

암모늄 용액내에서 α -Brass의 입내응력부식균열 발생관찰

김 정 수

한국원자력연구소 부식공학연구실

The Observation of TGSCC Nucleation in α -Brass/ NH_3 System

Kim, Joung-Soo

*Nuclear Materials Corrosion Engineering Research Dept.
 Korea Atomic Energy Research Institute*

Transgranular stress corrosion cracking (TGSCC) of α -brass in cuprous ammoniacal solution was investigated to illustrate the nucleation (initiation) mechanism of TGSCC. The cuprous ammoniacal solution used in this study is at equilibrium with Cu, which means no formation of oxide film on the specimen surface and no general corrosion occurring. TGSCC nucleation was observed to occur by localized preferential anodic corrosion along slip traces formed on the specimen surface during straining in solution. The orientation of crack surfaces formed by the nucleation and the propagation of TGSCC were different from each other; the former is $\{111\}$ and the latter $\{110\}$. This represents that both events do not occur by the same mechanism. The observation of TGSCC nucleation in this investigation also shows that the thin film technique using TEM is not appropriate for a study on the propagation mechanism of TGSCC.

1. 서 론

응력부식균열은 응력을 받고 있는 재료가 부식분위기와 접촉하고 있을 때 균열이 재료의 표면에서 발생하여 재료 내부로 성장하여 들어가 최종적으로 재료가 파괴되는 현상을 말한다. 따라서 응력부식균열이 일어나는 단계를 보통 두 단계로 나누는데, 그것은 재료 표면에서 균열이 생성되는 발생단계와 생성된 표면균열이 재료내부로 성장하는 전파단계이다. 재료나 분위기의 종류 그리고 응력의 크기 및 상태 등 여러가지 외부조건에 따라 변하기는 하지만 통상 균열발생까지의 잠복기가 균열발생 후 균

열이 전파하여 재료가 파괴되는 시간보다 길다. 이러한 이유로 응력부식균열, 특히 입내응력부식균열(transgranular stress corrosion cracking, TGSCC)에 대한 대부분의 연구가 균열전파단계에 있어서의 작용 기구(mechanism)를 규명하는데 주로 수행되어 왔으며 균열발생단계에 대한 연구는 그렇게 많지 않다. 현재까지 입내응력부식균열의 전파 기구에 대하여 많은 모델들이 여러 연구가들에 의해서 제안되었는데, 그 부류를 크게 대별하여 보면 양극용해모델(anodic dissolution model)과 기계적 취성모델(mechanical brittle cracking model)로 나눌 수 있다.⁽¹⁾ 이 중 양극용해 모델에서는 시편표면

에서의 균열발생단계에서 관찰된 사실을 그대로 균열성장단계로 확장 적용하고 있다.⁽²⁻⁵⁾ 그러나 재료의 표면과 균열내부의 응력상태나 접하고 있는 분위기 상태 또는 형성된 전위(potential) 등 많은 조건인자들이 다르기 때문에 발생단계에서 관찰된 사실을 그대로 균열성장단계로 확장하는 것은 위험한 시도이다. 그리고 입내응력부식균열 발생을 관찰하는데 있어서 재료표면에 일반부식이 심하게 일어나는 경우에 균열발생단계를 정확하게 관찰하는 것이 쉽지 않다. 왜냐하면 표면에서 생긴 피막이나 또는 그 피막 아래 부식생성물로 충전되는 경우, 표면에서 관찰된 파괴양상이 그 피막이나 부식생성물 아래 재료내부에서 관찰된 파괴양상과 다를 수도 있고^(6, 7) 또 부식으로 인하여 표면이 심하게 용해되어 표면관찰이 용이하지 않기 때문이다. 따라서 입내응력부식균열 발생을 정확하게 관찰하기 위해서는 피막이 형성되지 않고 일반부식이 거의 일어나지 않는 조건하에서 시험하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구에서는 이와 같은 문제를 피하기 위하여 시편표면에 피막이 형성되지 않고 또 부식이 거의 일어나지 않는, Cu와 평형상태에 있는 cuprous 암모니아($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$) 용액⁽⁷⁾에서 α -brass의 단결정을 가지고 입내응력부식균열 발생을 관찰하였다.

