

## 액체급냉법에 의해 제조한 비정질 Co-Nb-B 합금의 전기화학적 부식 특성

김은선<sup>1</sup> · 김현구<sup>1</sup> · 장희진<sup>2,†</sup><sup>1</sup>광주광역시 동구 서석동 조선대학교 물리교육과<sup>2</sup>광주광역시 동구 서석동 조선대학교 재료공학과

(2014년 6월 21일 접수, 2014년 8월 26일 수정, 2014년 8월 28일 채택)

## Electrochemical Corrosion Properties of Amorphous Co-Nb-B Alloys Prepared by Melt-Spinning Method

Eun-Sun Kim<sup>1</sup>, Hyun-Goo Kim<sup>1</sup>, and HeeJin Jang<sup>2,†</sup><sup>1</sup>Department of Physics Education, Chosun University, Seoseok-dong, Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea<sup>2</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received July 21, 2014; Revised August 26, 2014; Accepted August 28, 2014)

This study was undertaken to examine the electrochemical corrosion properties of an  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  and  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_8\text{B}_{10}$  amorphous alloys prepared by melt-spinning method under various conditions. The potentiodynamic polarization responses at various levels of pH (pH 2, pH 7, pH 12) showed that the corrosion current rate of  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  alloy is lower than that of  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_8\text{B}_{10}$  alloy in all levels of pH, implying the general corrosion resistance of the alloy with higher Nb content is better than that with higher Co content. The pitting potential of  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  alloy was also better than that of  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_8\text{B}_{10}$ , evidenced by the higher pitting potential. Nb is thought to be effective in increasing the protectiveness of the passive film and hence to improve the corrosion resistance of Co-Nb-B alloys.

**Keywords :** amorphous alloys, Co-Nb-B alloys, potentiodynamic polarization, uniform corrosion, pitting

## 1. 서론

비정질 합금은 높은 강도와 내구성을 발휘할 수 있어 고강도 경량 부품이 필요한 분야에 널리 적용될 수 있으며, 현재 고급 스포츠용품, 휴대용 전자기기 케이스 등에 활용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 여러 분야에서 미래형 첨단소재로서 각광받고 있는 비정질 금속을 널리 이용하기 위해서는 그 내구성을 결정하는 부식 저항성에 대한 연구가 필수적이다. 비정질 합금은 일반적으로 결정질 합금에 비하여 내식성이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 대개의 비정질 재료와 마찬가지로 Co, Fe 기지 비정질 합금의 높은 잠재력과 중요성에 비하여 부식 특성에 관한 연구는 많이 이루어지지 않은 상황이다. Co, Fe에 Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo 등을 첨가하여 비정질 합금을 제조하면 부식저항성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 특히 Nb은 열역학적으로 매우 안정한 금속에 속하므로 Fe 기지에 첨가했을 때 부식 저항성

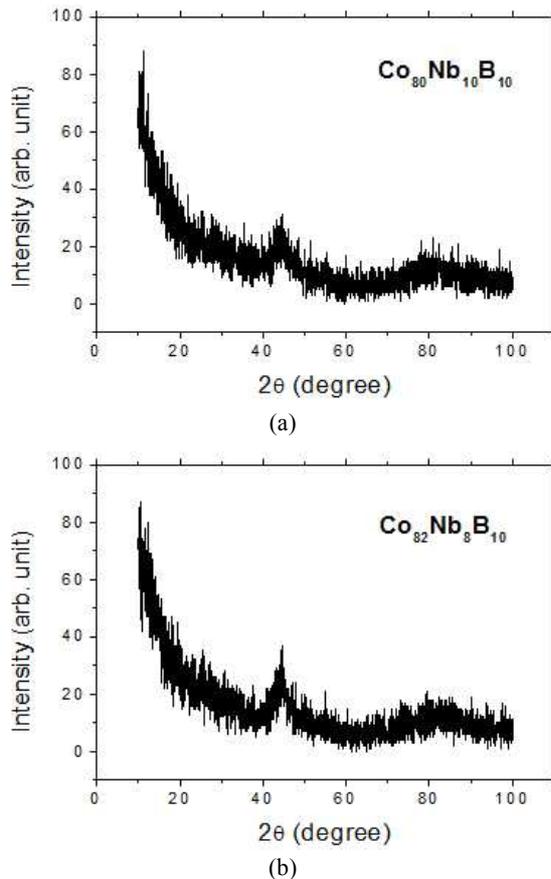
뿐만 아니라 비정질 형성능의 개선도 기대할 수 있다. Niu 등<sup>4)</sup>은 600~800° C의  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S-CO}_2$  가스 혼합물 내에서 15~30 wt.%의 Nb을 함유하는 합금들의 부식 저항성을 연구한 바 있다. 또한 Mariano 등<sup>5)</sup>은 Fe-Cu-Nb-Si-B 계 비정질 합금으로 부식 특성을 연구하였으며, Zohdi 등<sup>6)</sup>은 비정질 리본합금  $\text{Fe}_{55-x}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_x$  ( $x = 0, 3, 4$  at.%)의 부식 특성을 연구하였다. 이들의 연구 결과들은 Nb의 첨가가 부식저항성을 크게 증가시킴을 보여주었다.

