

캐비테이션 특성에 미치는 알루미늄 합금의 양극 산화 용액 온도의 영향

이 승 준¹ · 이 정 형², 김 성 종^{2,†}¹군산대학교 동력기계시스템공학과²목포해양대학교 기관시스템공학부

(2015년 6월 10일 접수, 2015년 6월 25일 수정, 2015년 6월 26일 채택)

Effect of Solution Temperature for Al Alloy Anodizing on Cavitation Characteristics

Seung-Jun Lee¹, Jung-Hyung Lee², and Seong-Jong Kim^{2,†}¹Department of Power System Engineering, Kunsan National University, Daehak-ro 558, Kunsan-si, Jeonbuk, Korea, 573-701²Division of Marine Engineering, Mokpo National Maritime University, Haeyangdaehak-ro 91, Mokpo-si, Jeonnam, Korea, 530-729

(Received June 10, 2015; Revised June 25, 2015; Accepted June 26, 2015)

The commercialization of aluminum had been delayed than other metals because of its high oxygen affinity. Anodizing is a process in which oxide film is formed on the surface of a valve metal in an electrolyte solution by anodic oxidation reaction. Aluminum has thin oxide film on surface but the oxide film is inhomogeneous having a thickness only in the range of several nanometers. Anodizing process increases the thickness of the oxide film significantly. In this study, porous type oxide film was produced on the surface of aluminum in sulfuric acid as a function of electrolyte temperature, and the optimum condition were determined for anodizing film to exhibit excellent cavitation resistance in seawater environment. The result revealed that the oxide film formed at 10 °C represented the highest cavitation resistance, while the oxide film formed at 15 °C showed the lowest resistance to cavitation in spite of its high hardness.

Keywords : aluminum, anodizing, oxide film, cavitation, seawater

1. 서 론

산화피막을 형성하는 방법으로는 전해액을 이용한 양극 산화법 (anodizing), oxygen plasma법, 화학적 산화법 및 CVD에 의한 산화물 코팅법이 대표적으로 사용되고 있다¹⁾. 그 중 양극산화에 의해 형성되는 피막은 크게 다공성 양극피막 (porous anodic film)과 장벽형 양극피막 (barrier anodic film)으로 구분된다. 특히 산성 전해액 내에서는 초기 생성된 산화피막의 용해반응으로 인해 다공층 구조가 형성된다^{2,3)}. 이렇게 형성된 기공 (pore)의 특성은 처리공정에 따라 조절 가능하며, 특히 두 단계의 표면개질 공정을 거쳐 형성된 다공 구조의 경우 기공 크기가 균일하고 배열이 매우 규칙적인 특징이 있다⁴⁾. 알루미늄을 이용한 양극산화법은 1957년 발표된 이래 Birey와 Chari 등에 의해 Al₂O₃

피막을 생성시키는 매개체에 대한 실험적 연구가 수행되었다⁵⁾. 또한 Ikonopisov는 알루미늄 양극산화 피막에 대한 전기적 파괴 현상의 이론적 모델을 제시하였으며⁶⁾, Klein 등이 이를 실험적으로 규명하였다⁷⁾. 특히 알루미늄을 이용한 양극산화는 강도와 가공성 등이 중요하기 때문에 순금속이 아닌 합금재가 주로 사용되며, 동일 합금재라 하더라도 첨가 원소의 분산 정도에 따라 피막 생성율과 특성이 크게 달라진다.

따라서 본 연구에서는 황산 전해액 온도 변수로 기공형 피막을 생성한 후, 해수에서 우수한 캐비테이션 저항성을 발휘할 수 있는 최적 온도조건을 선정하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 5083-O 알루미늄 합금의 균일한 다공성 피막 제조를 위해 에탄올 (ethanol, 95 %)과 과염소산

