

“이 논문은 1991년도 교육부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.”

Yttrium 피복 Ni기 초합금의 고온산화거동

이 규 복 · 윤 정 모 · 이 재 하
전북대학교 공과대학 금속공학과

High Temperature Oxidation Behavior of Yttrium-Coated Ni-based Superalloy

Kyu-Bok Lee, Jeong-Mo Yoon and Jae-Ha Lee

Chonbuk National University, Engineering College, Metallurgical Department

The effect of experimental variables such as pack coating temperature and time concentration of yttrium and activators on the formation of coating layers of pack coated Ni-based superalloys together with the oxidation behavior of these alloys has been investigated using EPMA, and SEM.

Generally, sound coating layer were obtained by pack coating at 1373K with the use of NaCl activator. The concentration of yttrium in the coating layer depends upon the concentration of yttrium in pack reagents, activators and concentration of aluminium in the substrate alloy. More dense coating layers were formed with the increasing of yttrium concentration in pack reagent.

Sound coating layers were formed at high concentration of yttrium in pack reagents for a short treating time, in case of MA6000 alloy. While sound coating layers were formed at low concentration of yttrium in pack reagents for a relatively long treating time in case of MA754 alloy of which aluminium concentration is very low.

1. 서 론

초합금의 피복방법은 Al, Cr, Si계의 확산coating과 PVD, LPPS(Low Pressure Plasma Spray) 등에 의한 overlay coating으로 대별된다.¹⁾ 내산화성, 내부식성은 성분의 선택 및 피복층두께의 자유도확대라는 관점에서 확산 피복에 비하여 overlay coating이 우수하다.¹⁾²⁾

현재 대부분의 초합금은 열충격 균열없이 간단한 조작으로 균일한 피복층을 얻을 수 있는 pack cementation법에 의한 Al확산 피복이 가장 많이 사용되고 있다.³⁾ 그러나 Al단독 확산 피복의 경우, 산화시에 피복층중의 Al외부 확산에 의해 Al_2O_3 가 생성하여 피복층과 산화층의 박리가 일어남과 동시에 기지방향으로 Al의 내부확산이 일어나 피복층의 Al농도가 감소하는 등의 단점이 있다.⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾

Al pack coating 처리한 Ni기 초합금은 고온에서 장시간 사용하면 피복확산층 내부에 Kirkendall 효과로 인한 공동이 생성되어 피복층과 재료강도에 나쁜 영향을 미친다고 보고되어지고 있다.^{8)~10)}

이 공동의 생성은 기지중의 Al농도가 증가함에 따라 감소하며,¹⁰⁾ 결정립의 크기 등에 크게 의존한다.¹¹⁾ 또한 Y등의 희토류원소는 석출상의 형태와 공동생성에 영향을 미친다.³⁾¹³⁾¹⁴⁾

NiCrAlY를 이용한 PVD 및 Y_2O_3 , ZrO_2 등을 이용한 overlay coating은 TMF(Thermo Mechanical Fatigue) 크랙 등의 결점을 가진다.¹²⁾ 따라서 단결정 초합금과 ODS초합금은 피복처리가 어려운 금속으로 알려져 왔다.

본 연구에서는 기지와 피복층 사이에 확산장벽(diffusion barrier)을 형성하여 void생성을 억제시키는 효과가 큰 농도가 균일한 피복층을 얻는 것을 목적으로, pack cementation법에 의한 Yttrium(이하 Y)단독 피복처리를 행하여 Y-피복의 가능성, 확산층과 산화층중의 제원소의 확산억제효과 및 고온산화피막에 미치는 Y의 영향을 밝히는 것을 목적으로 한다.

2. 실험방법

피 피복재료로서 사용한 ODS MA6000, MA754 및 HIP AF 115 초합금의 화학조성과 제조방법 등을 Table 1에 나타내었다.

ODS 초합금과 HIP초합금을 8mm×8mm×1mm의 크기로 절단, 표면을 SiC연마지 #1500까지 연마후 pack coating처리를 행하였다.

