자동차 변속기 기어용 Cr-Mo-Si강의 가스 침탄 중 표면 산화반응 연구

최종길¹ · 김동휘^{1,*} · 조봉래¹ · 홍승현² · 박준영³ · 박성준³

¹현대자동차 남양연구소 특수강재료개발팀

²현대자동차 남양연구소 금속재료리서치랩

³재료연구소 금속재료연구본부 철강재료연구실

A Research on the Surface Oxidation During Gas Carburization of Cr-Mo-Si Steels for the Automotive Transmission Gears

Joong-Kil Choe¹, Dong-Hwi Kim^{1,*}, Bong-Lae Jo¹, Seung-hyun Hong², Jun Young Park³, and Seong-Jun Park³

¹Iron and Steel Development Team, Hyundai Motor Company, Hwasung 18280, Republic of Korea

²Metallic Material Research Lab., Hyundai Motor Company, Hwasung 18280, Republic of Korea

³Steel Department, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Republic of Korea

Abstract: As global regulations of CO₂ emissions and fuel consumption efficiency become more strict, the automotive powertrain system has become more compact with lower lubrication viscosity. With the current trends in powertrain system improvement, the operating conditions of powertrain components such as gears are becoming more severe. As a result, it is increasingly important to improve the strength and durability of the materials used for the powertrain system by optimizing alloy design and heat treatment. Much research and development has focused on improving components by heat treatment, and especially carburization. Also, many different alloy concepts, such as Fe-Cr-Mo or Fe-Cr-Ni systems have been proposed for automotive components. Among various approaches, Cr and Si, and solid solution hardening, are known to effectively increase hardenability. However, it has been reported in many works that the carburized case depth can also be reduced by increasing the Cr/Si content, due to oxide film formation. The mechanism of Cr/Si oxide film formation during carburization has not yet been clearly determined. In the present work, therefore, the mechanism of surface oxide film formation during carburization was examined. Also, the microstructure, composition and crystal structure of different oxides were examined and compared in detail.

(Received September 6, 2019; Accepted December 19, 2019)

Keywords: carburization, oxide film, hematite, magnetite

1. 서 론

최근 자동차 배기가스에 의한 대기오염 영향도가 증가하면서 CO₂ 발생량, 연비 등 환경과 관련된 규제가 전세계적으로 꾸준히 강화되는 추세이다. 이러한 흐름에 맞춰 파워트레인 시스템 분야에서는 다운사이징 기반 경량화, 기어형상-윤활 최적화 등을 활용한 전달효율의 개선을 통해

강화된 환경규제에 대응하기 위한 연구를 활발하게 진행하고 있다. 특히 다운사이징은 파워트레인 시스템 전체 중량을 감소시켜 연비 및 전달효율을 가장 효과적으로 개선할 수 있는 기술로 알려져 있지만, 시스템을 구성하는 부품의 크기 역시 줄어들면서 동일 토크(load) 조건이더라도 각 부품에 전달되는 응력(stress) 및 회전수가 증가해 부품의 구동환경을 더욱 가혹하게 만들어 부품 수명을 단축시키기도 하기 때문에 파워트레인 시스템 부품의 내구신뢰성 개선을 위해 부품 성분 강화 혹은 열처리 조건 최적화 등 성능 개선을 위한 연구가 동시에 진행될 필요가 있다.

반복적인 굽힘과 끊임없는 접촉이 발생하는 구동환경에 노출된 기어는 주로 가스 침탄 열처리를 통해 표면 마모

- 최종길 · 김동휘 · 박준영 · 박성준: 연구원, 조봉래: 글로벌R&D마스터, 홍승현: 연구위원

*Corresponding Author: Dong-Hwi Kim

[Tel: +82-31-5172-4363, E-mail: donghwi.kim@hyundai.com]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. The chemical composition of Cr-Mo-Si steels

	C	Cr	Si	Mo	Mn	Nb	Fe
2.3Cr-0.9Si-0.3Mo	0.18	2.31	0.89	0.29	0.59	0.021	Bal.

