

Fe-P-C-B-Al-Mo계 비정질합금의 열적·화학적 성질에 미치는 P 및 Mo의 영향

국진선·전우용*
한려대학교 신소재공학과
*광양보건대학 치기공과

The Effect of P and Mo for Thermal and Chemical Properties of Fe-P-C-B-Al-Mo Amorphous Alloys

Jin-Seon Gook and Woo-Young Chon*

Dept. of Advanced Materials Engineering, Hanyo University, Kwangyang, 545-704
*Dept. of Dental Technology, Kwangyang Health College, Kwangyang, 545-704

Abstract The melt-spun amorphous $Fe_{77-x}P_{13}C_4B_4Al_2Mo_x$ ($x=4\sim 10$) and $Fe_{82-x}P_xC_4B_4Al_2Mo_8$ ($x=9\sim 15$) alloys were found to exhibit a large supercooled liquid region (ΔT_x) exceeding 40 K before crystallization. The largest ΔT_x for the glassy alloys containing Mo reaches as large as 65 K for the $Fe_{65}P_{13}C_4B_4Al_2Mo_8$ alloy. The corrosion behavior of the amorphous $Fe_{77-x}P_{13}C_4B_4Al_2Mo_x$ ($x=4\sim 15$) and $Fe_{82-x}P_xC_4B_4Al_2Mo_8$ ($x=9\sim 17$) alloys were examined by electrochemical measurements in 9M H_2SO_4 solution at 303 K. The addition of Mo(or P) for replacing some portion of Fe is effective in improving the corrosion resistance of the investigated Fe-based glassy alloys. They are spontaneously passivated and have a wide passive region with low passive current density.

(Received January 20, 2002)

Key words: Metallic glass, Fe-based alloy, Supercooled liquid region, Corrosion resistance, Passivity

1. 서 론

비정질합금의 내식성에 관한 연구는 1974년에 비정질 Fe-Cr-P-C합금이 실용 내식재료인 스테인리스강에 비해서 염소이온을 함유한 산성 및 중성용액 중에서 매우 우수한 내식성을 나타낸다는 것이 보고[1]된 이래 세계적으로 활발히 연구되었다. 크롬을 함유한 스테인리스강이나 비정질합금이 높은 내식성을 나타내는 이유는 크롬이 부동태막을 형성하기 때문으로 알려져 있다[2,3]. 또한 강이나 비정질합금에 Mo을 첨가하면 내식성은 더욱 증가되는데 이 때 Mo은 부동태표면에서의 Cr을 증가시키거나[4,5] 또는 활성표면부를 차단하거나 제거시키는 역할을 한다[6]. 특히 비정질 Fe-8Cr-13P-7C합금에 2at%이상의 Mo을 첨가하면 1M HCl 수용액중에서 내식성을 현저히 개선시키는 효과가 있다[7]. 비정질 금속-반금속계합금은 제2금속을 첨가하지 않는 한 그 합금을 구성하는 주금원소의 결정금속보다 일반적으로 빠

른 부식속도를 나타낸다. 반면에 비정질금속-반금속계 합금은 화학적활동도가 높기 때문에 부동태피막의 보호성에 유효한 원소를 부동태피막 중에 보다 고농도로 농축하고 보다 신속하게 부동태피막을 형성시킬 수 있다.

실용적으로는 Fe기를 포함한 고내식성 비정질 합금은 사용에 제한이 있다. 즉 대부분의 Fe기 비정질합금은 용점(T_m)이 높고 유리화온도(T_g)가 낮기 때문에 T_g/T_m 값이 0.55 이하로 작고, 비정질 형성에 필요한 임계냉각속도가 대부분 10^4 K/s 이상으로 매우 크기 때문이다[8]. 이러한 이유로 액체급냉법을 이용하여 제조되는 고내식성 비정질재료는 얇은 박판 이외에는 얻을 수 없으며 팽폭재로도 만들기가 어렵다. 따라서 고내식성을 갖는 비정질 합금을 실용적으로 활용하려면 비정질 형성능을 증가시켜 보다 두껍고 큰 형태의 비정질재료를 제조하는 것이 필요하며, 이것은 공업적으로 중요한 의미를 갖는다. 최근의 연구결과에 의하면 Fe를 주성분으로 하는 비정질합금을 벌크화하기 위해서는 비정질 형

성능이 높고 $\Delta T_x (=T_x - T_g, T_x: \text{결정화 온도})$ 가 큰 합금 조성이 필요하다고 알려져 있다[9].

