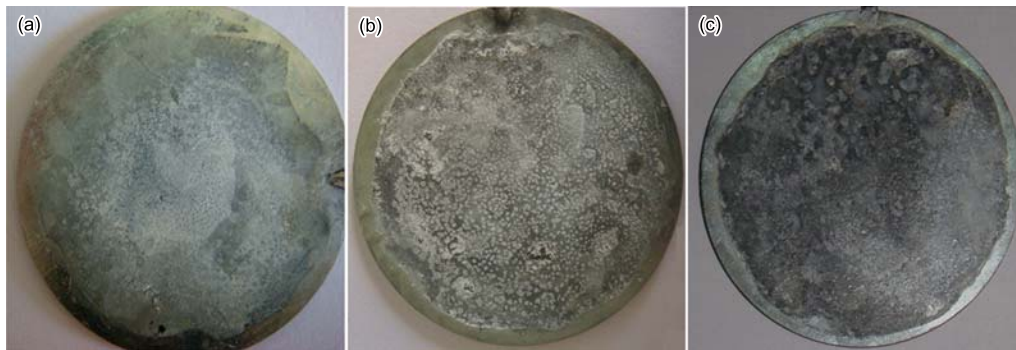


图 4 试样在不同环境条件下暴露 6.0×10^5 s 后的表观形貌

Fig.4 Corrosion appearance of Galvanized steel after exposed to marine atmosphere for 6.0×10^5 s:
(a) 40 °C -70% RH; (b) 20 °C -90% RH; (c) 40 °C -90% RH

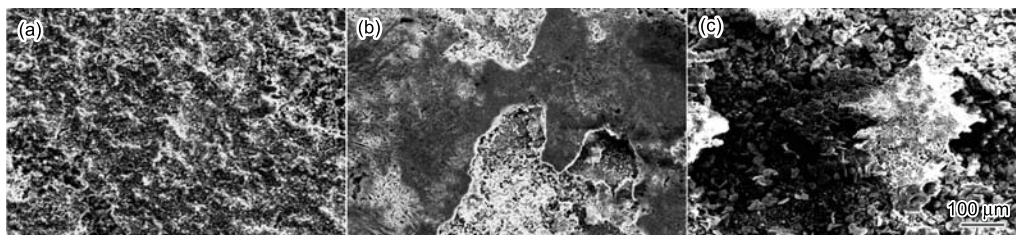


图 5 试样在不同环境条件下暴露 6.0×10^5 s 后的微观腐蚀形貌

Fig.5 Surface morphology of Galvanized steel after exposed to marine atmosphere for 6.0×10^5 s:
(a) 40 °C -70% RH; (b) 20 °C -90% RH; (c) 40 °C -90% RH

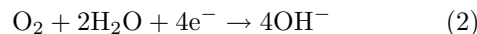
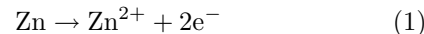
3 讨 论

氢渗透检测和腐蚀形貌的分析表明,在一定的湿度条件下,温度对于热镀锌钢材的氢渗透行为影响显著.为便于比较各湿度水平下温度对热镀锌钢材的氢渗透行为的影响,计算了试样在各种模拟海洋大气环境中的氢渗透电量(利用氢渗透曲线对时间积分)(表 4).

由表 4 可见,在气氛温度相同的情况下,试样的渗氢量随着湿度的提高而增大,与文献 [8] 结果是一致的.在 20 °C,湿度由 80% RH 升高到 90% RH 试样的渗氢量增加了 1 倍;在 30 °C,湿度由 70% RH、80% RH 升高到 90% RH 试样的渗氢量大约分别增加了 45 倍和 16 倍;而在 40 °C,试样的渗氢量分别增加了约 354 倍和 44 倍.这也说明,在环境温度升高的情况下,湿度的提高促进热镀锌钢材的氢渗透行为.

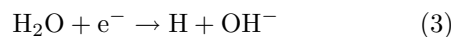
在环境湿度恒定于 70% RH 时,试样在 30 °C 和 40 °C 时的渗氢总量维持在同一水平.这说明,当湿度比较低时,温度对热镀锌钢材氢渗透行为的影响不显著.金属发生大气腐蚀的临界相对湿度大约为 75%;本文的结果也表明,在此条件下试样表面并没有明显的液膜形成,表面的盐膜仍保持在较干燥的状态.在此环境中试样表面镀锌层仅发生了轻微的腐蚀(图 4a 和图 5a),由于锌表面发生析氢反应所需的

过电位较大^[11],在试样表面发生了以下反应:



在试样表面几乎没有氢原子析出.可见,在环境湿度为 70% RH 时热镀锌钢材的渗氢电流密度始终维持在较低水平.