저항성 및 내구성능을 확보한다. 가스 침탄 열처리 는 일반적으로 850 °C 이상의 온도에서 메탄(CH₄), 프로판(C₃H₈) 등 탄화수소 가스의 연소를 통해 만들어진 변성 가스 혹은 캐리어 가스라 불리는 분위기 이용해 부품 표면에 탄소를 장입시키는 열처리 공법이다. 침탄에 의해 탄소가 장입된 표면 경화층은 Hv 700 이상의 높은 경도를 확보할 수 있고, 심부 비경화층은 소입 및 소려(Quenched and Tempered) 처리되어 강도와 인성이 적절하게 조화를 이루고 있기 때문에 높은 굽힘 피로강도와 내마모성을 동시에 확보할 수 있다 [1-3]. 일반적으로 침탄 중 탄소의 장입은 아래와 같은 가스 분해 반응이 부품 표면에서 진행되는데, 이러한 분해 반응은 열역학적 평형상태에 의해 결정되기 때문에 침탄 시 로내 가스 분압의 정밀한 측정 및 제어가 중요한 것으로 알려져 있다 [3,4].

하지만 지속적인 부품 내구성 개선 요구에 대응하기 위해 소재의 Cr, Mn, Mo, Si 등 산화성 원소의 함량이 증가한 소재의 적용이 확대됨에 따라 열처리 시 산화/환원반응에 대한 민감도 역시 증가하면서, 침탄 시 진행되는 금속원소-가스 성분간 산화/환원 반응이 침탄 품질에 미치는 영향이 증가하고 있다.

Fe 및 합금강의 고온 산화에 대한 연구는 oxidation kinetics 및 oxide film structure 관점에서 1940년대부터 꾸준히 진행되어 왔다 [5-8]. 먼저 Fe의 산화 특성의 경우, Goursat과 Smeltzer의 연구에 의해 1) 800~1,000 °C에서 Fe의 산화 속도는 산소압력에는 무관하지만 $\sqrt{t}$ 에 비례하고, 2) 95% 이상의 wüstite(Fe_{1-x}O) inner layer와 hematite(Fe₂O₃)/magnetite(Fe₃O₄)의 outer layer로 구성된 2중 구조 산화피막을 갖는 것이 확인되었다 [9]. Fe의 산화거동 및 피막 특성에 대한 유사한 연구결과는 Zheludkevich [10], Trindade [11], Pujilaksono [12]의 연구 및 Chen의 리뷰[13,14]에서도 확인할 수 있다.

한편 합금강의 고온 산화거동은 Simms와 Little의 Fe-2.25Cr-1Mo강에 대한 연구, Hazan *et. al.*의 AISI 4340강에 대한 연구나 Bouhieda *et. al.*, Norden *et. al.* 및 Nguyen

et. al. 등의 산소분압에 따른 선택적 산화거동(Selective oxidation) 연구 등에 잘 나타나 있다 [15-19]. 특히 G. C Wood는 그의 리뷰 논문에서 산소 친화도가 서로 다른 금속원소간 산화거동에 대해 잘 분류해 뒀는데 [20], 논문에 따르면 합금원소는 산소 친화도가 서로 다르고 산화 스케일과 매트릭스에서의 확산계수 역시 차이 나기 때문에 산화속도 및 산화물의 종류에 대한 연구는 다층적이고 종합적인 접근을 통해 진행될 필요가 있는 점을 지적했다. 이에 본 연구에서는 최근 사용량이 증가하고 있는 고 Cr-Mo-Si 합금강을 대상으로 침탄 중 발생하는 표면 산화 피막의 정성적 특징에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

본 연구를 위해 위해 표 1의 조성을 가진 Cr-Mo-Si 소재를 이용하였다. 편의를 위해 본 연구에서는 ‘2.3Cr-0.9Si-0.3Mo’로 표기하였다. 해당 소재는 (주)한국진공야금의 진공 유도용해로를 이용해 지름 350 mm, 길이 600 mm의 크기로 주조하여 1,200 °C에서 2시간 균질화 열처리한 뒤 950 °C 이상에서 지름 40 mm의 봉강으로 압연한 후 공냉하였다.

