

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 20, No. 2, June 1987

〈연구논문〉

금속표면에 비정질의 피복

朴炳玉*, 尹秉河**

* : 경북대학교 재료공학과,

** : 경북대학교 금속공학과

Dip Coating of Amorphous Materials on Metal Surface

Byung-OK Park & Byung-Ha Yoon

(Department of Metallurgical Engineering, KyungPook National University)

Abstract

The properties of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite oxide coatings on steel surface were investigated.

The results obtained were as follows:

The microhardness of oxide coating layer increased with increasing heat-treatment temperature and Cr_2O_3 content in coating layer. The hardness showed the highest value (850Hv) treated at 700°C for $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}_2\text{O}_3 = 1\text{:}1\text{:}4$. Increasing heat-treatment temperature, corrosion current density became lower and coating layer became denser. The corrosion current density showed the lowest value ($6.5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^2$) treated at 750°C for $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}_2\text{O}_3 = 1\text{:}1\text{:}3$. These results were explained by protective layer which was formed during heat-treatment.

The bonding between matrix and coating layer is expected to be made mechanically and chemically by the inter diffusion of Ni and Fe.

The composite oxide coating was formed by softening of the binder with increasing heat-treatment temperature.

The strengthening of coating layer is to be resulted from the dispersion of major oxide particles.

1. 서 론

최근 산업의 급격한 발달에 따라 산업기계에 사용되는 부품들은 우수한 내식성, 내마모성, 고온 내식성, 파괴인성 및 피로강도 등의 성질이 요구되고 있다.

그러나 단일재료는 이와같은 성질들을 만족시키지 못하기 때문에 서로 다른 특성을 가진 재료를 복합하여 사용하고 있다.

일반적으로 금속은 전기전도성, 열전도성 및 인성이 우수하고 기계적, 열적충격에 대한 저항은 강

하나 내식성, 내마모성 및 고온 내산화성 등은 매우 약한 결점이 있다. 따라서 세라믹 복합재료에 관한 연구¹⁾와 금속에 세라믹의 피복처리법²⁻⁴⁾이 활발히 연구 보고되고 있다.

현재 보고되고 있는 기계부품과 공구의 세라믹 피복법은 화학증착법(CVD)⁵⁻⁷⁾, 물리증착법(PVD)⁸⁾, Sputtering법⁹⁾ 및 플라즈마 용사법¹⁰⁾ 등과 같이 기계적 장치를 이용하는 경우와 고온 내산화성 피복을 위하여 강에 알루미늄을 확산시키는 Aluminide피복¹¹⁾과 무기 및 유기결합체를 이용하는 방법¹²⁾ 등이 있다.

*이 논문은 1987년도 문교부 학술연구 조성비에 의하여 연구된 것임

한편, 무기결합제를 사용할 경우에 금속과 세라믹간의 접합기구를 계면반응에 따라 분류하면 계면에 반응상이 형성되는 경우, 반응상의 생성은 없으나 세라믹모상이 금속에 의해 침식되는 경우, 세라믹모상은 침식되지 않으나 소결입계에 따라 금속이 침식되는 경우 및 계면에 변화가 없는 경우 등으로 나눌 수 있다.

본 연구에서 선택한 피복방법은 계면에서 반응상이 형성됨과 동시에 세라믹의 모상이 금속에 의해 침식되는 경우의 피복처리법으로서 결합제는 규산소오다와 산화붕소이며 복합산화물은 SiO_2 , Al_2O_3 및 Cr_2O_3 를 사용하였다. 즉 강에 Na_2SiO_3 - B_2O_3 - Cr_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 의 복합산화물을 피복하여 산화물의 조성과 열처리 온도 및 시간에 따른 경도를 측정하고, 전기화학적인 방법으로서 부식전류밀도를 측정하여 피복층의 치밀화 정도를 조사하였다.

또한 조직관찰, X-선회절시험 및 EPMA분석결과에 의해 피복층의 형성과정 및 소지와 결합기구에 관해서도 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편제작 및 전처리

시편은 두께 0.6mm의 냉연강판을 $20 \times 50\text{mm}$ 로 제작하고 표면에 요철을 만들기 위하여 40번 연마지로 연마하였다.

연마한 시편을 알카리 탈지 및 수세를 하여 80°C , 9% 황산용액에 10분간 침지하여 조화처리한 후 수세하였다.

또한 소지와 피복층간의 밀착성을 향상시키고 열처리시 소지의 Fe 가 산화되는 것을 방지하기 위하여 무전해 Ni도금욕(80°C , $\text{PH}3.0 \sim 3.5$, $12\text{g/l NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)에서 5분간 도금하여 수세한 후 건조하였다.

2-2. 피복제의 제조와 피복처리

산화물은 Cr_2O_3 , Al_2O_3 및 SiO_2 를 사용하고, 결합제는 규산소오다와 산화붕소를 사용하였다.

피복제는 산화물의 조성을 변화시켜 혼합한 다음, 결합제를 첨가하여 900°C 에서 30분간 예비소결한 후 급냉시켜 275메시 이하로 분쇄하여 사용하였다. 이때 산화물과 결합제의 양은 같게 하였다.

