

Pedro de Lima-Neto, Francisco J. B. Rabelo, Ana M. M. Adam, Ernesto. R. Gonzalez, Luis A. Avaca
Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 1/8/95; aceito em 14/3/96

CORROSION STUDIES OF AMORPHOUS AND CRYSTALLIZED Ni-P AND Co-P ALLOYS. The influence of the composition and the crystallization process on the corrosion behavior of Ni-P and Co-P amorphous alloys electrodeposited on Cu substrates was studied using electrochemical techniques. The tests were carried out in 0.1 N H₂SO₄ and 0.1 N HCl for Ni-18P and Ni-23P samples and in 0.1 N NaCl at pH = 3 for Co-20P and Co-33P. The electrodeposited amorphous alloys were crystallized by an appropriate heat treatment. Potentiodynamic polarization curves at 1 mV s⁻¹ showed that the Ni-P and the Co-P amorphous alloys have a higher corrosion resistance than pure Ni and Co, respectively. The anodic behavior of the Ni-P alloys was almost not affected by the phosphorus content, but in the case of the Co-P amorphous alloys a phosphorus higher content improved the corrosion resistance. The potentiodynamic curves showed that the kinetic control in the dissolution of the two Ni-P and the Co-20P alloys was more evident in the crystallized samples than in corresponding amorphous ones, while the Co-33P amorphous alloys showed a higher corrosion resistance than the crystallized form with the same composition. The amorphous alloys were always more resistant to corrosion than the crystalline ones in the high anodic potential region. The XPS analyses carried out after anodic polarization of the samples indicate that the protective surface film is formed by elemental phosphorus, phosphate anions and, in the case of Ni-P alloys, also metal oxides. It is proposed that the kinetics control is due to the formation of metal phosphates on the surface.

Keywords: amorphous metallic alloys; corrosion; Ni-P; Co-P.

INTRODUÇÃO

As ligas metálicas amorfas (LMA) podem ser produzidas por três métodos distintos¹: processo metalúrgico, redução química e eletrodeposição. Em termos gerais, a literatura mostra que as ligas amorfas formadas por uma combinação de um metal ou metais de transição com um metalóide ou metalóides podem exibir uma excelente resistência à corrosão aquosa, superior àquela da forma cristalizada da liga ou das ligas policristalinas dos metais de transição sem metalóide²⁻⁵.

Estudos de resistência à corrosão de aços inoxidáveis levaram Okamoto⁶ a sugerir que a natureza amorfa do filme de passivação formado na superfície do substrato é o parâmetro mais importante para controlar o comportamento resistivo de um aço inoxidável à corrosão aquosa. Por outro lado, Reves e Kruger⁷ sugeriram que uma quase-perfeita interface sólido-sólido (e.g. filme de passivação e liga metálica como substrato) pode ser obtida somente quando ambos, ou pelo menos um dos lados da interface, não é cristalino. Conseqüentemente, filmes passivos amorfos podem ser mais facilmente obtidos quando o substrato é uma liga amorfa.

Por estas razões, é facilmente aceito que as LMA apresentem uma alta resistência à corrosão devido à natureza homogênea da interface filme de passivação-liga metálica. Entretanto, deformações na superfície do material provenientes do processo de fabricação podem dificultar esta coesão entre o substrato amorfo e o filme de passivação e, conseqüentemente, propiciar uma menor resistência à corrosão da liga.

Apesar da técnica de eletrodeposição para obtenção de ligas metálicas amorfas ser um processo antigo, já que as ligas amorfas de Ni-P e Co-P foram as primeiras a serem obtidas eletroquimicamente em 1950 por Brenner *et al*⁸, só recentemente tem sido dada uma maior atenção a esta técnica. Isto se deve ao fato de que a deposição eletroquímica permite preparar depósitos numa ampla faixa de espessura e composição,

além de possibilitar o revestimento de substratos com as mais variadas formas geométricas.

As ligas metálicas amorfas de Ni-P e de Co-P têm apresentado interessantes aplicações em eletrônica⁹, catálise^{10,11} e como materiais resistentes à corrosão²⁻⁴. Em muitos casos, os estudos de resistência à corrosão destas ligas foram feitos por comparação com o metal policristalino base e ignoraram completamente o efeito do metalóide na natureza química do material.