한편 황산은 염산과 마찬가지로 금속에 대하여 가장 부식성이 강한 산의 하나이며 무기약품, 화학섬유의 제조, 금속제련의 전해액, 납축전지 및 산성전해질 연료전지 등에 이용되고 있다. 황산을 취급하는 장치 및 기계의 재료는 납(납합금)과 탄소강 등이며 황산의 농도에 따라서 합금의 내식성이 현저히 차이가 나기 때문에 사용범위에 한계가 있다. 따라서 여러 방면으로 이용되고 있는 각종 농도의 황산을 보관하기 위해서는 고내식성 재료의 개발이 필요하며 비정질합금이 주목된다.

본 연구는 Fe-P-C-B-Al-Mo계 비정질합금의 열적안정성에 미치는 P 및 Mo의 영향을 조사하였다. 또한 이들 합금을 9M의 황산수용액에서의 전기화학적거동을 측정하여 향후 Fe기 비정질 벌크재가 내식성을 갖는 재료로써 사용될 수 있는지의 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

본 논문에서는 합금조성의 표시를 원자%로 나타내었다. 본 연구에서는 고순도의 전해철(99.99%)과 Fe-14wt%B, Fe-26wt%P 및 Fe-3.85wt%C의 모합금을 사용하였고, 최종적인 시료의 합금은 Ar가스 분위기의 고주파유도 용해장치에서 Al과 Mo 순금속을 첨가하여 제조하였다. Ar가스 분위기의 멜트스피닝 장치에서 약 40 m/s의 속도로 두께 20 μm , 폭 1 mm의 리본상 비정질시료를 제조하였다. 상분석은 단색 CuK α 를 사용하는 X선 회절법으로 수행하였다. 비정질상의 열분석은 시차주사열량계(DSC)를 사용하였으며 승온속도는 0.67 K/s의 조건으로 하였다. 전기화학적 측정은 동전위 측정으로 Potentiostat (HOKUTO DENKO HA301)를 이용하였으며 항온조를 이용하여 9M H₂SO₄용액을 303 \pm 1 K로 온도를 유지하였다. 이 때 시편의 표면을 #1000의 사포로 연마한 후 아세톤으로 세척하여 사용하였다. 전해액인 H₂SO₄용액은 특급의 황산과 탈이온수를 사용하여 제조하였다. 동전위분극측정은 Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하였으며, 침적 직후 시료를 약 20분간 침적시킨 후 측정하였으며 전위주사속도는 50 mV/min으로 하였다.

3. 실험결과

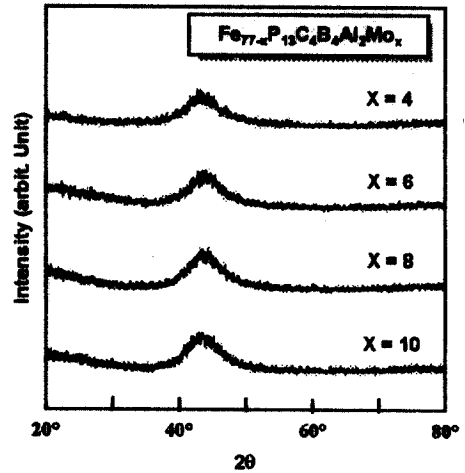


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of melt-spun $\text{Fe}_{77-x}\text{P}_{13}\text{C}_4\text{B}_4\text{Al}_2\text{Mo}_x$ ($x=4, 6, 8, 10$) alloys.

3.1. 비정질형성 및 열적안정성

그림 1은 액체급냉시킨 $\text{Fe}_{77-x}\text{P}_{13}\text{C}_4\text{B}_4\text{Al}_2\text{Mo}_x$ ($x=4, 6, 8, 10$)합금의 X선 회절도형이다. 모든 합금조성에서 결정상에 대응하는 회절피크는 나타나지 않았으며 비정질상을 나타내었다.

