CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.15, No.3(2016), pp.129~134 pISSN: 1598-6462 / eISSN: 2288-6524
DOI: http://dx.doi.org/10.14773/cst.2016.15.3.129

Ni 기지 초내열합금의 고온산화 저항성에 미치는 Ti의 영향

박 시 준[1] · 서 성 문[2] · 유 영 수[2] · 정 희 원[2] · 장 희 진[3,†]

[1]자동차부품연구원 광주전남본부 소재융합연구센터
[2]재료연구소 내열재료그룹
[3]조선대학교 재료공학과

(2016년 4월 17일 접수, 2016년 5월 20일 수정, 2016년 5월 25일 채택)

Effects of Ti on High Temperature Oxidation of Ni-Based Superalloys

Si-Jun Park[1], Seong-Moon Seo[2], Young-Soo Yoo[2], Hi-Won Jeong[2], and HeeJin Jang[3,†]

[1]Muli-Material Research Center, Gwangju-Jeonnam Division, Korea Automotive Technology Institute, 55 Jingok-sandan-jungangro, Gwangsan-gu, Gwangju 62207, Republic of Korea
[2]High Temperature Materials Group, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero, Seongsan-gu, Changwon 51508, Republic of Korea
[3]Department of Materials Science and Engineering, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

(Received April 17, 2016; Revised May 20, 2016; Accepted May 25, 2016)

The effects of Ti on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys were investigated by cyclic oxidation at 850 °C and 1000 °C. The oxide scale formed at 850 °C consists of Cr_2O_3, Al_2O_3, and $NiCr_2O_4$ layers, while a continuous Al_2O_3 layer was formed at 1000 °C. The oxidation rate of the alloy with higher Ti content was higher than the alloy with less Ti content at 850 °C, possibly due to the increase in the metal vacancy concentration in the Cr_2O_3 layer involved by incorporation of Ti^{4+}. However, Ti improved the oxidation resistance of the superalloy at 1000 °C by reducing oxygen vacancy concentration in Al_2O_3 layer.

Keywords *: Ni-based superalloys, high temperature oxidation, thermal cycling, alloying element*

1. 서 론

Ni기 초내열합금은 고온에서 크립 강도가 우수하고 내산화성 및 내식성이 뛰어나 발전용 및 항공용 터빈블레이드, 화학 플랜트 등에 사용된다. 특히 가스터빈의 1단 버킷은 연소실에서 뿜어져나오는 고온의 부식성 가스를 직접 받으며, 수만 rpm 회전의 원심력으로 인한 고응력이 부과되기 때문에 기계적 특성과 제품의 수명이 내산화성에 의해 크게 좌우된다. 현재에는 코팅기술이 발달하여 코팅처리를 통해 제품의 수명을 향상시키고 있지만, 코팅에 결함이 발생하면 국부적인 산화가 발생하여 결함 부위에서 급격한 파괴를 일으키기 때문에 합금의 기본적인 산화저항성이 우수해야 한다. 초내열합금의 내산화성은 주로 합금원소의 조합에 따라 결정되는데, 특히 Al과 Cr은 표면에 Cr_2O_3 층과 Al_2O_3 층을 형성하여 추가적인 산화를 억제함으로써 산화저항성을 향상시키는 대표적인 원소로 알려져 있다[1-9].

Ni기 초내열합금의 크립 저항성은 A_3B(A = Ni, Co, Cr 등, B = Al, Ti, Ta, Nb 등) 형태의 FCC 구조를 가지는 γ' 상을 석출시킴으로써 향상시킨다. Ti은 Al, Ta과 함께 초내열합금 내 γ' 상의 형성을 촉진하며, 또한 강한 Ti 탄화물을 형성시킴으로써 고온 기계적 특성을 향상시키는 원소이다[10]. 최근에는 고온 강도를 높이기 위해 γ' 상의 체적률을 90 %까지 증가시키고 있으며, 이를 위해 Co, Cr, Ni의 함량을 상대적으로 줄이고 Ti, Al, Ta을 첨가한다[11]. 하지만, Ni-15.94Cr-8.71Al-17.35Co-3.0Mo-4.04Ti-0.69C (at.%) 합금과 Ni-19.56Cr-10.91Al-13.63Co-1.67Mo-5.25Ti-0.80C-1.05V-0.04Zr-0.07B (at.%)에 대한 기존의 연구로부터, 대개 Ti 산화물은 Cr_2O_3 층 위에 TiO_2의 형태로 존재함으로써 산소의 내부확산을 억제하지만[5,7,9], Ti의 함량이 높을 경우 복합산화물을 형성하여 내산화