Pack coating 처리는 두께가 달린 Ni도가니를 이용, 온도 1273K 이상에서 pack제로서 Y분말(순도 99.9%, 60mesh), 염화암모니움과 염화나트륨(순도 99.9%), 분산제로서 Y_2O_3 (99.99%, 40~60 mesh)을 혼합 사용하였다.

고온산화는 자체제작한 열침침을 이용, $PO_2=101.3kPa$, 1373K에서 360ks행한 후, 산화후의 내부조직과 확산층의 변환을 EPMA, SEM에 의해 조사하였다.

3. 실험결과

3.1 Pack처리에 미치는 온도의 영향

Y pack의 온도는 Y의 용점에서는 온도상승과 더불어 YCl_3 염화물의 증기압이 증가하나 피 피복체의 고온강도를 저하시키므로 열처리 온도직하에서 최적조건을 결정하였다. 40%Y-59% Y_2O_3 -1%NaCl의 pack조성을 이용, 1273K 및 1373K에서 1시간 pack처리를 하였다. 1273K의 경우, 기지내의 Al의 농도가 낮은 MA754는 제외하고 피복층이 형성되지 않았으나, 1373K의 경우, 기지내의 Al의 농도와는 관계없이 피복층을 형성하므로, 이후의 실험온도는 1373K로 하였다.

3.2 Pack처리에 미치는 활성제 농도의 영향

40%Y-57~59% Y_2O_3 의 pack조건에서 활성제를 1%~3%까지 증가시킨 결과를 Table 2, 3에 나타내었다. MA6000의 경우, 활성제의 증가에 관계없이 피복층의 Y농도는 크게 변하지 않으나, MA754의 경우 활성제 1%에 비해 3%에서는 피복의 Y농도가

Table 1. The chemical composition of alloys

Alloys	Composition(mass%)															
	Ni	Cr	Al	Co	Mn	Mo	W	Nb	Ta	Zr	Ti	Hf	B	V	C	
MA6000**	70.59	14.03	4.12	-	0.22	1.92	3.72	-	2.04	0.16	2.3	-	0.011	0.78	0.11	
AF115*	54.87	10.6	3.8	15.2	-	2.82	6.09	1.72	-	0.07	4.03	0.74	0.02	-	0.04	
MA754**	77.72	18.8	0.58	-	-	0.33	0.64	-	0.34	-	0.61	-	-	0.52	0.061	

* HIP(1500K, 100MPa, 10ks)

** MA(1323K, extrusion ratio 13.9)

Table 2. Chemical composition of yttrium coating layers on superalloys(MA754) in packs varying NaCl contents

	Composition(at %)					
	Ni	Cr	Al	Y	Ti	W
1% NaCl	64.3	14.2	—	20.2	—	—
	31.0	11.4	1.0	57.1	—	—
	78.3	15.2	0.2	3.9	0.6	—
	77.9	16.6	—	3.1	—	0.2
	14.9	71.3	—	13.4	—	0.3
3% NaCl	24.9	1.8	—	75.3	—	—
	29.1	5.6	—	65.3	—	—
	17.3	3.9	—	78.7	—	—
	82.2	16.1	0.3	1.2	—	—
	8.8	82.6	—	2.7	5.6	0.3

Y pack(40 mess% Y, 1373K)

매우 높고 일정폭으로 균일하게 분포하고 있다. 또한 똑같은 조건하에서 NH_4Cl 활성제에 비교하여 NaCl을 사용한 것 보다 유리하고 건전한 피복층을 형성한다. 이러한 경향은 Al pack처리의 결과와 같은 경향을 나타내고 있다.

3.3 Pack처리에 미치는 Y농도의 영향

20, 40, 60mass%의 Y의 pack제를 이용 1373K, 1h pack처리후 pack제中の Y농도 영향에 대해 비교한 MA6000의 단면조직을 Photo. 1에 나타냈다.