† Corresponding author: ksj@mmu.ac.kr

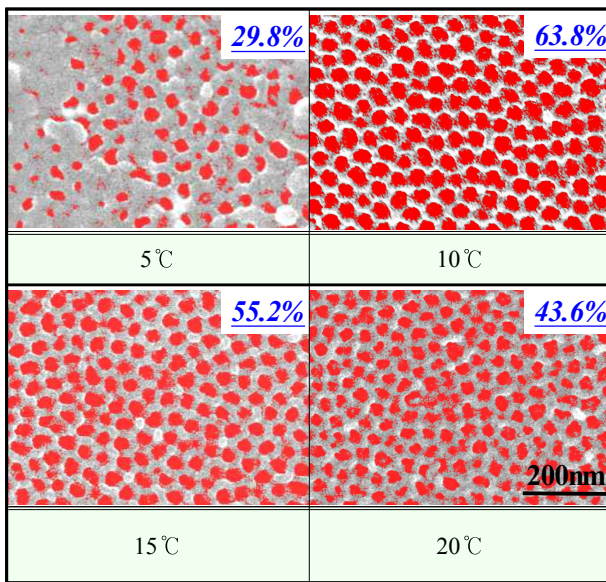


Fig. 1. Porosity analysis after anodic aluminum oxide (AAO) process at various temperatures.

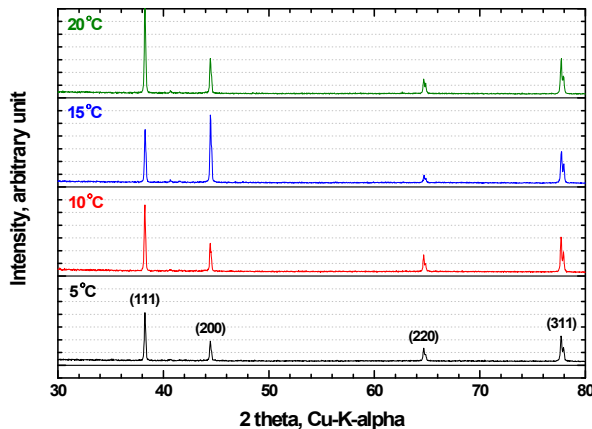


Fig. 2. XRD spectra after AAO process at various temperatures.

(perchloric acid, 70%)을 4:1의 체적 비율로 혼합한 용액을 사용하여 25 V, 5 °C 조건에서 3분간 전해연마 (electro-polishing) 하였다. 이후 황산을 전해액으로 1단계 표면개질을 실시하였으며, 이중 비커를 이용해 10 vol.% 농도의 전해액을 5 ~ 20 °C까지 각 조건별로 일정하게 유지하였다. 양극은 두께가 5 mm이고 크기가 2 cm × 2 cm인 5083-O 알루미늄 합금 (Al-6.42Mg-0.4Si) 을, 음극은 백금전극을 사용하여 극간 거리를 3 cm로 일정하게 유지하였다. 실험 시 국부적인 온도 상승으로 안정된 산화층 성장이 방해되는 것을 억제하기 위해 일정 속도로 교반하였으며, 정전류 방식을 사용하여 20 mA/cm²의 전류밀도로 40분간 유지하였다. 이후 1단계 표면개질에서 생성된 불규칙한 산화피막을 제거하기 위해 2단계 표면개질 공정(1단계와 동일)인

크롬산 (chromic acid, 1.8 wt.%)과 인산 (phosphoric acid, 6 wt.%)의 혼합용액으로 60 °C 온도에서 30분간 에칭을 실시하였다. 표면개질 후에는 전계방출 주사전자 현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 피막 기공을 관찰한 후 기공도를 분석하였다. 또한 X선 회절분석기 (X-Ray Diffraction, XRD)를 이용해 표면 결정물질의 구조와 종류를 분석하였다. 형성된 양극산화 피막 표면의 경도 측정을 위해 나노 인덴테이션 (nano indentation) 분석을 실시하였다. 캐비테이션 실험은 ASTM-G32 규정에 의거하여 압전효과를 이용한 진동 발생 장치를 사용하여 30 μm 진폭으로 일정하게 하였으며, 혼 팁과 시편과의 거리는 1 mm로 유지하였다. 또한 실험 후 초음파로 세척하여 진공건조기에서 24시간 이상 건조시킨 뒤 정밀저울로 무게감소량을 측정하였으며, 3D 분석 현미경과 SEM을 이용하여 표면의 손상 거동을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 전해액 농도와 공정시간이 각각 10 vol.%, 40분이고, 적용 전류밀도가 20 mA/cm²인 조건에서 전해액 온도변화에 따른 양극산화 후 표면의 기공율을 분석한 것이다. 기공율은 전해액 온도 5 °C에서 29.8 %, 10 °C에서 63.8 %, 15 °C에서 55.2 % 그리고 20 °C에서 43.6 %를 나타냈다. 5 °C의 전해액 온도에서 정상적인 기공이 생성되지 않았으므로 기공의 생성 조건이 되지 못하므로 29.8 %의 기공율은 의미가 없다. 이후 전해액 온도가 10 °C에서 20 °C까지 증가하면서 기공율은 감소하는 경향을 나타냈으며, 이는 장벽층 두께 증가와 온도 상승에 따른 전해전압 (anodizing voltage) 감소로 기공 크기가 작아졌기 때문으로 판단된다.^{8,9)} 또한 전해액 온도 10 °C에서는 가장 안정된 구조의 기공이 관찰된 반면, 전해액 온도 15 °C와 20 °C에서는 불규칙한 형상과 함께 두꺼운 장벽층이 관찰되었다.