† Corresponding author: heejin@chosun.ac.kr

Table 1. Composition of alloys used in this study (wt%)

No.	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	C	B	Ni
2Ti	9.5	8	2.5	6	5	2	3	0.1	0.01	63.89
3Ti	9.5	8	2.5	6	5	3	3	0.1	0.01	62.89

성을 저하시킨다고 보고된 바 있다[13]. 또한, Yang[14] 은 Ni−4.2Co− 4.8Cr−12.8Al−1.6W−3.1Mo−1.0Re (at.%)합금에 3 at.% Ti을 첨가 하는 것 보다 1 at.% Ti을 첨가 했을 때 산화저항성이 상대적으로 우수하다고 보고하였다.

Ni 기지 초내열합금에 Al의 함량이 6 %이상 첨가되면 연성이 저하되기 때문에, Al의 함량을 제한하고 상대적으로 γ' 석출강화 원소인 Ti, Ta의 비중을 높일 필요가 있다. 따라서 고온강도에 미치는 Ti의 영향에 대해서는 활발히 연구가 되고 있지만, 이에 비하여 Ti이 산화저항성에 미치는 영향에 대한 연구는 많이 부족한 상태이다.

본 연구에서는 Ni 기지 초내열합금의 산화 저항성에 미치는 Ti의 영향을 분석하기 위해 850, 1000 °C에서 Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-5Al-(2~3)Ti-3Ta 합금의 산화 거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

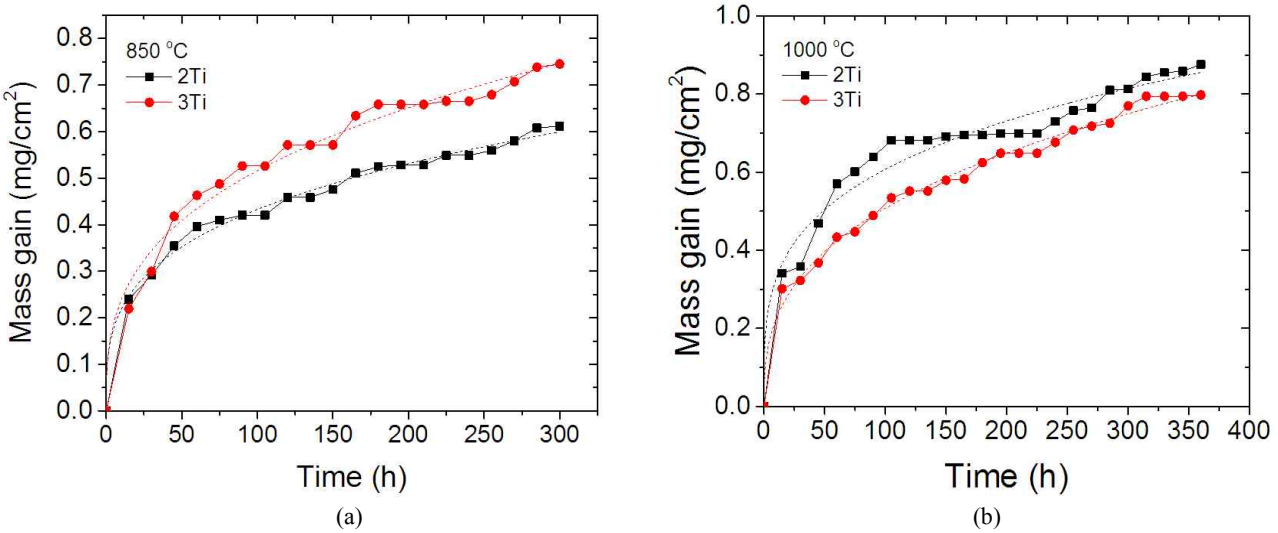
본 연구에서는 Table 1과 같이 Ti의 함량을 다르게 한 두 가지 Ni 기지 초내열합금을 시편으로 사용하였다. 이 합금들은 진공아크용해를 통해 제조하였으며, 지름 10 mm, 높이 3 mm인 원반 형태로 가공하였다.