Table 3. Chemical composition of yttrium coating layers on superalloys(MA6000) in pack treatments

	Composition(at %)								
	Ni	Cr	Al	Y	Ti	W	Ta	Mo	
40Y*	65.5	9.4	18.2	1.9	0.9	0.3	1.2	—	
	75.0	10.1	1.5	1.8	2.7	1.3	1.7	1.7	
	66.1	12.3	2.8	1.6	7.9	0.4	8.4	1.4	
	74.5	16.2	0.9	0.5	1.3	0.8	1.1	1.2	
	71.1	13.4	5.2	0.8	2.1	0.9	1.8	1.2	
	15.3	4.5	76.8	0.1	2.6	0.1	0.4	0.2	
	40Y3H**	78.9	8.9	0.7	1.2	0.3	1.2	0.7	1.9
		79.4	9.4	—	1.3	1.6	1.2	—	1.4
		63.6	10.9	0.9	7.8	1.7	1.4	—	1.4
		72.7	12.4	3.1	1.3	1.0	0.9	1.3	1.8
63.5		12.9	11.2	1.2	3.1	0.9	2.1	0.7	
40Y2NA***	20.7	3.7	72.3	—	2.1	0.4	0.7	0.2	
	10.8	1.8	38.5	42.1	3.5	—	—	—	
	68.6	17.5	4.6	1.0	1.8	1.1	—	1.2	
	68.7	15.2	3.3	1.7	2.5	0.9	2.2	1.3	
	69.3	15.7	2.8	1.6	2.0	0.9	1.8	1.1	
	70.9	15.2	4.0	1.1	2.4	1.0	0.9	1.1	
	24.8	7.1	34.4	0.2	3.6	1.6	4.2	0.4	

* : Y pack(40 mesh% Y, 1 mass% NaCl, 1373K, 3.6ks)

** : Y pack(40 mesh% Y, 1 mass% NaCl, 1373K, 10.8ks)

*** : Y pack(40 mesh% Y, 2 mass% NaCl, 1373K, 3.6ks)

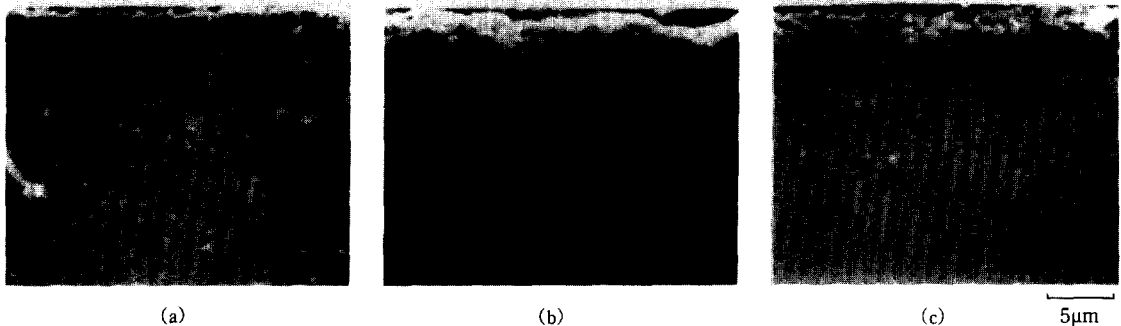


Photo. 1. Microstructures of yttrium pack coatings on MA6000 with varying yttrium contents in a pack.

a) 20 mass%Y b) 40 mass%Y c) 60 mass%Y.

피복층은 기지로 부터 Ni, Cr, Al 등의 외부확산과 pack제로부터 Y의 내부 확산에 의해 생성된 표면 근처의 치밀한 층과 겹쳐 보이는 농축상이 포함된 확산층으로 구성된 것을 보여준다. 상호확산층의 내부에는 Al농축상이 많이 생성되어 있으나 Al pack처리에서 가늘고 긴 형상의 α 석출상과 공동 등은 관찰되지 않는다.

Pack제의 Y농도 증가에 의해 생성되는 피복층은 두껍고 60% Y의 경우에는 치밀한 층을 생성하고, 20, 40% Y의 경우에 관찰된 농축상이 있는 확산층은 관찰되지 않았다. 똑같은 조건하에서 pack 처리한 MA754의 단면조직을 Photo. 2에 나타냈다. 기지 농도가 낮은 MA754는 MA6000과 달리 검은 반점의 농축상을 포함한 피복층을 형성한다. Pack제 중의 Y 증가에 따라 농축상이 기지내부를 향해 많이 생성한다.