여기서 균열발생(nucleation, 또는 initiation)이라 함은 입내응력부식균열이 불연속적으로 전파하는 과정에서 일어나는 재발생(reinitiation)^(8, 10)과는 의미가 다르다. 균열발생은 재료가 응력하에서 분위기와 접촉 하였을 때 균열이 전파하기 전에 최초로 재료표면에 생기는 균열을 의미 하는데, 생성된 균열이 SCC로 전파하지 않을 수도 있다.

2. 실험방법

시편은 모두 고순도 α -brass의 단결정을 사용하였는데, 단결정은 순도 99.99%의 Cu와 99.99%의 Zn을 용해하여 Bridgeman 방법으로 직경이 2.5mm, 길이가 16mm 정도되는 단결정괴를 만들었다. 이 단결

정괴를 X-ray Laue 방법으로 특정한 결정방위를 정한 다음, goniometer를 단결정괴와 함께 그대로 Felker Silicon Carbide Saw*에 장착하여 0.8mm 두께의 얇은 SiC날을 가지고 원하는 방위를 가진 면이 노출되게 두께가 약 6mm 정도되는 디스크로 절단하였다. 절단된 디스크를 다시 X-ray Laue 방법으로 특정방위를 결정한 후, 그 방위를 절단된 디스크에 표시한 다음 Buehler사 제품의 low speed saw에 mounting 하여 다이아몬드 blade를 가지고 두께가 1.5mm 정도되는 slab으로 절단하였다. 이렇게 절단된 slab을 최종적으로 EDM으로 gauge section을 가공하여 Fig. 1에 보인 바와 같은 시편을 만들었다. 단결정괴로 시편을 제작할 때 일어날 수 있는 소성변형을 최대한으로 줄이기 위하여 절단할 때나 EDM으로 가공할 때 가능한 느린속도로 하였다. 모든 시편은 SiC포로 600번까지 연마한 후 85%의 H_3PO_4 60% 용액을 이용하여 4-6V의 전위에서 5-10분간 전해연마하여 수세한 다음, 최종적으로 아세톤과 메탄올로 세척하여 건조시켰다.

Cu와 평형상태에 있는 cuprous 암모니아 용액은 다음과 같이 만들었다. 밀폐된 용기(아크릴로 제작)에 15N NH_4OH 용액을 넣어 Cu_2O 를 용해시킨 후, 용액에 녹아있는 산소를 제거하기 위하여 산소의 scavenger로 작용하는 과량의 Cu분말을 넣고 purified N_2 가스 압력하에서 약 24시간 교반시켜 만들었다. 이 용액은 투명한 무색의 액체로서 Cu가 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 착이온으로 용해되어 있으며, 용액속으로 산소가 침입하지 않는 한 Cu와 평형상태에 있다.⁽⁷⁾ 용액속에 부유하고 있는 Cu분말을 완전히 가라앉힌 다음, 산소의 침입을 막기 위하여 N_2 가스 압력하에서 용액을 아크릴로 만든 밀폐된 시험용기(cell)로 이동시켰다. 이 시험용기는 밀폐하기 전에 시편을 용기내에 설치하였는데 Fig. 1에서 보는 것처럼 시편크기가 너무 작아서 시편과 시편 grip이 이 시험용기내에 들어가도록 하였다. 시편 grip과 하중전달 봉은 시편과의 전기적 접촉을 방지하기 위하여 GT-10 fiberglass로 만들었다. 용기의 양

* 상호명

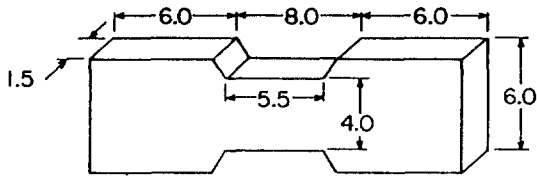


Fig. 1 Schematic of the shape and dimensions of specimen

쪽면 중앙에 하중전달 봉을 위하여 구멍을 낸 다음, 이 봉과 용기사이에 O-ring을 넣어 밀폐하였다. 용기 (cell)에 용액을 넣어 48시간 정도 두어도 용액색깔은 청색으로 변하지 않았으며, 이것은 산소의 침입이 없음을 나타낸다. 시험 용기 및 시험 grip에 대한 자세한 설명은 다른곳에 기록되어 있다.⁽¹¹⁾