Fig. 2는 전해액 농도와 공정시간이 각각 10 vol.%, 40분이고, 적용 전류밀도가 20 mA/cm²인 조건에서 전해액 온도변화에 따른 양극산화 후 표면 결정구조 관찰을 위한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 피크값은 38°, 44°, 64°, 77°에서 나타났으며, 결정질 산화 알루미늄에 대한 피크값이 관찰되지 않으므로 비정질 구조인 것으로 판단된다. 기존 연구에 의하면 알루미늄 합금의 산화 피막은 주로 α-알루미늄과 γ-알루미나로 이루어져 있다고 보고되었다¹⁰⁾. 특히 이러한 알루미나 산화피막은 소지금속의 경도 및 내마모성 등 기계적 특성을 향상시키는 장점이 있다¹¹⁾. 그러나 본 연구에서는 α나 γ-알루미나가 나타나지 않고 모재인 알루미늄 피크만이 관찰되었으며, 이는 100V 이하의 낮은 인가전압이나 양극산화 후 수화봉공처리 하지 않은 조건에서 결정형 조직이 관찰되지 않는다는 연구결과와 일치한다

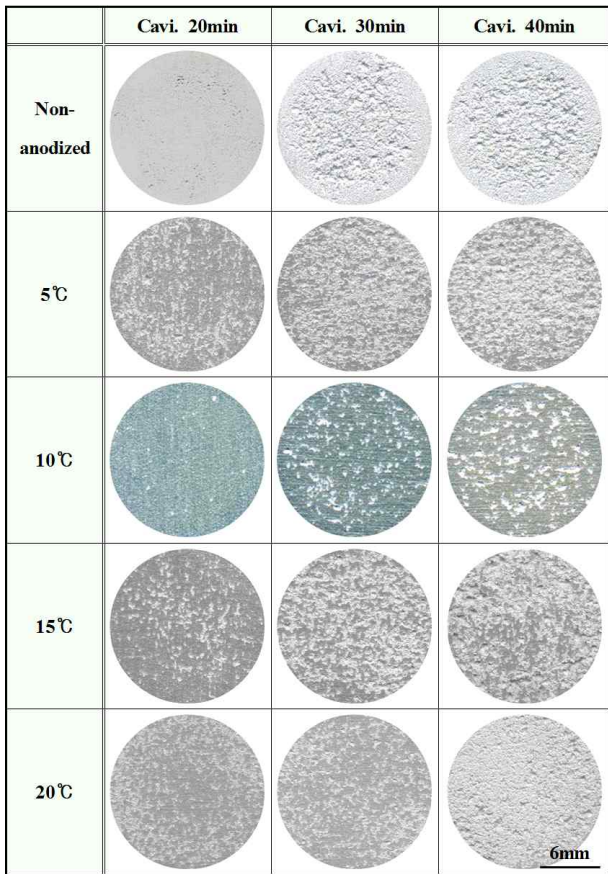


Fig. 3. Surface images of AAO specimens after cavitation tests at various temperatures.

