[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 9, No. 6 (1999)

용융염 LiCl 및 LiCl-Li_2O에서 내열합금 More 1과 Super 22H의 부식거동

조수행 · 박상철* · 장준선** · 신영준 · 박현수

한국원자력연구소
*충남대학교 금속공학과
**대련이공대학 재료공정계

Corrosion Behavior of Heat-Resistant Alloys of More 1 and Super 22H in Molten Salt of LiCl and LiCl-Li_2O

Soo-Haeng Cho, Sang-Chul Park*, Jun-Shan Zhang** Young-Jun Shin and Hyun-Soo Park

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353
**Dept. of Metallurgical Eng. ChungNam National University, Taejon 305-764*
***Dept. of Materials Eng. Dalian University of Technology, Dalian, China*

(1999년 3월 16일 받음, 1999년 4월 15일 최종수정본 받음)

초 록 LiCl 및 LiCl-Li_2O 용융염분위기에서 고온 내열합금 More 1과 Super 22H의 부식특성을 650~850℃ 온도범위에서 조사하였다. 용융염, LiCl에서는 치밀한 $LiCrO_2$ 보호막을 형성하였고 피막의 성장은 포물선 법칙을 나타내었다. 그러나 혼합용융염, LiCl-Li_2O에서는 다공성 $Li_x(Cr,Ni,Fe)_{2-x}O_2$의 비보호막을 형성하였고 피막의 성장은 선형 법칙을 나타내었다. 용융염, LiCl에서는 850℃까지 온도증가에 따라 부식속도는 약간 증가하는 것으로 나타났으나, 혼합용융염, LiCl-Li_2O에서는 750℃까지 온도증가에 따른 부식속도의 증가는 느리고, 750℃ 이상에서는 부식속도가 급격히 증가하였다. Super 22H의 부식거동은 More 1과 비슷한 거동을 나타내었으나, Super 22H가 More 1보다 높은 내식성을 나타내었다.

Abstract The corrosion behavior of heat-resistant alloys, More 1 and Super 22H in molten salts of LiCl and LiCl-Li_2O was investigated in the temperature range of 650~850℃. In a molten salt of LiCl, a dense protective oxide scale of $LiCrO_2$ was formed, following growth of oxide scale with parabolic kinetics. But in a mixed molten salt of LiCl-Li_2O, a porous non-protective scale of $Li_x(Cr,Ni,Fe)_{2-x}O_2$ was formed, following growth of oxide scale with linear kinetics. The corrosion rate increased slightly with an increase of temperature up to 850℃ in a molten salt of LiCl. In a mixed molten salt of LiCl-Li_2O, the corrosion rate increased slowly with the increase of temperature up to 750℃, but above 750℃ rapid increase in corrosion rate observed. The corrosion behavior of Super 22H alloy was similar to that of More 1 alloy, but Super 22H showed higher corrosion resistance than More 1.

1. 서 론

물은 극성분자로 되어 있어 무기염류에 대한 용해도가 크며 상온에서 안정하고 취급이 용이하여 습식야금, 전기분해, 전기도금 등을 위한 매체로서 광범위하게 사용되나, 분해전압이 낮고 전기전도도가 적어 전기화학적 용매로서의 단점을 가지고 있다. 그리고 알카리토금속과 같이 산화력이 강한 금속과는 쉽게 반응을 하므로 수용액중에서 이들 금속의 전해채취(electrowinning)가 불가능하다. 반면, 용융염은 수용액과는 달리 비교적 새로 알려진 용매이며, 금속화합물의 용해 이외에도 고온에서 증기압이 낮고 조업온도에서 액상으로 존재하며 전기화학적, 열적으로 안정하기 때문에 금속제조(metal processing)와 전기화학 분야에 널리 응용되고 있다. 최근에 와서 용융염에 관하여 집중연구되고 있는 분야는 고온전지, 연료전지, 촉매, 태양에너지, 금속정제 그리고 표면처리 등이다. 따라서 이러한 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 연구도 지속적으로 진행되어 왔다. 예를들면, 제트엔진과 가스터빈에서는 대기중에서 흡수되는 염과 연료중에 함유된 유황성분에 의해 발생하는 Na_2SO_4 고온용융염 부식의 연구가 보고되었고,[1~4] 연료전지에서는 용융탄산염 부식시험도 많이 진행되었다.[5,6] 또한 염화물 용융염부식에 관한 연구도 많이 진행되었으나[7~12] 주로 단시간의 전기화학적 연구에 관한 것이며 실용합금의 고온 장시간 부식시험에 의한 부식물의 종류와 특성, 부식속도에 관한 연구는 거의 없는 상태이다. 염화물은 산소를 포함하지 않고 또 용융염중 대기중 산소의 용해도는 극히 낮으므로[5] LiCl-KCl 공융용융염에서 전기화학적으로 측정한 부식속도(부식전류)는 산화성 불순물 NO_3^- 농도에 거의 비례하며, 불순물의 농도를 극히 낮게 정제한 용융염에서는 사실상 부식이 일어나지 않는 것으로 나타났고, 염화물 용융염에서도 산화반응이 주 부식반응임을 제시하였다.[13,14]

사용후핵연료 차세대 관리공정은 LiCl 및 LiCl-Li_2O 용융염 분위기를 형성한다. 이러한 혼합용융염 분위기에서 부

Table 1. Chemical composition of More 1 and Super 22H.