응력부식시험은 열린회로 전위(open circuit potential)에서 주로 일정 변형속도로 수행하였으며 일부는 정하중 조건하에서도 수행되었다. 시험기간중에도 용액내로 산소가 침입하는 것을 막기 위하여 cell 내부는 N_2 가스로 양압력을 유지하였다. 시험이 끝난 시편은 시험용기에서 가능한한 빨리 꺼내어 흐르는 물에 세척한 다음 건조시켜 SEM (Joel JXA-35)으로 파단면 및 시편표면의 형상을 관찰하였다. 일부 시편의 경우 응력부식시험중 파괴가 일어나기 전에 꺼내어 시편표면을 관찰하였으며, 균열첨단 (crack tip)을 관찰하기 위하여 균열이 전파하지 않고 남은 부분을 전해면마로 제거하여 균열입구의 반대쪽에서 균열입구쪽으로 균열양상을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 검토

사용한 용액은 Cu와 평행상태에 있는 cuprous 암모니아 용액이기 때문에 부식이 거의 일어나지 않는다. 그러나 용액속에서 응력을 가하여 시편을 소성변형시킬 경우 시편표면은 어떻게 되는가를 알아보기 위하여 응력부식 시험도중에 시편을 용액으로부터 꺼내어 시편표면을 관찰하여 보았다. Fig. 2에서 보는바와 같이 표면에 생긴 슬립궤적 (slip trace)을 따라 국부적인 선택적 양극용해 (localized preferential anodic dissolution, LPAD)가 일어나



Fig. 2 Scanning electron micrographs of (110) surface corroded in cuprous ammoniacal solution in tension under slow strain rate (1.5×10^{-5} /sec). (b) high magnification of (a)

표면에 균열과 같은 좁은 홈이 생성되었다. 이러한 홈들은 같은 슬립궤적에서 발생한 점식과 연결이 되어 있는데, Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 깊이는 일정하지 않다. 이렇게 슬립궤적을 따라 선택적 부식이 일어나는 현상은 시편표면에 산화피막이 형성되는 경우에도 마찬가지로 일어난다.⁽²⁻⁶⁾ 산화피막이 형성되는 경우나 형성되지 않는 경우나 LPAD가 일어나는 과정은 유사하다. 즉 모두 용액 내에서 소성 변형시 슬립궤적을 따라 전위의 집합체가 형성되어 변형되지 않은 부분에 비하여 슬립궤적에서의 화학적 에너지(chemical energy)가 높아져 galva

nic회로가 형성되어 국부적 부식이 일어난다. 이외에, 산화피막이 형성되는 경우, 소성변형에 의하여 슬립계적을 따라 산화피막이 깨어져 모재가 용액에 노출되어 galvanic 부식에 의한 양극용해도 일어나며, 산화피막이 형성되지 않거나 일반적인 부식이 일어나지 않는 본 실험의 경우에는 열역학적으로 α -brass 표면에서 Zn가 우선적으로 용해되는 dealloying이 일어나 시편표면이 noble하게 된다. 이 때 용액내에서 소성변형이 일어나 슬립계적을 따라 새로운 표면이 노출되면 모재와 슬립계적 사이에 galvanic 부식이 일어나기도 한다. 같은 계(system)에서 전기화학적인 실험으로 Zn가 우선적으로 용해되어 나오는 dealloying이 일어나는 것이 확인되었다.^(11,12) 그러나 본 실험에서는 용액내에서 소성 변형을 일으킨 경우나 공기중에서 변형시켜 용액내에 약 30시간 침적시킨 경우, 모두 dealloying은 WDX로 측정되지 않았다. 이것은 단지 dealloying된 정도가 WDX 측정범위를 벗어났기 때문인 것으로 사료된다. Bakish와 Robertson⁽¹³⁾은 Cu_3Au 단결정을 5% 정도 소성변형 시켜 2% FeCl_3 용액에서 3개월 정도 침적시킨 경우 슬립집합체(slip cluster)에 위치한 결함중심(imperfection center)에서 Cu가 선택적으로 용해되는 dealloying이 일어났으며, 이러한 결함자리가 균열생성을 유발하는 장소가 된다고 하였다. 또 슬립계적을 따라 일어나는 선택적부식은 적층결함에너지(stacking fault energy)가 낮은 재료에서 일어난다고 하였으나,^(14,15) α -brass 보다 적층결함에너지가 큰 Cu의 경우(그림 7참조)에도 마찬가지로 일어났다. 이것은 TEM을 이용한 실험⁽²⁻⁴⁾에서 적층결함 에너지의 고저에 관계 없이 국부적인 선택적 부식이 일어남을 관찰한 것과 일치한다. 즉 그 재료가 가지는 전위구조에 관계없이 슬립계적에서의 LPAD가 일어난다. Laird등⁽¹⁶⁾은 탈산소된 0.1M HClO_4 용액(시편표면에 산화피막이 형성안됨)에서 Cu 단결정을 피로 시험한 결과 지속적 슬립띠(persistent slip band, PSB)에서 LPAD가 일어나는 것을 관찰 하였는데, 이와같은 선택적 부식은 전술한 바와 같이 활성화 즉, (PSB)에서 생성되는 새로

운 표면의 활성화도가 증가하기 때문이라고 하였다.