Y pack처리한 MA6000과 MA754 피복층의 EPMA분석 결과를 Table 4, 5에 나타냈다. 분석 결과 MA6000의 경우, 피복층의 검은부분은 기지에 비해 Y 및 Al농도가 높고 확산층내부의 농축상은 Al농도가 높고 Y농도가 낮다. 그러나 MA754의 경우, MA6000에 비해 Cr, Y 농도가 높은 피복층을 생성한다.

3.4 Pack처리에 미치는 처리시간의 영향

Table 3의 결과, 3.6Ks에 비해 10.8Ks 처리한

조건하에서 보다 치밀한 피복층을 형성한다. 3시간 처리한 MA6000의 경우, 확산층에 존재하던 Al농축상의 양이 감소하고 있으나 피복내의 Y, Al의 농도는 증가하며 Ni, Cr 농도가 크게 감소한다.

똑같은 조건하에서, pack처리시간이 증가함에 따라 Y 피복층은 증가한다.

3.5 Y Pack coating층의 산화후 단면조직

Y pack(40%Y-59%Y₂O₃-1%NaCl)을 1373K에서

Table 4. Chemical composition of yttrium coating layers on superalloys(MA6000) in packs varying yttrium contents

	Composition(at %)							
	Ni	Cr	Al	Y	Ti	W	Ta	Mo
40% Y	65.5	9.4	18.2	1.9	0.9	0.3	1.2	-
	75.0	10.1	1.5	1.8	2.7	1.3	1.7	1.7
	66.1	12.3	2.8	1.6	7.9	0.4	8.4	1.4
	74.5	16.2	0.9	0.5	1.3	0.8	1.1	1.2
	71.1	13.4	5.2	0.8	2.1	0.9	1.8	1.2
	15.3	4.5	76.8	0.1	2.6	0.1	0.4	0.2
60% Y	55.6	10.7	15.1	13.1	0.9	0.9		1.0
	78.4	14.2	0.6	1.4		0.8	1.3	1.2
	69.1	16.2	1.5	1.3	3.3	0.7	3.6	1.2
	71.3	16.9	0.7	1.9	1.1	2.3	2.4	0.8
	49.5	13.8	2.4	2.1		1.6	10.2	2.4
	67.8	14.5	6.9	0.1	2.7	0.7	3.1	1.1
	13.0	3.6	17.4	54.7	2.4			

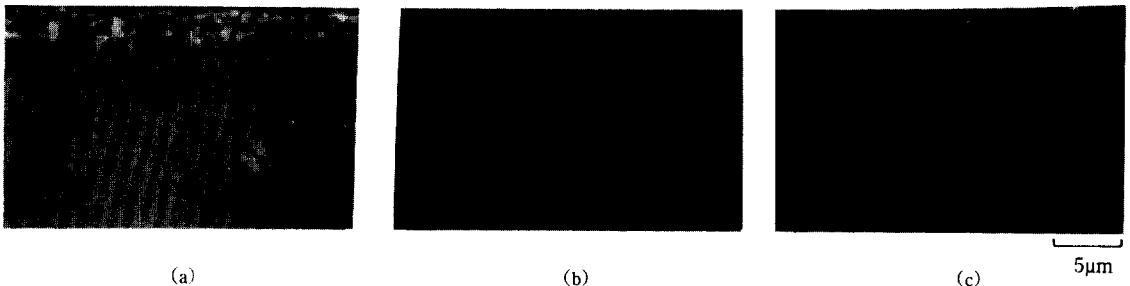


Photo. 2. Microstructures of yttrium pack coatings on MA754 with varying yttrium contents in a pack.

a) 20 mass%Y b) 40 mass%Y c) 60 mass%Y

Table 5. Chemical composition of yttrium coating layers on superalloys(MA754) in packs varying yttrium contents

