

금속 급속응고된 Al - Fe 합금의 부식특성에 관한 연구

허태영 · 홍성화 · 박익민

부산대학교 공과대학 금속공학과

Electrochemical Corrosion Characteristics of Rapidly Quenched Al-Fe Alloys.

Taeyoung Huh, Sung-Hwa Hong, Ik-Min Park

Department of Metallurgical Engineering Pusan National University Pusan, 609-735, Korea

Electrochemical corrosion characteristics of rapidly quenched Al-Fe alloys have been determined by means of potentiodynamic polarization study and of corrosion rate measurements in NaCl aqueous solutions. Pure aluminium and Al-5 at% Fe alloy were single roll melt spun to make rapidly quenched ribbons. It was found that corrosion resistance of rapidly quenched specimens was better than that of conventionally cast specimens and also found that aged ribbons exhibit higher corrosion rates than those of as quenched ribbons. This behavior can be explained by hypothetical galvanic coupling of precipitates and matrix. This was supported by surface analysis of corroded specimens by SEM-EDS.

1. 서 론

최근 들어 급속응고법을 이용한 신소재 연구개발이 활발하게 진행되고 있으며 그 중요성도 점차 증가하고 있다. 급속응고법을 재료의 개발에 응용함으로써 종래의 주조법으로는 얻을 수 없었던 조직상의 특성을 바탕으로 이들 재료들의 물리적, 기계적 성질을 향상시켜 새로운 방향으로의 응용 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1) 2)}

알루미늄합금은 경량성, 열전도성, 가공성 등의 특성이 우수하여 항공기, 자동차산업 등에 널리 사용되고 있으나 내열성이 부족하여 그 사용이 제약받고 있는 실정이다. 알루미늄합금의 내열성을 향상시키려면 고온에서도 열적 안정성이 우수한 2차상의 도입이 필요시 된다. 열적 안정성이 우수한

2차상에는 철, 크롬 등 천이원소의 금속간화합물이 유효함이 보고되고 있으나 이 천이원소들은 알루미늄중에 고용도가 극히 낮아서 급속응고법으로서만 도입이 가능하다. 천이원소는 일반주조법에서는 미량첨가하여 재결정의 억제, 결정립미세화, 용접성의 개선, 강도의 증대 등에 중요한 역할을 해왔으나 최근에는 급속응고법으로 다량첨가가 가능해져서 고강도, 내열성을 지닌 알루미늄합금이 제조되고 있다.³⁻⁷⁾

알루미늄은 열역학적으로 반응성이 매우 커서 수용액중에서 용해반응이 진행되나 곧 치밀한 부동태 피막의 형성으로 이러한 용해반응이 차단되므로 내식성이 양호한 것이다. 그러나 부동태 피막이 균일하고 치밀하게 형성되지 못하던가 염소이온 등에 의해 피막의 파괴가 일어나게 되면 그 부위가 집중적

으로 침식을 받게 된다. 알루미늄-철 2 원계합금의 부식 특성에 관하여는 주로 기존 주조법으로 주조한 낮은 함량의 철을 함유하는 합금들에 대하여 염소이온 등이 존재하는 부식매체중에서의 연구결과가 발표되어 있다.¹¹⁻¹⁴⁾이들에 의하면 이들 합금원소의 첨가에 의하여 자연 부식전위가 저하하며 또한 석출물과 기저조직간의 전기화학적 안정성의 차이로 인하여 석출물 주위에서 집중적으로 공식등이 진행된다고 보고되고 있으며 급속응고된 알루미늄 합금의 부식특성에 관하여는 편석이 없고 미세한 초기의 조직상의 특성으로 인하여 기존 주조법에 의한 합금들 보다 내식성이 양호한 것으로 보고 되고 있다.^{15, 16)}

본 연구에서는 5 a/o의 철을 함유한 알루미늄 2원계 합금을 single roll melt spinner를 이용하여 급속응고된 시편들의 부식특성과 이들 시편의 조직상의 상호관계를 살펴보기 위하여 부식속도 및 부식에 대한 저항성을 전기화학적 방법으로 측정하여 보았다.