여기서 한가지 주목해야 할 것은, 이러한 LPAD는 시편의 소성변형이 용액내에서 일어날 경우에만 발생한다는 것이다. 즉 공기중에서 시편을 심하게 변형시켜 용액속에 침지하여 오랫동안 두어도 시편 표면에는 아무런 변화도 일어나지 않았는데, 이러한 현상은 시편표면에 산화피막이 형성되는 경우에서도 마찬가지로 관찰 되었다.^(2,3,5) 이것은 시편이 용액과 접촉하고 있을 때 움직이는 전위에 의해서만 선택적 부식이 일어난다는 것을 나타낸다. 한편 압축 응력이 작용한 부위에서는 이러한 선택적 부식이 일어나지 않는 것으로 보고되고 있는데⁽⁴⁾, 이것은 인장응력하에서 생성되는 슬립계적에서만 LPAD가 일어남을 뜻한다. 그러나 인장응력하에서 생긴 슬립계적이라 할지라도 일반적으로 칼날 전위에 의한 슬립계단(slip step)에서 주로 선택적 부식이 일어난다고 와선전위에 의한 슬립계적에서는 생기지 않는다고 한다.⁽⁴⁾

이러한 LPAD로 생긴 균열(흠)이 응력부식균열에 어떤 역할을 하는가를 보기 위하여 응력부식균열이 일어난 시편을 파단되기 전에 하중을 제거하고 용액에서 꺼내어 시편표면 및 파단면을 관찰하였다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 많은 응력부식 균열들이 시편표면의 여러위치에서 발생하여 전과하였는데, 모든 균열들이 슬립계적에서 생긴 흠(균열)에서 전과하기 시작 하였음을 볼 수 있다. 이것을 좀더 자세히 보기 위하여 한 파단면을 확대하여 Fig. 3(b)와 (c)에 나타내었는데 균열이 표면 슬립면에서 발생하여 시편내부로 전과한 것을 볼 수 있다. 여기서 슬립계단(계적)에서 LPAD에 의하여 생긴 면은 아주 깨끗하고 편평한 형상을 하고 있는데 이 면은 {111}면의 방위를 가지고 있었다. 이 면에서 부터 응력부식균열이 전과하기 시작하였는데, 그 파단면은 전형적인 입내응력부식 파단면의 특징을 모두 가지고 있음을 볼 수 있다. 즉 균열은 방사형으로 전과하고 있으며, 넓고 편평한 작은면(facet)과 이 작은면을 분리하는 계단(step), 그리고 이 계단에 의해 형성된 river pattern과 불연속 전파의