	Composition(at%)					
	Ni	Cr	Al	Y	Ti	W
20% Y	78.0	10.6	—	11.4	—	—
	63.6	10.1	—	26.9	—	0.9
	23.0	4.7	—	70.2	—	2.1
	80.5	17.1	0.7	0.5	—	0.3
	72.8	17.6	—	5.7	2.3	—
40% Y	64.3	14.2	—	20.2	—	—
	31.0	11.4	1.0	57.1	—	—
	78.3	15.2	0.2	3.9	0.6	—
	77.9	16.6	—	3.1	0.6	—
	14.7	71.3	—	13.4	—	0.3
60% Y	41.3	6.8	1.6	44.9	—	1.0
	79.6	13.4	1.2	4.4	—	0.3
	74.8	17.1	—	6.1	0.8	0.3
	22.3	4.8	—	66.3	—	1.9

3.6ks 처리한 MA6000, MA7540 및 AF115을 $PO_2=101.3\text{KPa}$, 1373K 온도에서 360ks 산화시킨 후의 단면조직을 Photo. 3에 나타냈다.

MA6000의 경우, 산화층은 두꺼운 외부층과 얇은 내부층의 2층으로 구성되어 있으며 외부층 내부에는 공동이 생성되어 있다. MA754의 경우도, 같은 양상으로 2층으로 구성되어 있으나, 외부층에 공동이 많고 내부층 하부에는 검은 농축상이 분포되어 있다.

AF115의 경우에도 외부층에는 공동이 형성되어 있으나 MA합금과 같이 락상태의 검은 농축상은 보이지 않는다. 내부기지에는 입계에 집중된 농축상이 많이 관찰된다. AF115의 사진(c)는 박리되지 않고 남아있는 부분으로 대부분의 경우 외부층과 기지 농축상과의 사이에 균열이 발생 외부층은 박리한다.

피복후 어느 경우의 초합금이나 피복층은 Y농도가 높은 Ni층으로 구성되어 있다. 기지의 Al농도가 4%의 MA6000과 AF115는 MA754에 얇은 피복층을 생성한다. MA6000과 AF115의 Y이 높고 치밀한 층 밑에는 Al농축상이 존재한다. 그러나 MA754의 경우 Cr의 농축상이 존재하며 피복층의 밑에는 Ni고갈 영역(Ni depleted zone)이 형성되는 것을 알 수 있다.

산화후 MA6000외부층은 Y, Ni, Al으로 구성되어 Cr농도는 매우 적으나 내부층은 Ni이 적고 Al이 높다. 산화층/기지의 계면에는 Al농축상이 존재하고 있다. AF115 외부층은 MA6000과 같은 양상으로 Cr농도는 적으나 내부층은 Cr과 Al이 높고 Ni이 적다. MA754외부층은 Y, Ni, Cr, 내부층은 Y, Cr으로 구성되고 Ni농도가 적다.

기지 중에 Y_2O_3 을 포함한 MA6000은 Al이 높은 내부층을, MA754는 Y, Cr가 높은 내부층을 형성하고 농축상은 Cr, Al으로 구성되어 있다. 그러나 Y_2O_3 을 포함하지 않은 AF115는 Y, Al으로 구성된 외부층, 기지에는 Cr, Al가 집중된 층이 불규칙한

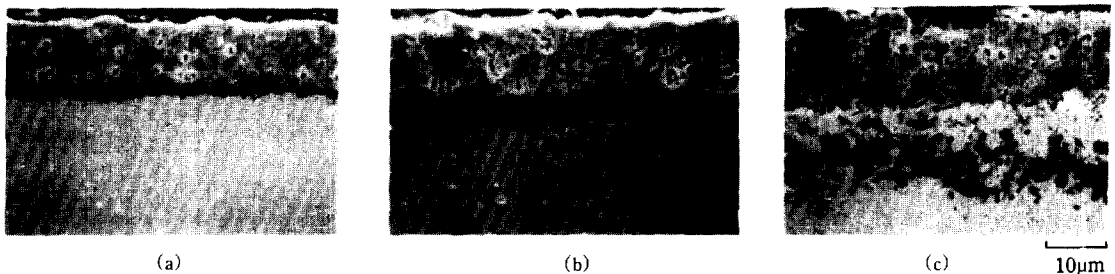


Photo. 3. Microstructures of aluminum-yttrium pack coatings on superalloys after oxidation in 101.3 KPa O_2 at 1737K for 360ks.

a) MA6000 b) MA754 c) AF115.