Este trabalho mostra os resultados obtidos nos estudos de corrosão de ligas amorfas de Ni-P e de Co-P eletrodepositadas, em comparação com as mesmas ligas após cristalização por tratamento térmico e com os correspondentes metais bases. O principal objetivo é esclarecer a importância da estrutura e da composição no comportamento corrosivo destas ligas metálicas.

EXPERIMENTAL

Preparação Eletroquímica, Caracterização e Análise Química

No presente trabalho foram estudadas ligas de níquel-fósforo contendo 18% e 23% de átomos de fósforo (Ni-18P e Ni-23P) e ligas de cobalto-fósforo contendo 20% e 33% de átomos de fósforo (Co-20P e Co-33P). As diferentes ligas foram preparadas como eletrodepósitos amorfos, enquanto que as ligas cristalizadas foram obtidas por tratamento térmico subsequente. A composição química dos banhos, as variáveis de operação utilizadas nas eletrodeposições, a caracterização física dos depósitos, as condições de tratamento térmico para a cristalização e as análises químicas dos revestimentos amorfos de Ni-P e Co-P apresentam-se descritas em trabalho prévio¹².

Montagem dos Eletrodos de Trabalho

Os eletrodos de trabalho foram montados pelo embutimento de um substrato de cobre em um tubo de vidro vedado com resina epóxi. O substrato era de geometria quadrangular com 1 cm² de face e 0,1 cm de espessura, contendo uma haste de sustentação de 2 cm para permitir a conexão com um fio de cobre. A eletrodeposição foi feita sobre o eletrodo assim montado. Por outro lado, a montagem dos eletrodos, cujos os eletrodepósitos destinavam-se ao tratamento térmico de cristalização, foi feita conectando o substrato de cobre, já revestido com o eletrodepósito e após o tratamento térmico, a um fio de cobre e fazendo uso de tinta de prata (Prata Condutora 200 - Degusa S.A.) para estabelecer o contato elétrico. O eletrodo foi então embutido em um tubo de vidro e vedado com resina epóxi.

O comportamento corrosivo das ligas amorfas e cristalizadas de Ni-P e de Co-P foi comparado ao dos respectivos metais puros. Os eletrodos de Ni e de Co, com as mesmas dimensões do substrato de cobre, foram montados seguindo o mesmo procedimento descrito acima para eletrodos que não eram destinados ao tratamento térmico.

Ensaio Eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos de corrosão das ligas Ni-23P e Ni-18P foram feitos em soluções aeradas de HCl 0,1 N e de H₂SO₄ 0,1 N, enquanto que para as ligas Co-33P e Co-20P foi utilizada uma solução aerada de NaCl 30 g dm⁻³ com o pH = 3 ajustado com HCl. Em todos os experimentos foi utilizada uma célula eletroquímica de três compartimentos e capacidade de 50 dm⁻³, um eletrodo de platina como eletrodo auxiliar e um de calomelano saturado (ECS) como referência. O eletrodo de referência foi montado utilizando um vidro Pyrex[®] contendo um fio de platina em uma das extremidades para promover o contato elétrico e evitar a contaminação das soluções de H₂SO₄ com o cloreto proveniente deste eletrodo.

Foram utilizadas as técnicas de polarização potenciodinâmica, a 1 mV s⁻¹, e de polarização potencioestática, na qual o valor do potencial foi previamente escolhido a partir das curvas de polarização potenciodinâmica e aplicado ao eletrodo de trabalho por um período de 1 h. Os experimentos foram realizados utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato Mod. 273 da EG&G PAR acoplado a um microcomputador PC-XT para aquisição e tratamento dos dados por meio do programa M342 PAR Corrosion Measurements.

Análise Superficial Após os Ensaio de Corrosão

A técnica de XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X) permite determinar a energia de ligação de compostos superficiais e a valência de cada elemento existente na superfície, gerando assim, após os ensaios eletroquímicos, informações precisas do estado químico de cada elemento constituinte dos produtos superficiais de corrosão. A utilização desta técnica auxiliando os ensaios eletroquímicos permite a formulação de um modelo físico-químico para explicar os resultados experimentais.