본 연구에서 목표로 하고 있는 소재 성분-침탄로 가스 특성에 의한 산화-환원거동을 정확히 분석하기 위해, 해당 VIM 봉강은 양산 환경과 동일한 조건에서 제작하여 가공 공정 시 발생할 수 있는 영향을 최소화 하였다. 먼저 지름 40 mm 봉강을 길이 50 mm 단위로 절단하여 950도에서 열간 단조를 통해 지름 42 mm의 단조품으로 제작하였다. 이후 단류선 및 밴드조직 균질도에 의한 영향을 최소화하기 위해 양산공정과 동일하게 1,150 °C로 재가열하여 2시간 균질화 처리 후 730 °C에서 140분간 등온 유지를 통해 구상화 열처리를 진행하였다. 단조품은 1차적으로 선삭 가공을 통해 외형 치수를 확보한 뒤 기어의 치형 가공을 위한 호빙-최종 치수 가공을 위한 셰이빙 공정을 진행하였다. 그런데 Nb 등 입계 미세화 원소가 포함된 소재의 경우 표면 소성가공층이 증가하면 소성변형 층 내 재결정된 입도의 성장이 억제되어 Cr 및 O 등 산화성 원소가 입계를 따라 쉽게 확산되며 산화피막 형성을 촉진, 침탄 깊이가 감소하는 것으로 알려져 있다 [21]. 따라서 본 연구에서는 이를 방지하기 위해 선삭, 호빙 및 셰이빙 공정에서 신규

Table 2. Details of the carburizing condition and furnace gas composition

	Temperature	Carbon Potential	Time	P _{CO}	P _{CO2}	log P _{O2}	P _{H2}	Dew point	P _{N2}
Reductive Atmosphere	930 °C	0.95%	140 min.	21.84%	0.189%	-19.43	40.9%	-5.7 °C	Bal.
Oxidative atmosphere	930 °C	0.95%	140 min.	20.62%	0.481%	-20.16	41.2%	-5.1 °C	Bal.

가공툴을 이용하여 표면 소성가공층 형성을 최대한 억제하였다.

가공된 기어는 표면 이물질 제거를 위해 에탄올세척 1회-온수세척 2회 실시하였고, 이후 후시 남아있을 지 모르는 유기물을 모두 제거하기 위해 불꽃 가열 방식의 예열로를 이용해 580 °C에서 30분 동안 탈지 공정을 진행하였다. 이후 해당 기어는 설비 내 가스 조성에 따른 침탄 영향도의 비교를 위해 변성식 환원로와 직접반응(적주)식 산화로에서 각각 침탄처리 되었다. 세부 열처리 조건 및 가스 조성은 표 2와 같다.

침탄처리된 기어의 표면 경화층은 Future tech.사의 비커스 경도계를 이용해 500 g의 하중으로 5지점 이상 측정 후 95%의 신뢰수준으로 평균을 계산해 경도 및 경화층 깊이를 계산하였다. 특히 500 g 하중으로 비커스 경도를 측정하는 경우, Hv 700 기준 약 37 μ m의 압흔이 형성되기 때문에 적절한 간격으로 측정하지 않으면 전후 압흔의 소성변형 영역에 의한 경도 왜곡이 발생할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 해당 경도 왜곡 효과를 최대한 배제하기 위해 100 μ m 간격으로 경도를 측정하였다.