Heat-resistant alloy	Chemical composition (wt.%)						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Co
More 1	0.52	0.39	0.45	25.0	35.8	1.48	-
Super 22H	0.53	0.73	0.65	24.7	43.6	5.09	2.7

식시험이 수행되지 않아 재료의 내식성에 관한 자료가 거의 없는 실정이다. 따라서 용융염 취급장치 구조재료 개발의 일환으로 여러 기존재료의 LiCl 및 LiCl-Li_2O 용융염 부식 특성의 조사가 필수적이다. 본 연구에서는 원심주조에 의해 제작되는 가열로용 튜브나 석유화학용 튜브로 널리 사용되는 오스테나이트계 내열합금 More 1과 Super 22H를 실험재료로 선택하였다. More 1과 Super 22H는 Cr과 Ni의 함량 및 C 농도가 스테인레스강보다 높아 고온강도 및 고온내식성이 높다. 따라서 본 연구에서는 이러한 재료의 고온 용융염 부식거동을 조사하여 용융염부식억제형 재료 개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다.

2. 실 험 방 법

본 연구에 사용된 시험방법은 실험실적 고온부식 시험방법중에서 용융염에 시편을 침적시켜서 시험하는 도가니시험(crucible test) 방법을 이용하였다. 용융염이 담겨져있는 도가니에 시편을 완전히 침전시킨 부식환경을 조성하였으며, 이러한 방법은 용융염에 완전히 침적되었기 때문에 실제의 경우보다 부식조건이 가혹하여 재료선정의 목적으로 적합하다. 부식정도는 단면의 두께측정, 탈스케일 후의 무게감소[15] 등으로 결정되며, 본 실험에서는 탈스케일 후의 무게감소로 부식속도를 측정하였다. 본 연구에 사용한 재료는 More 1과 Super 22H이며, 이들의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 이들 합금은 고주파유도로로 용해한 후 원심주조로 Φ192 × 2,400(L) × 15mm(T)의 튜브로 제작된 것이며, 시편의 크기는 12(W) × 20(H) × 1.5mm(T)이다. 부식시험 직전에 시편을 에머리 페이퍼로 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조시켜 시편의 무게를 측정하였다. 용융염, LiCl과 혼합용융염, LiCl-Li_2O를 각각 알루미나 도가니에 20 g씩 넣고 시편을 완전 침적시켜 부식시험을 행하였다. 본 연구에서 실험의 범위는 Table 2에서 보는 바와 같이 부식환경온도는 650 ~ 850 ℃의 범위에서 4조건의 온도를 선택하였으며, 부식시간은 10 ~ 75시간의 범위에서 4 조건의 시간을, Li_2O의 농도는 무게분율로 하여 5 ~ 25 wt.% 범위에서 5 조건을 선택하여 실험을 행하였다. 시험 종료 후 시편을 10% HNO_3 용액에서 초음파 세척하여 부식물을 제거하고 증류수와 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 무게변화를 측정하였다. 부식생성물, 미세조직은 전자현미경, X선 회절분석기 및 EPMA를 사용하여 관찰 · 분석하였다.

Table 2. Experimental conditions.

Variable	Range
T(℃)	650, 750, 800, 850
t(hr)	10, 25, 50, 75
Li_2O (wt.%)	5, 10, 15, 20, 25

3. 결과 및 고찰

부식속도

650 ~ 850℃ 부식환경온도에서 LiCl 용융염과 Li_2O를 25 wt.% 첨가한 혼합용융염, LiCl-Li_2O에서 25시간 부식시험 후 측정한 시편의 무게변화와 부식환경온도의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 세가지의 경향을 파악할 수 있었다. 1) 용융염, LiCl에 의한 부식에 비해 Li_2O를 25 wt.% 첨가한 혼합용융염, LiCl-Li_2O에서 부식속도가 훨씬 빠르게 나타났다. 2) 두 부식환경에서 온도증가에 따라 모두 부식속도가 증가하지만 용융염, LiCl에서 보다 혼합용융염에서 온도증가에 따른 부식속도의 증가가 크고, 특히 750℃ 이상에서 부식속도가 급격히 증가하였다. 3) 두 부식환경에서 Super 22H가 More 1보다 무게손실이 낮게 나타났고, 특히 혼합용융염에서 Super 22H가 More 1보다 좋은 내식성을 나타내었다.

750℃에서 각각 10, 25, 50, 75시간 부식시험에 의한 시편의 무게변화와 부식시간의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 용융염, LiCl에서는 초기에 부식속도가 빠르고 약 25시간 이후 곡선의 기울기가 둔화되기 시작하였으며, 시간의 경과에 따라 무게변화는 포물선적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 부식층이 보호막의 역할을 하는 것을 의미한다.[16] 한편 혼합용융염, LiCl-Li_2O에서는 무게변화가 시간에 따라 직선적으로 증가하였으며, 이것은 다공질적 부식