As análises de XPS foram feitas utilizando-se um espectrômetro ESCA-36 da McPherson Co., com pressão na câmara em torno de 2 x 10⁻⁷ torr. A excitação usada foi a irradiação Al K_α com energia de 1486,6 eV. As energias de ligação foram calibradas a partir do valor de 285,0 eV para o espectro 1s do carbono adventício. O tratamento prévio das amostras para análise consistiu de: (1) polarização potenciodinâmica de -1,2 a 0,8 V em NaCl 0,1 N pH = 3 para as ligas amorfas e cristalizadas de Co-P e polarização potenciodinâmica de -0,4 a 0,2 V em H₂SO₄ 0,1 N para a liga amorfa Ni-23P; (2) retirada da amostra da célula de corrosão; (3) lavagem com água purificada e secagem com jato de argônio; (4) armazenagem em um frasco até a realização

do experimento. No caso de uma das amostras Co-33P, a etapa (1) foi a imersão em NaCl 0,1 N a pH = 3 por 30 dias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio Eletroquímico

A figura 1 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas amorfas Ni-18P e Ni-23P em H₂SO₄ 0,1 N a 25 °C comparadas com a do níquel metálico no mesmo meio. Os resultados mostram que, comparativamente, ambas as ligas possuem um comportamento anódico bastante semelhante, mas diferenciado do metal puro. Na região de potenciais em que o Ni está nos estados ativo e ativo-passivo de dissolução, isto é, de -0,3 V a 0,3 V, as ligas apresentam uma menor velocidade de dissolução, enquanto que para potenciais mais positivos que 0,3 V, onde o níquel está no estado passivo de dissolução devido à formação de uma película de passivação na superfície¹³, estas ligas têm uma dissolução mais rápida.

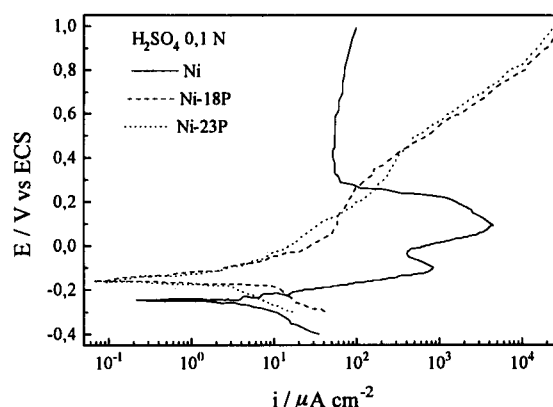


Figura 1. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas amorfas Ni-23P, Ni-18P e do Ni metálico em H₂SO₄ 0,1 N a 25 °C.

Na figura 2 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ni-23P amorfa e cristalizada e do níquel metálico em HCl 0,1 N. A análise destes resultados mostra que, em ambos os estados, a liga apresenta um comportamento resistivo superior ao metal puro neste meio e que o mecanismo de dissolução anódica da liga cristalizada é essencialmente análogo ao da liga amorfa, embora o potencial de corrosão da liga cristalizada seja aproximadamente 0,1 V mais positivo que o da liga amorfa. Adicionalmente, existem duas regiões de potenciais onde o comportamento destas ligas é quantitativamente diferente. Assim, na

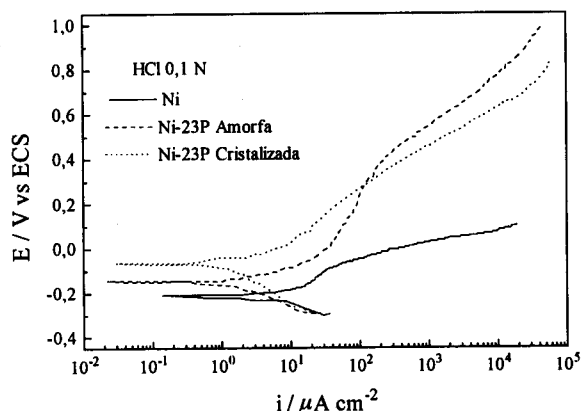


Figura 2. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas amorfa e cristalizadas Ni-23P e do Ni metálico em HCl 0,1 N a 25 °C.

primeira, que está localizada a potenciais inferiores a 0,3 V, a liga cristalizada apresenta uma velocidade de dissolução menor, enquanto que na segunda, que está localizada acima de 0,3 V, a liga cristalizada é menos resistente à corrosão que a correspondente liga amorfa. Resultados análogos foram obtidos para a liga Ni-18P em HCl 0,1 N.