피복방법은 피복제에 소량의 물을 첨가하여 Slurry 상태로 시편에 피복한 후 대기중에서 3시간 건조하고 전기건조기에서 완전히 건조한 다음 열처리하였다. 열처리 온도는 $600 \sim 750^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 50°C 간격으로 선택하였으며, 처리시간은 10분에서 120분까지 30분씩 등간격으로 하였다.

2-3. 측 정

경도측정은 미소경도계를 이용하였으며 측정조건은 하중 200g, 시간은 30초로 하였다. 경도값은 3개의 시편에 대해서 각각 5회씩 측정하여 평균값으로 하였다.

복합산화물층의 치밀화 정도는 Potentiostat/Galvanostat를 이용한 전기화학적인 방법으로 조사하였다. 측정용 시편은 피복처리를 완료한 시편을 직경 $15\text{mm}\phi$ 의 원반형으로 제작하여 아세톤중에서 2분간 초음파 세척하였다. 전해액은 공기를 포화시킨 0.3몰 황산용액을 사용하였으며 온도를 25°C 로 조절한 후 시편을 침지하여 자연전극전위가 일정하게 될때까지 유지한 다음 분극시켰다. 시편의 노출면적은 1cm^2 이었고, 대조전극은 포화감홍전극(SCE)을 사용하였으며, 전위주사속도를 1mV/sec 로 하여 동전위법으로 분극곡선을 측정한 다음 Tafel 선의 외삽법¹²⁾으로 부식전류밀도를 구하였다.

산화물과 결합제의 고온반응 및 피복층의 열처리에 따른 반응을 조사하기 위하여 시차 열분석 및 X-선 회절분석을 하였다. 이때 시차 열분석은 승온속도를 분당 10°C 로 하여 대기중에서 측정하였으며, X-선 회절분석은 $\text{Cu K}\alpha$, Ni필터를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 900°C 에서 소결처리한 피복제의 시차 열분석 결과이다.

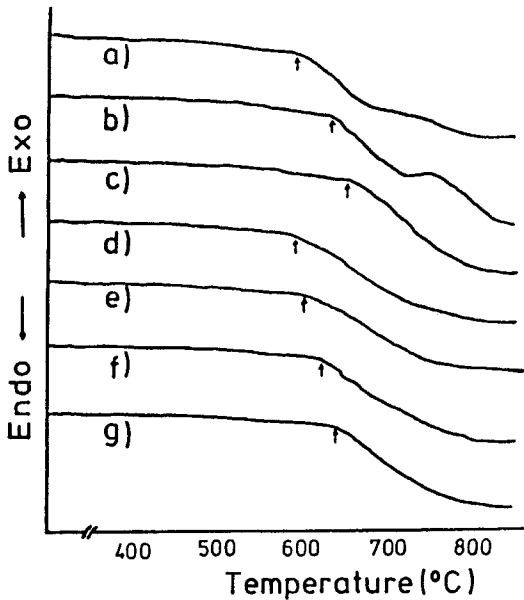


Fig. 1 Differential thermal analysis curves.

- a) Binder
- b) Binder + SiO₂
- c) Binder + SiO₂ + Al₂O₃
- d) Binder + (SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:1:4)
- e) Binder + (SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:3:4)
- f) Binder + (SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:1:2)
- g) Binder + (SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:3:2)

결합제는 400°C에서 서서히 흡열반응이 일어나며 600°C부근에서 급격한 흡열반응이 일어난다. 또한 피복제중에 SiO₂와 Al₂O₃가 많이 함유되면 흡열반응온도가 650°C부근으로 높아지는 반면, 피복제중에 Cr₂O₃의 양이 증가되면 흡열반응온도가 오히려 600°C로 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 2는 SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃의 비가 1:2:4 인 피복제에 대하여 열처리 온도에 따른 X-선 회절분석 결과이다.

각각의 온도에서 피복제의 조성변화는 없으나 Na₂SiO₃, 2Na₂O·5B₂O₃ 및 2Al₂O₃·B₂O₃ 등의 복합산화물과 반응하지않은 금속산화물이 존재함을 알 수 있다.

따라서 시차 열분석과 X-선 회절분석의 결과를 비교 검토해 보면 1차 소결처리 과정에서 결합제와

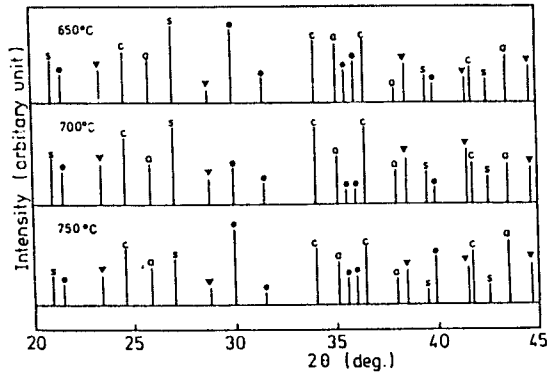


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of composite oxide coating heated at 650°C, 70°C and 750°C. (SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:2:4)
 a; Al₂O₃ c; Cr₂O₃ s; SiO₂ o; 2Al₂O₃·B₂O₃
 ●; Na₂Si₂O₅ ▼, 2Na₂O·5B₂O₃

B₂O₃가 용해된 다음 산화물중의 SiO₂와 Al₂O₃가 결합제에 미량 용해하여 비정질의 유리질을 형성하고, 대부분의 산화물은 용해된 결합제에 분산된다. 그리고 산화물의 조성변화에 따라 결합제와 반응하는 산화물의 양에 차이가 생기며, 결합제가 연화되는 온도도 다소 변화한다.