그림 2는 액체급냉시킨 $\text{Fe}_{82-x}\text{P}_x\text{C}_4\text{B}_4\text{Al}_2\text{Mo}_8$ ($x=9, 11, 13, 15, 17$) 합금의 DSC 곡선이다. 유리전이온도 (T_g)는 P의 함량이 9%일 때 690 K였으나 15%일 때

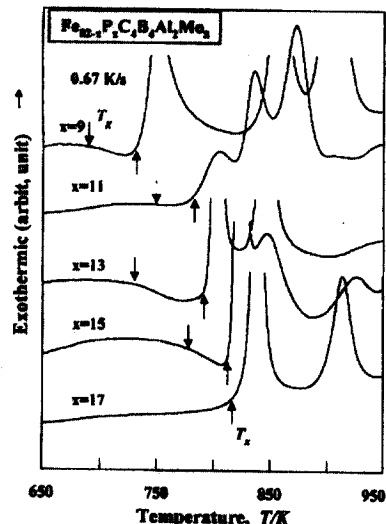


Fig. 2. DSC curves of melt-spun $\text{Fe}_{82-x}\text{P}_x\text{C}_4\text{B}_4\text{Al}_2\text{Mo}_8$ ($x=9, 11, 13, 15, 17$) alloys.

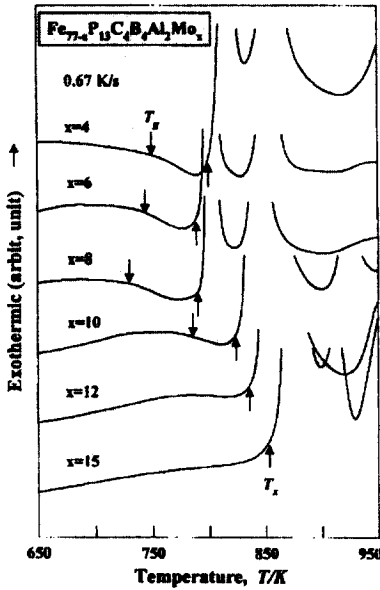


Fig. 3. DSC curves of melt-spun $\text{Fe}_{77-x}\text{P}_{13}\text{C}_4\text{B}_4\text{Al}_2\text{Mo}_x$ ($x=4, 6, 8, 10, 12, 15$) alloys.

는 775 K로 상승하였다. 한편 결정화온도(T_x)는 P의 함량이 9%일 때 728 K였으나 17%일 때는 818 K로 상승하고 있다. 따라서 열적안정성이 가장 우수한 합금계는 P가 13%이며, P의 함량이 증가하면 T_g 의 상승보다 T_x 의 상승이 커지므로 과냉각액체구역(ΔT_x)이 증가하게 된다. 따라서 P를 적절히 첨가함으로써 열적안정성을 향상시킬 수 있다.

그림 3은 액체급냉시킨 $\text{Fe}_{77-x}\text{P}_{13}\text{C}_4\text{B}_4\text{Al}_2\text{Mo}_x$ ($x=4, 6, 8, 10, 12, 15$)합금의 DSC 곡선이다. Mo의 경우 함량이 4~8%까지는 T_g 를 감소시키는 경향이 있다. T_x 는 Mo의 함량이 8%까지는 변화가 없었으나 10% 이상에서는 증가하고 있다. 따라서 열적안정성이 가장 우수한 합금은 8%Mo에서 나타났다.