12,13). 일반적으로 비정질에서 γ -알루미늄으로 변하는 온도는 700 °C 부근으로 알려져 있으며, 이로 인해 본 연구에서는 전해액 온도와 무관하게 알루미늄 피크만 나타나면서 초기 비정질 상태에서 상전이 없이 유지되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 전해액 농도와 공정시간이 각각 10 vol.%, 40분이고, 적용 전류밀도가 20 mA/cm²인 조건에서 전해액 온도변화에 따른 양극산화 후 캐비테이션 실험을 실시하여 손상면을 관찰한 것이다. 재료의 내침식성 측정에는 캐비테이션 터널법 (flow channel), 회전디스크법 (rotating disc), 회전실린더법 (rotating cylinder), 충돌식 시험법 (impingement test) 등 여러 가지 방법이 있으나, 본 연구에서는 단시간에 캐비테이션에 의한 손상을 집중적으로 연구할 수 있는 초음파 진폭장치 (ultrasonic vibratory tester)를 이용하였다. 양극산화를 실시하지 않은 경우에는 실험 초기에 워터 캐비테이션 피닝 (water cavitation pitting) 효과로 인한 압축잔류응력이 형성되면서 내마모성이 일시적으로 증가하여 큰 손상이 발생하지 않았으나¹⁴⁾, 이후 더 큰 누적압력이 가해지면서 손상이 발생한 것으로

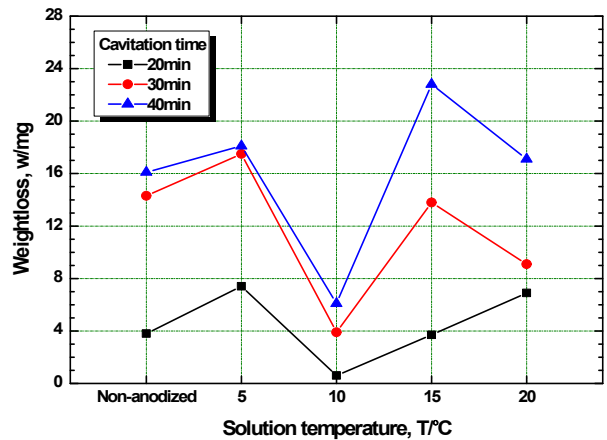


Fig. 4. Comparison of weight losses for AAO specimens after cavitation tests at various temperatures.

판단된다. 또한 전해액 온도 5 °C의 경우, 캐비테이션 실험 초기 넓은 면적에서 작은 피트와 함께 크레이터형 손상도 일부 관찰되었다. 이후 캐비테이션 시간이 증가할수록 피트의 수가 증가하고 크기도 커지는 것을 확인할 수 있다. 반면 전해액 온도 10 °C에서는 초기 국부적인 미세 탈리가 관찰되었으며, 실험종료 시까지 산화피막층이 손상되지 않고 잔존해있는 것을 볼 수 있다. 특히 캐비테이션 시간 20분에서는 손상이 거의 관찰되지 않았는데, 이를 잠복기 (incubation period)로 판단할 수 있다. 캐비테이션에 의한 재료의 손상 모드는 반복되는 캐비티 충격압에 의한 피로파괴이며, 초음파 진동식 캐비테이션 실험에서 이에 대한 재료의 응답은 무게 손실로서 표현된다. 캐비테이션 손상거동에서 대부분의 금속은 재료손실이 거의 없고 눌림 (depression) 형태의 소성변형만이 발생하는 잠복기가 관찰되는데, Leith와 Thomson 등은 이러한 잠복기가 재료의 피로수명을 결정하는데 있어 좋은 형태라 보고하였다¹⁵⁾. 즉, 잠복기가 긴 재료일수록 피로파괴에 대한 저항성이 우수하다고 볼 수 있다. 또한 전해액 온도 15 °C에서는 시편 중앙에 굵은 피트가 형성된 후 면적이 넓어지면서 실험 종료 시에는 가장자리 위주로 매우 큰 크레이터형 손상이 관찰되었다. 또한 전해액 온도 20 °C의 경우 초기에 표면 전체적으로 미세한 피트가 발생한 후 실험 종료 시에는 표면 피막이 대부분 제거된 것을 확인할 수 있다. 대부분의 조건에서 중앙보다 가장자리의 손상이 큰 것을 알 수 있다. 일반적으로 캐비테이션 실험 시 반구형의 cavity cluster가 형성되고 이로 인해 시편 중앙에 손상이 집중된다¹⁶⁾. 그러나 가장자리의 손상은 이와 같은 유속만으로는 설명할 수 없으며, 이는 유체의 기계적 에너지 값을 나타내는 난류강도 (turbulence intensity)에 의해 해석된다. 관련 연구에서 난류 강도는 중앙보다 가장자리에서 크게 증가하는 경향을 보였다¹⁷⁾. 결과적으로 전해액 온도 5 °C에서는 표면에 정상적인 기공이 형성

