

용체화처리된 주조용 Mg-8%Al-X%Zn 합금의 부식 거동

전중환[†] · 황인제

한국생산기술연구원 융합공정신소재그룹

Corrosion Behavior of Solution-Treated Mg-8%Al-X%Zn Casting Alloys

Joong-Hwan Jun[†], In-Je Hwang

Advanced Process and Materials R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology,
156 Getpearl-ro, Yeonsu-gu, Incheon 406-840, Republic of Korea

Abstract The aim of this study is to investigate the effect of solution treatment on the corrosion behavior of Mg-8%Al-(0-1)%Zn casting alloys in 1M NaCl aqueous solution. After the solution treatment, all alloys showed single α -(Mg) phase microstructure by dissolution of β (Mg₁₇Al₁₂) phase into the α -(Mg) matrix. The H₂ evolution volume decreased with an increase in Zn content, which indicates that the addition of Zn plays a beneficial role in decreasing corrosion rate of the Mg-Al-Zn alloy in solution-treated state. The microstructural evaluations on the corrosion products and corroded surfaces after the immersion test in 1 M NaCl solution revealed that the incorporation of more Al₂O₃ and ZnO into the corrosion product, by which the penetration of Cl⁻ ions is impeded, are thought to be responsible for the better corrosion resistance in relation with the Zn addition.

(Received April 10, 2015; Revised April 20, 2015; Accepted April 28, 2015)

Key words : Mg-Al-Zn alloy, Microstructure, Corrosion properties, solution treatment

1. 서 론

마그네슘(Mg)은 알루미늄(Al), 티타늄(Ti) 등과 같은 경량소재에 비해 밀도가 낮고 비강도와 주조성이 우수한 장점이 있지만 낮은 전기화학 포텐셜로 인한 열악한 내식성이 활용을 제한하는 단점으로 작용하고 있다[1, 2]. 현재까지 개발된 주조용 Mg 합금 중 가장 널리 사용되고 있는 합금은 우수한 상온 기계적 특성과 주조성, 높은 가격 경쟁력을 가지고 있는 Mg-Al계 AZ91(Mg-9%Al-1%Zn)이다[3, 4]. Mg에 첨가된 Al은 주조성, 상온 기계적 특성과 함께 내식성을 향상시키는 데에도 효과가 있는 것으로 알려져 있는데, 그 이유는 결정립계를 따라 네트워크를 형성하고 있는 β (Mg₁₇Al₁₂)상이 α -(Mg) 기지에서 발생한 부식의 전파를 억제하는 동시에 부식 피막에서 MgO 대비 밀도가 높은 Al₂O₃의 함량을 높여 부식을 촉진하는 Cl⁻ 이온의 침투를 방해하기 때문이다 [2, 5]. 아연(Zn)은 Mg-Al 합금에 첨가하는 대표적

인 제 3의 원소로 고용강화에 의해 강도를 향상시키고 Fe, Ni 등 내식성에 치명적인 불순물 원소의 영향을 감소시키는데 효과가 있는 것으로 알려져 있다 [6]. 이전 논문을 통해 저자들은 주조용 Mg-8%Al-(0-1)%Zn 합금에서 Zn 함량이 증가할수록 부식 저항성이 향상된다고 보고한 바 있으며, (i) 덴드라이트 셀 크기의 감소와 β 상 함량 증가로 β 상 네트워크의 연결성이 향상되고 이로 인해 α -(Mg) 기지에서 발생한 부식의 전파가 억제되는 점과 (ii) 부식 생성물 내에 ZnO와 같이 치밀성을 향상시키는 산화물 함량이 증가한 점을 미세조직 변화와 관련된 원인으로 제시하였다[7]. 본 연구는 주조용 Mg-8%Al-(0-1)%Zn 합금의 부식 거동에 대한 이전 연구의 후속적인 것으로, 용체화처리를 통해 제 2상이 모두 고용된 상태에서 Zn가 Mg-Al합금의 부식 거동에 미치는 영향에 대해 조사하고자 하였다. 잘 알려진 바와 같이 Al 함량이 높은 Mg-Al 합금은 대부분 열처리형 합금으로 용체화처리 또는 시효처리에 따라 미세

[†]Corresponding author. E-mail : jhjun@kitech.re.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

조직과 기계적 특성이 변화한다[8, 9]. 특히, 조직 내 β 상을 기지 내에 고용시키는 용체화처리의 경우 강화상이 사라지면서 항복강도는 저하되지만 연신율이 개선되고 그에 따라 인장강도가 향상되는 효과가 있다[9]. 이와 같은 점을 감안하면, Mg-8%Al-(0-1)%Zn 합금에서도 용체화처리에 따른 미세조직의 변화가 부식 거동에 미치는 영향에 대해서도 조사하는 것이 필요하다고 판단된다.