형상으로 존재하고 있다.

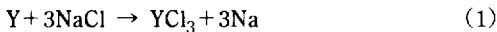
4. 고 찰

4.1 Y Pack처리와 확산제어효과

Fig. 1에 Y Pack처리에 의한 피복층 형성과정을 도식적으로 도시하였다.

1373K온도 이상에서 아래 (1)식에 형성된 YCl_3 는 초합금 표면에 부착시, (2)식의 반응에 의해 형성된 Y는 기지내부에 확산되어 피복층을 형성한다. W, Cr 및 Al중의 Y고용도는 0.25, 0.1 및 0.1~0.05wt %로 매우 적다.¹⁶⁾

따라서 피복층은 M_4Y , M_3Y 의 금속간 화합물로서 구성된다.



한편 기지내의 Ni은 바깥쪽 확산에 의해 외부표면쪽으로 이동되어지므로 재료내부에서는 Table 2, 3에서 알 수 있는 바와 같이 Ni고갈영역이 존재한다. Ni-Y, Al-Y 및 Cr-Y의 상태도로부터 1373K이상에서 금속간 화합물을 형성할 가능성이 있는 금속은 Ni과 Al로써 Y pack처리를 행한 표면을 X-선 회절한 결과 Ni_5Y 가 확인되었다.

또한 앞에서의 분석 결과 pack제층의 Y농도가

증가함에 따라서 피복층중의 Y농도도 증가한다. 또한 γ 相을 50~55vol%을 가진 MA6000, AF115보다 γ 相조직인 MA754쪽이 높은 Y coating층을 형성한다. 따라서 기지의 Al농도가 높은 MA6000, AF115는 Ni고갈영역중에서 Al농축상, Al농도가 적은 MA754는 Cr농축상을 형성하는 것으로 사료된다.

Fig. 2는 Y 피복처리한 MA6000과 MA754을 1373K에서 산화한 후의 단면조직을 도식적으로 도시한 것이다. 어느 경우나 3층의 산화층을 형성한다. 기지의 Al농도가 높고 피복층 중의 Y농도가 낮은 MA6000은, $NiO \cdot Y_2O_3 \cdot Ni(Cr + Al)_2O_4 \cdot Y_2O_3$ 형의 외부산화층중 일부 Y_2O_3 가 $YAlO_3$ 및 $Y_3Al_5O_{12}$ 의 산화물로서 존재하며 내부산화층쪽으로 산소공급의 길로써 역할을 하는 것으로 사료된다. 그러나 피복층 중의 Y농도가 적고 $YAlO_3$ 및 $YCrO_3$ 등의 화합물 생성량이 적은 경우에는 내부산화층까지 충분한 산소공급이 불가능하므로 얇은 내부산화층을 형성한다. 따라서 MA6000의 경우, 외부산화층으로부터 Y공급보다, 합금중의 Y_2O_3 가 치밀한 내부 산화층을 형성하는데 크게 기여한 것으로 사료된다.

피복층중에 Y농도가 높은 MA754을 산화한 경우, $NiO + Y_2O_3 \cdot Ni(Cr, Al)_2O_4 \cdot Y_2O_3$ 형의 두꺼운 외부산화층과 MA6000보다 두꺼운 $Cr_2O_3 + Y_2O_3$ 내부산화층을 생성한다. 외부산화층중에 많이 존재하는