Entretanto, a corrosão por pites é a principal forma de ataque que ocorre em metais e ligas quando estes materiais são expostos a um meio que contenha íons cloreto. A figura 2 mostra que o Ni em HCl, ao contrário do observado em H₂SO₄ (Fig. 1), apresenta apenas dissolução ativa devido à suscetibilidade deste metal sofrer corrosão por pites neste meio¹³. Por outro lado, esta figura também mostra que as ligas amorfa e cristalizada de Ni-23P apresentam em meio de HCl um comportamento similar ao observado em H₂SO₄, indicando, assim, que estas ligas possuem uma notável resistência a esta forma de ataque. Portanto, estes resultados sugerem que uma das principais aplicações dos eletrodepósitos contendo fósforo é a utilização destes como revestimentos protetores para superfícies metálicas em meios contendo íons cloreto.

Com o objetivo de caracterizar o comportamento resistivo das ligas de Co-P na presença de íons cloretos, mas sem a agressividade natural de um meio fortemente ácido, foram feitos os estudos destas ligas em NaCl 0,1 N a pH = 3. A figura 3 mostra comparativamente as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas amorfas Co-20P e Co-33P e do cobalto metálico neste meio. Observa-se que existe uma significativa diferença nas densidades de corrente anódica do cobalto em relação às ligas amorfas de Co-P. Enquanto o cobalto metálico não apresenta nenhuma resistência à dissolução em NaCl, as ligas amorfas de Co-P apresentam uma ligeira passivação seguida de um aumento de corrente.

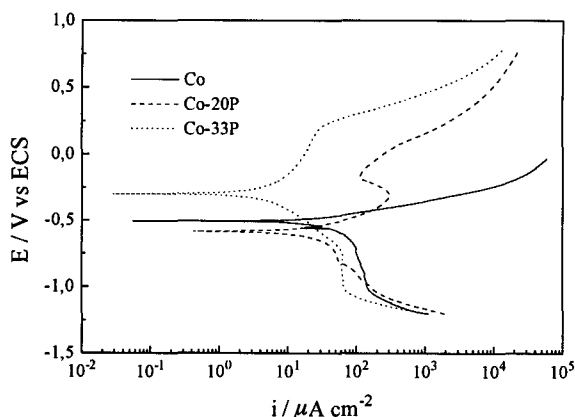


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas amorfas Co-20P, Co-33P e do Co metálico em NaCl 0,1 N a pH=3 a 25 °C.

Ao contrário das ligas de Ni-P em meio ácido, as ligas de Co-P, nas duas composições estudadas, têm o comportamento anódico bastante afetado pelo teor de fósforo presente na liga, visto que ocorre um deslocamento positivo do potencial de corrosão de 0,3 V para a liga com 33% de P em relação àquela contendo 20% do metalóide, além do fato de que as densidades de corrente anódica para Co-33P são sempre menores que para a liga Co-20P. Adicionalmente, o potencial de pite também é fortemente afetado pela composição, mostrando um deslocamento máximo de aproximadamente 0,75 V para a liga com maior conteúdo de fósforo.

As figuras 4 e 5 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas amorfas e cristalizadas de Co-P em NaCl 0,1 N a pH = 3 para as duas composições estudadas. Em ambos os casos, a liga amorfa tem uma maior resistência à corrosão em relação à correspondente liga cristalizada e esta

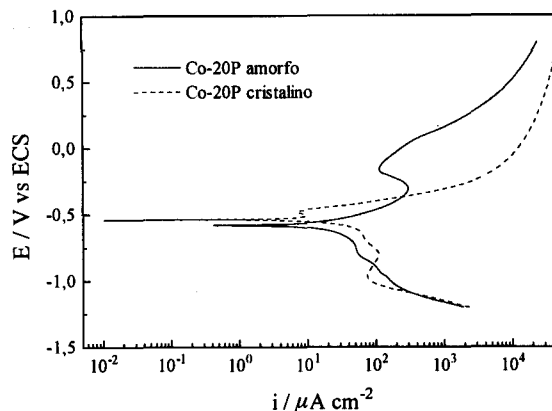


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas amorfas e cristalizadas Co-20P em NaCl 0,1 N a pH=3 a 25 °C.