산화 실험은 가로, 세로, 높이가 각각 20 mm, 20 mm, 15 mm인 알루미나 도가니 내에 시편을 넣고 전기로 내에서 주기적으로 가열과 냉각을 반복하는 통상적인 주기적 산화법으로 수행하였다. 400 ℃ 에서 시편을 전기로에 넣고 850 ℃ 또는 1000 ℃ 까지 각각 3.75 ℃/min 또는 5 ℃/min의 속도로 승온하였다. 15 시간동안 일정한 온도를 유지한 후, 시편을 그대로 둔 채 전기로의 전원을 꺼서 700 ℃ 까지 약 1.3 ~ 2 ℃/min의 속도로 서서히 냉각하였다. 700 ℃ 에서 400 ℃ 까지는 전기로의 문을 열어 약 2.5 ~ 3 ℃/min의 속도로 냉각하고, 400 ℃ 에서 시편을 꺼내어 상온까지 10 ~ 15 ℃/min의 속도로 공냉하였다. 이러한 사이클을 20 또는 24회 반복하였으며, 매 사이클마다 도가니에 담긴 채로 시편의 무게를 측정하여 박리된 산화물을 포함한 시편의 무게를 기록하였다.

측정한 시편의 무게를 다음과 같은 고온 산화 속도 방정식에 의하여 분석하였다[14].

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = k_p t \tag{1}$$

여기서 ⊿W는 시편의 무게 변화량, A는 시편의 면적, k_p는 속도상수, t는 산화 시간이다. 상수 n은 산화의 기구와 관련이 있어서, 상경계에서 일어나는 산화 반응이 전체반응속도를 지배할 때는 반응 속도를 일차함수 형식으로 나타낼 수 있으며(n=1), 스케일 내부에서의 확산이 반응속도를 지배할 때에는 이차함수 형식으로 나타낼 수 있다(n=2). 입계를 통한 확산이 큰 역할을 하는 경우에는 n이 3 이상의 값을 가질 수도 있다[15,16].

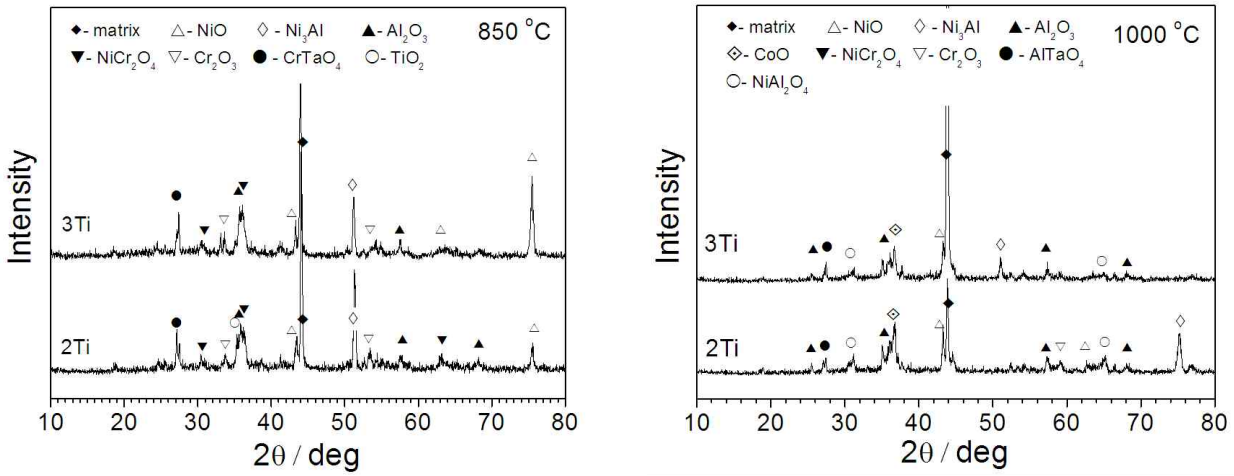


(a) (b)

Fig. 1. Mass gain as a function of oxidation cycle at (a) 850 °C and (b) 1000 °C.

