

Cu-Xwt%Sn 합금 위에 선택적 산화막 SnO₂ 형성 유·무에 따른 내변색 및 내부식특성 평가

최지웅 · 김혜성[†]

부산대학교 나노메카트로닉스공학과

Evaluation of Anti-tarnishing and Corrosion Resistance of Cu-Xwt%Sn Alloy before and After Selective SnO₂ Oxide Film according to Potentiostatic Electrolysis Treatment

Ji Woong Choi, Hye Sung Kim

Dept. of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Korea

Abstract In this study, anti-tarnishing and corrosion characteristics of a single $\beta 1'$ and Bangjja Yugi alloy in the Cl⁻ ion environment before and after potentiostatic electrolysis treatment were compared. Stable and uniform SnO₂ oxide film with several nanometer thickness is formed after potentiostatic electrolysis treatment. In the case of Bangjja Yugi prior to potentiostatic electrolysis (PE) treatment for exposure in Cl⁻ environment, tarnishing occurs rapidly within 0.5hr, whereas PE treated Bangjja Yugi indicates stable surface without tarnishing up to 3hr. Especially, it is noticeable that anti-tarnishing and corrosion characteristic of PE treated single $\beta 1'$, which were significantly improved by 3 times and 15 times, respectively, compared to conventional Bangja Yugi.

(Received Septemer 16, 2021; Revised Septemer 27, 2021; Accepted October 7, 2021)

Key words : Bangjja Yugi, $\beta 1'$ alloy, Potentiostatic electrolysis treatment, Tarnishing, Corrosion

1. 서 론

방짜유기는 78%의 순 구리와 22%의 순 주석을 합금하여 650°C의 고온 열처리 후 소성 가공하는 단조법을 통해 제조된 놋그릇을 칭한다. 고 함량 주석에 기인한 취성의 문제점에도 불구하고 열처리와 소성가공 기술을 적절하게 접목하여 식기류 형상으로 제조·가공 기술은 국내 유일의 기술이며, 오천 년 한반도 전통문화의 우수성을 상징하는 문화재이다[1-3]. 유기소재는 무독성이며 독극물 성분이 닿으면 변색되어 유해물질 유·무를 가릴 수 있는 특징이 있으며, 아울러 구리 함유율이 60% 이상일 때 항균효과가 뛰어나서 주방 및 의료기구 등의 소재로도 널리 이용되어 왔다. 이와 같은 장점에도 불구하고 유기재질은 H₂O(습기)/Cl⁻(염분)이온 환경에 노출되면 매우 급격한 변색 및 부식이 진행되는 단점이 있다[4-9].

따라서 본 연구에서는 가혹한 노출 환경에서도 변

색/부식 저항성을 갖는 합금설계 및 표면처리 기술을 적용하여 변색 부식특성이 우수한 합금 및 표면처리 기술을 개발·평가하고자 하였다. 이를 위해 유기소재의 합금조성 제어 및 담금질 처리를 통하여 합금의 구성상을 제어함과 동시에 정전위 전해(potentiostatic electrolysis)처리기술을 활용하여 유기소재 표면에 변색·부식 저항성이 큰 선택적 산화 막, SnO₂ 을 형성시킨 후 설계 합금 및 정전위 전해처리에 따른 선택적 산화막 형성 전·후의 변색 및 부식특성을 고찰하여 보았다. 변색특성을 평가하기 위해서 노출 환경 및 노출 시간에 따른 변색 거동을 광학현미경으로 관찰하고, 색도계를 이용하여 색도 차(ΔE)를 산출하여 변색도를 정량적으로 비교하여 보았고, 부식특성 평가는 동전위 분극법(PP) 및 임피던스 분광법(EIS)에 의해 부식저항(R_{tc}) 및 전류밀도(I_{corr}) 값을 산출하여 부식특성을 비교·평가하였다.