본 연구에서는 액체급냉법에 의해 제작된 Co-Nb-B 비정질 합금의 부식 특성을 전기화학적으로 측정하였다. 시료의 X-선 회절무너로부터 비정질 여부를 확인하였고, 전기화학적 분극실험을 통해 합금의 조성, pH 및 NaCl 수용액 농도가 균일부식 및 공식에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 비정질 합금을 제조하기 위하여 먼저 순도가 99.9 % 이상인 Co, Nb, B를 고주파 유도가열에 의해

<sup>†</sup> Corresponding author: heejin@chosun.ac.kr

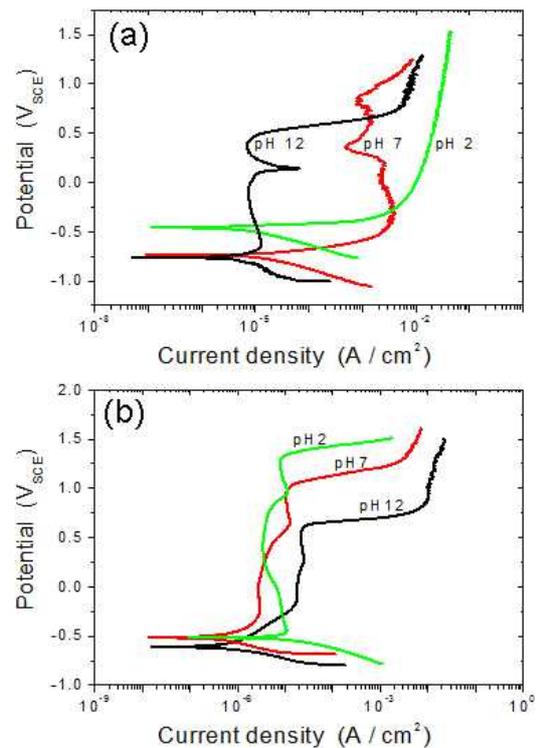


**Fig. 1.** XRD spectra of amorphous  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  (a) and  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_8\text{B}_{10}$  (b) alloys.

Ar 가스 분위기하에서 용해하여  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$ ,  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_8\text{B}_{10}$  (at.%)과 같은 모합금을 만들었다. 이 모합금의 표면에 형성된 산화막을 연마하여 제거한 뒤 적당한 크기로 깨어서 이를 석영 노즐에 넣어 재용해하고 진공 단일 로울러 액체 급냉장치를 사용하여 리본형의 비정질 합금 시편을 제작하였다.

제작된 시료의 상태를 조사하기 위하여 X선 회절기(X-ray diffractometer, XRD)를 사용하였다. 이때 엑스선은  $\text{CuK}\alpha$  선( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) 이고, 가속 전압은 50 kV, 필라멘트 전류는 50 mA, scanning speed는  $2^\circ / \text{min}$ , 측정각도 범위  $2\theta$ 를  $10^\circ$  에서  $100^\circ$  까지 변화시켰다.