Table 2. Kinetic parameters determined from the oxidation curves

	850 °C		1000 °C	
	n	k_p ($(mg/cm^2)^n \cdot h^{-1}$)	n	k_p ($(mg/cm^2)^n \cdot h^{-1}$)
2Ti	3.4	5.9×10^{-4}	3.7	1.6×10^{-3}
3Ti	3.0	1.4×10^{-3}	2.8	1.5×10^{-3}



(a) (b)

Fig. 2. XRD patterns of oxidized alloys at (a) 850 °C and (b) 1000 °C.

산화 시험이 종료된 후에는 박리되지 않은 산화물이 남아 있는 시편을 별도의 처리 없이 XRD (X-Ray Diffractometer)로 분석하여 산화물의 상을 조사하고, SEM과 EDS로 시료의 단면을 관찰하여 산화층의 구조와 조성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 850 ℃ 및 1000 ℃ 에서 산화에 의한 무게 변화를 사이클 수에 따라 나타낸 그래프이다. 산화 초기에는 매우 빠른 속도로 무게가 증가하였으며 산화가 반복됨에 따라 무게 증가 속도가 서서히 감소하는 추세를 나타내었다. 850 ℃ 에서는 3Ti 합금의 산화 속도가 약간 빨랐으며 사이클이 반복됨에 따라 두 합금의 무게 차이가 더 커졌다. 1000 ℃ 에서는 2Ti 합금이 3Ti 합금에 비해 초반에 더 빠르게 무게가 증가하는 경향을 보였으나 5번째 사이클을 전후하여 무게 증가 속도가 3Ti과 비슷한 수준으로 감소하여 실험 종료 시점에서는 두 합금의 무게 차이가 크지 않았다.

Fig. 1의 무게변화량을 식 (1)의 산화 속도 방정식에 맞추어 분석하였으며, Fig. 1의 점선은 산화 속도 방정식에 따라 피팅 (fitting)한 결과를 나타낸다. 피팅 결과로부터 얻은 n 및 k_p의 값을 Table 2에 나타내었다. 모든 시편의 n 값이 3에 가깝거나 초과하였으며, 이는 모든 합금에서 입계 확산을 통한 산화가 진행되었음을 의미한다. 850 ℃ 및 1000 ℃ 에서 2Ti 합금의 n 값이 3Ti 합금보다 더 컸으며, 따라서 Ti 함량이 낮은 합금의 산화층에서 입계 확산의 기여도가 상대적으로 더 큰 것으로 생각된다. 또한 2Ti 합금의 n 값은 온도가 증가함에 따라 증가하였으나 3Ti 합금의 n 값은 온도에 따라 큰 변화가 없거나 혹은 소폭 감소하는 것으로 나타났다.

850 ℃ 에서는 2Ti의 k_p 값보다 3Ti의 k_p 값이 두 배 이상 커서, Ti 함량이 낮은 합금의 부식 속도가 상대적으로 더 낮은 것으로 볼 수 있다. 그러나 1000 ℃ 에서는 두 합금의 k_p 값이 큰 차이가 없어서, 온도가 높을 경우 Ti이 산화 속도 상수에 미치는 영향이 작아지는 것으로 보인다. 또한, 2Ti 합금의 산화 속도 상수는 850 ℃ 보다 1000 ℃ 에서 2.6배 가량 높았으나 3Ti 합금의 속도 상수는 거의 증가하지 않았다. 따라서 Ti의 첨가는 850 ℃ 에서는 산화 저항성을 저하시키나 1000 ℃ 에서는 별 영향을 미치지 않거나 약간 향상시키는 것으로 보인다. 이러한 결과는 기존의 다른 연구[17,18]에서 실험계획법의 일종인 반응표면분석법에 의하여 62개의 Ni 기지 초내열합금을 설계하고 통계적으로 분석한 결과와 잘 일치한다. 이 기존 보고에 따르면 Ti의 함량을 0 ~ 5 wt.% 범위 내에서 증가시켰을 때 850 ℃ 에서는 고온 산화에 의한 무게 변화량이 평균적으로 증가되었으며, 1000 ℃ 에서