3.2. 전기화학적 거동

Fe기 비정질합금의 전기화학적 거동을 알아보기 위하여 9M H_2SO_4 용액중에서 동전위 양극분극곡선을 측정하였다. 그림 4는 $\text{Fe}_{82-x}\text{P}_x\text{C}_4\text{B}_4\text{Al}_2\text{Mo}_8$ ($x=9, 11, 13, 15, 17$) 비정질합금의 분극곡선을 나타낸 것이다. 모든 합금조성에서 부식전위에서부터 전류밀도가 점차 상승하여 활성태영역이 없이 넓은 범위의 전위에서 자기부동태화하고 있다. 부동태의 전류밀도는 $10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 의 범위로 매우 낮은 값을 나타내었다. 전류밀도는

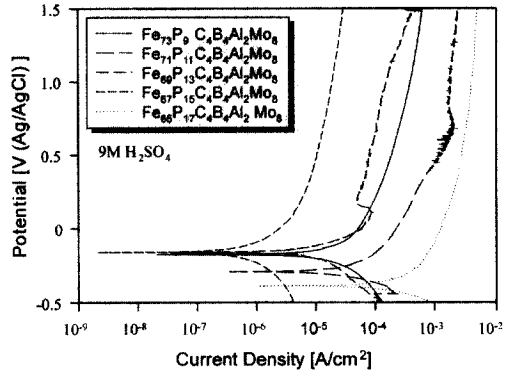


Fig. 4. Anodic polarization curves of amorphous $\text{Fe}_{82-x}\text{P}_x\text{C}_4\text{B}_4\text{Al}_2\text{Mo}_8$ ($x=9, 11, 13, 15, 17$) alloys in 9M H_2SO_4 solution at 303K.

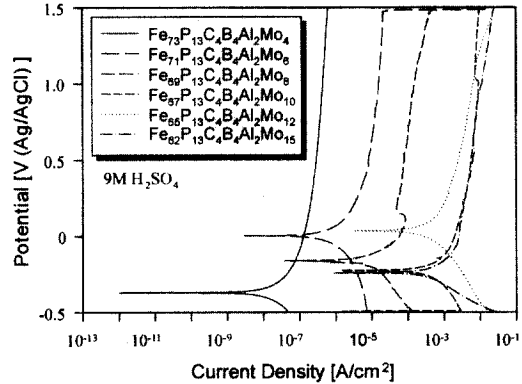


Fig. 5. Anodic polarization curves of amorphous $\text{Fe}_{77-x}\text{P}_{13}\text{C}_4\text{B}_4\text{Al}_2\text{Mo}_x$ ($x=4, 6, 8, 10, 12, 15$) alloys in 9M H_2SO_4 solution at 303K.

15%P에서 가장 낮은 값을 나타내었으나 17%P에서는 오히려 증가하였다. 분극개시직후의 부식전위는 $-0.2 \sim -0.4\text{V}$ 의 범위에서 나타났다.

그림 5는 $\text{Fe}_{77-x}\text{P}_{13}\text{C}_4\text{B}_4\text{Al}_2\text{Mo}_x$ ($x=4, 6, 8, 10, 12, 15$)비정질합금의 분극곡선을 나타낸 것이다. Mo을 변화시킨 경우에도 모든 합금조성에서 자기부동태화하며 부동태의 전류밀도는 현저히 낮아지고 있다. 8%Mo을 기준으로 할 때 Mo의 양이 증가하면 전류밀도는 상승하고 있으나 Mo의 양이 감소하면 반대로 전류밀도는 하강하는 경향이 뚜렷하다. 이 때의 전류밀도는 $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 의 범위였다. 분극개시직후의 부식전위는 $0 \text{ V} \sim -0.4 \text{ V}$ 의 범위에서 나타났다. 그림4의 P를 변화시킨 경우와 비교해보면 Mo을 변화시키는 경우가 전류밀도값

Fig. 6. The surface morphology observed by scanning electron microscopy for amorphous $Fe_{69}P_{13}C_4B_4Al_2Mo_8$ alloy in 9M H_2SO_4 solution for 48 h.

의 변화폭이 크게 나타났다.

그림 6은 $Fe_{69}P_{13}C_4B_4Al_2Mo_8$ 비정질합금을 표면연마 후 9M H_2SO_4 용액(303 K)에서 72시간 침지시킨 후 표면을 건조시켜 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 표면의 미소한 연마흔적이 있음에도 시료전체가 부동태화되어 부식의 흔적이 없음을 알 수 있다.