따라서 강판에 피복제를 처리한 후의 열처리 과정에서 단지 결합제인 비정질의 연화 및 결정화가 일어난다고 추측된다.

Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5는 피복제 중의 산화물 조성과 열처리 온도에 따른 피복층의 경도값을 나타낸 것이다.

600°C에서 열처리하였을 때는 경도값이 300Hv 정도로 매우 낮았지만 650°C로 열처리 온도가 높아짐에 따라 경도값도 급격히 증가하며, 700°C에서 850Hv 정도의 최대값을 나타내고, 이값은 크롬도금층과 대등한 경도가 된다. 그러나 750°C에서는 오히려 경도값이 700°C일 경우보다 낮아졌다.

또한 피복제중에 Cr₂O₃의 상대적인 양이 많을수록 경도값이 증가됨을 알 수 있다.

이와같은 현상은 600°C에서는 결합제의 연화량이 적기 때문에 피복층의 결합이 강하지 않으므로 경도값이 낮으나 열처리 온도가 높아짐에 따라 결합

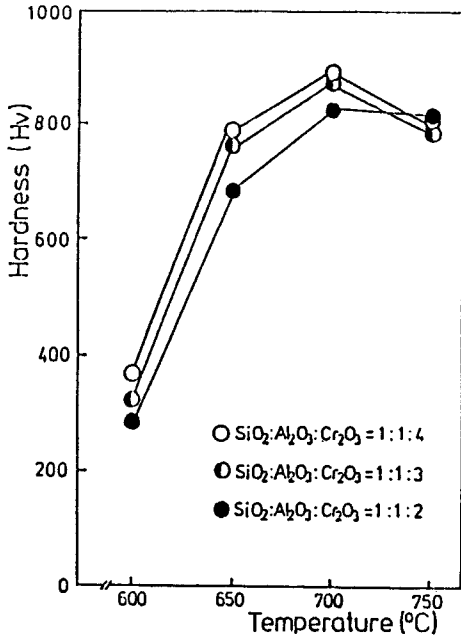


Fig. 3 Variation of microhardness of composite oxide coating with heating temperature. (Heating time; 60min)

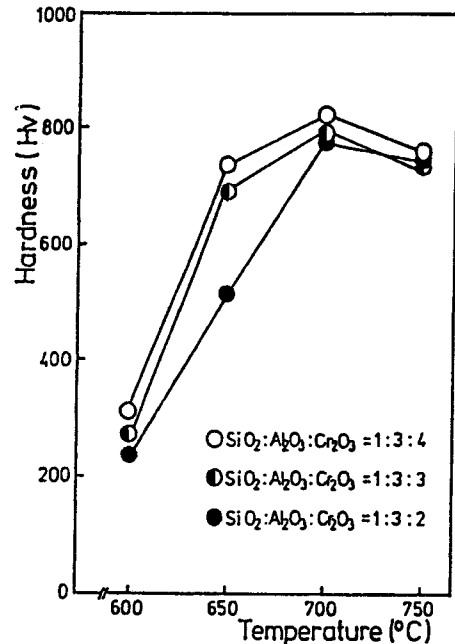


Fig. 5 Variation of microhardness of composite oxide coating with heating temperature. (Heating time; 60min)

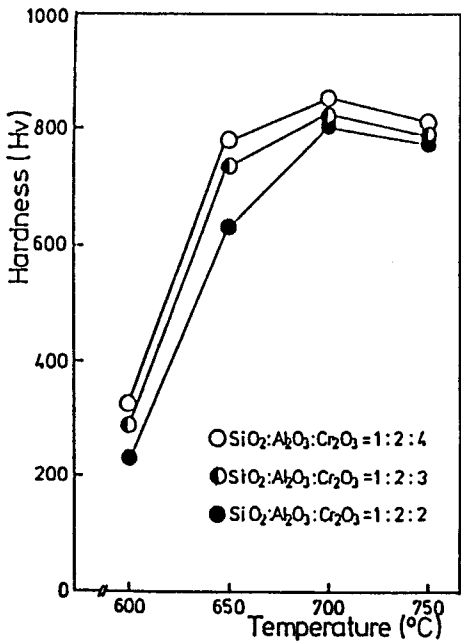


Fig. 4 Variation of microhardness of composite oxide coating with heating temperature. (Heating time; 60min)

제의 연화량이 많아지므로 피복층의 결합이 강해져서 경도값이 높아진다. 700°C에서 최대의 경도값을 나타내는 것은 결합체의 연화에 의해 결합이 강해질뿐 아니라 피복층중의 산화물이 균일하게 분산되어 분산강화효과가 나타나기 때문이다¹¹⁾. 750°C로 열처리 온도가 더욱 높아지면 오히려 경도값이 낮아지는 것은 결합체의 연화량이 많아져서 피복층중의 산화물들이 응집되어 분산강화효과가 감소되기 때문이라 추측된다.

또한 피복제중에 Cr₂O₃의 상대적인 양이 많으면 시차열분석 시험결과에서 나타낸 바와같이 결합체의 연화량이 많아질뿐만 아니고 Cr₂O₃와 Al₂O₃는 극소량이 고용체를 형성하기 때문에¹⁰⁾ 피복층의 결합이 치밀하게 되어 경도값이 높아진다고 생각된다.