2. 실험방법

2-1 시편제작

순수 Al(99.8%)과 Al-50 w/o Fe합금을 사용하여 아르곤 가스분위기 하에서 Al-5 a/o Fe가 되도록 모합금을 용융 제조하여 성분분석 하여본 결과 Table 1과 같은 성분을 갖는 것으로 나타났다. 이 모합금 및 이하 모든 시편들의 열처리는 산화방지를 위하여 siliconit electric furnace에서 아르곤 가스분위기하에서 행하였다. 이 모합금은 540 °C로 48시간 동안 균질화처리를 하였으며 이렇게 제조한 모합금과 순수 Al을 각각 single roll melt spinner를 이용하여 너비 1 mm 두께 70-130 μm의 ribbon형태

Table 1 Chemical composition of rapidly quenched Al-Fe alloy.

Element	Al	Fe	Si	Mn	Cu
atomic %	94.86	5.01	0.03	0.08	0.08

의 급속응고 시편을 제작하였다. 이들 시편을 본 연구의 목적에 부합되도록 열적안정 및 준안정상의 석출을 위하여 350 °C와 500 °C에서 각각 2시간씩 시효처리를 하여 급속응고된 순수 Al시편 (이하 Al), 급속응고된 Al-5 a/o Fe시편 (이하 AR), 및 급속응고후 350 °C에서 시효처리를 하여 열적 준안정상인 Al₆Fe를 석출시킨 시편 (이하 350) 및 급속응고후 500 °C에서 시효처리를 하여 열적 안정상인 Al₃Fe를 석출시킨 시편 (이하 500) 등 4가지 각기 다른 형태의급속응고 시편을 제작하였으며 이들 급속응고 시편들과 기존 주조법 (conventional casting)에 의한 시편과의 비교를 위해 모합금을 열간 압연하여 두께 1 mm의 시편 (이하 CC)도 함께 제작하였다.

2-2 침지실험

부식속도 측정을 위한 침지실험은 0.1 N NaCl 용액에서 주로 행하였으며 이를 위해 전처리로써 acetone을 사용하여 초음파 세척기에서 세척한 후 각 시편 별로 0.1 mg 까지 무게를 측정한 후 1000시간 까지 침지실험을 행하였다. 침지실험후 무게감량 측정을 위하여는 시편 표면에 생성되었을 산화물제거를 위하여 ASTM표준에 따라 우선 부드러운 나이론 솔을 이용 수세한 후 알루미늄 산화물만을 선택적으로 녹여내는 세척용액 (2 w/o 크롬산 및 5 vol % 인산을 포함한 중류수)에서 5분간 침지시킨후 다시급 수세하여 건조시킨후 침지실험전과 마찬가지로 0.1 mg 까지 무게를 측정하였다.

2-3 분극곡선측정

Potentiostat을 이용하여 0.1 N NaCl 용액중에서 0.5mV/sec의 주사속도로 분극을 시켰다. 이때 용존산소를 제거기 위하여 질소를 불어넣어준 경우 (deaeration), 용존산소의 영향을 관찰기 위하여 탈기처리하지 않은 경우 (aeration) 그리고 염소이온이 존재하지 않는 경우를 비교, 고찰키 위하여 0.1 N Na₂SO₄ 용액에서도 행하였다. 탈기처리시 질소는 실험개시 1시간전 부터 불어 넣었으며 실험중에

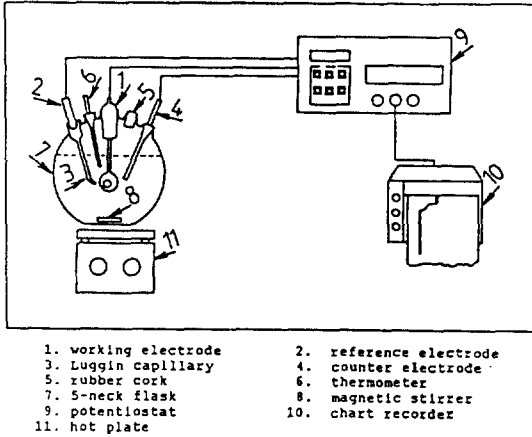


Fig. 1 Schematic of potentiostatic experimental apparatus.