본 연구에서는  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합하여 제조한  $25^\circ \text{C}$ 의 pH 2, pH 7 및 pH 12 완충용액과 0.1 M 및 0.01 M의 NaCl 수용액을 사용하여 분극실험을 수행하였다. 1시간 이상 질소를 주입하여 탈기한 용액을 전해질로 하고 기준전극으로는 포화칼로멜 전극(SCE)을, 대전극으로는 백금(Pt)선을 사용하였다. 시편의 표면적은  $0.1 \text{ cm}^2$  정도가 되도록 마스크 테이프를 피복하였고, 시편의 전기 접촉을 위하여 silver paste를 이용하여 구리 선을 연결하였다.



**Fig. 2.** Polarization curves of (a) cobalt and (b) niobium measured in pH 2, pH 7 and pH 12 buffer solutions.

부식전위와 부식속도, 공식전위를 조사하기 위하여 동전위 분극시험(potentiodynamic polarization)을 수행하였다.  $-1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 에서 5분간 음극환원을 실시하고 30분 동안 개방회로전위(open circuit potential)가 안정되도록 대기한 후 개방회로전위로부터  $0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$  낮은 전위로부터  $0.001 \text{ V/s}$ 의 속도로 전위를 상승시키면서 전류밀도를 측정하였다. 실험은 3회씩 반복하였고, 그 데이터 평균값을 이용하여 용액의 pH, NaCl 수용액의 농도, 합금 조성이 각각의 비정질 합금의 균일 부식 및 공식에 미치는 영향을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 melt-spinning법을 통해 제조된  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$ ,  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_8\text{B}_{10}$  합금의 XRD 스펙트럼이다. 모든 스펙트럼에서 특정한 피크는 관찰되지 않았으며, 따라서 모든 시료가 비정질 상태임을 확인할 수 있었다.

합금의 부식 특성을 서술하기에 앞서, 비교를 위하여 순 금속 Co와 Nb의 분극 곡선을 Fig. 2(a), Fig. 2(b)에 각각 나타내었다. pH 2에서 Co는 부동태화되지 않고 전위가 증가함에 따라 활발히 부식되는 형태를 보였으나, pH 7에서는 불안정한 부동태 경향을 보였다. pH 12에서 Co는 넓은 부동태 구간이 나타났으며, 약  $0.2 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 에서 전류가 증가다가 감소하는 현상을 보였다. 이는 E-pH 도<sup>7)</sup>에 근거하여,

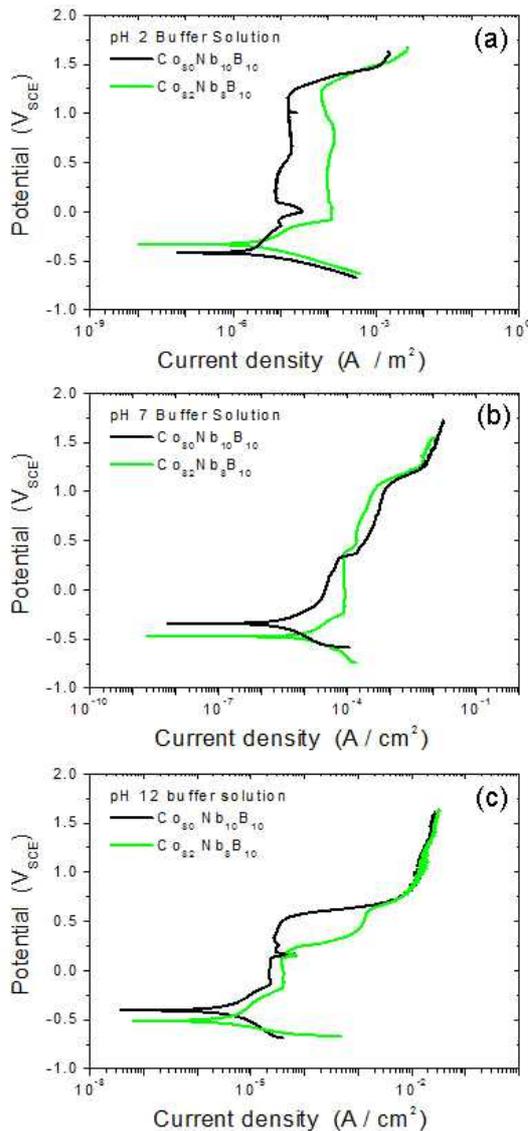


Fig. 3. Polarization curves of Co-Nb-B amorphous alloys measured in the buffer solutions of (a) pH 2, (b) pH 7 and (c) pH 12.