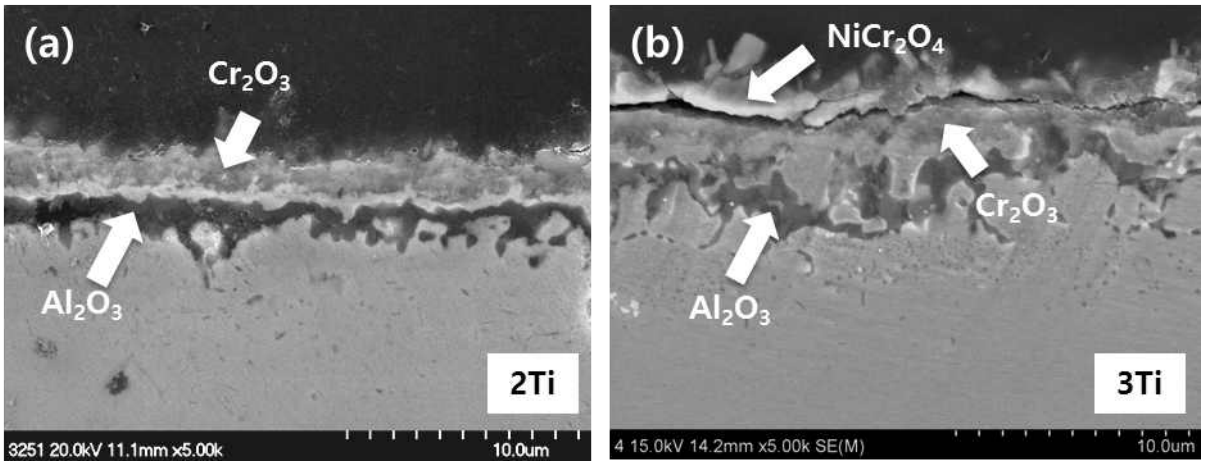


Fig. 3. SEM cross-section images of (a) 2Ti and (b) 3Ti alloys after oxidation at 850 °C.

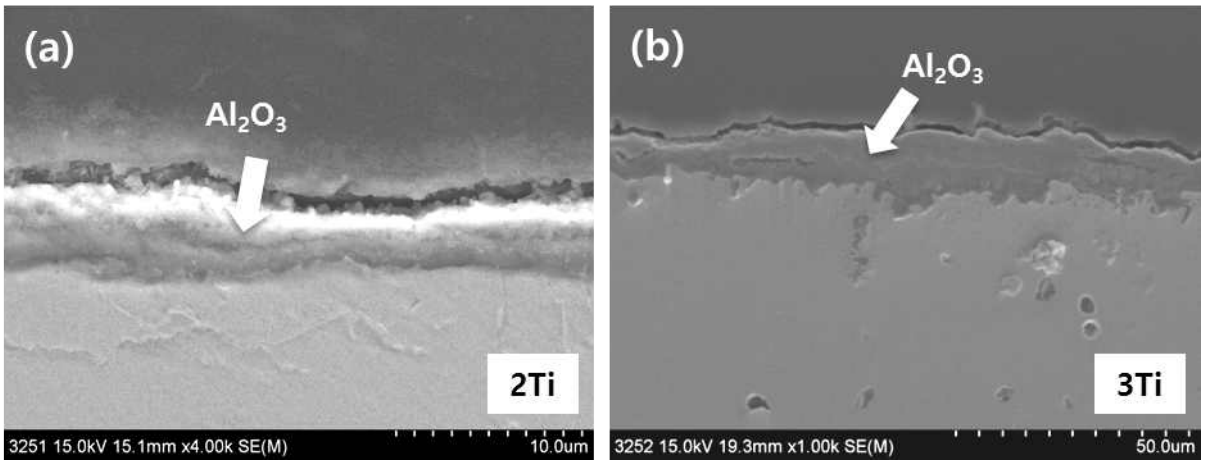


Fig. 4. SEM cross-section images of (a) 2Ti and (b) 3Ti alloys after oxidation at 1000 °C.