[†]Corresponding author. E-mail : hsk@pusan.ac.kr

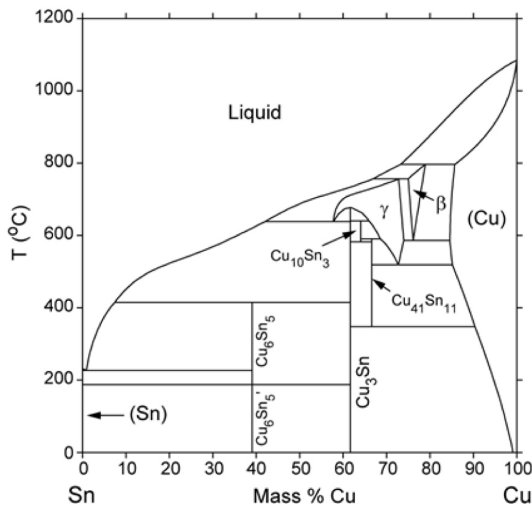


Fig. 1. Phase diagram of Cu-Sn alloy.

2. 실험방법

2.1 Cu-(22, 24wt%)Sn 합금 제조 및 구성상 분석

$\alpha+\beta$ '상으로 구성된 방짜유기 합금(Cu-22wt %Sn) 및 단일 β 1'상의 Cu-24wt%Sn 합금을 제조하기 위해 순도 99.5%의 구리 및 순도 99.5%의 주석을 아르곤 가스 분위기의 노에서 용해하여 주조한 후 각각 650°C 및 750°C에서 10시간 동안 열처리 후 수냉 처리하여 구성상을 제어하였다.

2.2 Sn 함량 및 열처리를 통한 상 제어

앞에서 언급한 바와 같이 방짜유기는 Cu-22wt%Sn의 조성을 가지며 650°C 온도에서 담금질 처리 할 때 $\alpha+\beta$ 1'상 이 공존하는 미세구조를 갖는다. 본 연구에서와 같은 가혹한 부식환경(3.5wt% NaCl액)에 노출 시 α 상에서 우선적으로 빠르게 (0.5 hr 이내) 부식이 일어나며, 노출시간이 경과함에 따라 patina로 상전이 된다. α 상 위에서 형성되는 이들 부식생성물은 적색 및 청록계열의 Cu₂O와 patina로써 유기소재의 심미성을 크게 떨어뜨린다. 노출 초기 Cu₂O 부식생성물이 빠른 노출 시간(0.5hr)에 형성된다. 아울러 1 hr 이내에 청동병이라 불리는 patina로 상 전이되고, 이 patina들은 3.5wt% NaCl 수용액에서 점차 용해되는 특성을 가진다. 본 연구에서는 합금설계 및 열처리에 따른 상 제어와 정전위

전해처리를 조합하여 이러한 변색 및 부식특성을 향상해보고자 α 상이 완전하게 제어된 단일 β 1'상을 형성하였다.

2.3 변색특성 측정실험

상 제어 및 정전위 전해처리 전·후, Cl⁻ 이온 환경에서의 위 시료들의 색상과 변색특성을 평가하기 위해 분광계(CM-2500d, Minolta, Japan)를 이용하여 가시광선 영역의 반사도 스펙트럼과 CIE-L*a*b* 표색계를 측정하였다. 아래 식은 색도 차(ΔE)를 산출을 위한 계산 식이다.

$$\Delta E = \sqrt{(L_t - L_g)^2 + (a_t - a_g)^2 + (b_t - b_g)^2}$$

여기서 L*는 명도를 의미하고, a*가 +값을 가질 때 적색도를, - 값을 가질 때 녹색도를 나타내며, b*는 + 값을 가질 때 황색도, - 값일 때 청색도를 나타낸다. t, g는 각각 측정시료와 기준시료를 나타낸다.

측정 시 SCI(Specular component include) 모드로 표준광원으로 D65 광원과 시야각 10°를 사용하였으며, 지름 10 mm의 원형 색 감지 판으로 시편 위치를 변화시키면서 5회 측정 후 평균값으로 하였다. 변색특성 평가를 위해 최종 1 μm까지 미세연마 후 데이터를 산출하였다.