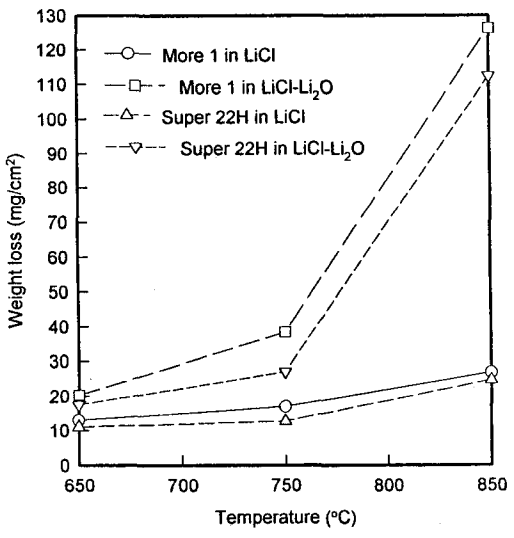


Fig. 1. Weight loss of More 1 and Super 22H in molten salt of LiCl and LiCl-Li_2O for 25 hours, as a function of temperature.

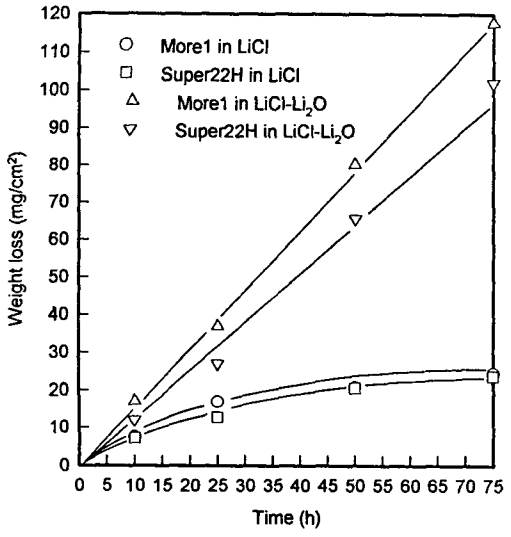


Fig. 2. Weight loss of More 1 and Super 22H in molten salt of LiCl and LiCl-Li_2O at 750℃, as a function of time.

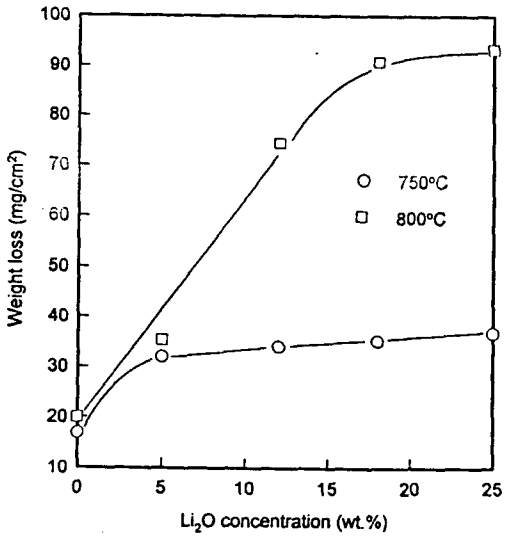


Fig. 3. Effect of Li_2O concentration on the weight loss of More 1 in molten salt of LiCl-Li_2O for 25 hours.

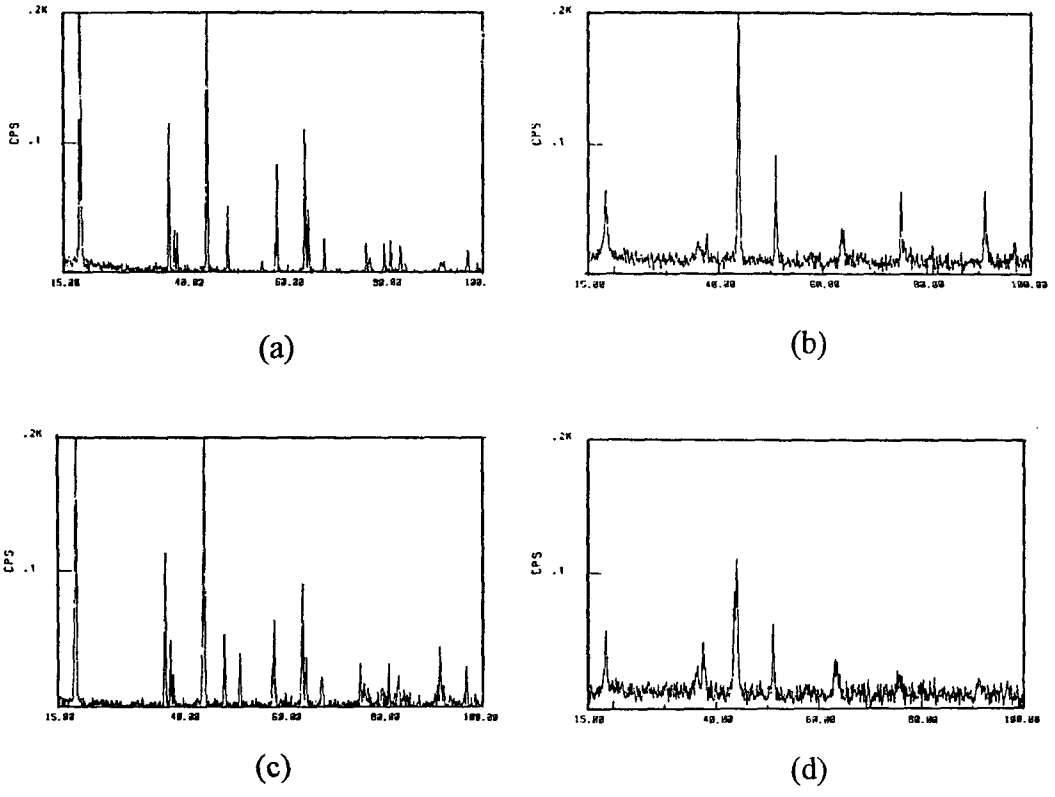


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the oxide scales on More 1 and Super 22H specimens in molten salt at 750℃ for 25 hours, (a) More 1, LiCl, (b) More 1, LiCl − Li_2O, (c) Super 22H, LiCl, (d) Super 22H, LiCl-Li_2O.