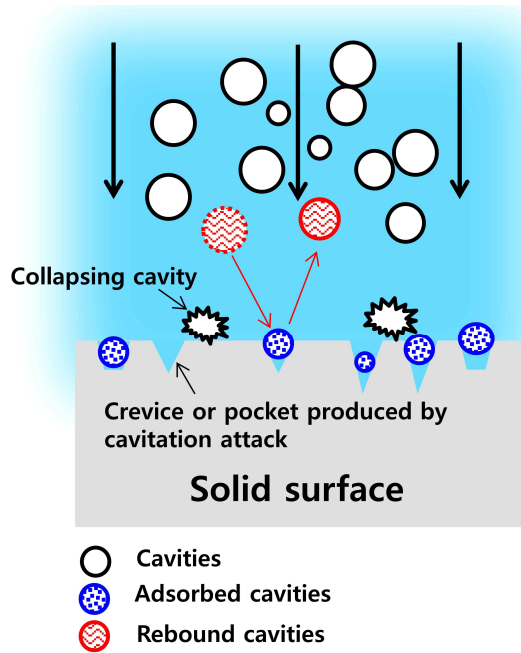


Fig. 5. Schematic drawing of cushioning effect near solid surface.

되지 않고 높은 경도(Non-anodized: 2.9 GPa, 5 °C: 6.5 GPa, 10 °C: 2.7 GPa, 15 °C: 7.1 GPa, 20 °C: 3.3 GPa)를 나타냄으로써 큰 손상이 발생하였다. 반면 전해액 온도 10 °C에서는 치밀한 Al₂O₃가 형성되면서 양호한 특성을 나타냈다. 또한 전해액 온도 15 °C의 경우 높은 경도 값을 나타내면서 취성 증가로 인한 열악한 특성을 나타낸 것으로 판단된다. 전해액 온도 20 °C에서는 낮은 경도로 인한 취성 감소로 15 °C보다 적은 손상이 관찰된 것으로 판단된다.

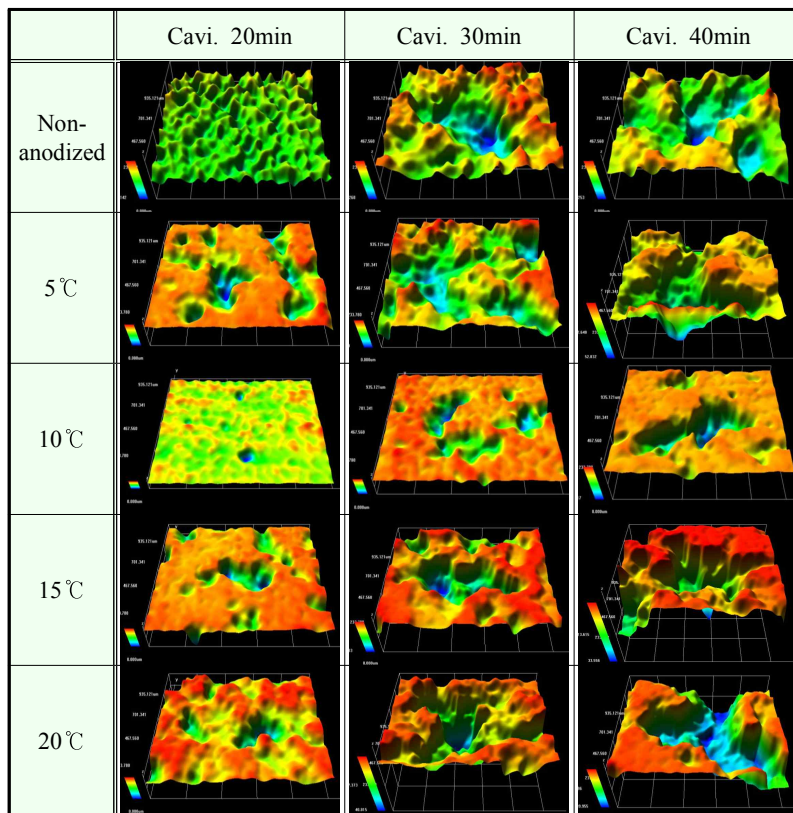
Fig. 4는 전해액 농도와 공정시간이 각각 10 vol.%, 40분이고, 적용 전류밀도가 20 mA/cm²인 조건에서 전해액 온도변화에 따른 양극산화 후 캐비테이션 실험을 실시하여 무게감소량을 비교한 그래프이다. 전체적으로 시간 경과에 따라 무게감소량이 증가하는 경향이 관찰되었다. 양극산화를 실시하지 않은 경우 20 ~ 30분에 비해 30 ~ 40분 사이의 무게감소량이 매우 적게 측정되었다. 이는 최초 20분까지는 워터 캐비테이션 피닝 효과로 표면에 압축잔류응력이 형성되어 일시적인 캐비테이션 저항성 향상 효과로 낮은 무게감소량을 나타냈으나¹⁴⁾, 20 ~ 30분에서는 소지금속의 손상이 가속화되면서 무게감소량이 급격히 증가한 것으로