2.4 부식특성 평가방법

임피던스 분광법은 Cu-Sn 금속 소지에 적합한 등가 회로도를 구성한 후 인가한 주파수에 따른 부식 저항특성을 측정하는 것으로, 일반적으로 Nyquist plot을 통해 R_{ct}(산화·환원반응을 나타내는 전하전달 저항) 값을 측정하여 부식특성을 비교한다. 또 한 가지 방법은 부식전류 및 전위 값을 측정하는 동전위 분극법으로 시편에 인가한 전압 영역별로 나타나는 분극곡선을 분석하여 부식시편의 산화 및 환원 거동을 이해하고, 분극곡선에 Tafel 외삽법을 적용하여 얻어진 전류밀도(I_{corr})값 과 부식 전위(E_{corr}) 값을 산출하여 부식특성을 평가한다. 본 연구에서는 GAMRY사의 G300 series Potentiostat/galvanostat을 사용하여 위의 두 가지 방법(동전위 분극법 및 임피던스 분광법)으로부터 부식특성을 비교하여 보았다. 부식시험은 3.5wt% NaCl 수용액에서 실시하였다.

2.4 정전위전해법에 의한 산화 막 형성

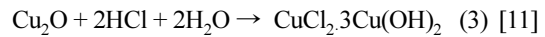
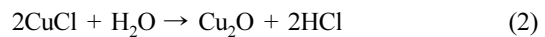
본 연구에서는 정전위 전해처리 최적 조건을 기 연구로부터 도출하고 [10], 위의 최적 조건 하에서 각각 방짜유기 및 β1' 합금 위에 변색 및 부식을 획기적으로 억제할 수 있는 선택적 산화막 SnO₂ 산화피막을 형성하여 상 제어에 따른 합금의 변색 및 부식특성을 비교·평가하였다. 정전위 전해처리 시 부식 실험에서 사용한 GAMRY사의 G300 Potentiostat/galvanostat를 이용하여 HNO₃ 전해질 하에서 전압-pH를 조절하여 최적 정전해 처리 조건을 도출한 후 방짜유기 및 β1' 합금 기지 합금 위에 선택적 산화막, SnO₂를 형성하도록 하였다. 기 연구로부터 도출된 최적 정전위 전해처리 조건은 0.65V-pH5의 조건에서 3시간 전해처리 시이다. 정전위 전해처리 시 기지 재의 표면 조도(roughness)는 14 nm이었다. 최적 전해처리 하에서 5 nm 수준의 균일한 산화피막이 형성되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 3.5wt% NaCl에 노출 후 Cu-22wt%Sn과 Cu-24%Sn 합금의 미세구조 변화 관찰

Fig. 2에 의하면 650°C에서 담금질처리 된 방짜유기 조성의 Cu-22wt%Sn 합금은 3.5wt% NaCl 수용액에 침지 후 0.5시간이 경과되면 전 α상 표면 위에 적록계열의 원하지 않는 Cu₂O 부식생성물이 빠

르게 뒤덮이면서 내변색 특성이 현저하게 저하되는 것을 관찰할 수 있다. 노출시간이 더욱 증가하여 1시간 이상경과 시 노출 수용액 내 Cu₂O와 Cl⁻ 이온이 반응하면서 청록색의 청동병이라 일컬어지는 patina가 빠르게 표면을 뒤덮으며, 청색계열의 acatamite 부식생성물(CuCl₂·3Cu(OH)₂)로 상 전이된다. 생성된 patina는 β1'상과 달리 NaCl 수용액 하에서 쉽게 용해되어 α상이 다시 표면에 노출되며, 이 새로운 α상 표면 위에서 Cu₂O 부식생성물이 재생성되면서 표면의 변색과 부식반응이 반복적으로 진행됨을 알 수 있다. 위의 반응 메커니즘을 아래 반응식으로 나타내었다.