湿度为 80% RH 时,温度由 20 °C、30 °C 升高到 40 °C 试样的渗氢量分别提高了 3 倍和近 10 倍;而湿度为 90% RH 时,试样的渗氢量则随温度的升高分别增加了 4 倍和 45 倍左右.在实验中可观察到,此时在试样表面有明显的液膜形成.液膜形成后,由于供氧充分,在液膜中氯离子等的作用下镀锌层发生溶解,镀层表面的反应以式 (1) 和式 (2) 为主,因此在反应初期的很长一段时间内渗氢电流仍然维持在较低水平.随着镀层的不断腐蚀,在部分活性较高、溶解较快的区域钢材基体暴露出来,形成由镀锌层和钢材基体构成的 Zn/Fe 电偶.在形成薄液膜条件下,受镀层保护的钢材基体的表面电位通常达到 -1020 mV 左右^[12],负于钢材表面的析氢电位.因此,在钢材基体表面的阴极反应除了 (2) 式之外,还有水去极化反应:



这个反应生成原子态氢并吸附在碳钢阴极表面。一部分原子态氢复合成氢分子离开电极表面,另一部分扩散进钢材基体的晶格内^[13]。其中可移动的氢原子扩散到试样检测面时即被检测^[14],这时试样的渗氢电流密度便开始逐渐增大。随着温度的升高,电极反应的电荷转移和扩散过程都加快,因而镀锌层的腐蚀速度也加快。于是,在40℃的海洋大气环境中试样表面比其它温度相对较低的环境中更早地出现镀层破损,也就较早地出现明显的渗氢电流,其渗氢电流的数值也最大(图2和图3)。

随着氧去极化反应(2)和水去极化反应(3)生成的OH⁻离子浓度不断提高,镀锌层表面生成Zn(OH)₂、Zn₅(OH)₈Cl₂等腐蚀产物,其阳极溶解受到阻滞^[15];同时,随着暴露的钢材基体表面pH值的升高^[16],将有其它次生反应发生,例如钙质沉积层的形成(图5b,5c),抑制其表面的阴极过程。由于电偶腐蚀的阳极和阴极过程同时受到抑制,氢的析出反应变得困难,而活性阴极表面的减少和腐蚀产物的阻挡层作用也使钢材基体对氢的吸收减少。同时,由于钢材基体被阴极极化,Zn/Fe电偶对中阳极和阴极之间的电位差减小^[17],导致电偶腐蚀的驱动力减弱,也使渗氢电流密度降低。因此,渗氢电流密度往往在达到最大值后都呈现出逐渐减小的变化趋势。

综上所述,在相同的湿度条件下,随着模拟海洋大气环境温度的升高,试样的氢渗透过程被加速;提高环境的湿度,可促进温度对热镀锌钢材氢渗透过程的加速作用。在湿度为70%RH时,当温度由30℃升高到40℃,试样的渗氢量变化不大;湿度为80%RH时,当温度由30℃升高到40℃,试样的渗氢量增加了2倍;而在湿度达到90%RH时,当温度由30℃升高到40℃,试样的渗氢量却增加了8倍以上。这说明,在海洋大气环境中热镀锌钢材的氢渗透行为与气温的温度、湿度有密切的关系。在高温和高湿环境中,热镀锌钢材表面的氢析出和氢渗透过程以极高的速度进行。

表4 热镀锌钢材在不同环境条件下氢渗透电量(库仑)

Table 4 Amount of accumulated hydrogen in galvanized steel exposed to simulated marine atmosphere at different relative humidity and temperature(C)

	20℃	30℃	40℃
70% RH	—	0.0047	0.0053
80% RH	0.022	0.081	0.238
90% RH	0.041	0.216	1.879

4 结 论

在湿度大于80%RH的环境中,随着环境温度的升高热镀锌钢材的氢渗透过程被加速,其最大渗氢电流以及渗氢电量随温度升高而逐渐增大;湿度越高,升高温度对热镀锌钢材的氢渗透过程加速越明显,其氢吸收和氢渗透过程进行得越快。