4. 고 찰

4.1. 열적안정성에 미치는 P 및 Mo의 영향

P나 Mo를 첨가하므로서 비정질형성능이 증가하는 것을 보면 그림 2와 3에서 알 수 있는 것처럼 T_g 의 상승보다 T_x 의 상승이 크기 때문임을 알 수 있다. 따라서 보다 큰 ΔT_x 를 얻기 위해서는 T_g 를 억제하고 T_x 를 상승시키는 합금설계가 필요하다. Fe와 P는 약 17at%에서 공정반응을 하며, (-)의 혼합엔탈피[10]를 갖기 때문에 비정질상의 형성을 용이하게 할 수 있다. 그러나 Fe-P-C-B합금의 결합력은 단지 Fe와 metalloid 사이의 원자결합으로 구성되기 때문에 비정질 형성능의 증가에 한계가 있으며 Al을 함유하는 경우 이들 원소와 반금속간에 결합력이 증대하므로 비정질 형성능을 증가시킨다[11]. 일반적으로 Al은 P, C, B와 매우 강한 결합력을 갖는다. 즉 평형상태도상에 형성되는 화합물 AlP , Al_4C_3 및 AlB_{12} 의 용점이 각각 2813K, 2773K, 2423K로 매우 높다는 점이 이것을 증명하며, 이들 화합물의 용점은 비정질Fe-P-C-B합금이 결정화할 때 나타나는 Fe_3P , Fe_3C 및 Fe_3B 의 화합물보다 훨씬 높다.[12] 따라서 AlP의 경우 Fe_3P , Fe_3C 및 Fe_3B 와 같은 결정상들의

석출에 필요한 원자의 재배열을 방해하여 결정화를 지연시키는 효과가 있다고 볼 수 있다.[11] 더욱이 용질 원소인 Fe와 용매원소인 Mo은 (-)의 혼합엔탈피 값을 가지며[11], 이들 원소가 첨가되면 다성분화에 의한 결정화의 지체효과[12]가 더욱 커지게 되므로 T_x 가 고온측으로 이동하여 열적 안정성이 증가하는 것으로 볼 수 있다. 즉 이들 원소의 첨가는 무질서충진도를 증가시키며 액체/결정 계면의 에너지 증가로 결정핵의 발생을 억제하기 때문에 비정질형성능이 높아진다고 볼 수 있다.

4.2. 내식성에 미치는 P 및 Mo의 영향

그림 4 및 5에서 볼 수 있는 것처럼 P와 Mo를 함유한 모든 합금에서 자기부동태화하며 양호한 내식성을 나타내는 것을 알 수 있다. 비정질 금속-반금속계합금에는 함유된 반금속원소 P, C, Si, B중에서 P를 첨가한 합금의 경우 활성용해가 가장 빠르고 또한 부동태화가 최고로 신속하게 된다[14]. P를 함유한 합금의 빠른 용해속도는 보호성이 우수한 부동태피막을 형성하는데 유효한 Cr이나 Mo를 합금과 용액의 계면에 신속하게 농축시키고, Cr이나 Mo의 농축율이 높은 부동태피막을 신속하게 형성시킨다. 따라서 P의 경우 B, Si, C 보다 활성용해가 가장 빠르고 부동태화가 가장 신속하게 일어난다. 합금의 Cr이나 Mo함량이 증가함에 따라서 발생하는 표면피막중의 Cr이나 Mo의 농축율이 높아지면, 피막의 보호성이 향상되기 때문에 활성태의 용해전류는 감소하고 부식전위가 상승한다. P의 경우는 발생하는 부동태피막 중에서 인산이온으로서 작용하지 않으며 따라서 부동태피막중에 거의 포함되지 않는다. 반면에 B나 Si가 비정질합금에 첨가되면 이들 원소가 표면피막중에 들어가 붕산크롬이나 규산크롬으로 되기 때문에 부동태피막형성에 유효한 수화옥시수산화물의 농도를 저하시켜 내식성을 해치게 된다[15]. 따라서 비정질금속-반금속계 합금에 함유된 P는 합금의 활성용해를 촉진시키기 때문에 보호피막형성에 유효한 합금원소를 합금과 용액의 계면에 농축시키며, 인산이온으로서 피막에 혼입되는 것은 거의 없으므로 보호성이 우수한 수화옥시수산화물 피막의 형성을 촉진한다. 따라서 Cr이나 Mo 등의 제2금속원소를 첨가하여 내식성의 개선을 도모할 경우 합금에 함유되어야 할 반금속원소 중에서 P는 가장 유효한 원소이다.