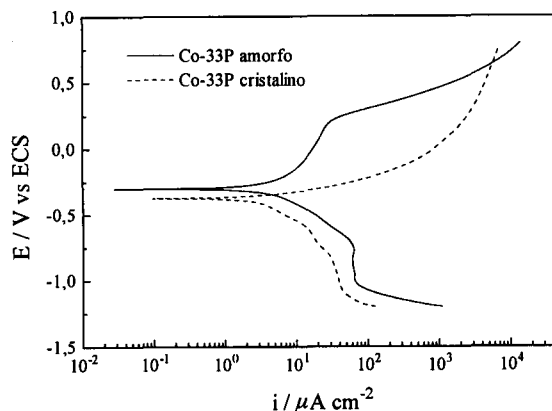


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas amorfas e cristalizadas Co-33P em NaCl 0,1 N a pH=3 a 25 °C.

diferença na velocidade de dissolução é mais marcante para a liga contendo 33% de fósforo. De fato, a liga cristalizada Co-33P não tem nenhuma resistência adicional à dissolução neste meio e se comporta de forma bastante similar ao cobalto puro. Por outro lado, as ligas amorfas e cristalizadas Co-20P (Fig. 4) têm, comparativamente, um comportamento anódico similar às ligas amorfas e cristalizadas de Ni-P (Fig. 2), pois novamente é possível distinguir duas regiões de potenciais com comportamentos distintos.

Os resultados apresentados até então (Figs. 1-5) permitem argumentar que o comportamento anódico das ligas amorfas e cristalizadas de Ni-P e Co-P é diferente do comportamento dos respectivos metais puros, devido principalmente ao fósforo. A presença deste elemento é a razão pela qual as ligas de Ni-P e Co-P possuem uma velocidade de dissolução mais lenta a potenciais onde níquel e cobalto têm uma dissolução ativa.

Esses resultados também mostram que a cristalização das ligas diminui marcadamente sua resistência adicional à corrosão. Este comportamento inferior das ligas cristalizadas pode ser atribuído à existência de planos cristalinos, o que permite uma dissolução cinética mais favorável quando comparada com a dos materiais amorfos¹⁴. Nestes outros, a não existência de uma ordenação atômica de longo alcance confere uma grande homogeneidade devido à ausência de contornos de grãos e segregados, favorecendo, assim, a correlação substrato amorfo-filme amorfo, o que deve produzir um filme uniforme na superfície do material²⁻⁷.

Ensaio potencioestático foram feitos com o objetivo de acompanhar a variação da corrente em função do tempo de polarização em potenciais representativos das duas regiões de

dissolução. Essas regiões foram caracterizadas pelas curvas de polarização potenciodinâmica das ligas amorfas e cristalizadas de Ni-P e Co-P. A figura 6 mostra a variação da corrente em função do tempo de polarização para a liga Ni-23P amorfa e cristalizada em H_2SO_4 0,1 N a 0,0 V, que corresponde à primeira região de dissolução, e a 0,6 V, para analisar a segunda região.

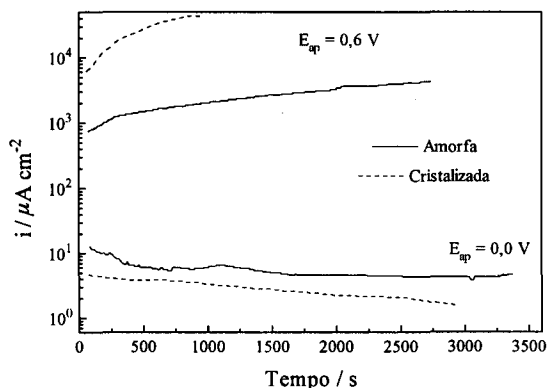


Figura 6. Variação da corrente em função do tempo para as ligas amorfas e cristalizadas Ni-23P a 0,0 e a 0,6 V em H_2SO_4 0,1 N a 25 °C.