층이 형성되어 보호막의 역할을 하지 못하는 것을 의미한다.[16]

Fig. 3은 혼합용융염에서 Li_2O 농도를 변화시켜 25시간 부식시험에 의한 부식속도와 Li_2O 농도의 관계를 나타낸 것이다. 750℃에서 혼합용융염중 Li_2O 농도의 증가에 따라 약 5%까지는 부식속도가 증가하지만, 그 이상에서는 부식속도는 거의 증가하지 않는 것으로 나타났다. 800℃에서는 Li_2O 농도 약 18%까지 부식속도가 증가한 후 더 증가하지 않는 것으로 나타났다. 용융염에서 산화반응에 직접 참여하는 것이 산화물이온 O^{2-}임을 고려할 때,[14] Fig. 3의 결과는 Li_2O의 해리도에 기인한 것으로 생각된다. 즉 750℃에서 Li_2O의 해리도가 약 5%이며, 5%까지는 Li_2O의 농도의 증가에 따라 O^{2-} 농도가 증가하여 부식속도가 증가하지만 Li_2O의 농도가 5%를 초과하면 O^{2-}의 농도는 증가하지

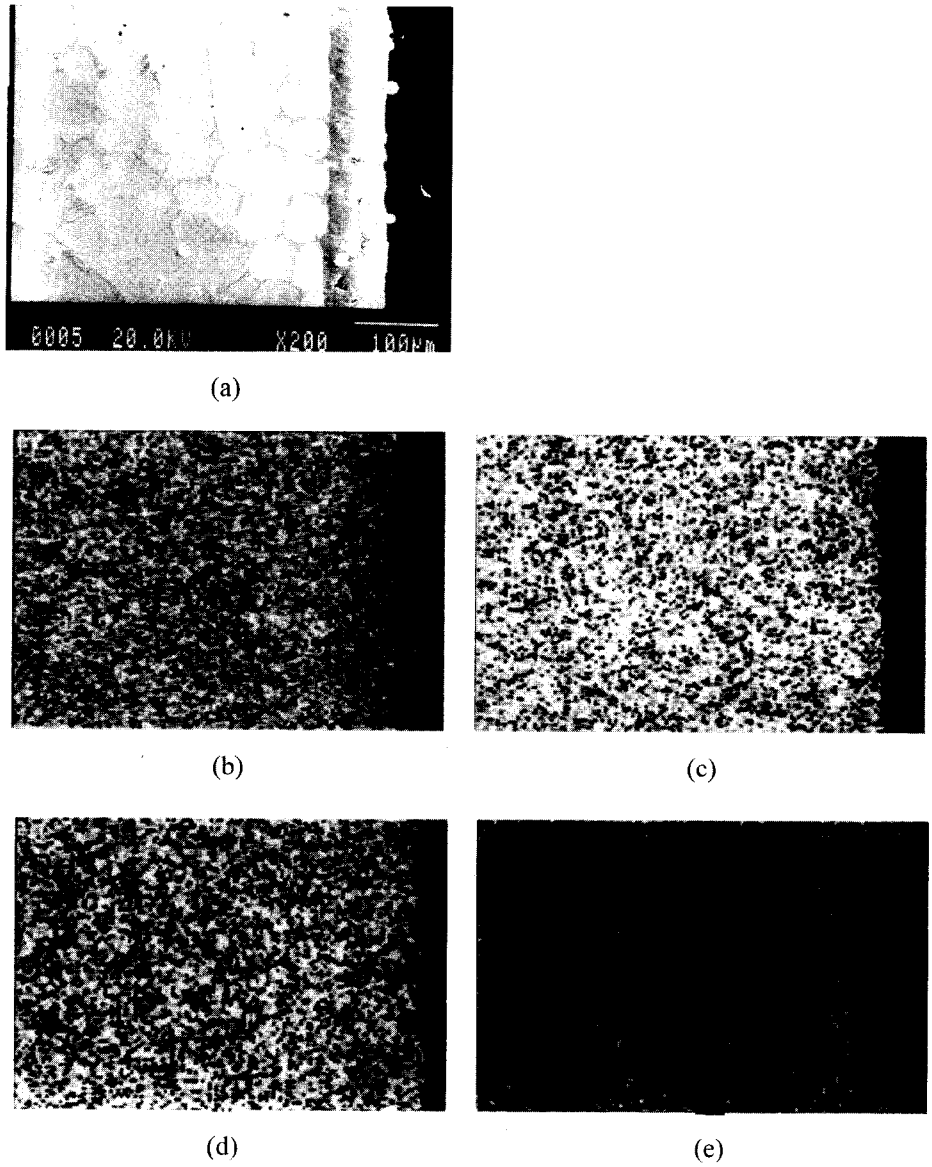


Fig. 5. Elemental distributions in the oxide scales on More 1 specimen in molten salt of LiCl at 750℃ for 25 hours, (a) SEI, (b) Fe, (c) Cr, (d) Ni, (e) O.