Mo의 첨가가 내식성을 향상시키는 이유는 크게 두

가지이다. 첫째는 활성태에서의 부식억제효과이다. 비정질 Fe-13P-7C합금에 Mo를 첨가한 경우 1N HCl 수용액중에서 측정된 동전위 양극분극곡선 실험결과, Mo의 첨가는 활성용해속도를 낮추어, 부식속도를 저하시킨다고 알려져 있다[16]. 활성태에서 생긴 이 합금의 표면피막에는 Mo이 현저히 농축되어 있다[17]. 이처럼 합금의 주금속(Fe)보다 활성인 금속원소(Mo)를 첨가한 경우 활성태에서 생기는 표면피막에 농축되는 경향은 비정질합금뿐만 아니라 Mo를 함유한 스테인리스강의 활성태에서 생기는 표면피막에도 Mo은 현저히 농축되어 있다고 알려져 있다[3]. Fe기 합금이 활성용해하는 전위, 즉 이러한 환경의 산화력에서는 주금속원소보다 활성인 Mo은 일반적으로 부동태로 된다. 이 때문에 합금이 활성용해하면 합금을 구성하는 주금속원소보다 활성인 Mo은 반응생성물이 되어 부식생성물중에 다량으로 농축되고, 부식생성물피막을 형성한다. 그 후의 부식은 이 부식생성물 피막을 통해 금속이온이 확산함에 따라 진행하기 때문에 부식생성물 피막은 합금의 용해에 있어서 금속이온 확산의 장벽으로서 역할을 다한다. 이러한 이유로 이와 같은 금속원소를 합금에 첨가하면 이 부식생성물피막을 형성하게 되므로 활성용해전류가 감소하여 부식전위가 높아지게 된다.

둘째는 부동태피막형성에 대한 효과이다. Cr은 산화력이 강한 환경, 즉 높은 전위의 영역에서도 Fe-metalloid계 비정질합금의 주금속원소인 Fe에 비해 보호성이 높은 부동태피막을 형성한다. 따라서 Cr을 함유한 합금에는 표면피막중의 Cr양이 어떤 일정값을 넘게되면 부동태화하며, 부동태피막의 주성분은 수화옥시수산화크롬($CrO_x(OH)_{3-2x} \cdot nH_2O$)이다[18]. 반면 Mo은 합금의 주금속원소인 Fe합금이 부동태화하는 높은 전위에서는 과부동태를 일으키기 때문에 부동태피막에는 거의 함유되지 않는다. 이러한 사실은 비정질 Fe-Mo-13P-7C합금의 경우 부동태가 되는 고전위영역에서 부동태피막중에 거의 Mo이 함유되어있지 않으며, 부동태피막의 주성분은 수화옥시수산화철이라는 결과로부터 확인할 수 있다[16]. 그럼에도 불구하고 Mo의 첨가가 부동태화를 돕는 이유는 다음과 같다. 부식성이 심한 환경에서 부동태피막을 형성하기 위해서는 활성용해가 필요하다. 높은 전위영역, 즉 산화성이 심한 환경에서의 초기활성용해는 활성태에서 용해를 가속시키기 때문에 Mo이 농축된 부식생성물피막을 보다 신속하게 형성시킨다. 이 부식생성물 피막이 합금의 용해에 대하여 장벽으로 되어 합금의 용해속

도를 감소시키면, 합금과 부식생성물피막의 사이에 수화옥시수산화철($FeO_x(OH)_y \cdot nH_2O$)의 부동태피막이 생긴다. 그 후 부동태화에 의해서 용해전류가 매우 작게 되면 불안정한 Mo을 함유한 부식생성물 피막은 용액중에 용출되어 소실된다. 그러므로 Fe보다 활성금속인 Mo은 비정질금속-반금속합금의 부동태화를 돕기는 하지만 그 자신은 부동태피막을 구성하지는 않는다.