2. 실험방법

본 연구의 실험 합금은 Zn 함량이 각각 0, 0.5, 1.0%인 Mg-8%Al-X%Zn 합금으로 순도 99.9%Mg, 99.9%Al, 99.99%Zn를 소정의 조성으로 평량한 후 전기저항로에서 용해한 다음 700°C로 유지된 용탕을 210°C로 가열한 금형에 중력주조하여 제조하였다. 주조된 합금의 화학조성을 유도결합 플라즈마(ICP)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 주조된 잉곳트를 각재로 절단한 후 기계 가공을 통해 미세조직 및 부식 시험용 시편을 제조하였으며, 420°C에서 24시간 동안 열처리한 후 상온에 수냉하는 방법으로 용체화처리를 진행하였다. 각 합금의 미세조직은 X선 회절기(XRD, Bruker-AXS D8 Discover, Cu-K α 선), 주사전자현미경(SEM, FEI Quanta-200F), 에너지 분산 X선 분광기(EDS, Ametek PV72-60030F) 및 광학현미경(OM, Nikon Epiphot-200BD)으로 조사하였다. 부식 속도(corrosion rate)는 #4000까지 연마한 후 알코올에서 초음파 세척한 시편(10 × 10 × 3 mm³)을 1 M NaCl 수용액을 넣은 비이커에 침지시킨 후 96시간 까지 유지하면서 발생하는 H₂ 가스를 눈금이 표시된 삼각 플라스크로 포집하는 방법을 통해 측정하였다. 전기화학 시험은 작동 전극(working electrode)에 실험 합금, 상대 전극(counter electrode)에 고순도

탄소 전극, 기준 전극(reference electrode)에 포화 감홍 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하여 상온의 1 M NaCl 수용액에서 개방회로준위(open circuit potential, OCP)로 1시간 유지한 후 진행하였다. 부식 속도를 전기화학적으로 측정하기 위한 동전위 분극(potentiodynamic polarization) 시험은 Potentiostat(AT Frontier Versa STAT4)를 이용하여 -1,800 ~ -1,200 mV_{SCE} 전위 범위에서 1 mV/sec의 주사속도로 진행하였으며, 얻어진 분극 곡선으로부터 Tafel 외삽법을 이용하여 부식전류밀도(i_{corr})와 음극곡선의 기울기(β_c) 값을 구하였다. 또한, 100 mHz ~ 100 kHz의 주파수 범위에서 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 임피던스 데이터를 측정하였으며, ZSimpWin 3.30 소프트웨어를 이용해 적절한 등가회로를 구성하였다. 한편, 부식 후 시편 표면의 부식 양상은 OM으로, 표면의 부식 생성물에 대한 구성 성분은 X선 광전자 분광기(XPS, Thermo Fisher Scientific Multilab 2000)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 주조 및 용체화처리한 Mg-8%Al-X%Zn 합금의 SEM 미세조직을 나타낸 것이다. 주조 상태(Fig. 1-(a), (b), (c))의 미세조직을 살펴보면 덴드라이트 셀 경계를 따라서 생성된 밝은 색의 불규칙한 상을 관찰할 수 있는데, 이는 Mg-Al계 합금의 주요 강화상인 공정 β (Mg₁₇Al₁₂)상이다. Zn 함량이 증가함에 따라 β 상의 함량이 미량 증가하고 덴드라이트 셀 크기는 점차 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 여기서 β 상의 증가는 Zn가 Al의 고용도를 감소시켜 공정 온도에서 셀 경계에 존재하는 액상의 양을 증가시키는 것과 관련이 있으며, 셀 크기의 감소는 편석되기 쉬운 Zn 원자가 조성적 과냉을 유발하여 응

Table 1. Chemical composition of experimental alloys

Alloy	Chemical compositions (wt%)				
	Al	Zn	Fe	Ni	Mg
Mg-8%Al	7.9	-	< 0.005	< 0.001	Bal.
Mg-8%Al-0.5%Zn	8.0	0.49	< 0.005	< 0.001	Bal.
Mg-8%Al-1.0%Zn	7.9	1.0	< 0.005	< 0.001	Bal.