参 考 文 献

- 1 E.Dubuisson, P.Lavie, F.Dalard, J.P.Caire, S.Szunerits, Corrosion of galvanised steel under an electrolytic drop, Corrosion Science, **49**(3), 910-919(2007)
- 2 G.A.El-Mahdy, A.Nishikata, T.Tsuru, Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cyclic wet±dry conditions, Corrosion Science, **42**(1), 183-194(2000)
- 3 E.Dubuisson, P.Lavie, F.Dalard, J.P.Caire, S.Szunerits, Study of the atmospheric corrosion of galvanised steel in a micrometric electrolytic droplet, Electrochemistry Communications, **8**(6), 911-915(2006)
- 4 N.D.Tomashov, Mechanism of electrochemical corrosion of metals under insulating coating. 2. kinetics of cathodic processes on insulated metals in electrolytes, Corrosion, **20**(7), T218-&(1964)
- 5 LI Yan, LIU Meng, ZHANG Yuzhi, ZHANG Dalei, Hydrogen permeation and embrittlement of hot-dip galvanized steel exposed to seawater, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, Accepted.
(李 焰, 刘 猛, 张玉志, 张大磊, 热镀锌钢材在海水中的氢渗透行为和脆性研究, 中国有色金属学报, 已录用)
- 6 S.Oesch, M.Faller, Environmental effects on materials: The effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminum. A short literature survey and results of laboratory exposures, Corrosion Science, **39**(9), 1505-1530(1997)
- 7 Y.Y.Chen, S.C.Chung, H.C.Shih, Studies on the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the presence of chloride, Corrosion Science, **48**(11), 3547-3564(2006)
- 8 ZHANG Dalei, LI Yan, Effect of humidity on hydrogen embrittlement susceptibility of hot-dip galvanized steel exposed to simulated marine atmosphere, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, Accepted.
(张大磊, 李 焰, 湿度对热镀锌钢材在海洋大气环境中氢脆敏感性的影响, 中国有色金属学报, 已录用)
- 9 CAO Chunan, *Natural environmental corrosion of materials in China*, (Beijing, Chemical Industrial Press, 2005) p.1
(曹楚南, 中国材料的自然环境腐蚀, (北京, 化学工业出版社, 2005) p.1)
- 10 D.L.Zhang, Y.Li, Hydrogen permeation characterization of hot-dip galvanized steel in simulated marine atmospheric environment, Advanced Materials Research, 2009, 79-82, Multi-Functional Materials and Structures II:1051-1054
- 11 D.H.Colemn, B.V.Popov, R.E.White, Hydrogen permeation inhibition by thin layer Zn-Ni alloy electrodeposition, Journal of Applied Electrochemistry, **28**(9), 889-894(1998)

- 12 A.P.Yadav, H.Katayama, K.Noda, H.Masuda, A.Nishikata, T.Tsuru, Surface potential distribution over a zinc/steel galvanic couple corroding under thin layer of electrolyte, *Electrochimica Acta*, **52**(9), 3121-3129(2007)
- 13 I.Dejri, M.Erbil, The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach, *Corrosion Science*, **42**(6), 969-978(2000)
- 14 H.Kim, B.N.Popov, K.S.Chen, Comparison of corrosion-resistance and hydrogen permeation properties of Zn-Ni, Zn-Ni-Cd and Cd coatings on low-carbon steel, *Corrosion Science*, **45**(7), 1505-1521(2003)
- 15 M.Carbucicchio, R.Ciprian, F.Ospitali, G.Palombarini, Morphology and phase composition of corrosion products formed at the zinc-iron interface of a galvanized steel, *Corrosion Science*, **50**(9), 2605-2613(2008)
- 16 Eiji Tada, Satomi Satoh, Hiroyuki Kaneko, The spatial distribution of Zn^{2+} during galvanic corrosion of a Zn/steel couple, *Electrochimica Acta*, **49**(14), 2279-2285(2004)
- 17 A.Tahara, T.Kodama, Potential distribution measurement in galvanic corrosion of Zn/Fe couple by means of Kelvin probe, *Corrosion Science*, **42**(4), 655-673(2000)