Photo. 1은 복합산화물의 조성비가(A) SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:1:2, (B) SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:3:3 그리고 (C) SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:3:2인 경우, 700°C에서 60분간 열처리하였을 때 피복층 표면의 주사 전자현미경 조직 사진을 나타낸 것이다.

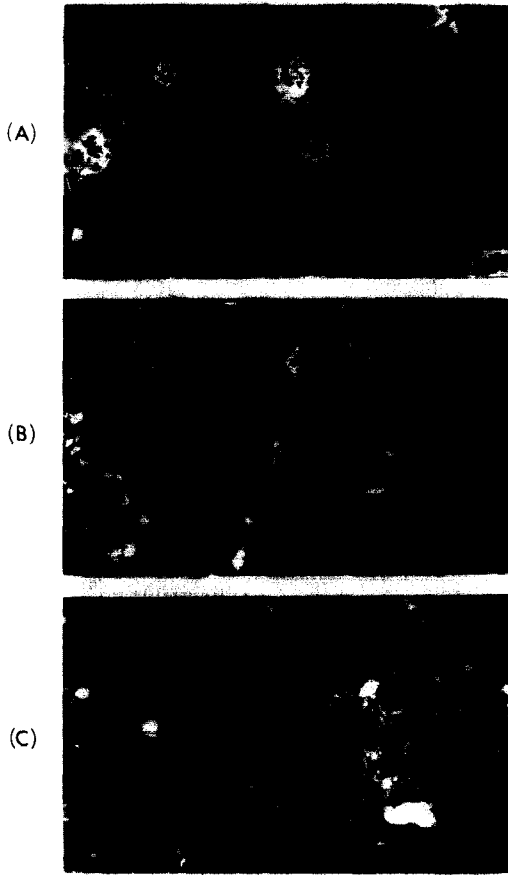


Photo. 1 Scanning electron micrographs of composite oxide coatings formed at 700°C for 60min.
 (A) $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1:2$
 (B) $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:3:3$
 (C) $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:3:2$

피복재중의 Cr_2O_3 의 상대적인 양이 많은 조성일 수록 치밀하게 결합되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7은 피복재중의 산화물의 조성비와 열처리 시간에 따른 경도값을 나타낸 것이다.

열처리 시간이 60분까지는 경도가 높아지지만, 그 이상의 시간에서는 거의 일정하게 되고 120분의 열처리 시간에서는 조금 낮아졌다. 이것은 열처리 온도에서 결합체의 연화가 60분 동안 대부분 일어나서 분산된 내부의 산화물과 결합하며, 열처리 시간

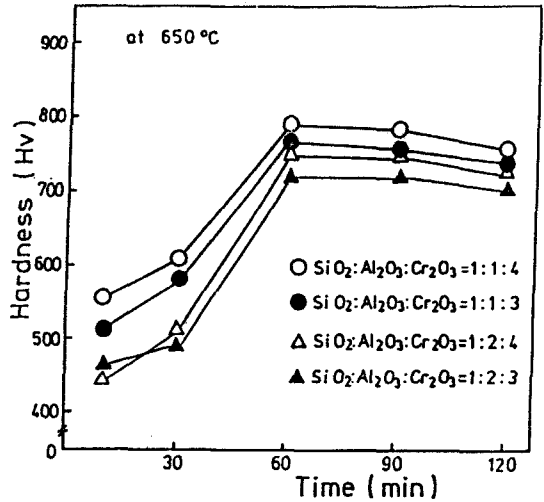


Fig. 6 Variation of microhardness of composite oxide coating with holding time at 650°C.

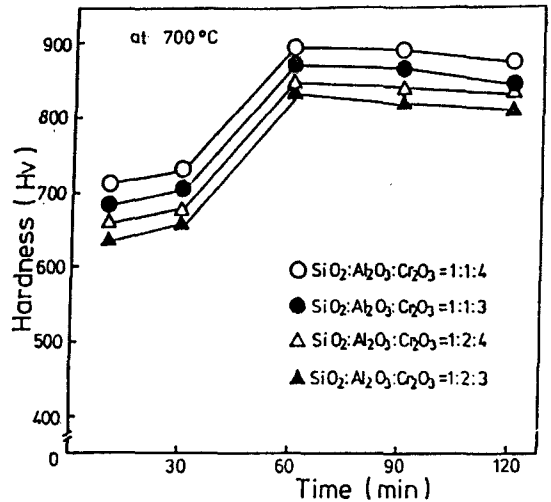


Fig. 7 Variation of microhardness of composite oxide coating with holding time at 700°C.

이 길어져도 결합체의 연화량 증가는 거의 없고 오히려 연화된 상태가 장시간 지속되면 피복층의 산화물들이 서로 응집하므로 경도는 낮아진다고 추측된다.