No potencial aplicado de 0,0 V, as correntes têm valores próximos e tendem a atingir um estado estacionário. Estes resultados mostram que, nesta região de potenciais, existe um controle cinético de dissolução devido à formação de um filme de passivação superficial. O controle cinético observado na dissolução das ligas amorfas e cristalizadas de Ni-P é definido como sendo uma dissolução quase-passiva¹⁵, pois o processo de dissolução é limitado cineticamente, como é mostrado para o caso da liga Ni-23P amorfa e cristalizada na figura 6. Apesar do termo passivo possuir o mesmo significado, ou seja, controle cinético da dissolução do material, não é utilizado porque a curva de polarização não apresenta um comportamento similar ao observado nos aços inoxidáveis.

Por outro lado, para o potencial aplicado foi de 0,6 V, a velocidade de dissolução da liga cristalizada é bem superior à da liga amorfa e o valor sempre crescente da corrente neste potencial mostra que não existe nenhum controle cinético de dissolução, concordando com os resultados de polarização potenciodinâmica (Figs.1 e 2). Ensaio potencioestáticos com as ligas de Co-P em NaCl a 0,0 V e 0,5 V apresentaram resultados semelhantes aos obtidos com a liga Ni-23P.

Caracterização superficial dos filmes de passivação

A fim de obter informações a respeito da natureza química dos produtos de corrosão na superfície das ligas de Ni-P e Co-P, foram feitas análises utilizando a técnica de XPS após os ensaios eletroquímicos de corrosão.

A figura 7 apresenta os espectros Ni2p e P2p obtidos para a liga amorfa Ni-23P, após polarização potenciodinâmica em

H_2SO_4 0,1 N (Fig. 7a), os espectros Co2p e P2p para a liga amorfa Co-20P, após polarização potenciodinâmica em NaCl 0,1 N a pH = 3 (Fig. 7b), e os espectros Co2p e P2p para a liga Co-33P que permaneceu imersa por 30 dias na solução de NaCl (Fig. 7c). A tabela 1 mostra os valores das energias de ligação para cada amostra estudada, sendo que estes valores foram comparados com os reportados na literatura¹⁵⁻¹⁹.

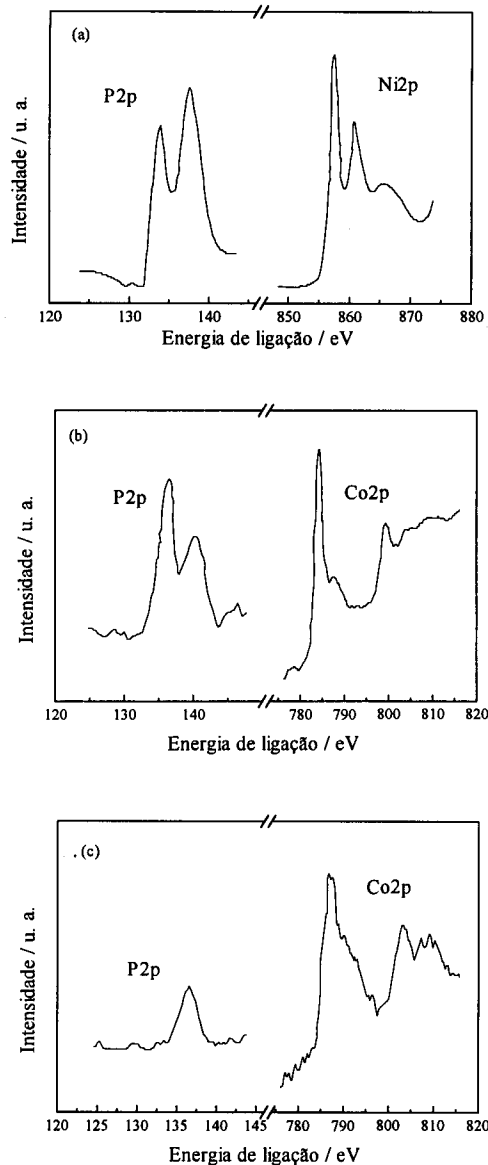


Figura 7. Espectros fotoeletrônicos de raios-X: (a) Ni-23P amorfo após polarização em H_2SO_4 0,1 N, (b) Co-20P amorfo após polarização em NaCl 0,1 N pH=3 e (c) Co-33P após imersão em NaCl 0,1 N a pH=3 por 30 dias.