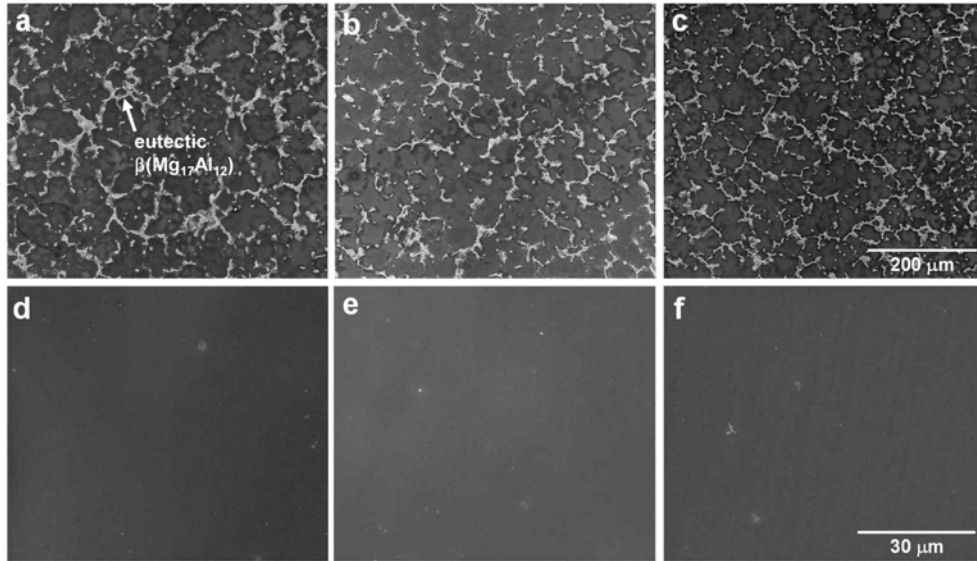


Fig. 1. SEM images of Mg-8%Al-X%Zn alloys in as-cast and solution-treated states : as-cast (a) Mg-8%Al, (b) Mg-8%Al-0.5%Zn, (c) Mg-8%Al-1.0%Zn and solution-treated (d) Mg-8%Al, (e) Mg-8%Al-0.5%Zn, (f) Mg-8%Al-1.0%Zn, respectively.

고 중 고상/액상 계면의 이동을 억제하기 때문이다 [10, 11]. 용체화처리 후 미세조직(Fig. 1-(d), (e), (f))에서는 모든 합금에서 β 상이 관찰되지 않아 β 상이 용체화처리 후 α -(Mg) 기지 내에 모두 고용된 것을 확인할 수 있다. 주조상태 및 용체화처리한 Mg-8%Al-X%Zn 합금의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 주조상태에서는 모든 합금이 (α -(Mg) + β (Mg₁₇Al₁₂)) 이상 조직을 나타내며, 용체화처리 후에는 β 상이 대부분 고용되고 α -(Mg)상에 해당하는 피크들만이 발견되어 앞서 Fig. 1의 미세조직 결과와 잘 일치하고 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 용체화처리한 Mg-8%Al-X%Zn 합금을 상온의 1M NaCl 수용액에서 96시간까지 침지하면서 H₂ 발생량을 측정한 결과이다. 아래의 반응식에 따르면 부식 중 Mg 원자의 용해량은 H₂ 발생량과 같아 침지시험 중 발생한 H₂ 부피는 부식 속도 (corrosion rate)와 비례관계를 갖는다[2].



Fig. 3을 살펴보면 시간이 증가함에 따라 모든 합금에서 H₂ 발생량이 증가하여 부식이 지속적으로 일어나고 있음을 알 수 있으며, 동일한 시간을 비교해 보면 Zn 함량이 높을수록 H₂ 발생량이 감소하고 있

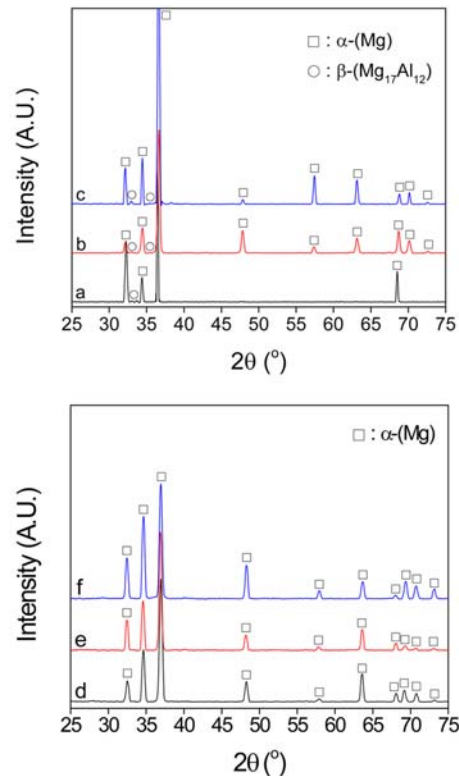


Fig. 2. XRD patterns of solution-treated Mg-8%Al-X%Zn alloys : (a) Mg-8%Al, (b) Mg-8%Al-0.5%Zn and (c) Mg-8%Al-1.0%Zn.