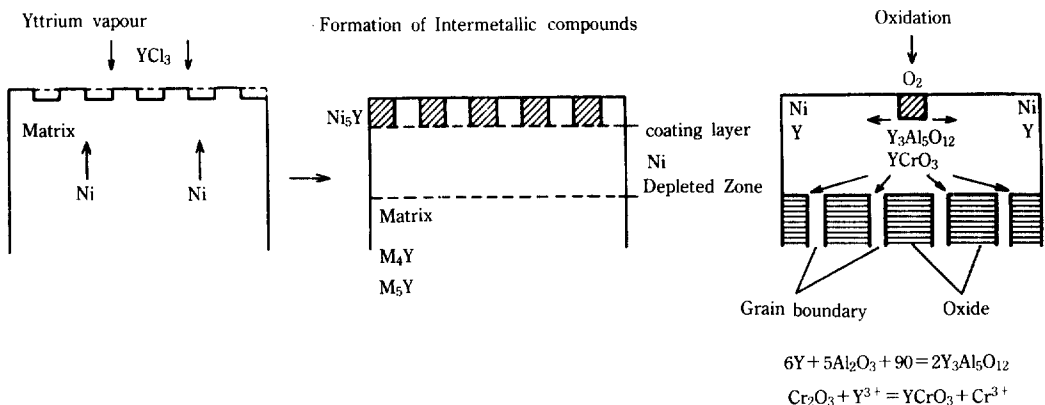


Fig. 1. Schematic mechanism of yttrium pack cementation and oxide scale formation.

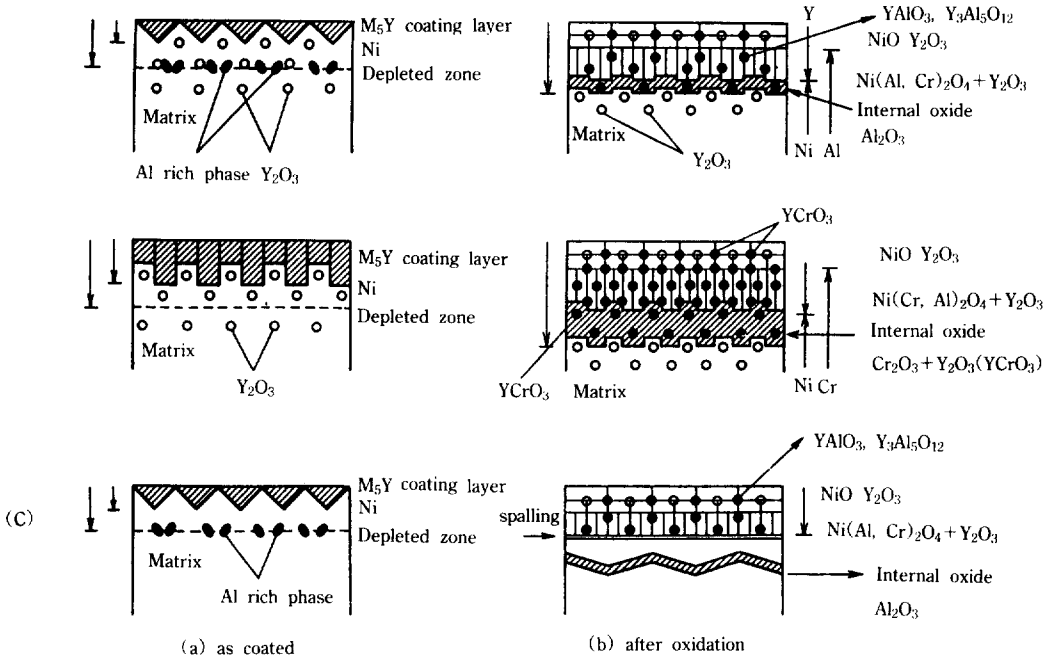


Fig. 2. Schematic representation of microstructures of yttrium pack coatings on MA6000, MA754 and AF115 after oxidation in 101.3kPaO₂ at 1373K for 360ks. (A) MA6000 (B) MA754 (C) AF115.

YCr₂O₃을 통하여 내부산화층까지 균일한 산소공급이 이루어진다.

Yureke et al⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾등에 의하면, Y와 Cr₂O₃와의 반응에 의해 생성된 YCrO₃는, Cr₂O₃중에는 Y₂O₃의 고용도가 작아서 치환반응식(3)에 의해 Y³⁺가 생성, Cr₂O₃의 scale입계에 편석한다.