Photo. 2는 복합산화물 조성비를 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1:3$ 으로 하고 700°C에서 (A) 10분, (B) 30

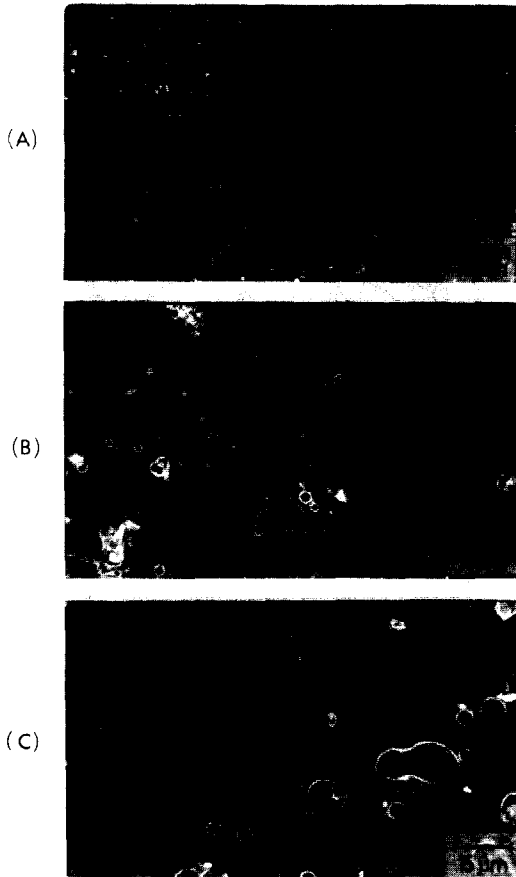


Photo. 2 Scanning electron micrographs of composite oxide coatings formed at 700°C for (A) 10min, (B) 30min, (C) 120min. (SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:1:3)

분 그리고 (C) 120분 동안 열처리 하였을 때의 피복층 표면의 주사 전자현미경 사진이다.

120분 동안 열처리 하였을 경우에는 피복층중의 산화물 입자들이 응집되어 있음을 관찰할 수 있다.

한편, 피복층의 치밀화 정도를 판정하기 위하여 부식전류밀도를 조사하였다.

Fig. 8은 SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:1:2~4의 조성비를 가지는 복합산화물 피복층에서 1시간 열처리 시 열처리 온도에 따른 부식전류밀도이다.

600°C에서 열처리를 하였을 때는 $6.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

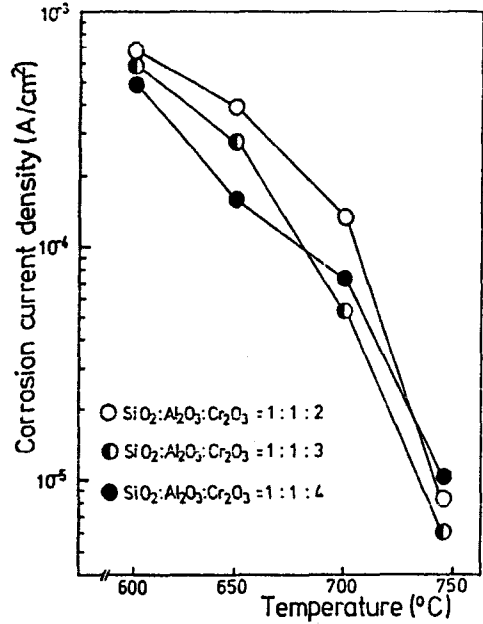


Fig. 8 Corrosion current density as a function of heating temperature for composite oxide coated matrix.

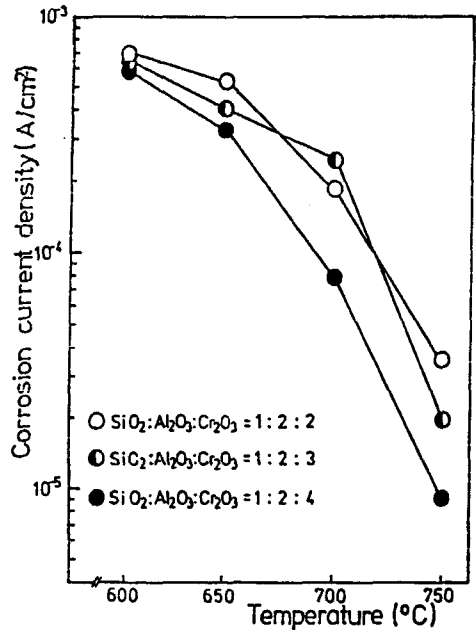


Fig. 9 Corrosion current density as a function of heating temperature for composite oxide coated matrix.

정도의 부식전류밀도를 나타내었다. 열처리 온도가 높아질수록 부식전류밀도는 낮아져서 750°C에서는 $6.6 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ 정도였다.

Fig. 9는 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 2 : 2 \sim 4$ 의 조성비에서 1시간 열처리시 열처리 온도에 따른 부식전류밀도이다.

600°C에서 열처리를 하였을 때의 부식전류밀도는 $6.4 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ 정도였고, 750°C에서는 $2.0 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ 정도였으며 또한 Fig. 8과 동일하게 열처리 온도가 높아짐에 따라서 부식전류밀도는 낮아졌다.

Fig. 10은 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 3 : 2 \sim 4$ 의 조성비에서 1시간 열처리시 열처리 온도에 따른 부식전류밀도이다.

600°C에서는 $6.5 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ 정도였고, 750°C로 열처리 온도를 높이면 $2.5 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ 정도였으며, 역시 열처리 온도가 높아짐에 따라서 부식전류밀도는 낮아졌다.