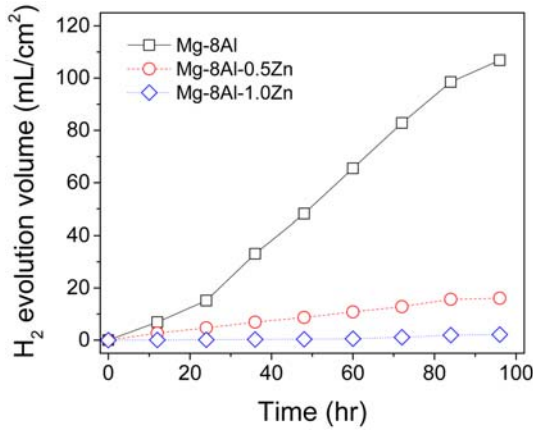


Fig. 3. Change in H_2 evolution volume with immersion time in 1M NaCl solution for solution-treated Mg-8%Al-X%Zn alloys.

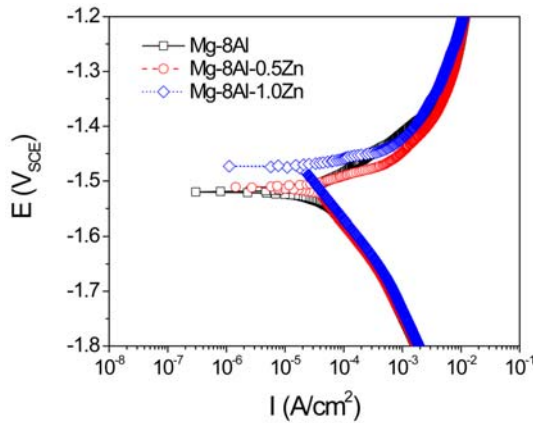


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of solution-treated Mg-8%Al-X%Zn alloys.

어 용체화처리된 Mg-8%Al-(0-1)%Zn 합금에서 Zn 첨가가 부식 속도를 저하시키는데 효과가 있음을 확인할 수 있다. Fig. 4는 상온의 1M NaCl 수용액에서 수행한 동전위 분극 시험 결과이다. 동전위 분극 곡선에서 전위(E)가 증가함에 따라 전류밀도(I)가 감

소하는 영역은 음극반응(cathodic reaction) 곡선 구간으로 H_2 발생 과 연관된 부분이고, 전류밀도가 최소값을 나타낸 후 전위가 증가함에 따라 전류밀도가 다시 증가하는 영역은 양극반응(anodic reaction) 곡선 구간으로 부동태(passivation) 거동과 관련이 있다[12]. 동전위 분극 곡선에서 양극 곡선과 음극 곡선의 전류 밀도가 일치하는 부분의 전위가 부식 전위(E_{corr})이고, 음극곡선 기울기(β_c)와 부식 전위가 만나는 부분의 전류 밀도가 부식 전류밀도(i_{corr})이다. Fig. 4의 곡선으로부터 Tafel 외삽법을 이용해 i_{corr} 과 β_c 값을 구하였으며, 아래 식을 이용해 계산된 부식 속도(P_i)와 함께 Table 2에 나타내었다. Zn 함량에 따라 부식 속도는 점차 감소하는 경향을 보이며, 이러한 결과는 앞서 Fig. 3에 나타난 H_2 발생 실험 결과와 유사하다.

$$P_i(\text{mm/year}) = 22.85i_{corr}(\text{mA/cm}^2) \quad (2)$$

Fig. 5는 100 mHz ~ 100 kHz의 주파수 범위에서 전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 이용해 얻은 Mg-8%Al-X%Zn 합금의 저항 데이터를 나타낸 그림이다. Fig. 5-(a)는 저항의 실수부(Z_{re})를 X축으로, 저항의 허수부(Z_{im})를 Y축으로 나타낸 그림으로 Nyquist plot이라 부르고, Fig. 5-(b)는 주파수(Hz)를 X축으로, 위상각($^\circ$)을 Y축으로 나타낸 그래프로 Bode plot이라 부른다. Nyquist plot에서는 곡률의 반경이 클수록 부식 피막의 저항성이 크고, Bode plot에서는 동일 위상각에 대한 주파수가 저주파일수록 도막 박리에 대한 저항이 크다고 알려져 있다[13]. EIS 실험 결과를 살펴보면, Zn 함량이 높을수록 Nyquist plot의 곡률 반경이 커지고(Fig. 5-(a)) 동시에 Bode plot의 동일 위상각에 대한 주파수가 보다 저주파 쪽으로 이동하고 있는 것을 보아(Fig. 5-(b)) 부식 피막의 저항성이 증가하고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 5-(c)는 ZSimpWin 3.30 소프트웨어로 EIS 결

Table 2. Potentiodynamic polarization data of solution-treated Mg-8%Al-X%Zn alloys