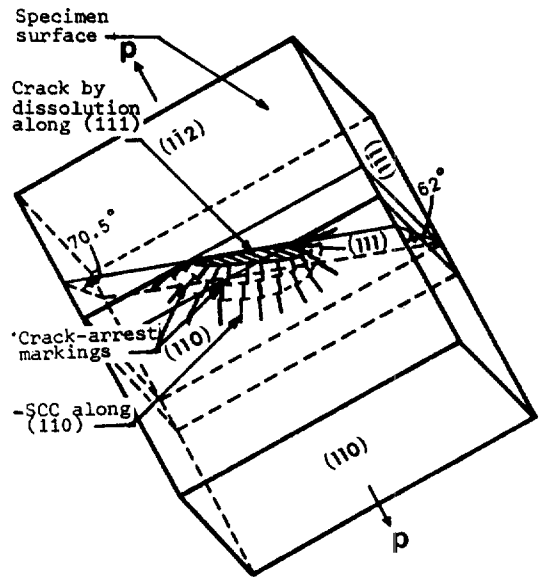
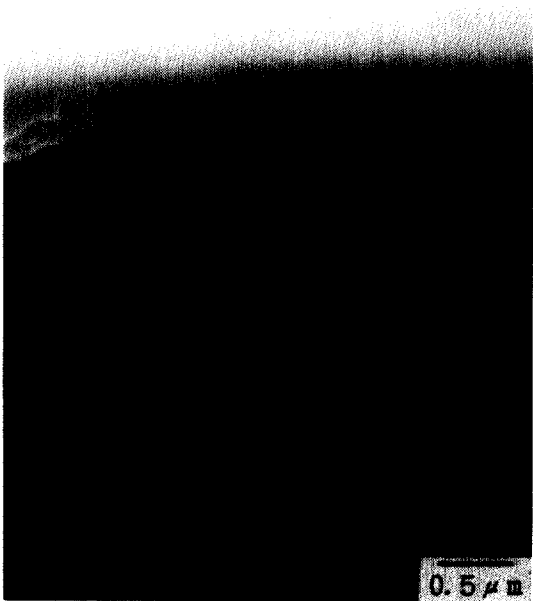
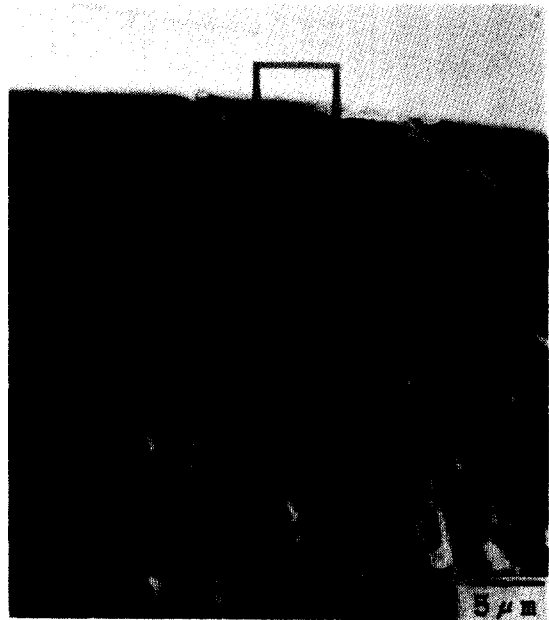


Fig. 3 Scanning electron micrographs showing crack nucleation along slip traces formed on a specimen surface tested in cuprous ammoniacal solution in tension under slow strain rate (1.5×10^{-5} /sec). (b) and (c) high magnifications of (a) and (b), respectively. (d) a schematic of a crack.

결과로 나타난 균열정지표시(crack arrest marking) 등^(7, 12, 13)이 관찰되고 있다. Fig. 3(b)와 (c)에서 뚜렷이 볼 수 있는 것은 표면균열(홈)의 면방위와 파단면(facet)의 방위가 다르다는 것이다.

여기서 균열이 전파하는 결정학적인 면을 좀더 확실하게 보여 주는 관찰이 Fig. 4에 나타나 있다. Fig. 4는 응력부식 균열이 일어난 시편을 파단이 일어나기 전에 용액으로부터 꺼내어 균열이 전파하는 방향과 반대 방향에서 시편을 전해연마하여 균열이 전파하지 않은 부분을 제거한후 균열첨단 부

분을 관찰한 사진이다. 이 사진에서 보면 균열의 전파가 {110}면을 따라 일어남을 알 수 있는데 이것은 다른 문헌에 보고^(8, 10-12)된 것과 일치한다. 이러한 모든 관찰을 토대로 Fig. 3(b)와 (c)에 나타난 면들의 방위를 그림으로 Fig. 3(d)에 나타내었다.

또한 Fig. 3에서 보듯이 균열발생은 선택적 부식에 의한 표면균열에서 일어났으나 응력부식균열은 방사형으로 전파하면서 시편표면과 만나는데 이때의 표면균열 방향은 시편 표면에 나타난 슬립궤적의 방향과 다르다. Fig. 5에서 보면 (실제시편의 방