그런데 산화물을 피복처리한 강판에 대하여 B. Tsujino⁹⁾ 등은 세라믹 피복이 소지의 전기화학적 부

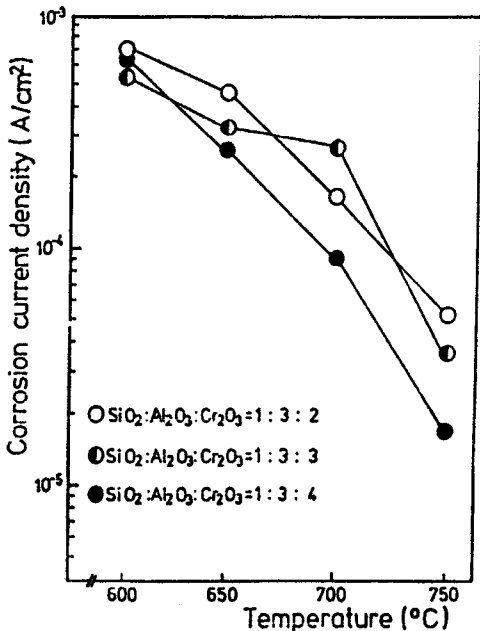


Fig. 10 Corrosion current density as a function of heating temperature for composite oxide coated matrix.

식에 대하여 물리적인 보호막의 역할을 한다고 보고하였으며, 또한 佐藤¹⁰⁾ 등은 피복저항과 부식전류밀도 사이의 관계를 조사하여, 피복저항이 높을수록 부식전류밀도는 낮아지고 피복저항이 낮을수록 부식전류밀도는 높아진다고 보고하였다.

따라서 본연구에서도 열처리온도가 높아 질수록 결합체의 연화량이 많아지기 때문에 피복층이 치밀화되어 부식전해액에 노출되는 소지의 면적이 적어지므로 부식전류밀도가 낮아짐을 알 수 있다.

Photo. 3과 Photo. 4는 각각의 조성비가 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 3$ 과 $1 : 1 : 4$ 일때, 열처리 온도에 따른 피복층 표면의 주사 전자현미경 사진이다.

600°C의 열처리 온도에서는 결합체의 연화가 거의 일어나지 않아서 산화물이 입자상태로 남아 있으며, 열처리 온도가 높아짐에 따라서 결합체의 연화량이 많아지기 때문에 피복층도 점점 치밀해짐을 관찰할 수 있다.

Fig. 11과 Fig. 12는 피복층과 소지와 의 계면상태를 조사하기 위하여 EPMA 분석결과를 나타내었다.

소지의 Fe가 Ni층 및 산화물 피복층으로 확산하였으며, 또한, Ni도 소지와 피복층으로 확산하였다.

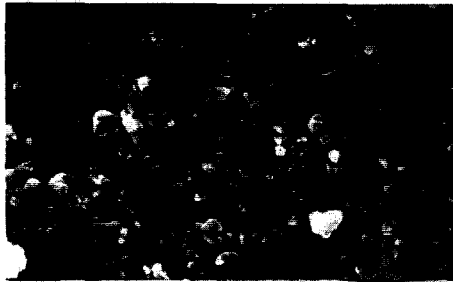
따라서 소지와 산화물 피복층간의 결합과정은 다음과 같이 추측된다. 즉 열처리가 진행됨에 따라 Ni층과 산화물 피복층간의 계면에서 Ni이 일부 산화됨과 아울러 피복층으로 확산된 소량의 Fe가 산화되어 연화된 결합체와의 화학적 결합이 형성된다¹⁶⁾. 한편 Ni층과 소지와 의 계면에서는 Ni과 Fe가 금속간화합물을 형성하여 소지와 피복층 사이의 결합을 강화시킨다.

Photo. 5는 피복처리한 시편의 단면을 광학현미경으로 관찰한 것이다.

열처리 온도가 높아짐에 따라 피복층은 기공이 감소하여 치밀화되며, 또한 Ni이 산화물 피복층으로 확산되어 소지와 피복층간의 결합이 개선됨을 알 수 있다.

Fig. 13은 열처리 온도에 따른 피복층의 형성 과정을 그림으로 나타낸 것이다.

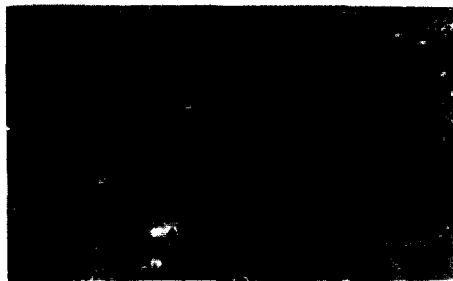
600°C의 열처리 온도에서는 결합체의 연화가 거의 없는 상태로서 피복층중에는 입자들 사이에 많



(A)



(B)



(C)

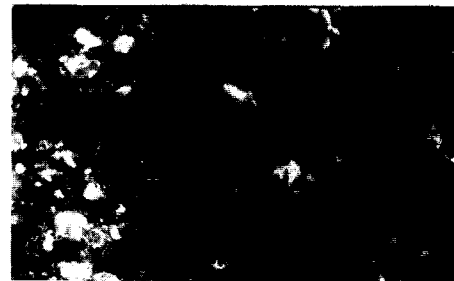


(D)