Alloy	Electrochemical corrosion data			
	E_{corr} (V_{SCE})	I_{corr} ($\times 10^{-4} A/cm^2$)	Corrosion rate (P_i) (mm/y)	β_c (mV)
Mg-8%Al	-1.519	0.517	1.181	159.36
Mg-8%Al-0.5%Zn	-1.511	0.390	0.892	153.62
Mg-8%Al-1.0%Zn	-1.474	0.239	0.539	151.10

과를 가장 유사한 등가회로로 구성하여 나타낸 그림으로, 이를 통해 용액의 저항(R_s), 전하 이동의 저항

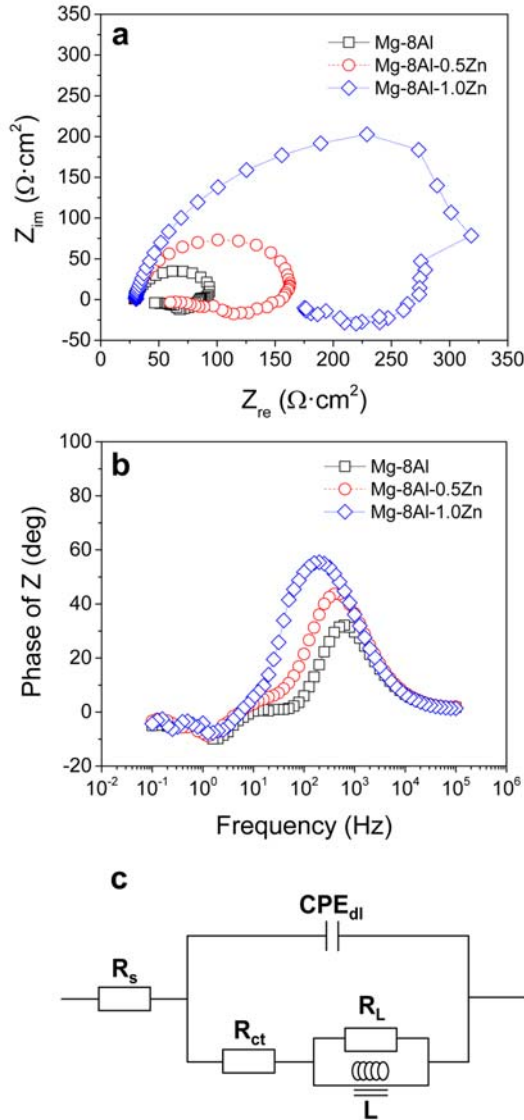


Fig. 5. (a) Nyquist plot, (b) Bode plot and (c) equivalent circuit of EIS spectra of solution-treated Mg-8%Al-X%Zn alloys.

성분(R_{ct}), 시스템의 불균일성을 보상하기 위한 상수(CPE_{dl}), 저주파에서의 저항(R_L), 저주파의 인덕턴스(L)값을 도출하여 Table 3에 나타내었다. 여기서 R_{ct} 값은 Mg 용해도와 관련이 있는데, Mg 용해량이 감소할수록 전하 이동이 어려워져 R_{ct} 값은 증가하게 된다[12]. Table 3으로부터, Zn 함량이 증가할수록 R_{ct} 값과 R_L 값이 모두 증가하고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이는 Zn 첨가에 따른 부식 저항성의 증가가 부식 피막의 저항성 증가와 밀접한 관련이 있음을 보여주는 것이다.

Fig. 6은 용체화처리한 Mg-8%Al-X%Zn 합금을 상온의 1 M NaCl 수용액에서 12시간 동안 침지한 후 시편의 표면에 생성된 부식 피막을 광전자 스펙트럼(XPS)으로 분석한 결과이다. Mg(Mg_{1s})의 XPS 분석 결과, $Mg(OH)_2$ 와 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 가 발견되었고, 이들은 Cl기를 포함한 수용액으로 인한 부식의 경우 피막에서 주로 관찰되는 화합물이다[12, 14]. 한편, Cl와 같이 배위성이 큰 음이온의 경우 부동태화된 표면 산화물 층의 결합부분에 집중하여 표면 피막을 파괴하고 금속 이온을 용출시키며, Cl가 집중된 피팅(pitting) 개시부에서는 pH가 국부적으로 낮아지고 금속의 용출이 빨라진다고 알려져 있다[15]. 이는 부식 피막에서 Cl가 많이 검출될수록 국부 부식에 취약함을 의미한다. Fig. 6에서 Cl(Cl_{2p})의 XPS 분석 결과를 살펴보면 Zn 함량이 증가할수록 Cl 피크의 강도가 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 국부 부식에 대한 피막의 저항성이 점차 향상됨을 나타내는 것이다. 피막의 구성성분 중 Al과 Zn와 관련된 피크의 강도 또한 부식 저항성에 있어 매우 중요하다. Al은 피막 중 Al_2O_3 , Zn는 ZnO의 형성에 영향을 미치는데 이들 산화물은 PBR(Pilling-Bedworth ratio)이 각각 1.28, 1.58로 Mg의 산화물인 MgO의 0.81보다 상대적으로 높다[16, 17]. PBR이란 산화물과 금속의 부피비를 수치로 나타낸