MA754의 내부산화층중에는 합금중에 존재하는 Y₂O₃와, 외부산화층으로 공급된 Y에 의해서 MA6000보다 Y농도가 높은 내부산화층을 형성한다. 즉 Y₂O₃을 포함하고 치밀한 내부산화층을 통하여 산화가 진행하므로, 입계에 편석된 Y³⁺에 의해 Ni, Cr 및 Al 등의 외부확산이 억제되는 것으로 사료된다.

또한 MA6000, MA754가 Y pack처리에 의해서

NiO-Y₂O₃성분이 기지에 비슷한 열팽창계수¹⁵⁾의 산화물을 형성하므로 내박리성도 향상시키며, 희토류원소는 복산화물을 생성, Y₂O₃, YAlO₃, YCrO₃로써 산화물입계 및 피복층/기지계면에 편석 확산의 장벽¹⁹⁾으로써 작용, 치밀한 층을 형성하므로 내산화성도 향상시키는 것으로 사료된다.

5. 결 론

Ni기 초합금을 pack처리법에 의한 Y 피복처리한 결과, 피복층의 형성에 미치는 온도, 활성제, Y농도 및 처리시간의 영향과 산화후의 단면조직 등을 조사한 결과,

1. 활성제로써는 NaCl, 처리온도는 1373K 이상에서 Y pack처리를 행함으로써 진정한 피복층이 얻어진다.

2. 피복층中の Y량은 pack제의 Y농도, 활성제의 농도 및 기지 Al농도에 의존하며 pack제의 Y농도가 높을수록 치밀한 피복층을 형성한다. 따라서 기지의 Al농도가 높은 경우에는, pack제의 Y농도를 높여 처리시간을 짧게, Al농도가 낮을 경우에는 pack제의 Y농도를 낮추어 처리시간을 길게 함으로써 건전한 피복층을 형성할 수가 있다.

3. Y-피복처리한 초합금을 산화시킨 경우, Cr, Al성분의 외부확산이 억제되고 외부층은 Cr_2O_3 가 주성분인 산화층으로부터 $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3$ 로 변화하므로 내바리성은 향상된다.

참 고 문 헌

1. J. W. Fairbanks and R. J. Hecht, *Materials Science and Engineering*, **88**, 321 (1987).
2. K. N. Strafford, C. G. Googan and P. K. Datta : Coating and Surface Treatment for Corrosion and Wear resistance, Institution of Corrosion Science and Technology/Ellis Horwood Limited, p. 180.
3. R. Me'vrel, C. Duret and R. Pichoir, *Materials Science and Technology*, **2**, 21 (1986).
4. G. W. Goward and D. H. Boone, *Oxid. Metals*, **3**(3), 475 (1971).
5. M. J. Fleet, *J. the Institute of Metals*, **98**, 127 (1970).
6. J. L. Smialek and C. E. Lowell, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 800 (1974).
7. G. W. Goward and D. H. Boone and C. S. Giggins, *Trans, ASM*, **60**, 228 (1967).
8. G. W. Goward and D. H. Boone, *Oxid. Metals*, **3**, 465 (1971).
9. T. K. Glasgow and G. J. Santoro, *Oxid. Metals*, **15**, 251 (1981).
10. D. H. Boone, D. A. Crane and D. F. Whittle, *Thin Solid Films*, **84**, 39 (1981).
11. J. D. Whittenberger, *Metall. Trans.*, **3**, 3038 (1972).
12. J. W. Fairbanks and R. J. Hecht, *Materials Science and Engineering*, **88**, 321 (1987).
13. M. Obaib, *J. Metals, Jan.*, 27 (1987).
14. Y. Saito and T. Maruyama, *Materials and Engineering*, **87**, 275 (1987).
15. O. Kubaschewski, E. U. Evans and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London (1967).
16. R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*, McGraw Hill Book Company.
17. K. Przybylski, A. J. Garratt-Reed and G. J. Yurek, *J. Electrochem. Soc.*, 509 (1988).
18. K. Przybylski and G. J. Yurek, *J. Electrochem. Soc.*, 509 (1988).
19. A. H. Seybolt, *Corr. Science*, **6**, 263 (1966).