이는 Cl⁻ 이온환경에 노출 시 α 상 표면 위에서도 선택적 산화막, SnO₂가 우선적으로 형성되나 불균일하게 생성되기 때문이다. 일반적으로 SnO₂의 자유에너지(ΔG_{SnO₂}^{f298} = 519 kJ/mol)는 Cu₂O의 자유에너지 값보다 낮아서 SnO₂ 산화막 형성이 유리하지만, 안정한 SnO₂ 부동태(passivity) 산화피막 형성을 위한 합금 내 Sn 함량이 낮아(최대 16wt%), 불안정한 산화피막이 형성되면서 오히려 Cu₂O 및 patina 반응이 주도적으로 일어나기 때문이다. 반면, 24wt%

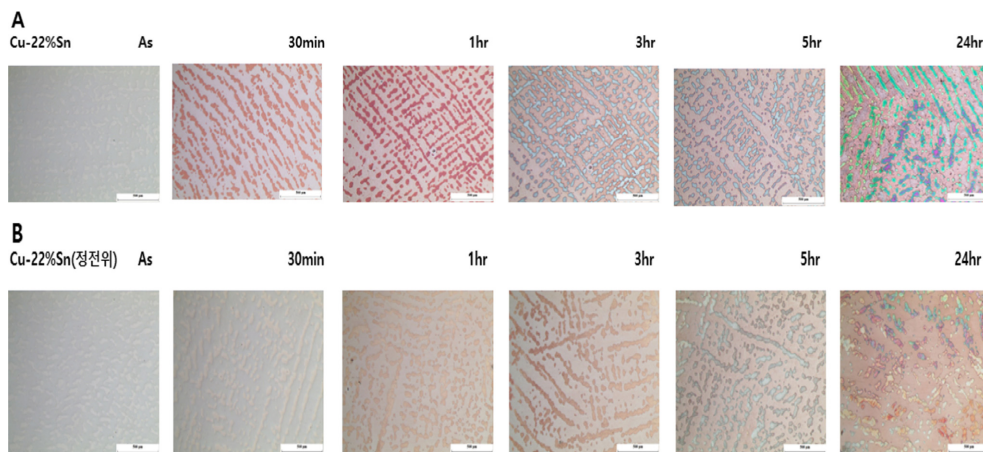


Fig. 2. Optical micrographs showing tarnishing behavior (a) before and (b) after PE treatment of Cu-22wt%Sn alloy as a exposure time in 3.5wt% NaCl solution.

의 Sn 함량을 가진 단상 영역의 β_1' 상은 입내에 Cu_2O 및 patina의 형성 없이 안정한 부동태 피막을 형성함으로써 변색 및 부식특성이 방짜유기보다 우수하다(Fig. 2 (b)참조). 그럼에도 불구하고 β_1' 상도 Cl^- 이온 환경에 노출 시간이 증가함에 따라 변색이 점진적으로 이루어지는데, 이는 β_1'/β_1' 상의 결정립계에 Cu-편석 층에 기인한다. α 와 β_1' 로 구성된 방짜유기합금에서의 변색은 주로 α 상에서 일어나는데 비해 β_1' 의 경우 매우 작은 분율이지만 β_1'/β_1' 상의 결정립계의 Cu-편석 층이 변색의 출발점이 된다. 방짜유기에서 구성상 α 가 16wt%의 고 함량의 Sn 고용도를 가짐에도 불구하고 안전한 passivity를 갖는 부동태 피막을 형성하지 못함을 확인할 수 있는 결과이다. 이는 유기합금 제조 시 상 제어만으로도 변색 및 부식특성을 제어하는데 한계가 있음을 보여준다[12-14].