않으므로 더 이상 부식속도가 증가하지 않을 것으로 생각된다. 온도가 증가하면 Li_2O의 해리도가 증가하기 때문에 부식속도에 미치는 Li_2O의 영향이 높은 농도까지 유지된다고 생각된다. Fig. 1에 나타난 혼합용융염에서 온도의 증가에 따른 부식속도의 증가가 크고, 750℃ 이상에서 부식속도가 급격히 증가하는 것은 온도의 증가에 따른 확산속도, 반응속도의 증가에 의한 부식속도의 증가와 Li_2O 해리도의 증가에 의한 부식속도의 증가가 복합적으로 작용한데 기인한 것으로 생각된다.

부식층의 특성

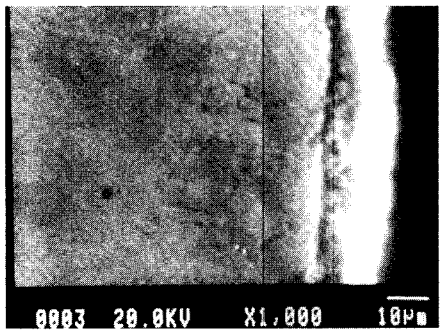
Fig. 4는 750℃에서 25시간 부식시험한 More 1과 Super 22H 시편표면의 X선 회절결과를 나타낸 것이다. 용융염, LiCl에서의 부식물은 규칙화된 암연 구조(ordered rock salt structure) 구조를 가진 $LiMO_2$(M은 금속원소, $LiCrO_2$ 혹은 $LiNiO_2$)로 판명되었다. 혼합염, LiCl-Li_2O에서의 부식물의 X-선 회절 피크는 위의 $LiMO_2$와 거의 일치함을 알 수 있었으며, 회절결과는 $Li_2Ni_8O_{10}$($Li_xNi_{2-x}O_2$)로 판명되었다.[17]

Fig. 5는 용융염, LiCl에서 750℃, 25시간 부식시험 후 More 1 시편의 단면 SEM 조직과 원소 mapping을 나타낸 것이다. 표면 부식층은 Cr과 O 농도가 높고 Ni과 Fe 농도는 무시할 정도로 낮게 나타났다. 이러한 결과를 Fig. 4의 X선 회절결과와 연계해 보면 부식물이 $LiCrO_2$임을 알 수 있다.

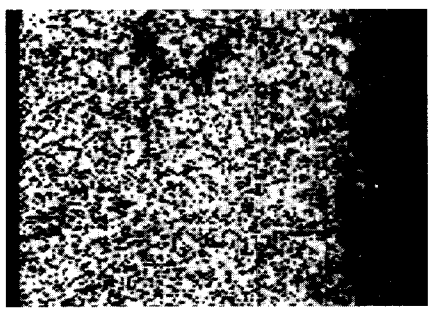
Fig. 6은 750℃, 혼합용융염(LiCl-Li_2O)에서 25시간 부식시험 후 More 1 시편의 단면 SEM조직과 원소 mapping을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 부식층에 산소농도가 높고 Cr과 Ni은 모재와 거의 같으며, 모재-부식층 계면에서의 Fe 농도는 모재의 Fe 농도와 같고 계면에서 외표면으로 Fe의 농도가 점차 낮아지는 것을 알 수 있

Table 3. Crystal structures and lattice parameters of $LiCrO_2$, $LiNiO_2$ and $LiFeO_2$.

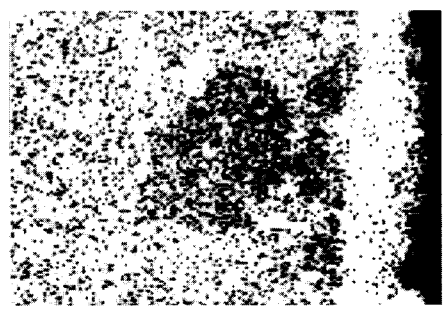
Description	System	S. G.	a_0	b_0	c_0
$LiCrO_2$	Hexagonal	$R\bar{3}m$	2.902	-	14.42
$LiNiO_2$	〃	〃	2.878	-	14.19
α-$LiFeO_2$	Cubic	Fm3m	4.158	-	-



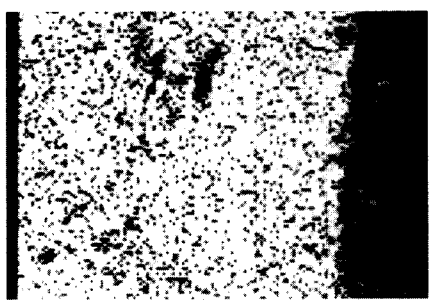
(a)



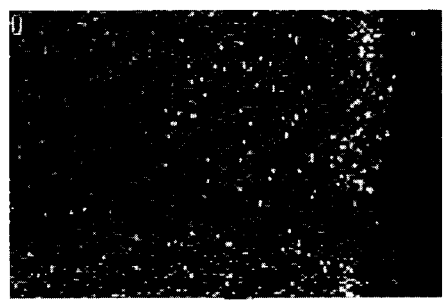
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 6. Elemental distributions in the oxide scale on More 1 specimen in molten salt of LiCl-Li_2O at 750℃ for 25 hours, (a) SEI, (b) Fe, (c) Cr, (d) Ni, (e) O.