기어 산화부의 표면/깊이 방향 특성은 JEOL사의 주사전자현미경(SEM, JMS-7001F) 및 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F)을 이용해 분석하였다. 먼저 표면 특성의 경우, 가스 및 직접 접촉한 원래 상태를 최대한 유지하기 위해 열처리 직후 에탄올을 이용한 초음파 세척 및 건조 외에는 어떠한 기계적 가공 혹은 연마를 적용하지 않고 분석을 진행하였다. 깊이 방향 특성의 경우, 기어 축에 대한 횡방향(TD방향)으로 절단하여 콜드 마운팅한 다음 400/800/1500/2000 grit 사포를 이용하여 기계적으로 연마하였다. 이후 6/3/1 μ m 다이아몬드 서스펜션을 차례로 이용하여 경면으로 연마한 뒤 에탄올로 초음파 세척한 샘플을 에칭없이 백금 코팅하여 SEM 분석 시 발생할 수 있는 전자의 대전현상을 최대한 억제하였다. 표면 산화피막의 결정구조와 성분분포를 상세 분석하기 위한 TEM 시편의 경우, 표면 피막의 손상을 최소화하기 위해 TEM에 설치된 Focused Ion Beam(FIB) 장비를 이용해 두께방향(ND)으로 10 μ m × 10 μ m 크기의

박막으로 가공하여 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 변성식 환원로와 적주식 산화로에서 각각 열처리한 2.3Cr-0.9Si-0.3Mo 소재의 침탄층 경도를 측정한 결과이다. 변성식 환원로 침탄품의 표면경도가 Hv 60 낮은 것을 제외하면 경화층의 경도 및 깊이는 적주식 산화로 침탄품보다 우수한 것으로 확인됐다.

그림 2(a), (b)에서 확인할 수 있듯이 표면 산화물의 형태 및 분포는 침탄 설비에 따른 뚜렷한 차이를 보여주고 있었다. 그림 2(a)는 변성식 환원로에서 침탄 처리한 기어 표면의 저배율 SEM 분석 결과이다. 해당 기어의 표면에는 불연속적인 알갱이 형태가 전체적으로 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 반면에 적주식 산화로에서 열처리한 기어의 경우, 그림 2(b)에서 볼 수 있듯이 매끈한 피막에 의해 표면이 전체적으로 고르게 덮여있었다.

설비 특징에 따른 침탄 중 표면반응의 차이는 단면에서도 명확하게 확인할 수 있었다. 그림 3(a)는 변성식 환원로에서 침탄 처리한 기어의 단면 분석결과이다. 그림 2(a)

Fig. 1. Vickers hardness measurement results of gears carburization under the reductive and oxidative atmosphere

Fig. 2. Surface SEM Images of gears (a) carburized under the reductive atmosphere and (b) oxidative atmosphere

Fig. 3. Surface SEM images of carburized gears (a) under the reductive atmosphere and (b) under the oxidative atmosphere

의 표면 분석에서 확인된 알갱이 형태의 표면 조직은 약 3 µm 두께로 분포해 있고, 1 µm 이하의 구형 산화물(sub-surface oxidation)이 표면 직하 약 3 µm 깊이까지 분포해 있으며, 입계산화(inter-granular oxidation)가 10 µm 깊이까지 전체적으로 균질하게 진행되어 있었다. 반면 적주식 산화로에서 침탄처리 한 경우, 그림 3(b)에서 볼 수 있듯이 입계산화는 발생하지 않았지만 표면에 약 3 µm 두께의 산화피막(oxide film)이 형성되어 있다. 또한 구형 산화물(sub-surface oxidation)이 표면 직하 약 1 µm 영역에 분포해 있으나, 그 수는 변성식 적주로 침탄품 대비 적은 것을 확인할 수 있다.

SEM 분석에서 확인된 변성식/적주식 침탄품의 표면 산화특성 차이를 상세하게 비교하기 위해 TEM 분석을 진행하였다. 그림 4는 변성식 환원로에서 침탄 처리한 2.3Cr-0.9Si-0.3Mo 소재의 단면 TEM 및 EDS 분석 결과이다. 먼저 표면에 고르게 분포한 불연속적 알갱이 형태의 조직은 산화되지 않은 Fe로 확인되었다. 표면 직하 3 µm 영역에서 주로 관찰된 구형 산화물은 대부분 수십~수백 nm 크기의 Si 산화물이었으며, Cr 산화물은 약 1 µm 크기의 불규칙적 형태의 (Fe,Cr)₃O₄의 spinel 구조를 갖고 분포해 있었다. 또한 3~10 µm 깊이에서 확인된 입계 산화의 경우 Si 산화물로 구성된 것으로 확인되었는데, 이는 침탄 시 분위기 가스에 포함된 산소가 움직임이 쉬운 입계를 따라 확