650°C에서 열처리 후 정전위 전해 처리된 방짜유기(Cu-22wt %Sn)의 경우 도출된 최적 정전위 전해 처리 조건에서 구성상 β_1' 위에서는 안정한 선택적 산화피막, SnO_2 가 형성만, 구성상 α 위에서는 불완전한 부동태 피막에 기인하여 변색제어 효과가 β_1' 단일 상형성 시보다 미미함이 관찰된다. 즉, α 상 위에서 형성된 선택적 산화피막은 불완전한 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SnO}_2$ 의 복합 산화피막이 형성되는 것으로 판단된다. 정전위 전해처리(Fig. 2 (b) 참조)에 의해 균일하고 안정한 선택적 산화막이 도포된 방짜유기(Cu-

22wt%Sn)는 정전위 전해처리 없이 열처리에 의한 상 제어 된 시료보다 우수한 내변색 특성이 확인되었다. 정전위 전해처리에 의한 선택적 산화 막의 변색특성 제어효과는 Cu에 24wt%의 주석(Sn)을 첨가하여 주조 후 750°C에서 담금질 처리 한 β_1' 합금에서 확인하였다. 방짜유기가 $\alpha+\beta_1'$ 구성상을 가지며 α 상의 분율이 대략 38% 수준으로 높는데 비해, β_1' 합금은 α 이 완전히 제어된 마르텐사이트 형태의 구조를 가져서 두 구성상을 갖는 방짜유기보다 균일한 정전위 전해처리에 의한 산화피막의 형성이 유리한 것으로 보인다.

Fig. 3 (a)는 정전위 전해처리 전 Cl^- 이온 환경에 노출 시간에 따른 β_1' 합금의 변색과정을 보여주는 것으로, Fig. 3의 (a)에 의하면 앞서 고찰한 방짜유기와 달리 3시간 경과 이후부터 β_1'/β_1' 합금의 결정립계로부터 적록색의 변색이 시작되어 점차 내부로 진전되는 경향을 나타낸다. 이는 β_1' 합금 내부는 정전위 전해처리 없이도 passivity 특성을 갖는 안정한 SnO_2 산화피막이 β_1' 표면 위에 형성될 수 있음을 의미한다. β_1' 합금에서 주목해야 할 사실은 β_1'/β_1' 의 결정립계로써 이 영역은 Cu-편석영역으로서 변색특성 측면에서 α 상과 유사한 거동을 나타낸다. β_1'/β_1' 의 결정립계가 형성되는 이유는 고 함량의 Sn 첨가에 따른 합금의 열전도도가 낮기 때문으로 판단되지만 추후 이에 관한 추가적인 연구가 요구된다. 방짜유기의 경우 Cl^- 이온환경에 노출시간이 3시

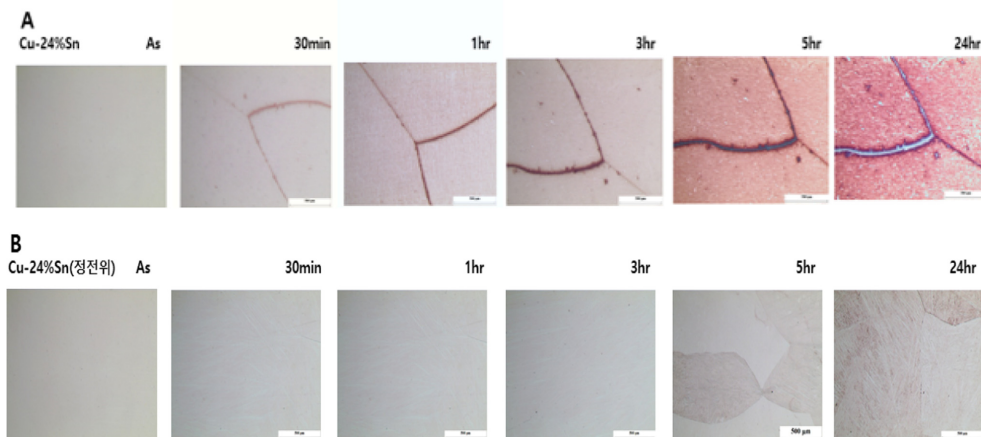


Fig. 3. Optical micrographs showing tarnishing behavior (a) before and (b) after PE treatment of Cu-24wt%Sn alloy as a exposure time in 3.5wt% NaCl solution.