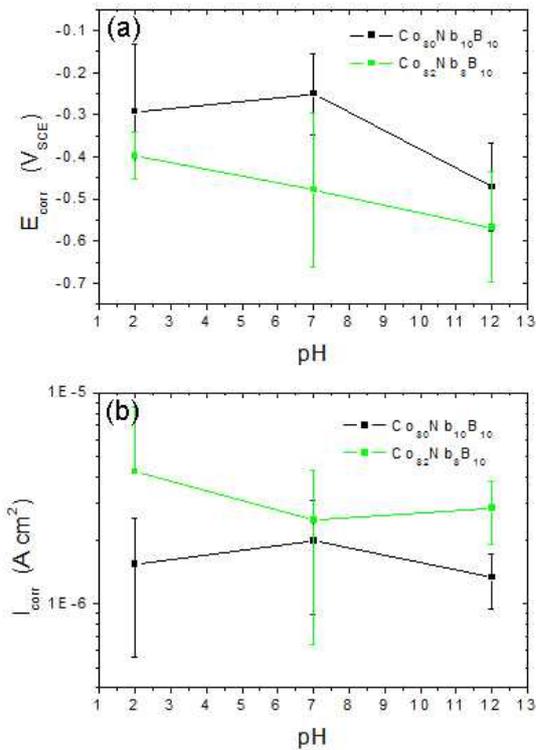
0.2  $V_{\text{SCE}}$  근방에서의 전류 피크는 부동태 피막을 구성하는 Co 수산화물의 열역학적 안정성과 관련이 있는 것으로 여겨진다.  $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3$ 로 산화됨에 따라 전류가 증가하다가  $\text{Co}(\text{OH})_3$ 가 용해되지 않고 부동태 피막을 형성함에 따라 전류가 감소하는 것으로 판단된다. 부식전위는 pH 2에서  $-0.47 V_{\text{SCE}}$ 이었으며, pH 7에서는  $-0.74 V_{\text{SCE}}$ , 그리고 pH 12에서는  $-0.77 V_{\text{SCE}}$ 로 pH가 높을수록 더 낮게 나타남을 알 수 있다. 부동태 전류 밀도는 pH 12에서  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 으로 약  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  인 pH 7에서보다 더 낮은 값을 보였다. 부식속도는 pH 2에서  $4.94 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 이었으며, pH 7에서  $1.02 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , pH 12에서  $1.7 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 로 산성에서 상대적으로 높고 중성에서

나 염기성에서는 비교적 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 2(b)는 Nb의 분극곡선이다. Co와는 다르게 모든 pH에서 안정한 부동태 구간을 나타내었다. 부식전위는 pH 2에서는  $-0.51 V_{\text{SCE}}$ , pH 7에서는  $-0.52 V_{\text{SCE}}$ , 그리고 pH 12에서는  $-0.61 V_{\text{SCE}}$ 로 pH에 따라 큰 차이는 없었다. 부동태 전류 밀도는 pH 2 및 pH 7에서 약  $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 으로 전위에 따라 약간의 변화가 있었으며, pH 12에서는  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$  근처로 산성 및 중성에서보다 염기성에서 더 높은 값을 나타내었다. 부식속도는 pH 2에서  $8.2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , pH 7에서  $2.4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , 그리고 pH 12에서  $2.7 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 로 pH에 따라 큰 차이는 없었다. 이러한 결과로부터 Nb가 Co에 비하여 넓은 pH 영역에서 우수한 부동태 특성을 보임을 알 수 있다.