Fig. 4. TEM analysis results of gears carburized under the reductive atmosphere. (a) General microstructure with diffraction pattern of oxides, (b) EDS mapping results and (c) EDS line profile results

Fig. 5. TEM analysis results of gears carburized under the oxidative atmosphere (a) general microstructure with diffraction pattern of oxide layers, (b) EDS mapping results and (c) EDS line profile results

산되면서 산소 친화도가 가장 높은 Si와 우선 반응하여 형성되기 때문인 것으로 판단된다 [22,25].

반면에 적주식 산화로에서 침탄처리된 기어의 경우, 그림 5에서 확인할 수 있듯이 대부분의 산화물이 피막 형태로 표면에 형성되어 있었다. 약 3 µm 두께 표면 산화피막의 성분

Table 3. Calculated and measured CO/CO₂ value for Fe oxidation

CO/CO ₂ (Ellingham diagram)		CO/CO ₂ (measured)	
		Reductive atmosphere	Oxidative atmosphere
Fe+CO ₂ ↔ FeO+CO	1.08E+7		
3FeO+CO ₂ ↔ Fe ₃ O ₄ +CO	1.01E+6	1.16E+2	0.43E+2
2Fe ₃ O ₄ +CO ₂ ↔ 3Fe ₂ O ₃ +CO	1.01E+2		
Stable Fe oxide film		Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃

및 회절패턴 분석 결과, 바깥쪽부터 Fe₂O₃(Hematite)-Fe₃O₄(Magnetite)-(Fe,Cr)₃O₄(Spinel)의 순서로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 Si 산화물의 경우 기어 내부 구형 산화물로 주로 관찰되었으나 피막의 Spinel-Magnetite 층에 전체적으로 고르게 분포해 있음을 확인할 수 있다.

850 °C 이상의 고온에서 진행되는 침탄 열처리 중 발생하는 가스-금속원소간 산화/환원 반응 거동에 대한 연구는 다양한 온도/분위기 조건에서 수행되어 왔다 [22-27]. 침탄 시 로내 분위기를 구성하고 있는 가스는 금속 원소와 반응성에 따라 크게 산화성의 O₂, CO₂, H₂O와 환원성의 H₂, CO로 나눌 수 있는데, 해당 가스와 금속원소간 산화/환원 반응은 일반적으로 Ellingham diagram을 이용해 반응에 참여하는 가스 및 산화/환원 여부를 결정한다 [28,29].

해당 반응 중 O₂와 H₂O에 의한 산화는 공정 초반에 선택적 산화반응(selective oxidation)을 통해 Cr, Mn, Si 등 산화 경향이 강한 원소와 우선적으로 반응하여 산화물을 형성하는 것으로 알려져 있다 [30,31]. 따라서 본 연구에서도 가스 측정 결과 설비별 차이가 크지 않고 반응 초반 Cr/Si와 선택적 산화가 일어나는 O₂/H₂O에 의한 산화보다는 CO/CO₂에 의한 Fe 산화 거동 분석을 통해 변성식/적주식 설비에서 열처리된 제품의 표면에서 확인된 Fe 산화/환원반응을 비교하였다.

표 3에는 Ellingham diagram을 활용해 확인한 Fe 및 Fe 산화물의 산화/환원에 대한 CO/CO₂ 기준값과 변성식/직접반응식 산화설비의 분위기 측정값이 주어져 있다. Fe의 산화/환원반응의 경우, 측정 CO/CO₂ 분율이 평형값보다 작으면(CO↓ 혹은 CO₂↑) 오른쪽, 즉 산화반응이 활발해진다. 반대로 CO/CO₂ 분율이 평형값보다 크면(CO↑ 혹은 CO₂↓) 왼쪽, 즉 환원반응이 활발해지게 된다.