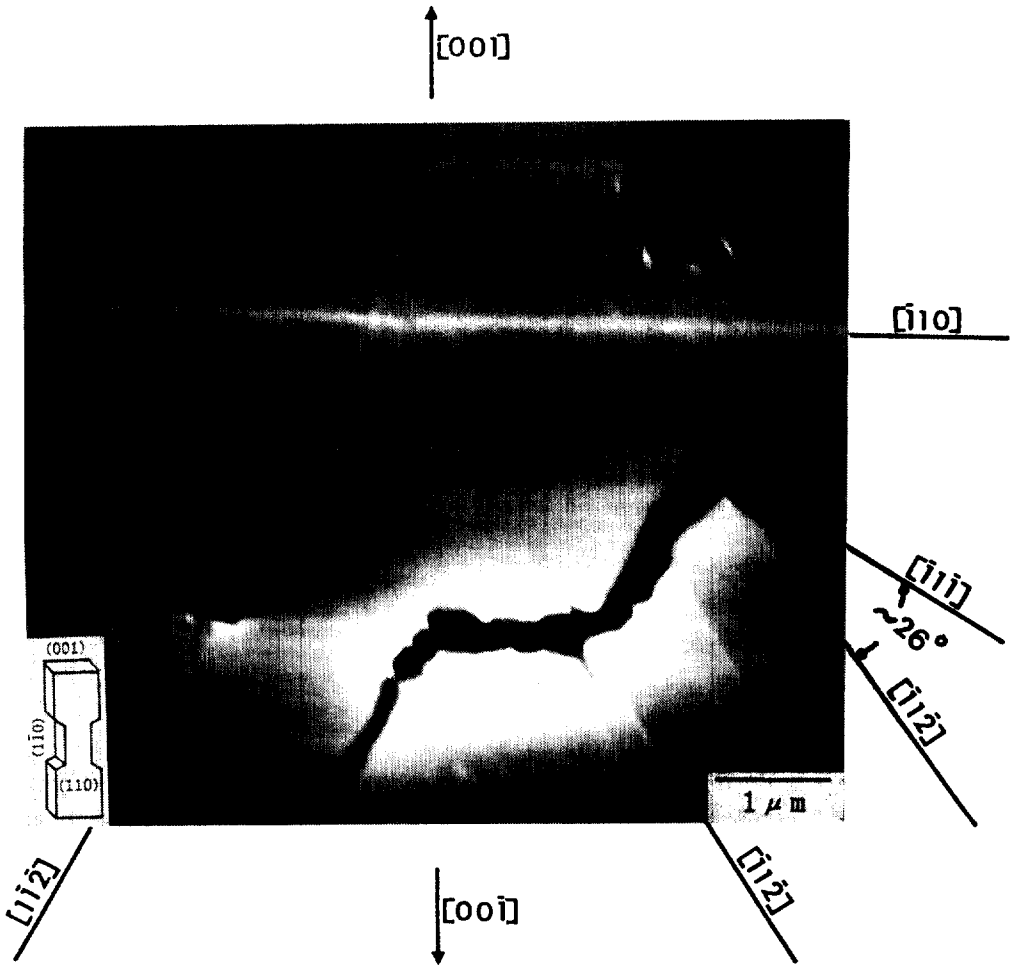


Fig. 4 Scanning electron micrograph showing the crack morphology near the crack tip. (tested at the strain rate of 2.5×10^{-6} /sec)

위가 Fig. 5에 표시한 주 결정학적인 방위와 정확하게 일치하지 않아 $[1\bar{1}\bar{2}]$ 와 $[\bar{1}12]$ 그리고 $(1\bar{1}\bar{2})$ 와 $(\bar{1}11)$ 사이의 각도가 각각 72° 와 20° 정도가 되지 못하고 어느 정도 벗어난 약 60° 와 26° 정도를 이루고 있다.) 오른쪽 하단에 위치한 큰 균열중에 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 방향으로 뻗어나가는 균열은 슬립계적에서 벗어나 있는데, 이 표면 균열은 LPAD에 의한 것이 아니라 (011) 면이나 (101)면으로 전파해 나가는 응력부식균열이 시편표면 (100)과 만나서 생긴 균열인데, 보통 이러한 표면균열은 하중에 거의 수직방향(특정 결정학적인 면)으로 전파하게 된다. 이러한 현상은 자주 관찰되는데, 예를들면 순동을 Na_2NO_3 용액에서 응력부식 시험한 경우나,⁽¹⁷⁾ Type 316 및 310강을 끓는 MgCl_2 용액에서 응력부식 시험한 경우,⁽⁶⁾ 작은 많은 표면균열들이 슬립계적을 따라 열을 지어 있으나, 각개의 균열들은 하중 방향에 수직방향으로 전파해 나가는 것이 관찰된 것과 같은 것이다.