	Cavi. 20min	Cavi. 30min	Cavi. 40min
Non-anodized			
5 °C			
10 °C			
15 °C			
20 °C			

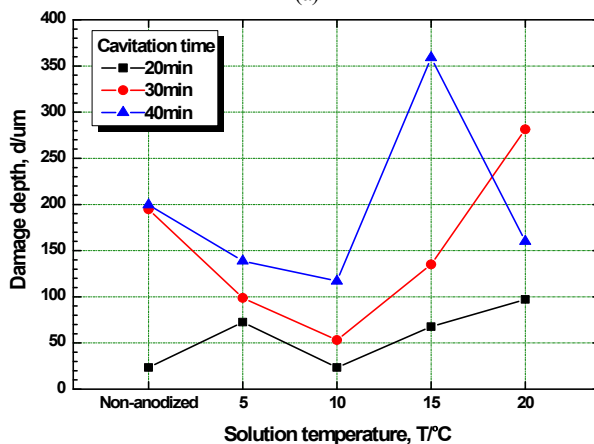
Fig. 6. Surface morphologies of AAO specimens after cavitation test at various temperatures.

판단된다. 또한 30 ~ 40분 사이의 무게감소량 차가 적은 것은 Fig. 5에 모식적으로 나타낸 것과 같이 표면에 발생된 피트에 흡착된 캐비티가 이후 발생한 캐비티와 소지금속과의 접촉을 차단하는 쿠션효과 (cushioning effect)¹⁸⁾에 의해 손상량이 감소한 것으로 판단된다. 또한 계속된 손상으로 혼팁과 시편과의 거리가 멀어지면서 표면에 도달하는 캐비티 감소로 인한 충격력 저하도 하나의 원인으로 판단된다. 양극산화를 실시한 경우의 전해액 온도 5 °C에서는 캐비

테이션 시간 20분과 30분에 각각 7.4 mg, 17.5 mg의 무게감소량을 나타내어 모재보다 큰 손상이 관찰되었다. 이는 양극산화 공정을 통해 정상적인 기공이 형성되지 않았으며, 표면 경도 상승으로 인한 취성 증가¹⁹⁾로 큰 무게감소량을 나타낸 것으로 판단된다. 전해액 온도 10 °C에서는 모든 캐비테이션 시간 조건에서 가장 적은 무게감소량을 나타내 양호한 내캐비테이션 특성을 나타냈다. 특히 실험 초기(20분)에는 0.6 mg으로 거의 손상이 발생하지 않아 20분 이내



(a)



(b)

Fig. 7. Comparison of damaged surface (a) and damage depth (b) for AAO specimens after cavitation tests at various temperatures.

의 잠복기가 존재함을 알 수 있다. 이는 Ahmed 등이 제안한 “잠복기 동안 무게감소량 없이 상당한 소성변형이 발생한다”는 이론으로 설명이 가능하다²⁰⁾. 또한 전해액 온도 15 °C의 경우 초기에는 모재와 비슷한 3.7 mg의 무게감소량을 나타냈으나, 이후 손상이 급격히 커지기 시작하면서 실험 종료 시에는 가장 큰 무게감소량을 나타냈다. 전해액 온도 20 °C의 경우 초기에는 15 °C보다 큰 무게감소량을 나타냈으나, 캐비테이션 시간 30 분과 40 분에서는 오히려 작은 값을 나타냈다.