었다. 이러한 결과를 Fig. 4의 X선 회절결과와 연계해 보면 부식물은 $Li_x(Cr,Ni,Fe)_{2-x}O_2$로 표기할 수 있다. 또한 Super 22H에서도 More 1과 같은 결과를 나타내었다.

$LiMO_2$는 Li염과 금속이 반응하거나 Li_2O와 M_2O_3가 고체상태에서 반응하여 형성된다. 본 실험과 관련된 $LiCrO_2$,[18] $LiNiO_2$[19] 및 650℃ 이상에서 존재하는 α-$LiFeO_2$[20]의 결정구조와 격자상수를 Table 3에 나타내었다. $LiCrO_2$와 $LiNiO_2$는 결정구조가 같고 격자상수도 근사함으로 Cr과 Ni은 $Li(Cr,Ni)O_2$를 형성할 수 있으며 그 중 Cr과 Ni은 비례적수치에 제한이 없는 완전고용이 가능하다. 그러나 $LiFeO_2$는 결정구조와 격자상수가 $LiCrO_2$와 다르므로 Fe은 $LiCrO_2$중의 Cr을 무제한 치환할 수 없고 제한된 용해도를 갖게된다. 문헌들[18,19]에는 $LiCrO_2$중 Fe의 용해도에 대해 서로 다른 결과가 보고되어 있다. Li_2O와 M_2O_3의 고체상태반응으로 형성된 $LiCr_{1-x}Fe_xO_2$는 Fe의 농도의 증가에 따라 격자상수가 증가하여 x=0.7에서 결정구조가 $LiCrO_2$의 육방정(hexagonal)에서 $LiFeO_2$의 입방(cubic)으로 변태하는 것으로 나타났으나,[18] 본 실험재료와 유사한 Fe-25

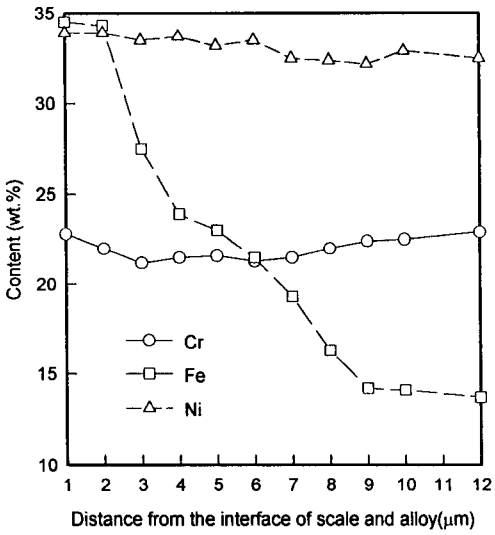


Fig. 7. Results of quantitative analysis of Fe, Cr and Ni content (wt.%) in the oxide scale on More 1 specimen in molten salt of LiCl-Li_2O at 650℃ for 25 hours.

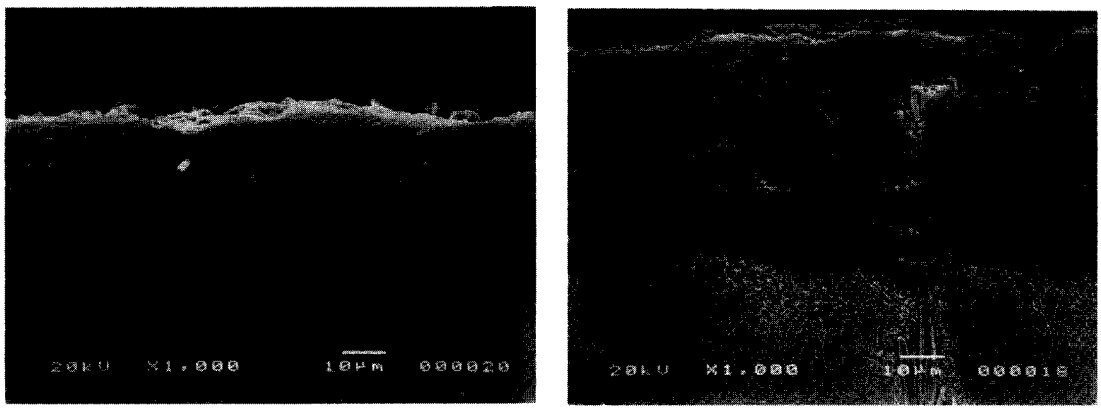
%Cr-20%Ni 합금의 Li_2CO_3-K_2CO_3 혼합용융염 부식에 의해 형성된 $LiMO_2$에는 Fe와 Cr이 서로 용해되지 않고 각각의 산화물로 형성되었다.[19] 이와같이 산화물의 형성조건에 따라 $LiCrO_2$중 Fe의 용해도가 다른 것에 대해 그 원인은 밝혀지지 않았다.