Table 3. Fitting results of the EIS spectra for solution-treated Mg-8%Al-X%Zn alloys

Alloy	EIS fitting data				
	$R_s (\Omega \cdot cm^2)$	$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{dl} (F/cm^2)$	$R_L (\Omega \cdot cm^2)$	$L (H/cm^2)$
Mg-8%Al	29.11	59.92	0.584×10^{-5}	42.27	1.2×10^{-3}
Mg-8%Al-0.5%Zn	30.12	128.52	0.551×10^{-5}	89.97	3.4×10^{-2}
Mg-8%Al-1.0%Zn	30.99	292.10	0.691×10^{-5}	372.36	4.6×10^{-5}

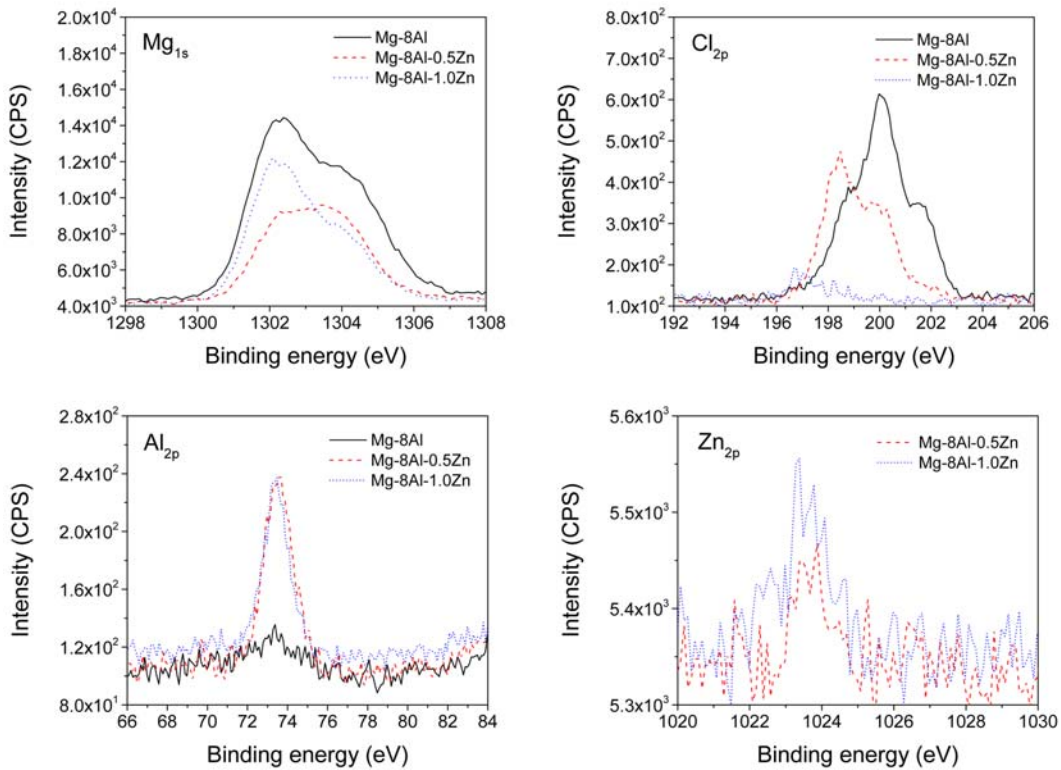


Fig. 6. XPS data on corrosion surface products in solution-treated Mg-8%Al-X%Zn alloys after immersion in 1 M NaCl solution for 12 h.

것으로, PBR이 1보다 크고 2보다 작을 경우 표면 산화층의 보호역할이 우수하며, 1 이하일 경우 피막의 저항성이 떨어진다고 알려져 있다[17]. Fig. 6의 Zn(Zn_{2p}) 피크를 보면 Zn 첨가에 따라 강도가 증가하고 있어 피막 내 부식 저항성을 증가시키는 역할을 하는 ZnO의 생성에 Zn 첨가가 기여하고 있음을 확인할 수 있다. 흥미로운 점은 Zn가 첨가된 합금에서 Al_2O_3 화합물의 피크가 높게 나타난다는 것이다. 이는 실험 합금에서 Al 함량의 변화가 없음에도 불구하고 Zn 첨가가 부식 피막 내 Al_2O_3 의 밀도 증가에 영향을 미쳤다는 것을 의미한다. 이에 대한 원인은 아직까지 명확하지 않지만, Mg-Al 합금에서 Zn의 첨가가 Al의 고용도를 감소시킨다는 연구결과 [11]를 고려해 볼 때 용체화처리 후 α -(Mg) 기지에 고용되어 있던 Al 원자가 부식 피막의 생성 시 기지로부터 더 용이하게 빠져나와 Al_2O_3 생성에 기여하는 것으로 추측된다.