는 2.5 wt.%까지는 별 변화가 없거나 아주 약간 감소하였다가 그 이상 첨가하였을 때 소폭 증가하는 것으로 나타났다.

산화 실험이 끝난 시편의 XRD분석 결과는 Fig. 2와 같다. 850 ℃ 및 1000 ℃ 에서 NiO, Cr_2O_3, Al_2O_3가 공통적으로 검출되었으며, 이에 더하여 850 ℃ 에서는 $NiCr_2O_4$, $CrTaO_4$, TiO_2, 1000 ℃ 에서는 $NiAl_2O_4$, $AlTaO_4$, CoO가 검출되었다. 상대적으로 낮은 온도인 850 ℃ 에서는 Cr이 포함된 산화물이 주로 형성된 반면 1000 ℃ 에서는 Cr 산화물의 회절 피크는 매우 드물게 관찰되었고 Al를 포함하는 산화물이 주로 형성된 것을 알 수 있다. 이는 잘 알려진 바와 같이[1-9] 약 900 ℃ 이상의 온도에서 Cr이 휘발성 CrO_3를 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 산화물의 종류는 Ti의 함량보다는 온도에 따라 결정되었으며, TiO_2 또한 총 네 가지 시편 중 한 곳에서만 약하게 검출되어 Ti가 산화 스케일의 구성에 큰 영향을 끼치지는 않는 것으로 나타났다.

산화된 시편의 단면을 SEM과 EDS로 분석한 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 850 ℃ 에서 2Ti 합금의 표면에는 바깥쪽에 Cr_2O_3, 안쪽에 Al_2O_3 층이 형성되었다(Fig. 3(a)). 3Ti 합금에서는 이에 더하여 가장 바깥쪽 층에 $NiCr_2O_4$가 존재하였으며, 산화물 층의 형상이 상대적으로 더 불규칙하고 불연속적인 것을 볼 수 있다(Fig. 3(b)). 1000 ℃ 에서는 두 합금 모두에서 Al_2O_3 층만이 관찰되었다(Fig. 4). 1000 ℃ 에서 형성된 Al_2O_3 층은 매우 연속적이고 850 ℃ 에서 형성된 Al_2O_3층에 비해 두께가 비교적 고르며 계면이 비교적 매끄러웠다.

초내열합금의 내산화성은 Cr과 Al의 함량에 의하여 크게 좌우된다. 이것은 Cr_2O_3와 Al_2O_3가 합금 내부로의 산소의 침투 및 외부로의 합금원소의 확산을 억제하여 효과적인 보호층을 형성하기 때문이다. 약 870 ℃ 이하의 온도에서는 Cr_2O_3가 큰 역할을 하며, 그 이상의 높은 온도에서는 Cr_2O_3가 휘발성을 갖는 CrO_3로 변하게 되어 Cr보다는 Al의 역할이 중요해진다[19-21]. Al_2O_3층이 균일하고 연속적인 형태로 형성되었을

때는 그렇지 않은 경우에 비하여 우수한 산화 저항성을 갖는다고 많은 연구자들이 보고해왔다[22-24]. 또한, $NiCr_2O_4$와 같은 복합 산화물을 형성하는 경우에는 상대적으로 내산화성이 저하되는 것으로 알려져 있다[25,26].