650℃, 혼합용융염(LiCl-Li_2O)에서 형성된 More 1 시편의 산화층의 Fe, Cr 및 Ni 농도를 EPMA로 정량분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 Cr과 Ni 농도는 모재중의 농도와 같으며, 전 산화층에 균일하게 분포되었다. 이것은 $LiMO_2$중에 Cr과 Ni의 비례적 수치에 제한이 없으므로 산화층이 내부로 성장할 때 Cr과 Ni은 이동하지 않고 그대로 산화물을 형성하기 때문으로 생각된다. 한편 모재-산화층 계면에서의 Fe 농도는 모재의 Fe 농도와 같으나 계면에서 외부로 점차 낮아지는 것으로 나타났다. 이것은 산화물이 처음 형성될 때 모재의 Fe가 전부 산화물에 이전하지만 Fe 농도가 높은 산화물은 불안정하여 시간의 경과에 따라 Fe가 용융염으로 용출되는 것을 의미하는 것이다. 이러한 Fe의 용출은 산화층의 압축응력에 기인한 것으로 생각된다. $LiMO_2$는 원소 Li를 포함한 산화물이므로 산화물 형성시 체적의 증가로 산화물이 내부로 성장할 때 산화층에 압축응력이 형성된다.[21] 한편 $LiMO_2$의 격자상수는 Fe의 농도의 증가에 따라 증가[18]하기 때문에 Fe의 농도가 높은 $LiMO_2$는 압축응력하에서는 불안정하여 Fe가 용출되고 압축응력이 완화된다고 생각된다.

Fig. 8은 750℃, 25시간 부식시험 후 More 1 시편의 단면 SEM조직을 나타낸 것이다. 용융염, LiCl에서는 부식층과 모재의 계면이 평면이고 부식층이 외표면으로 성장하는 형태를 나타내었다. 한편 혼합용융염, LiCl-Li_2O에서는 부식층의 외표면이 평면이고 모재와 계면이 성장하는 면으로 나타났다.

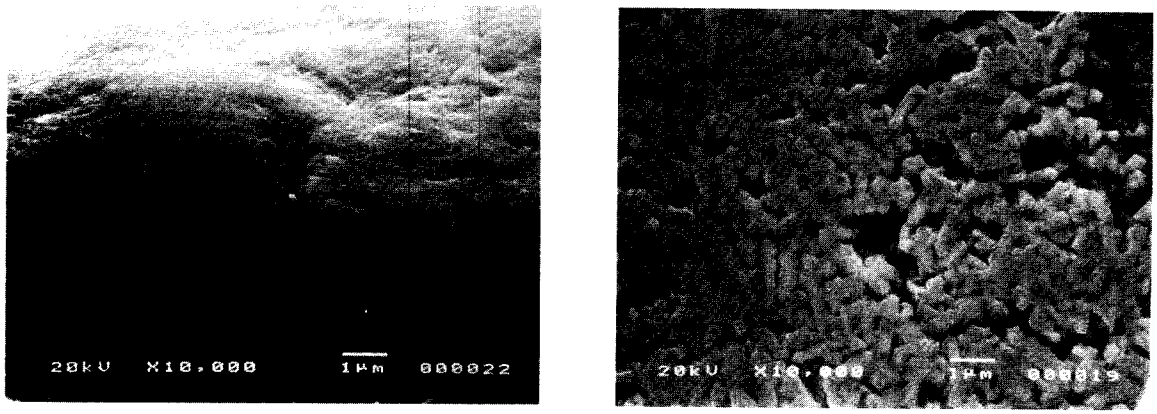
Fig. 9는 두 부식환경에서 형성된 부식층의 단면을 확대한 SEM 조직이다. 용융염, LiCl에서 형성된 부식층은 기공 등 결함이 없는 치밀한 보호막의 특징을 나타내었다. 한편 혼합용융염, LiCl-Li_2O에서 형성된 부식층은 다결정체 구조를 나타내며 결정립내부는 치밀하나 결정립 사이에 기공이 형성되어 다공성 피막의 특징을 나타내었다. 또한 산화물 결정립은 다소 dendrite 형태를 나타내며 액상에서 석출되어 나온 것 같이 보인다. 이와같이 두 부식환경에서 형성된 산화물은 Li, Cr, Ni, 및 Fe의 농도가 약간 다를 뿐 결정구조가 같은 산화물이지만 성장방식이 다르게 나타났다.

LiCl은 산소를 포함하지 않고 대기중의 산소의 용해도는 극히 낮으므로[5] 용융염의 산화성은 NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, H_2O 등 소량의 산화성 불순물의 농도에 의해 결정된다.[13,14] 이러한 산화성이 비교적 약한 환경에서는 합금중 가장 산화되기 쉬운 Cr 원소가 선택적으로 산화되어 $LiCrO_2$로 형성된 치밀한 보호막은 합금과 부식환경의 접촉을 차단하여 합금중의 Cr이 피막을 통해 외부로 확산하여 부식환경과 부식반응이 계속되며 피막은 그의 외표면에서 성장한다. LiCl에 Li_2O를 25 wt.% 첨가하면 O^{2-}의 농도가 급증하여



(a) (b)

Fig. 8. Scanning electron micrographs of cross sections of More 1 specimen in molten salt of (a) LiCl and (b) LiCl-Li_2O at 750℃ for 25 hours.