도 계속시켰다. 모든 실험은 부식매체에 시편을 침지하여 1 시간 정도 실험조건에 맞는 분위기 하에서 유지하여 부식전위가 일정한 값을 유지하면 비로서 분극을 시작하였다. 본 분극실험장치를 Fig. 1에 개략도로써 나타내었다. 이때 단면적을 1 cm²로 만든 시편을 working electrode로 백금전극을 상대전극으로 그리고 saturated calomel 전극을 reference electrode로 사용하였다.

직선분극법에 의한 부식속도 계산을 위해서는 부식전위 근처의 직선분극현상을 관찰하는데 주를 두었으며 전체적 분극현상의 관찰을 위하여는 부식전위로 부터 양극분극의 경우 대략 +500 mV 정도까지 음극분극의 경우 대략 -300 mV까지 분극하여 보았다.

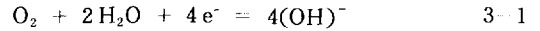
2 - 4 부식표면관찰

침지실험을 행한 시편들의 부식형태 및 석출물의 영향 등을 고찰키 위하여 주사 전자 현미경을 이용하여 시편의 표면을 관찰하였다. 이때 시효처리한 시편들의 석출물 규명을 위하여 EDS (Energy Dispersive Spectrometry)도 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3 - 1 분극곡선

수용액중에서 Al의 부식반응에 수반되는 음극반응은 크게 두가지를 고려 해 볼 수 있다. 그 하나는 용존산소에 의한 물의 환원반응



과 수용액 중 존재하는 수소이온의 환원반응, 즉 수소발생 반응



이다. 이 둘 두 반응에 의한 Al의 부식전위는 수소이온의 환원반응에 의하는 경우는 active 영역에, 반면에 용존산소에 의하는 경우는 transpassive 영역에 대체적으로 존재하게 되는 것이다.

본 실험의 경우 부식전위자체의 값은 상대적으로 낮게 나타났으나 분극의 형태로 보아서는 transpassive영역의 거동을 보였다. 즉 부동태 피막 형성시 나타나는 전위의 급증 또한 전류의 급격한 감소는 감지되지 않았으며 따라서 이후 수반되는 부식전류의 급증 또한 감지되지 않았다. Fig. 2에 나타낸 탈기처리시의 각 시편별 양극 및 음극으로의 분극곡선과 Fig. 3에 나타낸 탈기처리하지 않은 경우 각 시편별 양극분극곡선 들이 이러한 현상을 잘 보여주고 있다. 급속응고한 시료들의 경우

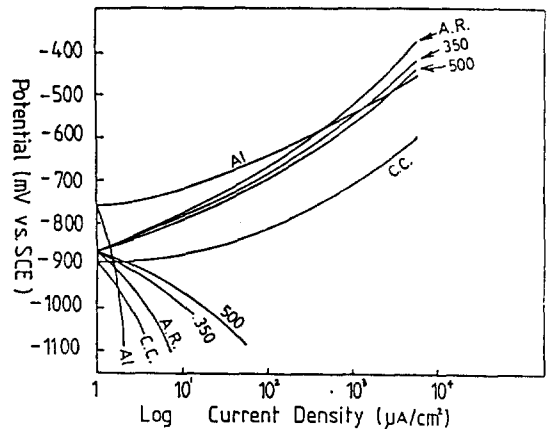


Fig. 2 Anodic and cathodic polarization curves. (Deaerated in 0.1N NaCl solution)

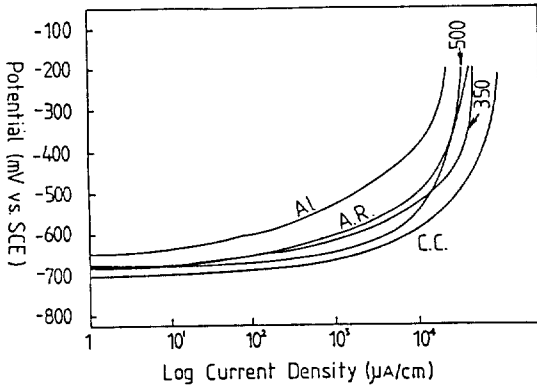


Fig. 3 Anodic polarization curves. (Aerated in 0.1N NaCl solution)