Tabela 1. Valores de energia de ligação obtidas a partir dos espectros fotoeletrônicos Ni2p, Co2p, P2p e O1s após os ensaios de corrosão das ligas de Ni-P e Co-P.

Amostra	Energia de Ligação/eV				
	Ni2p		Co2p	P2p	O1s
Ni-23P amorfo após polarização em H_2SO_4	856,6	853,3		133,0 129,8	531,7
Co-20P amorfo após polarização em NaCl			778,4	132,2 129,6	532,0
Co-33P amorfo após polarização em NaCl			778,5	133,1 129,6	531,8
Co-20P cristalino após polarização em NaCl			779,2	133,5 130,0	532,1
Co-33P amorfo após imersão em NaCl por 30 dias			782,0	133,7	532,2

Nos espectros P2p são observados dois picos para as ligas que foram submetidas à polarização potenciodinâmica (Figs. 7a e 7b) e apenas o pico de maior energia para a liga Co-33P que permaneceu imersa durante 30 dias na solução de NaCl (Fig. 7c). O pico de mais baixa energia corresponde ao fósforo elementar presente nas ligas e o de mais alta energia é característico de P³⁺, que está relacionado ao íon fosfato¹⁰⁻¹⁵.

O espectro Ni2p (Fig. 7a) apresenta dois picos referentes a diferentes estados de oxidação do níquel superficial: o pico em 853,3 eV refere-se ao Ni divalente ligado ao oxigênio formando a espécie NiO, enquanto que o pico em 856,6 eV corresponde ao níquel trivalente envolvido em uma ligação com o íon fosfato¹⁵⁻¹⁷.

As ligas de Co-P que foram submetidas à polarização em NaCl 0,1 N apresentam duas linhas de cobalto no espectro Co2p: a de mais baixa energia corresponde ao Co 2p^{3/2} e a de mais alta ao Co 2p^{1/2}. Os valores de energia de ligação que foram determinados para a linha Co 2p^{3/2} sugerem que esta pode ser atribuída ao Co metálico presente na liga^{18,19}. Diegle *et al*¹⁸ estudaram a formação do filme de passivação de ligas metalúrgicas amorfas de Co-P em soluções de HCl e H₂SO₄ por XPS e também observaram que Co oxidado não estava presente na superfície da liga após polarização potenciodinâmica a 0,0 V (vs. ECS). Entretanto, o espectro Co2p da liga amorfa Co-33P que permaneceu imersa durante 30 dias em NaCl apresenta uma linha Co 2p^{3/2} mais larga indicando a presença de uma forma oxidada de Co com uma energia de ligação de 782 eV, aqui atribuída à ligação do cobalto com o íon fosfato.

Todas as amostras apresentaram pico referentes ao espectro do O1s e os valores apresentados na tabela 1 correspondem a ligação do oxigênio com o fósforo formando os fosfatos¹⁵.

As análises dos espectros de XPS indicaram que a formação de um filme de passivação nas ligas de Ni-P e Co-P não pode simplesmente ser atribuída a presença de óxi-hidróxidos metálicos como constituintes do filme de passivação, pois para o caso das ligas amorfas e cristalizadas de Co-P não foi detectado cobalto oxidado na superfície da liga após polarização potenciodinâmica. Também foi mostrado que a composição química destes filmes depende das condições em que são feitos os ensaios de corrosão, sendo que o íon fosfato foi encontrado em todas as amostras analisadas. Portanto, é possível afirmar que o fosfato presente no filme de passivação é o principal responsável pela limitação cinética na dissolução das ligas amorfas e cristalizadas de Ni-P e Co-P, pois, conforme está mostrado nos ensaios eletroquímicos, os respectivos óxi-hidróxidos metálicos não protegem o níquel ou o cobalto puros em soluções contendo íons cloreto.