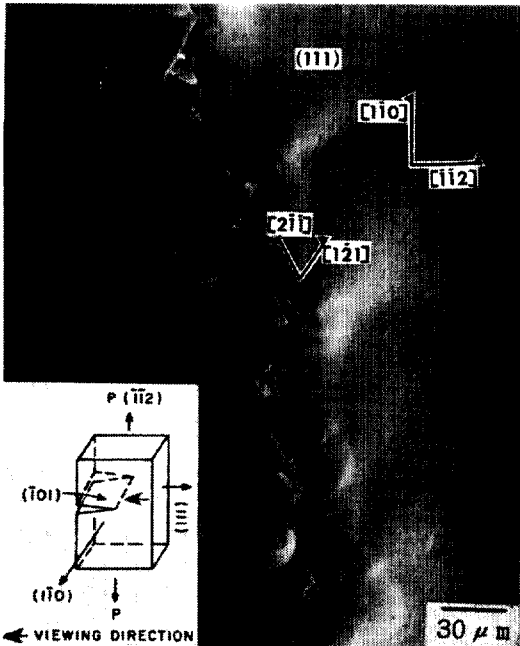


Fig. 5 Scanning electron micrograph showing surface slots and a trace of a crack formed on specimen surface in tension under strain rate (1.5×10^{-5} /sec).

이상의 관찰에서 균열발생과 균열성장의 기구는 서로 다름을 유추해 낼 수 있다. 즉 균열발생은 슬립계적을 따라 일어나는 LPAD에 의하여 일어나나 균열성장은 이와 다른 기구^(1, 7-12)에 의해서 일어난다. 따라서 응력 부식균열 성장기구를 규명하기 위하여 많은 사람들이 자주 사용하는 투과전자현미경(TEM)을 이용한 박막(thin film)방법은 문제가 있다.^(2, 3, 5, 15) 시험재료를 얇게 만들어 그 박막을 사용용액속에 넣어 응력을 가한후 꺼내어 TEM으로 관찰하면 균열이 슬립계적(fcc 재료의 경우 {111} 면상에서 $\langle 110 \rangle$ 방향으로)을 따라 전파한 것처럼 보인다. 그러나 이것은 균열이 성장하여 생긴 것이 아니라 슬립계적을 따라 일어난 LPAD에 의한 균열 발생단계에 지나지 않는다. 따라서 응력부식균열 성장기구를 규명하기 위한 연구에서는 비록 사용하는 용액이 강력하지 않은 비활발성 용액이라 할지라도 어느정도 두꺼운 시편, 즉 bulk 성질을 나타낼 수 있는 두께의 시편을 사용하여야 한다.

균열발생 장소는 반드시 슬립계적에서의 선택적 부식에 의한 표면 균열 뿐만은 아니다. Type 316 강 의 경우 MgCl_2 용액에서 슬립 계단에 부식에 의한 홈(균열)이 생기지 않으면 응력부식균열이 일어나지 않는다는 보고⁽⁴⁾도 있으나, 표면에 형성된 점식이나 시편표면에 노출된 제2차 상의 입자등이 또한 응력부식 발생장소로 작용한다는 관찰도 있다.^(4, 16) 또 표면에서 발생하여 전파하는 입계응력부식균열도 전파도중 입내응력부식 균열로 변환되는 경우도 있다.^(7, 19) 이 경우는 입계응력부식균열이 입내응력부식균열의 발생 장소로 작용하였다. 이외에도 Fig. 6에서 보는 것처럼 시편 표면에 기존하는 노치형내의 결함도 균열발생을 제공하는 장소가 됨을 알 수 있다.

요약하면, 응력부식 실험중 생긴 표면 결함이나 또는 이미 시편에 존재하고 있던 표면결함들이 응력부식균열 발생 장소로 작용한다. 하지만 다른 개에서도 흔히 관찰되었듯이⁽³⁻⁵⁾ 이러한 표면 결함도 모두 응력부식 균열 발생장소로 작용하는 것은 아니다. 순수 Cu는 본 실험에서 사용한 용액에서 용

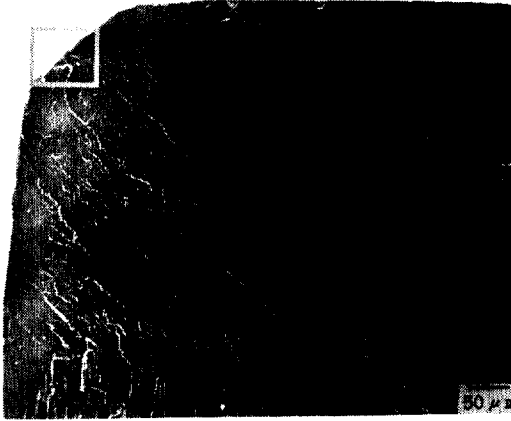


Fig. 6 Scanning electron micrograph showing a transgranular stress corrosion crack initiated at a notch pre-existing on the specimen surface. (tested under constant load)