변성식 환원로의 로내 CO/CO₂ 측정결과는 1.16E+2로써

Fe-FeO, FeO-Fe₃O₄ 반응을 위한 1.08E+7, 1.01E+6보다는 작지만 Fe₃O₄-Fe₂O₃ 반응을 위한 1.01E+2보다는 크다. 따라서 변성식 설비 분위기에서 침탄 시 Fe는 산화과정을 거쳐 최종적으로 Fe₃O₄, 즉 magnetite를 형성하게 된다. 특히 Fe→FeO→Fe₃O₄ 과정을 거치는 철의 산화과정과 달리, Cr을 포함한 합금강은 FeO의 형성을 억제하는 대신 Cr₂O₃를 형성하여 (Fe,Cr)₃O₄를 안정화시키는 것으로 알려져 있는데, 이는 본 연구에서 관찰된 표면 산화피막 특징과 일치한다 [32,33].

반면에 적주식 산화로의 CO/CO₂ 분압 측정결과는 0.43E+2로써 Fe₂O₃가 안정한 영역에 해당한다. 따라서 반응 초기에 분위기 가스-부품 계면에서 우선적으로 형성된 (Fe,Cr)₃O₄가 CO₂에 의해 지속적으로 산화되면서 Fe의 가장 안정적인 형태, 즉 Fe₂O₃(hematite)로 변하게 된다. 이 산화 과정에서 분자량이 큰 CO₂가 소재 내부로 들어가는 대신 Fe/Cr 혹은 주변 산화물에 포함된 Fe²⁺/Cr³⁺ 양이온이 가스-산화물 계면으로 확산해 올라오며 표면 피막을 형성하는 형태로 반응이 진행된다. 또한 Cr의 산화 반응성이 Fe보다 강하긴 하지만, Cr의 산화물 내 확산 혹은 치환 속도가 Fe 대비 느리기 때문에 Cr은 주로 피막 내부, 즉 제품 표면-피막 계면에 (Fe,Cr)₃O₄의 형태로 존재하는 반면, Fe는 지속적으로 확산되면서 spinel 바깥쪽으로 Fe₃O₄-Fe₂O₃의 산화층을 만들게 된다 [24,34]. 결과적으로 피막은 안쪽부터 Cr-rich (Fe,Cr)₃O₄(spinel)-Fe₃O₄(magnetite)-Fe₂O₃(hematite)의 층상 구조를 이루게 된다. 또한 로내 분위기에 존재하는 O₂/H₂O 분자 역시 확산을 통해 표면 피막을 통과해야 소재 내부의 Cr/Si와 접촉할 수 있기 때문에 결과적으로 변성식 환원로의 열처리품 대비 선택적 산화반응 속도가 감소, 내부 구형 산화물의 수가 줄어든 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 CO/CO₂ 분압비가 상이한 두 열처리 설비에서 발생하는 2.3Cr-0.9Si-0.3Mo 소재의 침탄 중 산화/