Table 1. Color difference of Bang Ja Yuggi (Cu-22wt%Sn) alloys and $\beta 1'$ alloys as a immersion time after exposure in 3.5wt%NaCl solution

Sample \ Time	As	30 min	1 hr	3 hr	5 hr	24 hr
Cu-22Sn	0	6.84	11.54	13.47	21.3	27.44
Cu-22Sn(정전위)	3.03	6.78	7.73	10.09	13.48	18.31
Cu-24Sn	0.2	3.81	5.83	8.44	12.14	15.27
Cu-24Sn(정전위)	2.51	3.01	3.36	4.12	5.73	7.56

간 이상 경과되면 적록계열의 Cu₂O 부식생성물 뿐만 아니라 청록계열의 patina가 빠르게 시료 표면에 형성되지만, $\beta 1'$ 상의 경우는 적색계열의 Cu₂O가 형성이 지연될 뿐만 아니라 24시간이 경과 시 계면 영역만 patina가 형성되는 등 내 변색성이 크게 향상됨이 주목된다. 변색도 측정결과에 의하면 $\alpha+\beta 1'$ 상으로 구성된 방짜유기보다 최소 2-3배의 내변색 특성 향상 효과가 있음이 확인된다. 결정립계에 Cu-rich 편석영역(α 상과 유사영역)이 제어될 수 있다면 균일하고 안정한 passive한 선택적 산화 막, SnO₂가 기지 전반에 균일하게 연속적으로 형성되어 변색 반응을 더욱 효과적으로 제어할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 앞 절에 언급한 바와 같이 고 Sn 첨가에 기인한 낮은 열전도는 수냉 처리와 같은 급냉에 의해서도 결정립계의 Cu-편석 층을 제어하는 것이 용이하지 않기 때문에 $\beta 1'$ 상 표면 위에 정전위 전해처리가 고려되었다. Fig. 3의 (b)는 $\beta 1'$ 합금 위에 최적 정전위 전해처리 조건에서 정전위 전해처리 후 Cl⁻ 이온에 노출 시간에 따른 변색특성으로써, $\beta 1'$ 단상으로 상 제어 후 정전위 전해처리에 의해 선택적 산화피막이 균일하게 도포된 시료의 경우 24 시간동안 Cl⁻ 이온 환경에 노출 후에도 변색 및 부식이 매우 효과적으로 지연됨이 관찰된다. 노출 시간 측면에서는 15배 이상의 변색억제 효과가 있음이 확인된다(Fig. 3 (b) 참조). 아울러 24시간 경과 후에도 patina의 형성은 관찰되지 않았다. Table 1은 색도 차를 측정하여 변색도를 정량적으로 계산한 결과이다. 표에서 기준시료는 방짜유기 소재로 하였으며, $\beta 1'$ 시료의 경우 Cl⁻ 이온에 24시간 노출 후에도 정전위 전해처리에 따른 색도변화를 고려하면 Cl⁻ 이온의 부식 환경 하에서의 변색도는 5 이하로 육안으로 변색을 구별할 수 없는 수준으로 변색특성이 향상됨을 확인할 수 있다. 광학현미경 관찰과 색도 차

Table 2. Electrochemical parameters of Cu-22wt%Sn and Cu-24wt%Sn with different treatment conditions from Nyquist plot

Sample \ Corrosion date	R _{ct} (Ω)
Cu-22Sn	4720
Cu-22Sn (PE)	6674
Cu-24Sn	8996
Cu-24Sn (PE)	62960

에 의하면 방짜유기(Cu-22wt%Sn) <정전위 전해처리된 방짜유기 < $\beta 1'$ (Cu-24%Sn) <정전위 전해처리된 $\beta 1'$ 순으로 변색특성이 향상되었으며, 특히, $\beta 1'$ 상 제어와 더불어 정전위 전해 처리의 조합은 유기소재의 변색특성을 의미 있게 향상시킬 수 있는 신기술로써 유기제품 제조 업계 및 Cu 및 청동 소재를 기반으로 하는 유사 제품의 방식/변색 기술향상에 크게 기여 할 것으로 판단된다.