Photo. 3 Scanning electron micrographs of composite oxide coating formed at (A) 600°C, (B) 650°C, (C) 700°C and (D) 750°C for 60min. ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1:3$)



(A)



(B)



(C)



(D)

Photo. 4 Scanning electron micrographs of composite oxide coating formed at (A) 600°C, (B) 650°C, (C) 700°C and (D) 750°C for 60min. ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1:4$)

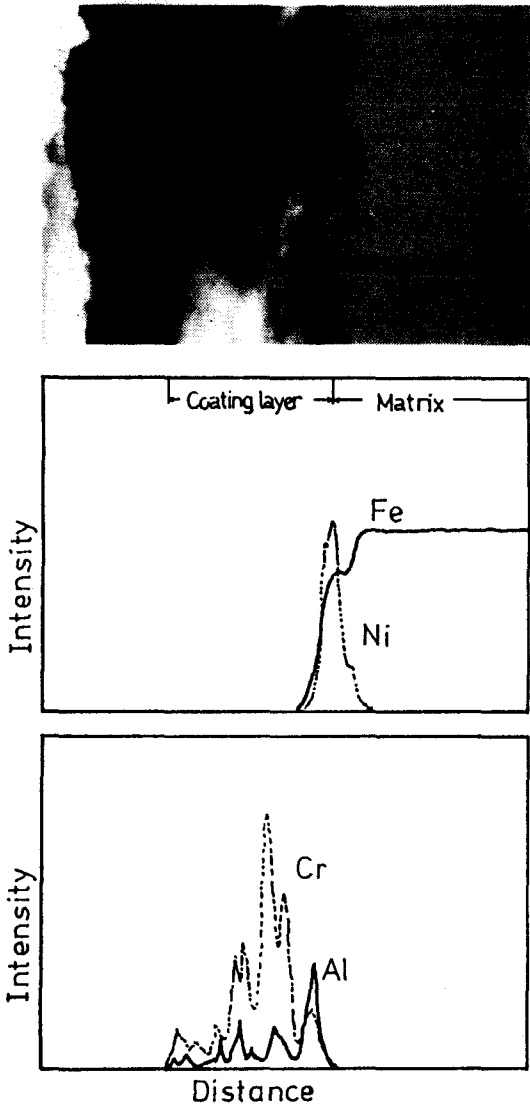


Fig. 11 Microstrure and composition profile of composite oxide coating heated at 700°C for 60min. (SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:1:4)

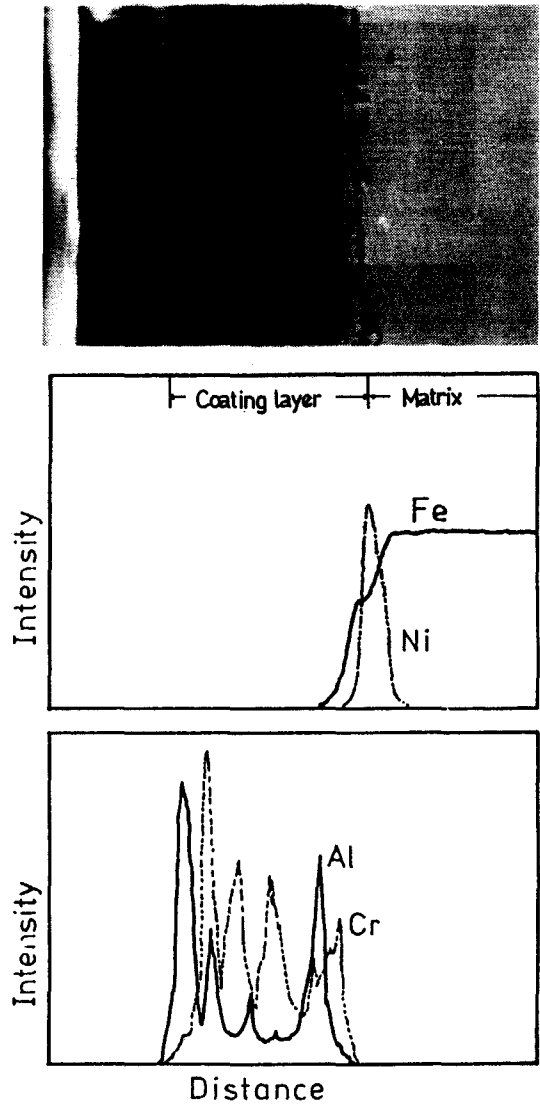


Fig. 12 Microstrure and composition profile of composite oxide coating heated at 700°C for 60min. (SiO₂:Al₂O₃:Cr₂O₃=1:1:3)

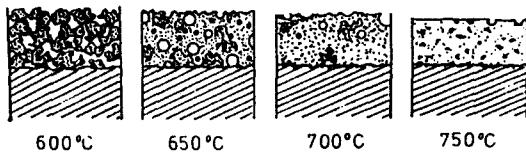


Fig. 13 Schematic diagrams of formation of composite oxide coating with heat treating temperature.