위와 같은 사실에 비추어, Fig. 1과 Fig. 2, Table 2에서 평가된 합금의 내산화성을 산화물 종류와 단면 구조(Figs. 3~4)와 연관지어 이해할 수 있다. 850 ℃ 에서 3Ti합금보다 2Ti 합금의 내산화성이 상대적으로 우수한 이유는 크게 두 가지로 생각해볼 수 있다. 하나는 Ti가 Cr_2O_3 층의 결함 농도에 영향을 미친다는 것이다. Ti가 별도의 산화물을 형성할 경우 TiO_2가 그 자체로 산소의 확산을 방해하는 역할을 할 수 있으나 본 연구의 합금에서는 Ti의 농도가 높지 않으므로 연속적인 층을 형성할 수 없어 그 효과는 크지 않을 것이다. 오히려 Cr_2O_3 층 내에 Ti가 고용될 경우 금속 공공을 주요 점결함으로 하는 Cr_2O_3[27,28] 내에서 Ti^{4+}가 금속 공공(V_{Cr}^{3-})의 형성을 촉진하여 산화물 내 원소의 확산을 용이하게 하게 되고 결과적으로 산화를 촉진하는 결과를 가져올 것이다. 다른 하나는 3Ti 합금과 달리 2Ti 합금에서는 비교적 연속적인 Al_2O_3 층이 형성되어 더 효과적인 보호막 역할을 한다는 점이다. 스케일 층을 통한 산소의 확산이 빠를 경우 Al 산화층이 표면에 평행하고 연속적인 형태보다는 표면에 수직한 기둥 형태가 되기 쉽다는 기존의 연구 결과[29,30] 로부터 비추어볼 때, 3Ti 합금의 Al_2O_3 층이 2Ti보다 덜 균일하고 불연속적인 것은 Cr_2O_3 층 내에서 산소의 확산이 더 용이하기 때문일 수 있다. 또한, Park 등은[17] 850 ℃ 에서 Co, Cr, W, Al, Ti, Ta의 영향을 통계적으로 분석한 논문에서 Ti의 함량이 높을수록 Ni기 초내열합금의 산화 속도가 증가한다고 본 연구와 일치하는 결과를 보고하였다. 또한 Ti은 Al이 산화 속도를 감소시키는 정도에 정량적으로 영향을 미쳐서, Ti의 함량이 높을수록 Al 함량의 증가에 따른 산화 속도 감소가 더욱 뚜렷하게 나타난다고 하였다. 즉 Ti의 함량의 높은 합금에서 연속적인 Al 산화물을 형성하는 데에 Al의 함량이 더 중요하게 작용하는 것이다.

반면에 1000 ℃ 에서는 원소의 확산 속도가 빨라 2Ti, 3Ti 두 합금 모두 연속적인 Al_2O_3 층을 형성하게 되므로 두 합금의 산화 속도 차이가 적게 된다(Fig. 4(a) 및 (b)). 또한, 산소 공공을 주요 점결함으로 하는 Al_2O_3[31,32] 층 내에서는 Ti^{4+} 양이온이 산소 공공(V_O^{2+})의 형성을 억제함에 따라 보다 치밀한 산화물을 형성시키는 역할을 하게 되므로 결과적으로 1000 ℃ 에서는 Ti가 산화 저항성을 높이는 데 기여할 수 있는 것으로 보인다[18]. 그러나 1000 ℃ 에서도 Ti의 함량이 특정 농도 이상으로 높으면 TiO_2의 석출이 일어남에 따라 이러한 효과가 감소될 것이며, 이것이 기존의 연구[18] 에서 2.5 wt.% 이상의 Ti을 함유한 합금의 경우에 1000 ℃ 에서 Ti 함량 증가가 산화량 증가를 가져오는 이유인 것으로 생각된다.

4. 결 론

Ni-9.5Co-8Cr-2.5Mo-6W-5Al-(2~3)Ti-3Ta 합금의 산화 저항성을 850 ℃ 및 1000 ℃ 에서 주기적인 산화법을 통하여 조사하였다. 850 ℃ 에서는 주로 Cr_2O_3로 이루어진 외층과 Al_2O_3 내층, 1000 ℃ 에서는 Al_2O_3로 이루어진 산화 스케일이 관찰되었다. 850 ℃ 에서는 Ti 함량이 상대적으로 높은 합금의 산화속도가 더 빨랐으나, 1000 ℃ 에서는 Ti 함량이 낮은 합금의 산화속도가 빨랐다. 이는 Ti이 850 ℃ 에서 연속적인 Al_2O_3의 형성을 방해하고 $NiCr_2O_4$ 복합산화물의 형성을 촉진하며 주로 Cr_2O_3로 이루어진 산화 피막 내 금속 공공의 농도를 높여 보호성을 저하시키지만, Ti 함량과 상관 없이 연속적인 Al_2O_3 피막을 안정적으로 형성하는 1000 ℃ 에서는 산소 공공의 농도를 낮추어 산화물의 보호성을 높이는 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