Fig. 7은 1M NaCl 수용액에 96시간 침지한 시편

들의 거시적인 부식 양상을 보여주는 사진이다. Zn가 포함되지 않은 합금에서는 부식이 급속도로 진행되어 초기 형상 파악이 어려울 정도로 크게 손상되었으며, Zn 함량이 증가할수록 부식이 억제되고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 8은 용체화처리한 Mg-8%Al-X%Zn 합금을 1M NaCl 수용액에 각각 12, 24, 48시간 동안 침지한 후 표면의 부식 양상을 OM으로 비교, 관찰한 결과이다. 전반적으로 부식은 피팅(pitting)을 수반하는 국부 부식(localized corrosion)의 양상을 보이며, Zn의 함량이 증가할수록 동일한 시간에서 부식이 억제되고 있는 경향을 관찰할 수 있다.

상기 연구 결과를 종합하면 Mg-8%Al-X%Zn 합금에서 Zn 함량이 증가함에 따라 부식 저항성이 향상되는 원인을 다음과 같이 정리할 수 있다. 주조 상태에서는 Zn 함량 증가에 따라 β 상 네트워크의 연결성이 향상되고 이러한 미세조직의 변화는 부식 전파를 억제하는데 효과적으로 작용하게 된다[2, 7].



Fig. 7. Macroscopic images showing corroded surfaces of solution-treated (a) Mg-8%Al, (b) Mg-8%Al-0.5%Zn and (c) Mg-8%Al-1.0%Zn specimens after immersion in 1 M NaCl solution for 96 h.

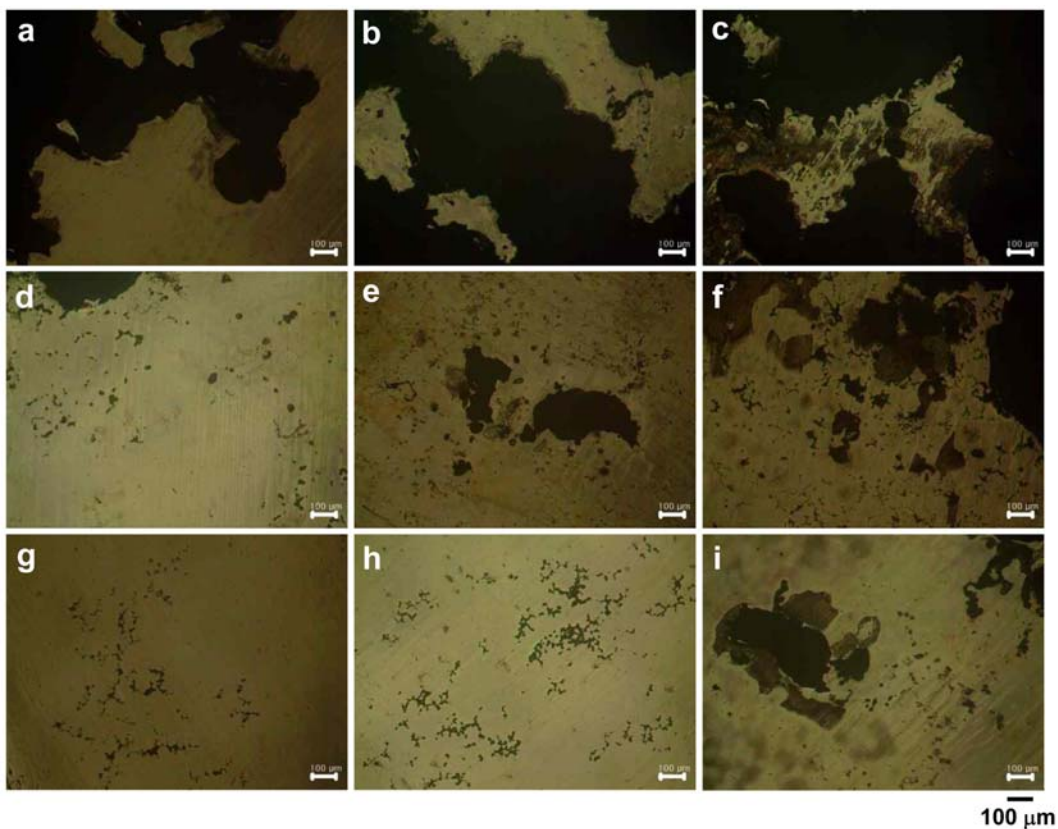


Fig. 8. OM images showing corroded surfaces of solution-treated Mg-8%Al-X%Zn alloys after immersion in 1 M NaCl solution for various times : (a) 12 h, (b) 24 h, (c) 48 h for Mg-8%Al, (d) 12 h, (e) 24 h, (f) 48 h for Mg-8%Al-0.5%Zn, (g) 12 h, (h) 24 h, (i) 48 h for Mg-8%Al-1.0%Zn alloys, respectively.