pH 2, pH 7, pH 12 완충용액에서 0.001 V/s의 속도로 전위를 변화시키면서 3회 반복 측정된  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  합금과  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_{8}\text{B}_{10}$  합금의 분극 곡선 중 대표적인 것들을 Fig. 3에 나타내었다. pH 2에서 순금속 Co는 활발히 용해되는 거동을 보인 반면(Fig. 2(a)) 두 가지 Co-Nb-B 합금은 pH 2에서 안정한 부동태 거동을 보였는데(Fig. 3(a)), 이는 Nb가 합금의 부동태화를 주도하고 있음을 보여주는 결과이다. pH 2에서  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  합금의 부식전위는 3회 반복 실험의 평균값이  $-0.29 V_{\text{SCE}}$ 였으며,  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_{8}\text{B}_{10}$  합금의 경우에는  $-0.40 V_{\text{SCE}}$ 로 Co의 함량이 높고 Nb의 함량이 낮은 합금의 부식전위가 상대적으로 낮았다. 이는 Fig. 2에서 알 수 있듯이 Co의 부식전위가 pH 2에서  $-0.47 V_{\text{SCE}}$ 로 Nb보다 훨씬 높기 때문인 것으로 생각된다. pH 2에서 두 합금의 전류밀도는 부식전위로부터 0  $V_{\text{SCE}}$  근방까지 전위의 증가에 따라 증가하였다가 그 이상에서는 약 1.3  $V_{\text{SCE}}$ 까지 전류밀도가  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  합금의 경우 대략  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ,  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_{8}\text{B}_{10}$  합금의 경우에는  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$  정도로 안정한 값을 나타내는 부동태 구간을 보였다. 부식전위에서 부식속도는  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  합금이  $1.54 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 로 부식속도가  $4.24 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 인  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_{8}\text{B}_{10}$  합금의 경우보다 상대적으로 낮았다.

pH 7에서도 두 합금은 순금속 Co(Fig. 2(a))와는 달리 부동태화되었다. 부식전위는  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  합금의 경우 약  $-0.25 V_{\text{SCE}}$ ,  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_{8}\text{B}_{10}$  합금의 경우에는  $-0.48 V_{\text{SCE}}$ 로  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  합금이 약간 높았으며, 이는 pH 7에서 Co보다 Nb의 부식전위가 더 높은 것과 관련이 있는 것으로 여겨진다(Fig. 2)). 두 합금 모두 약 1.2  $V_{\text{SCE}}$ 까지 부동태 거동을 보였으며, 각각의 부동태 전류밀도는  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  합금의 경우 약  $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ,  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_{8}\text{B}_{10}$  합금의 경우에는 약  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 로 나타났다. 부식속도는  $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{10}\text{B}_{10}$  합금의 경우  $1.99 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 으로 부식속도가  $2.49 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 인  $\text{Co}_{82}\text{Nb}_{8}\text{B}_{10}$  합금의 경우보다 상대적으로 낮았다.

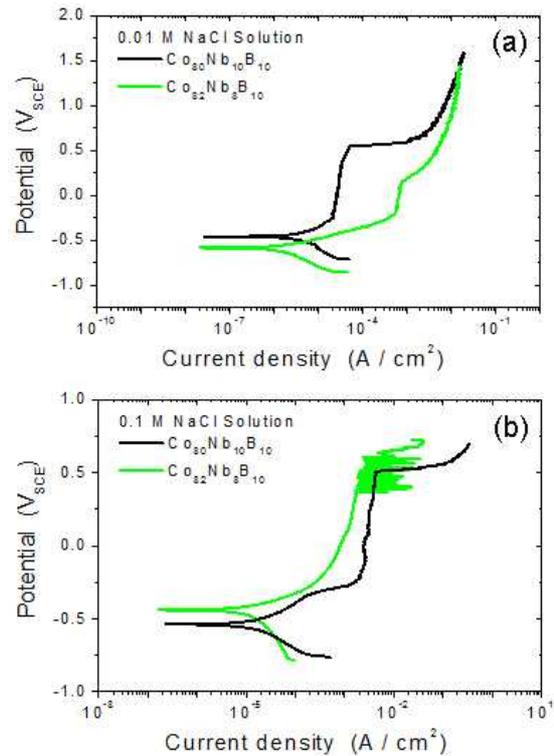


**Fig. 4.** (a) Corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and (b) corrosion rate ( $i_{corr}$ ) of Co-Nb-B amorphous alloys as functions of solution pH.