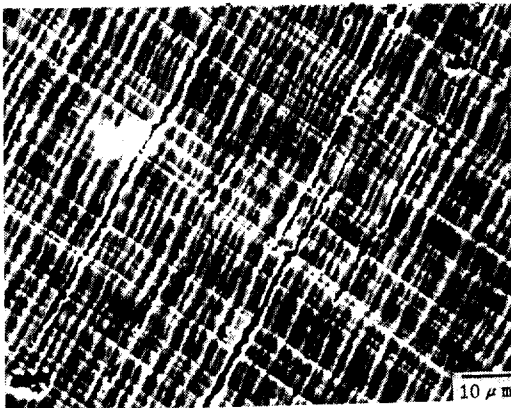


Fig. 7 Scanning electron micrograph showing surface cracks (slots) formed along slip traces in pure copper specimen tested in a cuprous ammoniacal solution in tension under slow strain rate (1.5×10^{-5} /sec).

력부식균열이 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 그런데 이 용액속에서 인장하중을 가했을 때, Fig. 7에서 보는 것처럼 슬립계단을 따라 LPAD가 일어나 휴식 간유 균열이 발생하였으나, 응력부식균열은 일어나지 않았다. 따라서 이러한 모든 표면 결함들은 응력부식 균열전파에 대한 필요조건이지 충분조건은 되지 못한다.

4. 결 론

Cuprous 암모니아($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$) 용액속에서 α -brass의 입내응력부식균열 발생은 입내응력부식균열 성장과는 다른 기구(mechanism)에 의해서 일어난다. 본 실험에서 관찰한 바에 의하면 입내응력부식균열 발생은 인장하중에서 소성변형에 의해 생긴 슬립계적을 따라 시편표면에서 일어나는 국부적인 선택적 양극용해에 의해서 일어난다. 따라서 박막을 이용하여 TEM하에서 입내응력부식균열 성장기구를 규명하려고 하는 것은 적당한 방법이 되지 못한다.

참 고 문 헌

1. A. J. Brusle and E. N. Pugh, Environment - Sensitive Fracture of Engineering Materials, ed. by Z. A. Foroulis, TMS - AIME, PA., (1979) 24
2. H. W. Pickering and P. R. Swann, Corrosion 19 (1963) 373t
3. D. Tromans and J. Nutting, *ibid*, 21 (1965) 143
4. J. M. Silcock and P. R. Swann, Environment - Sensitive Fracture of Engineering Materials, ed. by Z. A. Foroulis, TMS - AIME, PA., (1979) 133
5. T. J. Smith and R. W. Staehle, Corrosion, 23 (1967) 117
6. J. M. Silcock, Br. Corros. J., 16 (1981) 78
7. U. Bertocci and E. N. Pugh, International Congress on Metallic Corrosion, Proc., vol 1, Toronto, Canada (1984) 144
8. E. N. Pugh, Atomistics of Fracture, ed. by R. M. Latanision and J. R. Pickens, Plenum, New York (1983) 997
9. K. Sieradzki and R. C. Newman, Phil. Mag. 51 (1985) 95

10. E. N. Pugh, *Corrosion* 41 (1985) 517
11. J. S. Kim, Ph. D. Dissertation, Vanderbilt University (1985)
12. K. Sieradzki, J. S. Kim, A. T. Cole, and R. C. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1635
13. R. Bakish and W. D. Robertson, *Acta Met.* 4 (1956) 342
14. W. D. Robertson and A. S. Tetelman, *Strengthening Mechanisms in Solids*. ASM, Metal Park. Ohio (1962) 217
15. D. L. Douglass, G. Thomas and W. R. Roser, *Corrosion* 20 (1964) 15
16. B. D. Yan, G. C. Farrington and C. Laird, *Acta Metall.* 33 (1985) 1593
17. K. Sieradzki, R. L. Sabatini, and R. C. Newman, *Metall. Trans.* 15A (1984) 1941
18. M. Ahlers and E. Ricke, *Corrosion Science* 18 (1978) 21
19. J. Yu, R. N. Parkins, Y. Xu, G. Thompson and G. C. Wood, *Corrosion Science* 27 (1987) 141