환원반응을 비교 분석하였다. 분석 결과, 소재에 포함된 높은 Cr 함량으로 인해 두 설비에서 공통적으로 침탄 중 산화반응이 촉진되며 spinel 구조의 $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 산화물이 형성된 것을 확인하였다. 특히 적주식 산화로의 경우, CO/CO_2 분압비가 낮아 Fe_2O_3 가 안정적이기 때문에, 초기 형성된 $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ spinel이 지속적으로 산화되며 최종적으로 약 $3\ \mu\text{m}$ 두께를 가진 Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 층상구조의 표면 산화피막을 형성하는 것이 확인되었다. 반면에 CO/CO_2 분압비가 높아 Fe_3O_4 가 안정적인 변성식 환원로에서는 $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 를 유지하고 있었으며, 대신 소재 내부로 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 의 확산이 진행되며 선택적 산화에 의한 Cr/Si 구형 산화물 및 SiO_2 입계산화가 뚜렷하게 발생하는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. J. Dossett and G. E. Totten, ASM Handbook 4A, pp. 528-559, ASM International, OH (2013).
2. J. R. Davis, Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics, pp. 17-44, ASM International, OH (2009).
3. J. I. Hwang, A. T. Melville, T. G. Jhee, and Y. K. Kim, *Met. Mater. Int.* **15**, 159 (2009).
4. C. A. Stickels, C. M. Mack, and M. Brachaczek, *Metall. Trans. B* **11B**, 471 (1980).
5. F. N. Rhines, *Trans. AIME* **137**, 246 (1940).
6. L. S. Darken, *Trans. AIME* **150**, 157 (1942).
7. C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **99**, 369 (1952).
8. C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 627 (1956).
9. A. G. Goursat and W. W. Smeltzer, *Oxid. Met.* **6**, 101 (1973).
10. M. L. Zheludkevich, A. G. Gusakov, A. G. Voropaev, A. A. Veher, K. A. Yasakau, and M. G. S. Ferreira, *Oxid. Met.* **62**, 223 (2004).
11. V. B. Trindade, R. Borin, B. Z. Hanjari, S. Yang, U. Krupp, and H.-J. Christ, *Mat. Res.* **8**, 365 (2005).
12. B. Pujilaksono, T. Jonsson, M. Halvarsson, J.-E. Svensson, and L.-G. Johansson, *Corros. Sci.* **52**, 1560 (2010).
13. R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen, *Oxid. Met.* **57**, 53 (2002).
14. R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen, *Oxid. Met.* **59**, 433 (2003).
15. N. J. Simms and J. A. Little, *Oxid. Met.* **57**, 283 (1987).
16. E. Hazan, Y. Sadia, and Y. Gelbstein, *Corros. Sci.* **74**, 414 (2013).
17. S. Bouhieda, F. Rouillard, V. Barnier, and K. Wolski, *Oxid. Met.* **80**, 493 (2013).
18. M. Norden, M. Blumenau, T. Wuttke, and K. Peters, *Appl. Surf. Sci.* **271**, 19 (2013).
19. T. D. Nguyen, J. Zhang, and D. J. Young, *Oxid. Met.* **81**, 549 (2014).
20. G. C. Wood, *Oxid. Met.* **2**, 11 (1970).
21. E. Yutaka, U. Minoru, and Y. Masakatsu, *ISIJ Int.* **55**, 227 (2015).
22. R. Chatterjee-Fischer, *Metall. Trans. A* **9A**, 1553 (1978).
23. C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 627 (1956).
24. C. T. Fujii and R. A. Meussner, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 435 (1967).
25. J. D. Verhoeven, Nailu Chen, and A. J. Bevolo, *J. Heat. Treat.* **9**, 73 (1992).
26. R. Y. Chen and W. Y. D. Yuen, *Oxid. Met.* **59**, 433 (2003).
27. V. A. Lashgari, C. Kwakernaak, and W. G. Sloof, *Oxid. Met.* **81**, 435 (2014).
28. H. J. T. Ellingham, *J. Soc. Chem. Ind.* **63**, 125 (1944).
29. D. R. Gaskell, *Introduction to the thermodynamics of materials*, 5th ed., 305, Francis & Taylor, NY (2008).
30. S. Bouhieda, F. Rouillard, V. Barnier, and K. Wolski, *Oxid. Met.* **80**, 493 (2013).
31. L. Cho, S. J. Lee, M. S. Kim, and B. C. De Cooman, *Metall. Mater. Trans. A* **45A**, 4484 (2014).
32. P. A. Labun, J. Covington, K. Kuroda, G. Welsch, and T. E. Mitchell, *Metall. Trans. A* **13A**, 2103 (1982).
33. K. Kuroda, P. A. Labun, G. Welsch, and T. E. Mitchell, *Oxid. Met.* **19**, 117 (1983).
34. G. C. Wood, *Corros. Sci.* **2**, 173 (1962).