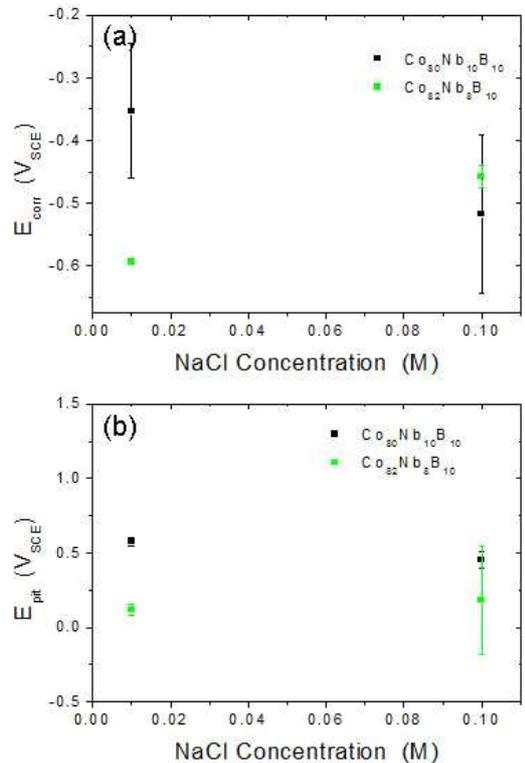
pH 12에서 부식전위는  $Co_{80}Nb_{10}B_{10}$  합금의 경우 약  $-0.47 V_{SCE}$ 였으며,  $Co_{82}Nb_{8}B_{10}$  합금의 경우에는  $-0.56 V_{SCE}$ 로 Co의 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감소할수록 부식전위가 낮아지는 경향을 보였다. 부동태 전류밀도는  $Co_{80}Nb_{10}B_{10}$  합금이나  $Co_{82}Nb_{8}B_{10}$  합금의 경우 모두 약  $10^{-5} \sim 10^{-4} A/cm^2$  범위에 있었으나  $Co_{80}Nb_{10}B_{10}$  합금이  $Co_{82}Nb_{8}B_{10}$ 보다 약간 낮았다. 두 합금에서 모두  $0.3 V_{SCE}$  정도에서 전류밀도가 잠시 증가하다 감소하거나( $Co_{80}Nb_{10}B_{10}$ ) 10배 가량 증가한 뒤 증가 속도가 줄어드는( $Co_{82}Nb_{8}B_{10}$ ) 현상을 보였는데, 이는 앞서 Co의 분극곡선(Fig. 2(a))과 관련하여 서술한 바와 같이 Co의 추가적인 산화에 의한 것으로 생각된다. pH 12에서 두 합금은 약  $0.6 V_{SCE}$  까지 부동태 거동을 나타내었다. 부식속도는  $Co_{80}Nb_{10}B_{10}$  합금의 경우  $1.33 \times 10^{-6} A/cm^2$ 으로 부식속도가  $2.85 \times 10^{-6} A/cm^2$ 인  $Co_{82}Nb_{8}B_{10}$  합금의 경우보다 상대적으로 낮았다.

Fig. 3의 분극 곡선으로부터 얻은  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ 을 Fig. 4에 요약하여 나타내었다. 모든 pH 값에서 Nb의 함량이 상대적으로 높은  $Co_{80}Nb_{10}B_{10}$  합금의 부식속도가 낮아 상대적으로 내식성이 우수함을 확인할 수 있다. 두 가지 합금 모두 pH가 낮을수록 부식전위가 낮아지는 경향을 대체로 보였으나, pH에 따른 부식속도 변화는 크지 않았다.

0.01 M, 0.1 M의 NaCl 수용액에서 0.001 V/s의 속도로 전위를 변화시키면서 측정된  $Co_{80}Nb_{10}B_{10}$  비정질 합금과



**Fig. 5.** Polarization curves of Co-Nb-B amorphous alloys (a) in 0.01 M and (b) in 0.1 M NaCl solutions.



**Fig. 6.** (a) Corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and (b) pitting potential ( $E_{pit}$ ) of Co-Nb-B amorphous alloys as functions of NaCl concentrations.