(a) (b)

Fig. 9. Scanning electron micrographs of cross sections of the oxide scales on More 1 in molten salt of (a) LiCl and (b) LiCl-Li_2O at 750℃ for 25 hours.

혼합용융염은 강한 산화성을 갖게 되고, 합금중의 Fe, Cr, Ni이 동시에 산화되어 $LiMO_2$을 형성하고 산화속도도 크게 증가한다. 혼합용융염에서 다공성 피막이 형성되는 원인은 본 실험결과로 보아 산화물이온(oxide ion) O^{2-}의 증가에 따른 염기성 용해(basic fluxing)[1,22] 기구에 기인하는 것으로 생각된다. 염기성 용해 기구에 의하면 O^{2-}의 농도가 높은 용융염에서는 O^{2-}가 산화초기에 형성된 산화물과 반응하여 산화물이 일단 용융염에 용해되었다가 합금표면에서 다시 산화물의 결정립으로 재석출되며, 이러한 현상이 반복되어 다공성 피막이 내부로 성장한다. 본 실험에서 산화물 결정립이 dendrite 형태를 나타내는 것은 혼합용융염에서 반복되는 재석출 현상으로 설명할 수 있다. 산화물의 재석출은 국부적 산화물이온 활동도의 감소와 관련되며,[22] 본 실험조건에서 이러한 산화물이온 활동도의 국부적감소의 원인에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하다. 염기성 용해 기구외에 산화물에서 Fe의 용출도 다공성 피막의 형성에 기여할 것으로 생각된다. $LiMO_2$의 화학당량비를 유지하기 위하여 $LiFeO_2$의 형태로 Fe이 용출하므로[18] Fig. 7에서 보는 바와 같이 35 wt.%에서 14 wt.%까지의 Fe 농도감소는 현저한 체적감소를 초래할 것이며, 이러한 결정립의 체적감소는 결정립 사이의 기공이 크게 형성하게 된다.

4. 결 론

이상과 같은 본 연구의 결과 다음의 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1) 용융염 LiCl에서는 $LiCrO_2$의 치밀한 보호막이 형성되었고, 혼합용융염 LiCl-Li_2O에서는 $Li_x(Cr,Ni,Fe)_{2-x}O_2$의 다공성 비보호막이 형성되었다.

2) 용융염 LiCl에서는 부식속도가 포물선 법칙을 나타내었으며, 혼합용융염 LiCl-Li_2O에서는 선형 법칙을 나타내었다. 아울러 혼합용융염에서의 부식속도는 LiCl에서보다 훨씬 빠르게 나타났다.

3) 두 부식환경에서 모두 온도의 증가에 따라 부식속도가 증가하지만 혼합용융염에서 온도의 증가에 따른 부식속도의 증가가 크게 나타났으며, 특히 750℃ 이상에서는 부식속도가 급격히 증가하였다.

4) More 1과 Super 22H는 부식층의 구조와 부식속도의 온도, 시간 의존성은 유사하나 Super 22H가 More 1보다 좋은 내식성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Goebel and F. S. Pettit, *Met. Trans.* **1**, 1943 (1970).
2. A. Rahmel and H. J. Engell, *Corrosion,* **18**, 320 (1966).
3. S. Kameswari, *Oxid. Met.,* **26**, 33 (1986).
4. D. W. Mckee, D. A. Shores and K. L. Luthra, *J. Electrochem. Soc.,* **125**, 411 (1978).
5. M. Spiegel, P. Biedenkipf, and H. J. Grabke, *Corrosion Sci.,* **39**, 1193 (1997).
6. S. Mitsushima, N. Kamiya and K. I. Ota, *J. Electrochem. Soc.,* **137**, 2713 (1990).
7. M. M. Kochergin and G. I. Stolyarova, *J. Appl. Chem. USSR,* **29**, 789 (1956).
8. H. R. Copson, *J. Electrochem. Soc.,* **100**, 257 (1953).
9. W. H. Smyrl and M. J. Blanckburn, *Corrosion.* **31**, 370 (1972).
10. F. Colom and A. Bodalo, *Corros. Sci.,* **12**, 73 (1972).
11. C. B. Gill, M. E. Staumanis and W. E. Schlechten, *J. Electrochem. Soc.,* **102**, 42 (1955).
12. G. J. Janz, C. B. Allen and J. R. Downey, Eutectic Data, TID-27163 (1978).
13. 沼田博雄, 春山志郎, 日本金屬學會誌, 42, 882 (1978).

14. 古川和男, 沼田博雄, 防食技術, **29**,185 (1980).
15. R. Viswanathan, *Corrosion*, **24**, 359 (1968).
16. J. E. Forrest and J. Robertson, *Corros. Sci.*, **32**, 541 (1991).
17. Perakis and Kern, *Compt. Rend.*, **269B**, 281 (1969).
18. A. Tauber and W. M. Moller, *J. Solid State Chem.*, **4**. 138 (1972).
19. L. D. Dyer, B. S. Borie, Jr., and G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1499, (1954).
20. J. C. Andersdn and M. Schieber, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 961 (1964).
21. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, New York (1992).
22. J. A. Goebel, F. S. Pettit and G. W. Goward, *Met. Trans.*, **4**, 261 (1973).