3.2 전기화학적 부식특성 평가

방짜유기, $\beta 1'$ 합금 및 두 합금의 정전위 전해처리 후 전기화학 임피던스 분광법(EIS)에 의해 부식 저항값을 측정된 결과이다. 방짜유기는 3.5wt% NaCl 수용액 하에서 부식저항 값이 4720ohm이고, 정전위 전해처리 한 경우는 6674 ohm으로써 정전위 전해처리 전에 비해 1.5배 가량 부식특성이 향상되었으며, 반면, $\beta 1'$ 합금의 부식 저항 값은 8996 ohm, $\beta 1'$ 합금 위에 정전위 전해처리한 것은 62960 ohm으로써 상제어 된 $\beta 1'$ 합금 위에 정전위 전해처리 한 시료 경우 방짜유기에 비해 15배 이상 부식특성이 향상됨을 보여준다(Table 2 및 Fig. 4 참조).

Fig. 5와 Table 3은 동전위 분극실험을 통해 부식 전류밀도(I_{cor}) 및 부식전위(E_{cor}) 값을 측정된 결과이다. 일반적으로 전류밀도가 낮을수록 부식전위 값

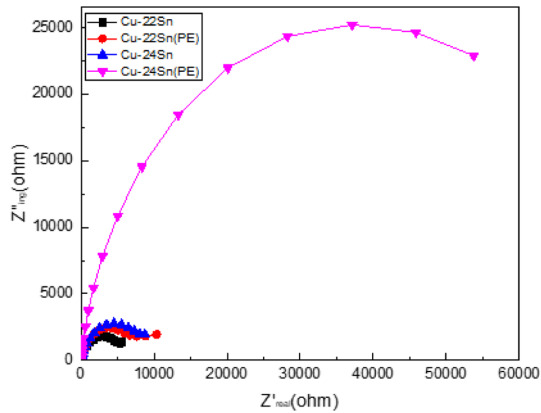


Fig. 4. (a) Nyquist plot of the Cu-22wt%Sn and Cu-24wt%Sn with different treatment conditions after immersion test in 3.5wt%NaCl solution.

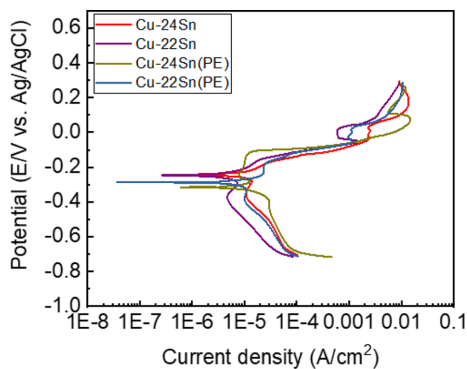


Fig 5. Polarization curve of 22wt%Sn and Cu-24wt%Sn with different heat treatment and before and after potentiostatic electrolysis condition.

이 더 높은 값을 가질수록 부식 저항성이 우수하다.

두 값이 서로 상반 되는 값을 가질 때 부식전류 값이 kinetic한 영향 인자이므로 부식전류 값이 낮을 수록 부식 저항성이 우수한 것으로 해석할 수 있다. 동전의 분극법으로 산출한 부식전류밀도 값은 방짜 유기소재의 경우 $13.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 측정되었으며, 합금설계와 열처리에 의해 상 제어 된 $\beta 1'$ 합금은 $9.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\beta 1'$ 상 위에 정전위 전해처리가 도입된 시료의 경우는 $0.66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 동전위 분극 실험에 의해 산출된 부식특성 값이 앞 절의 변색 및 EIS의한 부식특성 결과와 잘 일치하며 앞 절의 변색특성 측정 결과를 잘 반영한다. 즉, $\beta 1'$ 단일 상 제어 후 정전위 전해처리 도입이 유기 소재의 변색 및 부식 특성