부동태 피막의 형성에 의한 전위의 급증이나 그 이후 공식의 유발과 함께 수반되는 부동태피막의 파괴에 의한 부식전류의 급상승 등이 감지되지 않은 이유는 아래 두가지로서 설명되어 질 수 있을것이라 사료된다. 그 하나는 급속용고한 시편이 ribbon의 형태로써 두께가 대략 100µm정도로 얇은 반면 염소이온의 농도는 0.1 N로써 비교적 높게 유지되고 있었으므로 치밀한 산화피막이 시편의 표면에 골고루 형성되기에는 부적절하였거나 또는 형성되더라도 곧 파괴가 되어 부동태화 하지 못하였으리라 사료된다. 또 하나는 앞서의 이유로 초기의 부식반응이 급격히 진행되어 Al의 부식반응에 따른 지배적인 환원반응 자체가 수소이온의 환원반응이 아니라 용존산소에 의한 환원반응으로 이미 초기의 분극 개시전 침지에 의해 부식전위가 transpassive 영역에서 형성되어진 것으로, 즉 부식전위자체는 낮게 나타나고 있지만 초기의 부식속도가 일반적 알루미늄합금보다 크게 나타난 점을 고려하여 보면 본 시편들의 경우 시편들의 특성상 부동태 영역이 작게 유지되고 있다고 사료된다. Al-Fe 합금의 부식거동에 관하여 발표된 여러가지 연구결과^{11~14)}들은 거의 모든 경우 기준주조법으로 주조한 후 압연한 시편들의 부식거동에 관한 것들로써 시편의 성분이나 조직에 관한 것이 아닌 시편의 형태에 관

한 이러한 현상에 대한 보고들은 찾아보기가 어려웠다.

급속용고한 시료들 중에서 순수한 Al의 경우 자연부식전위가 Fe가 첨가된 것들(AR,350, 500)보다 100mV 정도 높게 나타났으며 음극분극의 경우에도 다른 시편들 보다 전위에 대한 의존성이 낮게 나타났으며 이러한 현상도 순수 Al의 부식에 대한 낮은 민감성을 설명해 주고 있다고 하겠다. 이러한 희금원소의 첨가에 의한 자연부식전위의 저하현상은 급속용고 하지 않은 Al-Fe 합금에 대한 O. Serri 등의 연구결과^{12, 13)}에서도 나타나고 있다.

3 - 2 용존산소의 영향

Fig. 2, 3 그리고 4 에 나타낸 양극 분극 곡선들에서 시편들의 양극산화반응에 미치는 부식매체중의 용존산소의 영향을 볼 수 있다. 용존산소의 영향은 앞서 설명한대로 금속의 부식반응에 수반되는 음극반응에 영향을 미치므로써 우선 자연부식전위에 영향을 미치고 있다. 즉 탈기처리하지 않은 경우에는 용존산소의 농도가 탈기처리한 경우보다 높

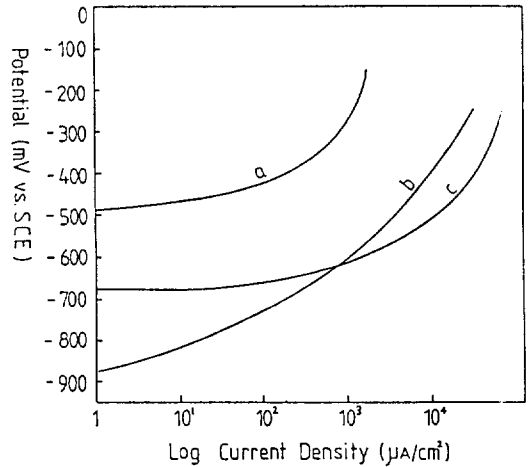


Fig. 4 Anodic polarization curves of specimen AR in different corrosion conditions.