Fig. 6는 전해액 농도와 공정시간이 각각 10 vol.%, 40분이고, 적용 전류밀도가 20 mA/cm²인 조건에서 전해액 온도변화에 따른 양극산화 후 캐비테이션 실험을 실시하여 표면 손상 정도를 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 전체적으로 소성변형 및 입계 탈리 현상 발생으로 국부손상에서 전면 부식손상으로 확대되었다. 또한 캐비테이션 손상은 시간에 비례하여 지속적으로 증가하는 경향을 나타냈으나, 그 크기는 피막의 특성에 따라 다르게 관찰되었다. 이는 캐비테이션 영향부 내에서도 조직의 화학적 조성에 따른 기계적 특성의 차이를 나타내며, 이로 인해 손상 정도에 차이를 나타내는 것으로 판단된다. 캐비테이션 손상 초기 단계에서 관찰되는 각각의 pit들이 단일 기포의 충격하중에 의해 생성된다고 가정할 때, 충격하중과 pit의 크기는 선형적으로 비례관계에 있다고 할 수 있다²¹⁾. 이는 Okada 등에 의해²²⁾ 충격하중과 indentation 혹은 pit 크기 사이에 선형관계가 있음이 실험적으로 증명된 바 있다. 양극산화를 실시하지 않은 경우 초기에는 육안으로 거의 손상이 없는 것처럼 여겨졌으나, 부분적으로 기포의 충격으로 인해 피트가 생성되면서 거친 표면형상을 나타냈다. 일반적으로 캐비테이션 손상은 가장 취약한 부분인 기지상과 단단한 석출물간의 경계에서 먼저 크랙이 발생하여 손상이 시작된다고 알려져 있다²³⁾. 따라서 충돌 에너지가 순차적으로 반복 작용하여 재료 표면에 소성변형이 축적되고, 그 후 표면층 파괴에 의해 손상이 진전된 것으로 판단된다. 이후 크레이터형의 큰 피트가 발생한 후 주변부로 급격히 확대되고 합체되면서 불규칙한 표면과 함께 더욱 넓고 깊은 손상이 시편 전체에서 관찰되었다. 양극산화를 실시한 경우 역시 반복되는 캐비티의 충격에 의해 표면 중 상대적으로 약한 부분에서 크랙이 발생하여 손상이 시작되었으며, 이후 노출된 모재를 중심으로 손상이 증대되었다. 특히 전해액 온도 10 °C에서는 실험 종료 시에도 산화피막층이 잔존해 있음을 알 수 있으며, 캐비테이션 시간 20분에서는 거의 손상이 발생하지 않았다.

Fig. 7은 전해액 농도와 공정시간이 각각 10 vol.%, 40분이고, 적용 전류밀도가 20 mA/cm²인 조건에서 전해액 온도변화에 따른 양극산화 후 캐비테이션 실험을 실시하여 3D 분석 현미경으로 표면 및 손상깊이를 비교한 것이다. 양극산화를 실시하지 않은 경우에는 실험 초기 캐비티의

피닝효과로 인해 일시적으로 캐비테이션 저항성이 향상되어 표면 중 취약한 부위에서 일부 탈리와 함께 발생한 요철만 관찰되면서 23.5 μm의 가장 적은 손상깊이를 나타냈다¹⁴⁾. 그러나 캐비테이션 시간 30분에는 표면의 결정탈락 현상과 함께 손상이 현저하게 증대되어 194.8 μm의 큰 손상깊이를 나타내었다. 이는 캐비테이션 초기의 경화현상에 기인한 잠복기 이후 증가기에 접어드는 시점으로 판단된다. 또한 캐비테이션 시간 40분에서는 손상깊이가 거의 증가하지 않았는데, 이는 깊이방향으로의 손상과 주변부 손상이 동시에 발생하면서 실제 손상은 진전되었으나 손상깊이가 적게 측정된 것으로 판단된다. 이와 같이 캐비테이션에 의한 표면손상은 작은 압입자극 생성 후 피트와 크랙이 발생되면서 최종적으로 피트들이 합쳐져 성장하는 과정을 거친다. 양극산화를 실시한 경우의 전해액 온도 5 °C에서는 캐비테이션 시간 20분의 72.6 μm를 시작으로 40분에서의 138.9 μm까지 꾸준한 손상을 나타냈으며, 표면 관찰에서도 박리가 꾸준히 진행되면서 깊이방향으로 손상이 진전되어 손상깊이가 증가하였다. 또한 전해액 온도 10 °C에서는 캐비테이션 시간 20분에 중앙에서 손상이 발생하기 시작하였으나, 주변 피막은 건전한 상태를 유지하고 있다. 이후 실험 종료 시에도 4가지 양극산화 조건 중 가장 적은 117.0 μm의 손상깊이를 나타냈다. 전해액 온도 20 °C에서는 캐비테이션 시간 40분의 경우가 30분 (281.3 μm)에 비해 낮은 160.9 μm의 손상깊이를 나타냈다. 이는 캐비테이션 시간이 증가하면서 손상 역시 진행되었으나, 계속된 충격으로 인해 피트와 피트가 합쳐지면서 평탄화되어 상대적으로 낮게 측정된 것으로 판단된다. 이는 Fig. 4의 무게감소량 역시 꾸준히 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이로 인해 더 큰 손상이 발생했을 것으로 판단된다. 결과적으로 양극산화를 실시하지 않은 경우에는 입내에 다수의 균열이 발생해 결정이 세분화된 뒤 떨어져 나가 표면이 거칠어지면서 손상이 발생하였다. 그리고 양극산화를 실시한 경우에는 표면에 Al₂O₃ 피막형성으로 인해 응력이 발생하고, 이 응력이 어느 한계치를 초과하면 균열 발생과 함께 결정이 탈락하면서 손상이 발생한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 해양환경에서 우수한 내구성을 보유할 수 있는 최적의 양극산화 전해액 온도를 선정하고자 표면분석 및 캐비테이션 실험을 실시하였다. 표면관찰 결과 5 °C에서는 급격한 이온의 활성화도 저하와 합금 원소의 영향으로 기공이 생성되지 않았으며, 20 °C에서는 낮은 전해전압으로 인한 용해반응의 저하로 직경이 작고 불안정한 기공의 성장이 관찰되었다. 또한 캐비테이션 실험에서는 가장 높은 경도를 나타낸 15 °C 조건에서 가장 열악한 특성을 나타냈으나,