Acknowledgement

본 연구는 산업자원통상부 핵심소재원천기술개발사업(과제번호 10041233)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. Z. Dong, X. Peng, Y. Guan, L. Li, F. Wang, *Corros. Sci.*, **62**, 147 (2012).
2. D. J. Young, J. Zurek, L. Singheiser, W. J. Quadakkers, *Corros. Sci.*, **53**, 2131 (2011).
3. Z. Yang, G. G. Xia, J. W. Stevenson, J. Power Sources., **160**, 1104 (2006).
4. M. P. Taylor, H. E. Evans, S. Stekovic, M. C. Hardy, Microscopy of oxidation 8 (ed. G. J. Tatlock and H. E. Evans) p. 240, Liverpool, Science Reviews 2000 Ltd. (2011).
5. J. Chen, P. Rogers, J. A. Little, *Oxid. Met.*, **47**, 381 (1997).
6. F. A. Khalid, S. E. Benjamin, *Oxid. Met.*, **54**, 63 (2000).
7. D. Kim, C. Jang, W. Ryu, *Oxid. Met.*, **71**, 271 (2009)
8. A. Encinas-Oropesa, N. J. Simms, J. R. Nicholls, G. L. Drew, J. Leggett, M. C. Hardy, *High Temp.*, **26**, 241 (2009).
9. M. P. Taylor, H. E. Evans, S. Stekovic, M. C. Hardy, *High Temp.*, **29**, 145 (2012).
10. K. Y. Kim, *J. Corros. Sci. Soc. of Kor.*, **27**, 289 (1998).
11. C. T. Sims, W. C. Hagel, Superalloys, Wiley, New York (1972).
12. G. R. Wallwork, *Rep. Prog. Phys.*, **39**, 401 (1976).
13. S.W. Yang, *Oxid. Met.*, **15**, 375 (1981).
14. D. J. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Elsevier, UK (2008).
15. C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **B21**, 25 (1933).
16. G. Tammann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **111**, 78 (1920).
17. S. J. Park, S. M. Seo, Y. S. Yoo, H. W. Jeong, H. J. Jang, *J. Nanomater.*, article ID 929546 (2015).

18. S. J. Park, *Ms. Thesis*, Chosun University (2015).
19. M. J. Donachie, S. J. Donachie, Superalloys: A Technical Guide, 2nd ed. p. 287−322, ASM International (2002).
20. D. Caplan, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 438 (1961).
21. C. S. Tedmon, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 766 (1966).
22. S. J. Park, S. M. Seo, Y. S. Yoo, H. W. Jeong, H. J. Jang, *Corros. Sci.*, **90**, 305 (2015).
23. M. P. Brady, W. J. Brindley, J. L. Smialek, I. E. Locci, *JOM*, **48**, 46 (1996).
24. I. C. I. Okafor, R. G. Reddy, *JOM*, **51**, 35 (1999).
25. H. Xiaoxiao, L. Jinshan, H. Rui, B. Guanghai, F. Hengzhi, *Rare Metal Mat. Eng.*, **39**, 1908 (2010).
26. A. Ul-Hamid, A. I. Mohammed, S. S. Al-Jaroudi, H. M. Tawancy, N. M. Abbas, *Mater. Charact.*, **58**, 13 (2007).
27. J. H. Park, K. Natesan, *Oxid. Met.*, **33**, 31 (1990).
28. C. S. Cheng, H. Gomi, H. Sakata, *Phys. Status Solidi A*, **155**, 417 (1996).
29. H. Guo, D. Wang, H. Peng, S. Gong, H. Xu, *Corros. Sci.*, **78**, 369 (2014).
30. H. Guo, T. Zhang, S. Wang, S. Gong, *Corros, Sci.*, **53**, 2228 (2011).
31. S. Pizza, G. LO Biundo, M. C. Romano, C. Sunseri, F. Di Quarto, *Corros. Sci.*, **40**, 1087 (1998).
32. M. A. Pech-Canul, M. I. Pech-Canul, P. Bartolo-Peraz, M. Echeverria, *Electrochim. Acta*, **140**, 258 (2014).