- a) aerated in 0.1 N Na₂SO₄ solution
- b) Deaerated in 0.1 N NaCl solution
- c) aerated in 0.1 N NaCl solution

다고 가정할 수 있으므로 이런 높은 용존산소의 농도에 의해 환원반응 자체의 전위가 높아질 것이므로 이에 따라 자연부식전위가 200 mV 정도 높게 나타나고 있다. 또 하나의 영향으로는 양극전위가 상승함에 따른 부식전류의 변화로써 탈기처리하지 않은 경우에는 전위가 상승함에 따라 어떠한 임계전류에 도달하는 현상을 보이고 있으며 이는 부식이 활발히 진행됨에 따라 용존산소의 시편표면으로의 확산이 충분치 못하여 발생된다고 사료된다.⁸⁾

부식매체중에 존재하는 염소이온은 용해된 산소나 수산화이온 등과 경쟁적으로 금속표면에 흡착하게 되어 부식에 의한 양극 용해반응의 교환전류 밀도를 증가시키며 과전압을 감소시키게 된다. 따라서 염소이온이 존재하게 되면 부식이 촉진될 뿐 아니라 부동태 피막이 형성되더라도 우선 흡착하여 국부적으로 부식을 진행시켜 피막의 국부적파괴가 수반되게 된다. 이러한 현상을 고찰키위해 탈기 시키지 않은 경우와 동일한 조건 하에서 부식매체만을 염소이온이 완전히 배제된 0.1N Na₂SO₄ 용액에서 양극분극을 시켜보았다. 예상한대로 자연부식전위의 상승이 약 200mV 정도 나타났으나 분극곡선 자체의 형태는 대체로 유사하게 나타났다. 이는 전반적인 부식속도에는 염소이온이 영향을 보이고 있으나 본 실험에 사용된 시편들의 부식기구에는 크게 영향을 보이고 있지 않다고 사료된다. 즉 앞서 설명한대로 본 연구에서는 부동태 피막이 치밀하게 형성되고 있지 않거나 이미 그러한 영향권 밖에서 부식이 진행되었다고 생각된다.

이러한 설명은 회기동분극곡선의 측정으로도 확인되었다. 일반적으로 부동태피막이 형성되는 경우 일정전위 (critical pitting potential)까지 부식전위가 상승한 후에 전류의 급증이 나타나며 회귀시키는 경우에도 전류의 상승이 지속되다가 감소하게 되는데 본 실험에서는 급속용고한 Al-Fe 시편을 탈기처리를 한 0.1N NaCl 용액내에서 부식전위로부터 약 +500 mV 만큼 양극분극후 회귀시킨 경우 그러한 현상을 발견할 수 없었다.

3-3 부식속도 측정

침지실험에 의하여 측정된 각 시편들의 무게감량으로부터 구한 부식속도와 직선분극법에 의하여 계산한 부식속도를 Table 2에 비교하여 보았다. 직

Table 2 Overall corrosion rates comparison.

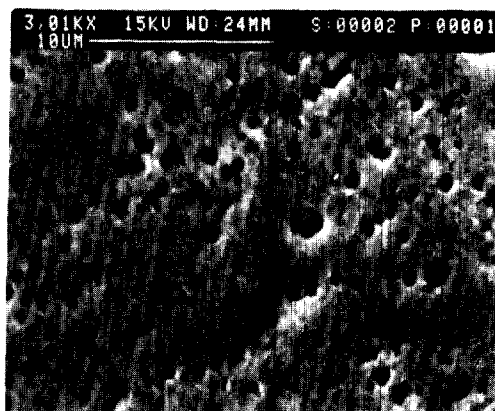
L. P. M.: Linear Polarization Method

W. L. M.: Weight Loss Method

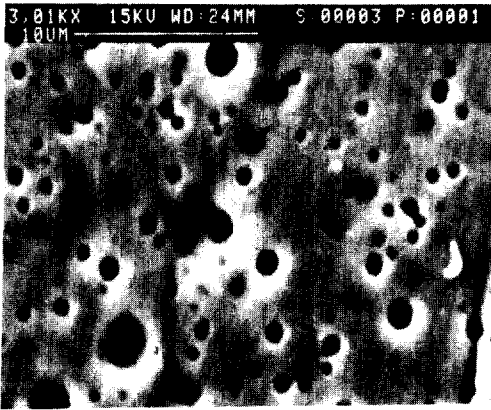
*all are at room temperature

시 편 Corrosion rate(mdd)	Al	AR	350	500	CC
L. P. M.	14.6	37.0	44.2	45.9	48.7
W. L. M.	15.9	37.7	43.2	46.2	50.9