10 °C 조건에서는 가장 우수한 캐비테이션 특성을 나타내어 최적의 전해액 온도 조건으로 판단된다.

감사의 글

This research was a part of the project titled ‘Construction of eco-friendly Al ship with painting, and maintenance /repairment free’, funded by the Ministry of Oceans and Fisheries, Korea.

References

1. S. H. Han, *Bull. Korean Inst. Met. Mater.*, **2**, 102 (1989).
2. J. E. Lewis and R. C. Plumb, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 498 (1958).
3. F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
4. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
5. H. Birey, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2898 (1978).
6. S. Ikonopisov, *Electrochim. Acta*, **22**, 1077 (1977).
7. N. Klein, V. Moskovici and V. Kadary, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 152 (1980).
8. F. Debuyck, M. Moors and A. P. Van Peteghem, *Mater. Chem. Phys.*, **36**, 146 (1993).
9. S. Ono and N. Masuko, *Surf. Coat. Technol.*, **169-170**, 139 (2003).
10. A. L. Yerokin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shahkov, A. Pilkington, A. Leyland, and A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, **199**, 150 (2005).
11. H. Tiltcher, H. Wolf, W. Jager and K. Dialer, *Chem. Ing. Tech.*, **53**, 363 (1981).
12. E. K. Joo. *Ph. D Thesis*, p. 39, Kookmin University (2002).
13. D. J. Stirland and R. W. Bicknell, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 481 (1959).
14. S. J. Kim and K. Y. Hyun, *Corros. Sci. Tech.*, **11**, 151 (2012).
15. W. C. Leith and A. L. Thomson, *J. Basic Eng.*, **82**, 795 (1960).
16. I. Hansson and K. A. Morch, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4651 (1980).
17. D. S. Won, K. S. Jeon, Y. T. Kho and J. H. Lee, *J. Corros. Sci. Soc. of Kor.*, **23**, (1994).
18. J. G. Auret, O. F. R. A. Domm, G. J. Wright and F. P. A. Robinson, *Corrosion*, **49**, 910 (1993).
19. P. Csokan, *Adv. Corros. Sci. Tech.*, **7**, 239 (1980).
20. S. M. Ahmed, K. Hokkirigawa, Y. Ito and R. Oba, *Wear*, **142**, 303, (1991).
21. M. K. Lee, S. M. Hong, G. H. Kim and C. K. Rhee, *Korean J. Met. Mater.*, **44**, 350 (2006).
22. T. Okada, Y. Iwai, S. Hattori and N. Tanimura, *Wear*, **184**, 231 (1995).
23. H. G. Feller and Y. Kharrazi, *Wear*, **93**, 249 (1984).