Table 3. Corrosion data of 22wt%Sn and Cu-24wt%Sn with different heat treatment and before and after potentiostatic electrolysis condition

Sample	Corrosion date	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{corr}}(\text{V})$
Cu-22Sn		13.6	-0.236
Cu-22Sn (PE)		10.5	-0.301
Cu-24Sn		9.8	-0.245
Cu-24Sn (PE)		0.66	-0.356

을 극대화시킬 수 있는 효과적인 방법으로 해석된다.

4. 결 론

방짜유기는 $\alpha+\beta 1'$ 의 구성상을 가지며, 이때 α 상은 16wt%의 높은 고용도를 가지지만, 가혹한 Cl^- 이온 환경에서 passivity가 높은 안정한 선택적 산화 막을 형성하기 어렵다. 위의 결과를 종합하면 24wt%의 Sn 조성을 가진 $\beta 1'$ 합금은 입내에 α 이 완전히 제어된 마르텐사이트 형태의 passivity를 갖는 미세조직을 갖지만, 결정립계에 Cu-rich 편석 조직이 형성되어 이를 제어하지 않으면 결정립계가 Cl^- 이온의 확산통로로 작용하여 점진적 변색 및 부식이 일어난다. 반면, $\beta 1'$ 합금에 정전위 전해처리의 도입은 입내 및 입계로부터의 변색 및 부식이 억제되는 균일한 선택적 산화 막을 형성함으로써 방짜 유기재 보다 15배, 2배의 내식 및 내 변색특성을 향상시킬 수 있음이 본 연구로부터 확인되었다. 위의 상 제어 및 정전위 전해처리 신기술의 도입은 유기제품 제조 업계 및 Cu 및 청동 소재를 기반으로 하는 유사 제품의 방식/변색 기술향상에 크게 기여 할 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 연구재단 지원 NRF-2017M3C1B5018722에 의해 수행되었습니다.

References

1. J. S. Lee, I. H. Jeon, and J. S. Park : Journal of Conservation Service, **27** (2011) 421-430.

2. H. Fujiwara, T. Nishimoto, H. Miyamoto, and K. Ameyama : PRICM-8 (2013) 24550.
3. Y. Y. and Kim, H. S. Kim : Metals and Materials International **25** (2019) 465-472.
4. C. Dutkiewicz and H. Fallowfield : J. Appl. Microbiol. **85** (1998) 597-602.
5. Y. Pang, J. A. Patterson, and T. J. Applegate : Poult. Sci **88** (2009) 586-592.
6. S. Subhadarshini, R. Singh, D. K. Goswami, A. K. Das, and N. Ch. Das : Langmuir **35**(52) (2019) 17166-17176.
7. M. E. Villanueva, A. M. del Rosario Diez, J. A. González, C. J. Pérez, M. Orrego, L. Piehl, S. Teves, G. J. Copello : ACS Applied Materials & Interfaces **8** (25) (2016) 16280-16288.
8. J. Muller, B. Laik, and I. Guillot : Corrosion Science, **77** (2013) 46-51.
9. L. C. Tsao and C. W. Chen : **63** (2012) 393-398.
10. C. S. Lee : Paper of MS degree in Pusan National Univeristy (2020) 25-32.
11. T. Wang, J. Wang, and Y. Wu : Corrosion Science, **97** (2015) 89-99.
12. F. Ammeloot, C. Fiaud, and E. M. M. Sutter : Electrochimica Acta **44** (1999) 2549-2558.
13. L. Robbiola T. T. M. Tran, P. Dubot, O. Majerus, and K. Rahmouni : Corrosion science **50** (2008) 2205-2215.
14. M. J. Hutchison and J. R. Scully : Electrochimica Acta, **283** (2018) 806-817.