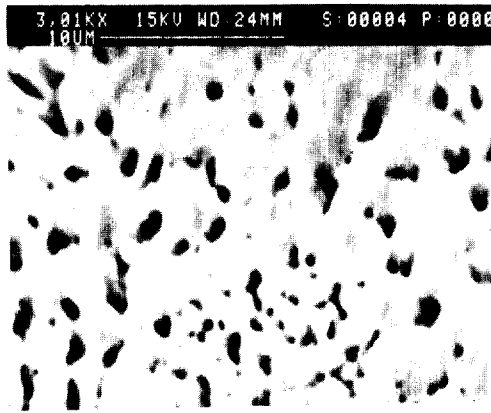
선분극법에 의해 분극저항을 구하고 이로부터 부식속도를 계산할 때는 타펠 기울기 값이 필요한데 여기서는 $\beta_a \cdot \beta_c / (\beta_a + \beta_c)$ 값으로 0.16 V/decade를 취하였다.¹⁰⁾ 시편별 부식속도를 보면 급속용고한 시편들에 비해 기존 용고법에 의한 시료가 큰 차이는 없으나 약간 크며 급속용고한 시편들은 순수한 Al, 시효처리하지 않은 시편, 350 °C에서 시효처리한 시편 그리고 500 °C에서 시효처리한 시편의 순으로 커짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 1,000시간 침지실험후 행한 시편표면의 주사전자현미경 관찰에서도 잘 나타나고 있다. Fig. 5에서 a)는 순수 Al을,



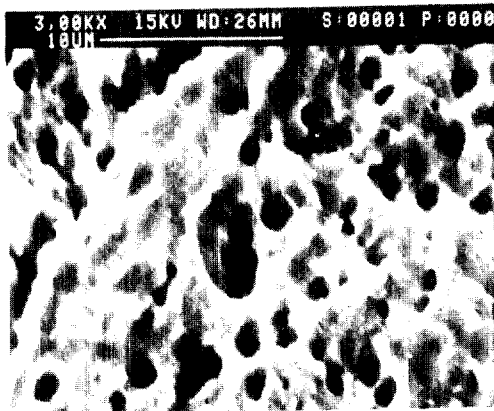
a) Al



b) AR



c) 350



d) 500

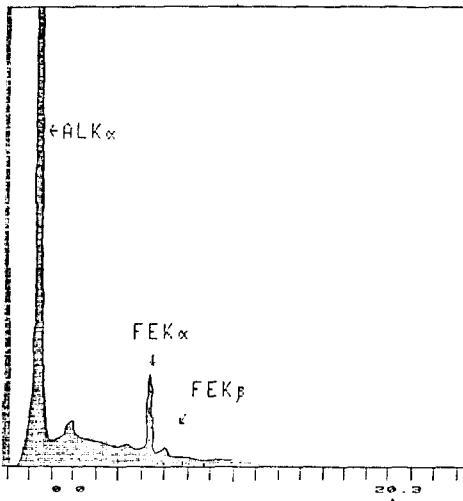
Fig.5 Scanning Electron Micrographs of rapidly quenched specimens after 1000hr dipping test in 0.1 N NaCl solution.

b)는 시효처리하지 않은 급속응고 Al-Fe시편의 부식면을 나타내고 있으며 c)와 d)는 시효처리한 급속응고 Al-Fe 시편의 부식면으로써 각각 350°C와 500°C에서 행한 시편들이다. 특히 시효처리를 한 시편들의 경우 부식형태가 pitting corrosion의 형태에서 더욱 부식이 심화되고 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 기 보고된 동과 철을 함유한 Al합금의 부식에 관한 Iwata등의 연구결과¹¹⁾에서도 나타난 바와 같이 석출물에 의한 현상이라고 사료된다.