CONCLUSÕES

As ligas amorfas de Ni-P e Co-P preparadas por eletrodeposição apresentaram uma maior resistência à corrosão que os respectivos metais puros, principalmente em meio contendo íons cloreto. Nas ligas de Ni-P, as duas composições estudadas não apresentaram uma sensível diferença no comportamento corrosivo em meio ácido, enquanto que para as ligas amorfas de Co-P, o aumento do percentual de fósforo presente na liga aumentou a resistência à corrosão. As ligas cristalizadas de Ni-P apresentaram uma ligeira superioridade em relação às correspondentes ligas amorfas em potenciais inferiores a 0,3 V e uma maior velocidade de dissolução a potenciais superiores a este. As ligas amorfas de Co-P apresentaram sempre uma maior resistência à corrosão que as correspondentes ligas cristalizadas, mostrando

em todos os casos, um deslocamento do potencial de pite para valores mais positivos, sendo este bastante pronunciado para as ligas amorfas. A análise dos espectros de XPS mostrou que a limitação cinética da dissolução das ligas de Ni-P e Co-P é devida principalmente à presença de fosfato no filme superficial, sendo este o principal responsável pela maior resistência à corrosão destas ligas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao PQME/FINEP pela ajuda financeira.

REFERÊNCIAS

1. Luborsky, F. E., Ed.; *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths: London, 1983.
2. Waseda, Y.; Aust, K. T.; *J. Matt. Sci.* **1981**, *16*, 2337.
3. Hashimoto, K.; *Chemical Properties In Amorphous Metallic Alloys*; Luborsky, F. E., Ed.; Butterworths: London, 1983, Chapter 24, pp 471-487.
4. Archer, M. D.; Corke, C. C.; Hargi, B. H.; *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 13.
5. Searson, P. C.; Nagarkar, P. V.; Latanision, R. M.; *Electrochemistry of Metallic Glasses In Modern Aspects of Electrochemistry*; White, R. E.; Bockris, J. O. M.; Conway, B. E., Ed; Plenum Press: New York, 1990, Vol. 21, pp 121-161.
6. Okamoto, G.; *Corrosion Sci.* **1973**, *13*, 471.
7. Reves, A. G.; Kruger, J.; *Corrosion Monographs Series*; The Electrochemical Society: Princeton, N. J., 1988, p 137.
8. Brenner, A.; Couch, D. E.; Williams, E. K.; *J. Res. Natl. Bur. Standards* **1950**, *44*, 109.
9. Fernandez, M.; Martinez-Duarte, J. M.; Albella, J. M.; *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 55.
10. Yoshida, S.; Yamashita, H.; Funabiki, T.; Yonezawa, T.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1984**, *80*, 1435.
11. Yoshida, S.; Yamashita, H.; Funabiki, T.; Yonezawa, T.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1985**, *81*, 2485.
12. Rabelo, F. J. B.; de Lima-Neto, P.; Adam, A. M. M. M.; Avaca, L. A.; Gonzalez, E. R.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 101.
13. Sheir, L. L.; *Corrosion, Metal/Environment Reaction*; Newnes-Butterworths: London, 1979, Vol. 1.
14. Diegle, R. B.; Sorensen, N. R.; Nelson, G. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1769.
15. Diegle, R. B.; Sorensen, N. R.; Clayton, C. R.; Helfand, N. A.; Yu, Y. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1085.
16. Kawashima, A.; Asami, K.; Hashimoto, K.; *Corros. Sci.* **1984**, *24*, 807.
17. Ping-Ho Lo; Wen-Ta Tsai; Ju-Tung Lee; Ming-Pan Hung; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 91.
18. Helfand, M. A.; Clayton, C. R.; Diegle, R. B.; Sorensen, N. R.; *An XPS Study of The Anodic Inhibition of an Amorphous Co-20P Alloy In Proc. of the Symposium on Corrosion, Electrochemistry and Catalysis of Metallic Glasses*; Diegle, R. B.; Hashimoto, K., Eds.; The Electrochemical Society: Princeton, N. J., 1988, *81*, 104.
19. Wagner, C. D.; Riggs, W. N.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilemberg, G. E.; *Handbook of XPS*, Perkin-Elmer Co., Eden Prairie, Minn, 1979.