은 공간이 존재한다. 650°C의 온도에서는 결합체의 연화가 급격히 일어나면서 피복층의 결합이 강해지고 경도도 높아진다. 또한 피복층 중에는 작은 기공이 형성된다. 700°C에서는 결합체의 연화량이 많아지고 피복층의 산화물들이 분산강화효과를 나타내어 경도도 매우 높게 된다. 또한 결합체의 연화

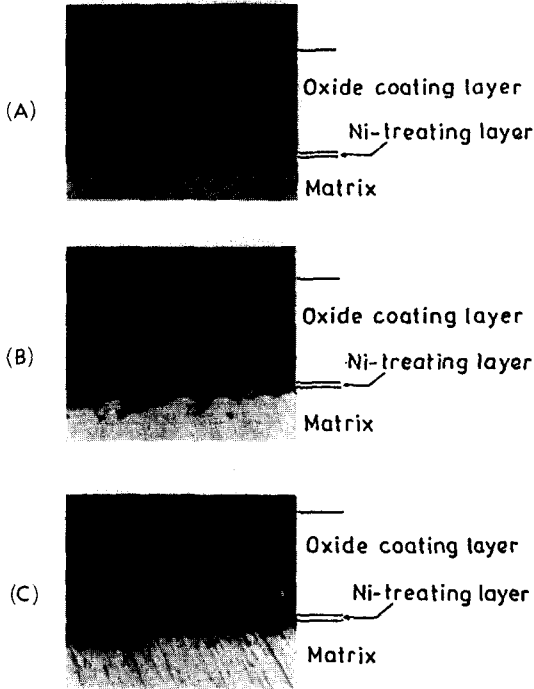


Photo. 5 Optical micrographs of cross section of composite oxide coating formed at (A) 650°C, (B) 700°C, (C) 750°C for 60min.

량 증가에 의해서 피복층내의 기공들이 표면으로 이동한다. 이것은 연화된 결합체의 표면장력에 의하여 대기에 노출되는 면적을 최소로 하려는 경향 때문이다¹⁷⁾. 그리고 750°C에서 열처리하면 결합체의 연화량이 많아져서 피복층은 치밀해지며, 또한 Ni 및 Fe의 확산속도가 증가되어 피복층과 소지의 결합이 강화되므로 부식전류밀도는 낮아진다. 그러나 피복층에 분산된 산화물들이 서로 응집하여 분산강화 효과를 감소시키므로 경도는 700°C에서 보다 오히려 저하된다.

4. 결 론

강에 무기점결제를 사용하여 $Cr_2O_3 : Al_2O_3 : SiO_2$ 복합산화물을 피복하여 열처리 온도와 산화물의 조성에 따른 피복층의 제 성질을 조사하였다.

피복층의 경도는 열처리 온도가 700°C로 높아짐

에 따라 증가하지만 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하였고, 또한 피복제중에 Cr_2O_3 의 상대적인 양이 많을수록 경도값은 증가하였다.

최대 경도값을 나타내는 처리조건은 $SiO_2 : Al_2O_3 : Cr_2O_3 = 1 : 1 : 4$ 인 조성을 700°C에서 1시간 열처리하였을 경우이며 이때 경도는 850HV 정도로 크롬도금층의 경도값과 비슷하였다.

부식전류밀도는 열처리온도가 높아짐에 따라 저하되어 피복층은 치밀화되었으며 부식전류밀도의 최소값은 $SiO_2 : Al_2O_3 : Cr_2O_3 = 1 : 1 : 3$ 의 조성을 750°C에서 1시간 열처리 하였을때 $6.5 \times 10^{-5} A/cm^2$ 정도였다.

한편 소지와 피복층간의 결합은 계면에서 Ni이 피복층으로 확산하여 피복층과의 화학적인 결합을 하며, 또한 일부의 Ni이 소지의 Fe와 금속간화합물을 형성하여 결합을 강화시켰다.

피복층의 형성은 열처리에 의해 결합체가 연화되어 치밀해지며 이때 피복층중의 산화물이 분산되어 강화효과를 나타내었다.

참고문헌

1. 高橋仙之助 : 化學總說, 8, (1975) 38
2. F. Hine and M. Yasuda : J. Electrochemical Society, 126, (1979) 1439
3. D. E. Clark and E. C. Ethridge : Ceramic Bulletin, 60, (1981) 646
4. R. A. Eppler : Ceramic Bulletin, 60, (1981) 618
5. R. W. Rice : Better Ceramic Through Chemistry, New York, (1984) 337
6. 土居陽, 土井良彦 : 日本金屬學會會報, 22, (1983) 8,
7. 齋藤肇 : 金屬表面技術, 36, (1985) 36
8. T. Hanada and N. Soga : J. of the American Ceramic Society, 65, (1982) 84,
9. B. Tsujio and S. Miyase : Thin Solid Films, 108, (1985) 51
10. G. M. Bedford and J. Boustead : Metal Technology, (1974) 233

11. A. U. Malik and S. Ahmed : Anti-Corrosion, 9, (1984) 4
12. M. G. Fontana and N. D. Greene : Corrosion Engineering, New York, (1967) 310
13. I. W. Donald and P. W. McMillan : J. of Material Science, 11, (1976) 949
14. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. Mcmurdie : Phase Diagrams for Ceramists, 1, (1964) 121
15. 佐藤靖, 星野稔, 田邊弘住 : 防食技術, 28, (1979) 524
16. B. W. King, H. P. Tripp and W. H. Duckworth : J. of the American Society, 42, (1959) 504
17. F. H. Norton : Elements of Ceramic, Addison-Wesley. (1973) 201