3-4 석출물의 영향

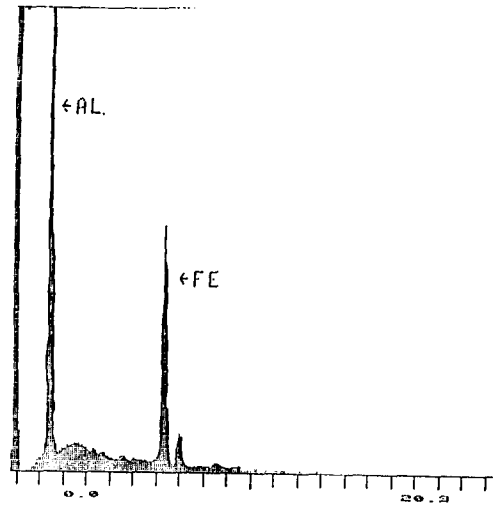
일반적으로 Al-Fe 합금의 경우 석출물으로써는 준안정상 Al_6Fe 와 안정상 Al_3Fe 가 존재하는 것으로 알려져왔다. 특히 Fe를 4 w/o 이상 포함하고 있는 Al-Fe합금을 급속응고법에 의해 제조하게 되면 시효처리 온도와 시간에 따라 이들 석출상이 석출하게 되어 석출경화를 일으키게 되므로 열적 안정성이 높아지고 또 고온에서의 물리적, 기계적 성질이 우수한 고온 재료로써의 우수성을 가지게 된다고 알려져 왔다.^{2) 3) 4)} 그러나 급속응고 하지

Al합금의 경우 이러한 석출물에 의한 재료 자체의 전기화학적 안정성에 관하여는 석출물에 따라 여러가지 연구결과가 발표되었다.¹⁰⁻¹²⁾ 석출상의 전기화학적 안정성과 기저조직의 안정성 상호간의 차이에 의해 계면에서의 부식이 심화되는 현상을 설명하고 있는 반면 석출상의 전기전도도가 낮은 경우 등에서는 전혀 영향을 미치지 않고 있음을 보고한 경우도 있다. 본 연구결과 일반적으로 알려진대로 급속응고 한 시편들이 내식성이 양호하게 나타났으나 이는 급속응고법의 장점인 조직의 미세화에 의해 편석이 없이 석출상이 미세하게 분산되어 있는 경우인 시효처리 하지 않은 시편의 경우이고 시효처리를 하여 준안정상이나 안정상이 석출한 시편의 경우에는 일반주조법에 의한 재료에 비해 큰 차이가 없음을 알았다. 이는 앞서 설명한대로 석출상의 석출 및 성장에 기인하는 것이라고 사료된다. 즉 기저조직에 비해 전기화학적으로 안정한 석출상이 석출하게 되면 이는 국부적으로 음극으로



ELEMENT	ZAF	ATOMZ(1)
Alk	0 .985	85.785
Crk	0 .920	.471
Mnk	0 .858	.096
Fek	0 .872	13.648
TOTAL		100.000

Fig.6 SEM-EDS result of specimen 350 after 1000 hr dipping test.



ELEMENT	ZAF	ATOMZ(2)
Alk	0 .985	75.802
Crk	0 .920	.223
Mnk	0 .858	.042
Fek	0 .872	29.999
TOTAL		100.000

Fig.7 SEM-EDS result of specimen 500 after 1000 hr dipping test.