하지만, 용체화처리 후에는 β 상이 기지 내에 모두 고용되면서 모든 합금이 α -(Mg) 단상의 미세조직을 갖기 때문에 β 상과 관련된 미세조직의 변화가 부식 거동에 영향을 미칠 수 없다. Fig. 5와 6의 결과로부터, Zn 함량의 증가는 부식 피막의 박리 저항성을 향상시키고 동시에 피막의 구성성분 중 Al_2O_3 와

ZnO와 같은 산화물의 함량을 증가시키는 역할을 하는 것을 확인하였다. 이는 결과적으로 부식 피막의 치밀성을 향상시켜 Cl^- 이온의 침투를 효과적으로 차단, 부식의 전파를 억제하여 저항성을 향상시키는 데 기여한다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 용체화처리한 Mg-8%Al-X%Zn 합금에서 부식 저항성에 미치는 Zn 첨가의 영향을 조사하기 위해 진행되었다. 1 M NaCl 수용액에서 침지 시험에 의한 H₂ 발생량과 전기화학 시험에 의한 부식 전류를 통해 부식 속도를 측정·비교한 결과 Zn 함량이 높을수록 부식 속도가 낮아졌다. 전기화학 임피던스 분광법(EIS)과 X-선 광전자 스펙트럼(XPS)을 통해 부식 피막의 저항성과 성분을 분석한 결과, Zn의 첨가는 부식 피막의 바리 저항성을 향상시키고 동시에 피막의 구성성분 중 Al₂O₃와 ZnO와 같이 치밀성을 높이는 산화물의 함량을 증가시키는 역할을 하는 것을 확인하였다. 이는 Cl⁻ 이온의 침투를 효과적으로 차단, 부식의 전파를 억제하여 결과적으로 부식 저항성을 향상시키는데 기여하게 된다.

References

1. B. L. Mordike and T. Ebert : Mater. Sci. Eng. A, **302** (2001) 37.
2. G. Song and A. Atrens : Adv. Eng. Mater., **5** (2003) 837.
3. A. K. Dahle, Y. C. Lee, M. D. Nave, P. L. Schaffer and D. H. StJohn : J. Light Met., **1** (2001) 61.
4. D. D. Luong, V. C. Shunmugasamy, J. Cox, N. Gupta and P. K. Rohatgi : JOM, **66** (2014) 312.
5. D. Sachdava : Corros. Sci., **60** (2012) 18.
6. M. M. Avedesian and H. Baker : "Magnesium and Magnesium Alloys", ASM Specialty Handbook, ASM International, Materials Park, OH, p. 15.
7. I. J. Hwang, J. H. Moon, J. H. Jun and Y. J. Kim : J. Kor. Foundry Soc., **35** (2015) 248.
8. G. M. Han, Z. Q. Han, A. A. Luo and B. C. Liu : J. Alloys Compd., **641** (2015) 56.
9. I. A. Yakubtsov, B. J. Diak, C. A. Sager, B. Bhattacharya, W. D. MacDonald and M. Niewczas : Mater. Sci. Eng. A, **496** (2008) 247.
10. Y. S. Wang, Q. D. Wang, G. H. Wu, Y. P. Zhu and W. J. Ding : Mater. Lett., **57** (2002) 929.
11. Y. S. Wang, Q. D. Wang, C. J. Ma, W. J. Ding and Y. P. Zhu : Mater. Sci. Eng. A, **342** (2003) 178.
12. Y. W. Song, E. H. Han, D. Shan, C. H. Yim and B. S. You : Corros. Sci., **65** (2012) 322.
13. S. Izumi, M. Yamasaki and Y. Kawamura : Corros. Sci., **51** (2009) 395.
14. Y. W. Song, E. H. Han, K. H. Dong, D. Y. Shan, C. H. Yim and B. S. You : Corros. Sci., **88** (2014) 215.
15. M. S. Kim : J. Corros. Sci. Soc. Kor., **1** (1980) 24.
16. N. B. Pilling and R. E. Bedworth : J. Inst. Met., **29** (1923) 529.
17. J. T. Kim, H. S. Jeong, S. S. Ryu, G. D. Lee and J. M. Park : Kor. Chem. Eng. Res., **49** (2011) 745.