따라서 본 연구에서 가장 관심대상은 $Fe_{69}P_{13}C_4B_4Al_2Mo_8$ 합금이다. 이 조성은 유리화온도와 결정화온도의 차이로 정의되는 과냉각액체구간이 65 K에 이르고 있으며, 또한 매우 양호한 내식성을 나타내고 있기 때문에 내식성 벌크재료의 제작도 기대할 수 있다. 높은 기계적 강도 및 화학적 특성을 이용한 벌크재료를 제작한다면 산성용액, 해수, 폐액 등의 필터, 연료전지의 전극 재료 등에 응용할 수 있을 것으로 보인다.

5. 결 론

비정질 $Fe_{82-x}P_xC_4B_4Al_2Mo_8$ ($x=9, 11, 13, 15, 17$) 및 $Fe_{77-x}P_{13}C_4B_4Al_2Mo_x$ ($x=4, 6, 8, 10, 12, 15$) 합금에 대해 열적안정성과 전기화학적 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 비정질 $Fe_{82-x}P_xC_4B_4Al_2Mo_8$ ($x=9, 11, 13, 15$) 및 $Fe_{77-x}P_{13}C_4B_4Al_2Mo_x$ ($x=4, 6, 8, 10$) 합금은 높은 열적안정성을 갖는다.

특히 $Fe_{69}P_{13}C_4B_4Al_2Mo_8$ 합금의 ΔT_x 는 66K였으며, 가장 높은 값을 나타내었다.

2) P 및 Mo을 첨가한 모든 합금은 9M의 황산수용액에서 자기부동태화하여 양호한 내식성을 나타내었다. 이 때의 전류밀도는 $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3} A/cm^2$, 전위는 0~ -0.4 V였다.

3) P 및 Mo을 첨가하므로써 효과적으로 내식성을 향상시킬 수 있으며, 비정질형성능과 내식성을 동시에 만족시키는 조성은 $Fe_{69}P_{13}C_4B_4Al_2Mo_8$ 합금이다.

참고문헌

1. A. Brenner and G. Riddele: J. Res. Bur. Stand., 39 (1974) 385.
2. A. E. Yaniv, J. B. Lumsden and R. W. Staehle, J. electrochem. Soc. 124 (1990) 490.
3. K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto: Corros. Sci. 19 (1979) 3.

4. H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, *Mater. Sci. Eng. A134* (1991) 1033.
5. M. W. Tan, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1289.
6. K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto: *Corros. Sci.* 19 (1979) 3.
7. M. -W. Tan, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto : *Corrosion Science* 38 (1995) 349.
8. H. S. Ko, I. G. Moon and C. S. Choi : *J. Kor. Inst., Met. & Mater*, 34 (1996) 1269.
9. A. Inoue, Y. Shinohara and J. S. Gook : *Mater. Trans., JIM*, 36 (1995) 1427.
10. R. Boom et al. "Enthalpies of formation of alloy", *Physica*, 115B (1983) 285.
11. J. S. Gook, K. K. Lee, D. J. Yoon and J. Choi : *J. Kor. Inst., Met. & Mater*, 36 (1998) 1757.
12. *Binary Alloy phase Diagrams*, ed. by T. B. Massalsky, ASM International, Materials Park, Ohio (1990).
13. A. Inoue and J. S. Gook : *Mater. Trans., JIM*, 37 (1996) 32.
14. M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: *J. Non-Crystalline Solids* 28 (1978) 403.
15. K. Hashimoto, K. Asami, M. Naka and T. Masumoto: *Corrosion Engineering* 28 (1979) 271.
16. M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: *J. Non-Crystalline Solids* 28 (1978) 61.
17. K. Hashimoto, M. Naka, K. Asami and T. Masumoto: *Corrosion Science* 19 (1979) 857.
18. K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: *Corrosion Science* 18 (1978) 151.