작용하게 되고 이 석출상과 바로 이웃하고 있는 기저조직은 양극으로 작용하게 되는 일종의 galvanic couple이 형성되어 음극반응은 석출상에서 양극반응은 기저조직에서 발생하게 되므로 석출상과 기저조직의 계면에서 부식이 집중되게 되며 이로 인하여 전체적 부식 감수성도 커지게 되는 것이다. 앞서 설명한 galvanic couple의 형성에 의한 부식심화기구를 관찰해 보고자 부식이 심화된 시편의 주위에서 주사전자현미경에 의한 EDS 분석을 행하여 보았다. Fig. 6과 7은 각각 350°C와 500°C에서 시효처리한 급속응고 Al₃Fe시편을 1,000시간 침지실험후 석출물 주위의 부식이 심화된 부분의 표면형태와 인접하여 있는 석출상의 성분분석치를 나타내고 있다. 두 경우 모두 석출물과 인접한 부분의 기저조직에서 부식이 심화되어 있으며 석출물의 성분은 이미 보고 되어진대로 350°C에서 시효처리한 경우에는 준안정상인 Al₆Fe가 500°C에서 시효처리한 경우에는 안정상인 Al₃Fe가 석출되어 있음을 알 수 있다. 이상의 실험결과로 미루어 급속응고법의 장점인 미세조직을 그대로 유지하고 있는 재료의 경우에는 기존의 응고법에 의한 합금재료보다 내식성이 양호한 것으로 밝혀졌으나 급속응고한 재료를 시효처리하여 고온 재료로의 응용을 위해 열적 안정상을 석출시키는 경우 물리적, 기계적 성질의 향상에는 큰 도움이 되겠으나 전기화학적으로는 불안정하여지는 결과가 나타남을 알 수 있었다.

4. 결 론

급속응고한 알루미늄-철 2원계 합금의 부식특성을 고찰하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

급속응고한 시편들이 일반 주조한 시편보다는 부식에 대한 저항성이 우수하게 나타났으며 이는 급속응고법에 의해 제조된 합금의 경우 조직의 미세화에 의하였다고 사료되며 급속응고된 시편의 경우 시효처리를 하여 열적안정상 및 준안정상이 석출된 시편들이 시효처리를 하지 않은 시편의 경우보다 부식속도가 빠르게 나타났으며 이는 기저조직과 석

출된 석출상간의 전기화학적 성질의 차이로 인하여 형성되는 galvanic couple에 의하여 계면에서 기저조직이 집중적으로 부식됨으로 기인한다고 사료된다. 즉, 고온 특성의 강화를 위한 열적 안정상의 석출이 전체재료의 전기화학적 안정성에는 반하는 결과를 초래하고 있음을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1987년도 문교부 첨단공학(신소재 분야) 학술연구 조성비에 의해 수행되었음을 밝히며 심심한 사의를 표한다.

참 고 문 헌

1. K.K. Bae, Ph. D. Dissertation, Seoul National University (1986)
2. F.H. Froes, Y-W Kim and F. Hehmann, *J. Metals* **39**, .14 (1987)
3. R.M.K. Young and T.W. Clyne, *Scrip. Met.* **15**, 1211 (1981)
4. I.M. Park et al, *J. Korean Foundrymen's Soc.* **8**, 446 (1988)
5. A. Tonejc, *Met. Trans.* **2**, 437 (1971)
6. H. Jones, *Mater. Sci. Eng.* **5**, 1 (1969/1970)
7. W.W. Park and T.H. Kim, *J. Korean Inst. Met.* **23** 11 (1985)
8. H.H. Uhlig and R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control* 3rd ed., John Wiley and Sons, Inc. New York, U.S.A. (1985)
9. M.G. Fontana and N.D. Greene, *Corrosion Engineering* 3rd ed., McGraw-Hill, New York, U.S.A. (1986)
10. J.H. Ahn, M.S. Thesis, Seoul National University (1988)
11. M. Iwata, M. Nishikado, E. Sato and Y. Itoi, *輕金屬* **34**, 531 (1984)
12. O. Seri and N. Masuko, *輕金屬* **34**, 41 (1984)

13. O. Seri and K. Tagashira, 輕金屬 36, 477 (1986)
14. K. Tohma, S. Nishiyama and Y. Takeuchi, 37, 67 (1987)
15. D. Eliezer et al., Rapid Solidified Materials, Properties and Processing, Proc. 2nd. Int'l Conf. on Rapidly Solidified Materials, 83, California, U.S.A. (1988)
16. H. Yoshioka et al., Corro. Sci. 26, 795 (1986)