Co<sub>82</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>10</sub> 비정질 합금의 분극곡선을 Fig. 5에 나타내었으며, Fig. 5의 분극 곡선으로부터 얻은 E<sub>corr</sub>, E<sub>pit</sub>를 Fig. 6에 요약하여 나타내었다. 0.01 M NaCl 수용액에서 부식 전위는 Co<sub>80</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>10</sub> 합금의 경우 약 -0.35 V<sub>SCE</sub>였으며, Co<sub>82</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>10</sub> 합금의 경우에는 약 -0.59 V<sub>SCE</sub>로 Co의 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감소할수록 부식전위가 감소하는 경향을 보였다. 두 합금 모두 약 -0.3 V<sub>SCE</sub> 이상에서 부동태 거동을 보였으며, 부동태 전류밀도는 Co<sub>80</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>10</sub> 합금의 경우 약 10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup>, Co<sub>82</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>10</sub> 합금의 경우 약 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>로 Co<sub>80</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>10</sub> 합금이 더 낮은 값을 나타내었다. 두 합금 모두 부식전위 이상에서 전류밀도가 증가하다가 임계양극전류밀도를 나타내지 않고 바로 부동태 전류밀도에 도달하는 것으로 보아 부동태 전위 구간이 부식전위를 포함하는 것으로 추측된다. 부동태가 파괴되면서 나타나는 공식전위는 Co<sub>82</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>10</sub> 합금이 약 0.14 V<sub>SCE</sub>로 0.57 V<sub>SCE</sub>인 Co<sub>80</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>10</sub> 합금보다 낮게 나타났다. 0.1 M NaCl 수용액에서 Co<sub>80</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>10</sub> 합금의 부식전위는 약 -0.52 V<sub>SCE</sub>였으며, Co<sub>82</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>10</sub> 합금의 경우에는 -0.46 V<sub>SCE</sub>로 Co 함량이 증가하고 Nb의 함량이 감소할수록 부식전위가 증가하였다. 또한 두 합금 모두 부동태 전류밀도가 대략 10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> A/cm<sup>2</sup> 정도로 높은 값을 보였으나 Co<sub>82</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>10</sub>이 상대적으로 약간 낮은 값을 보였다. 공식전위는 Co<sub>80</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>10</sub> 합금의 경우 0.45 V<sub>SCE</sub>로 Co<sub>82</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>10</sub> 합금의 측정값인 0.3 V<sub>SCE</sub>보다 높았다. 따라서, NaCl 수용액에서는 상대적으로 Co 함량이 낮고 Nb 함량이 높은 경우에 공식저항성이 높다. 이는 Nb 함량이 높은 합금이 상대적으로 안정성이 높은 부동태 피막을 형성하기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결론

상온에서 pH 값과 NaCl 수용액 농도에 따른 분극실험을 하여 비정질 합금 Co<sub>80</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>10</sub>과 Co<sub>82</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>10</sub> 합금의 전기 화학적 부식특성을 조사하였다. 두 비정질 합금은 세 가지 완충용액(pH 2, pH 7, pH 12)에서 모두 부동태 거동을 하였으며, Nb 함량이 상대적으로 높은 Co<sub>80</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>10</sub> 합금의 부식속도 및 부동태 전류밀도가 더 낮아 내식성이 더 우수함을 알 수 있었다. 0.01 M, 0.1 M NaCl 수용액에서는 Co<sub>80</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>10</sub> 합금보다 Co<sub>82</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>10</sub> 합금의 공식전위가 낮으므로 Co 함량이 낮고 Nb 함량이 높은 경우에 공식 저항성 또한 더 높다. 이는 Nb의 영향으로 Co<sub>80</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>10</sub> 합금이 더 안정성 높은 부동태 피막을 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

#### References

1. Japan Nanonet Bulletin **18**, No. 14 (2004).
2. [http://www.sti.nasa.gov/tto/Spinoff2004/ch\\_7.html](http://www.sti.nasa.gov/tto/Spinoff2004/ch_7.html).
3. M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto J. Non-Cryst. Solids **355**, 31 (1979).
4. Y. Niu, F. Gesmundo, F. Viani and F. Rizzo, Corros. Sci. **36**, 1973 (1994).
5. N. A. Mariano, C. A. C. Souza, J.E. Maya and S.E. Kuri, Mater. Sci. Eng. **A354**, 1 (2003).
6. H. Zohdi, H.R. Shahverdi, S.M.M. Hadavi, Electrochem. Commun. **13**, 840 (2011).
7. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE (1974).