

TiNi 형상기억합금의 고온산화

김 종 성 · 이 동 복

성균관대학교 금속공학과

High Temperature Oxidation of TiNi Shape Memory Alloy

J. S. Kim and D. B. Lee

Department of Metallurgical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746

The oxidation behavior of TiNi SMA(shape memory alloy) has been investigated as a function of temperature(973-1173K) in air and the results were compared with that of the pure Ti. The oxidation kinetics of TiNi alloys during isothermal oxidation obeyed the parabolic rate law over the whole temperature ranges studied, exhibiting better oxidation behavior compared with pure Ti which oxidized linearly at higher temperatures. After oxidation, a multi-layered scale was always formed on TiNi alloys, consisting of an outer TiO_2 layer, an intermediate layer of a mixture of TiO_2 and $TiNiO_3$, and an inner layer of $TiO_2 + Ni$. At the scale/base alloy interface thin $TiNi_3$ layer was also observed. Such a morphology is a sharp contrast with the scale formed on pure Ti alloys which had a thick multiple layer of TiO_2 only. As were in isothermal oxidation tests, TiNi alloys displayed improved cyclic oxidation resistance with a less amount of scale cracking or spalling compared with pure Ti alloys.

1. 서 론

다른 금속재료에 비해 비교적 비강도가 높은 순수한 Ti 및 Ti기 합금은 항공분야와 미래의 산업용재료로서 주목을 받고 있다. 특히 많은 형상기억합금 중에서 등원자비의 TiNi는 인장에 의해 파괴가 일어날때 50%이상 변형이 일어나고 변형의 8%까지는 형상기억효과를 나타냄으로서 가장 실용화되어 있는 형상기억합금이다.¹⁾ TiNi SMA(shape memory alloy)는 용융점이 1573K이고 밀도는 $6.45g/cm^3$ 로서 상온인성은 물론 기존 대부분의 합금과 유사한 우수한 부식저항을 가지고 있어 생체의학재료와 산업용

재료로서 일부 실용화되어 있다.^{2,3)} TiNi합금은 특이한 형상기억 효과와 우수한 가공성때문에 고온재료로서도 사용이 기대되고 있으며, ⁴⁾ Rozner 등⁵⁾에 의해 넓은 온도영역에서 기계적 성질이 연구되었다. 이에 의하면 항복강도는 실온에서 보다는 673K쪽이 크고, 인장파단강도는 673K에서 $42kg/mm^2$ 정도이고, 탄성계수는 873K까지는 온도의 상승과 함께 증가하는 특별한 거동을 나타낸다. 그런데, TiNi SMA를 선재로 가공하기 위한 인발과정중 지지대의 Ti는 고온가스분위기에 노출되면 비보호성의 표면산화막을 생성하므로 실용화에 큰 장애가 되고 있다.^{6,7)} 그러나 이전의 여러 연

구에도^{4,8,9)} 불구하고 TiNi SMA의 산화기구는 잘 알려져 있지 않은 실정이다. 이에 본 연구에서는 TiNi SMA의 산화거동을 순수한 Ti의 산화거동과 비교하고 TiNi SMA의 산화기구를 규명하여 TiNi의 고온재료로서의 가능성을 조사하고자 하였다. 또한, 본 연구는 본 연구실에서의 광범위한 금속간 화합물의 고온산화 현상규명^{10,14)}의 일환으로서 이루어졌다.

2. 실험방법

고순도 전해 Ni를 10^{-4} torr의 진공용해로에서 녹인 후 60 torr의 Ar분위기에서 Ti를 소량씩 첨가해 TiNi 조성의 시편을 제조하였다.¹⁵⁾ 이때 주조조직은 X-선 회절장치(XRD)를 사용하여 분석한 결과 다량의 TiNi상과 소량의 $TiNi_3$, Ti, Ni상으로 이루어져 있었으며, 정확한 화학 조성은 Table 1과 같다. 이 시편을 다이아몬드 절단기를 사용하여 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ 의 크기로 절단한 후, 연마지 #1000까지 연마하였다. 연마된 시편을 아세톤과 알코올에서 각각 3분간 초음파 세척하여 시편의 오염을 제거한 후 표면적과 산화전 무게를 측정하였다. 등온산화 실험은 10^{-6} g의 정밀도의 Shimadzu 열분석 장치(TGA-50H)를 사용하여 973, 1073 및 1173K 온도의 대기 중에서 연속적으로 무게 변화량을 측정하여 총 48시간 동안 내산화성을 평가하였다. TiNi합금의 산화초기에 형성되는 산화물을 조사하기 위하여는 각 온도에서 2시간 동안 시편을 산화시켰고, 충분히 산화된 경우를 보기 위해서는 168시간 동안 전기로에서 각각 산화시켰다. 반복산화 실험은 시편을 알루미늄 보트 위에 놓고 전기로에서 2시간 산화시킨 후 30분간 공냉시키는 과정을 1 회로 하여 총 30회까지 반복하여 총 산화시간을 60시간으로 하였으며 매 회마다 시편의 무게변화를 측정하였다. 산화실험 후 생성된 각종 산화물의 형상 및 조성은 JEOL 35-CF 주사전자현미경

Table 1. Chemical composition of NiTi shape memory alloy prepared

Ni(at%)	Ti(at%)	O(at%)	N(at%)	C(at%)	S(at%)
Bal	50.1	0.21	0.03	0.01	>0.001

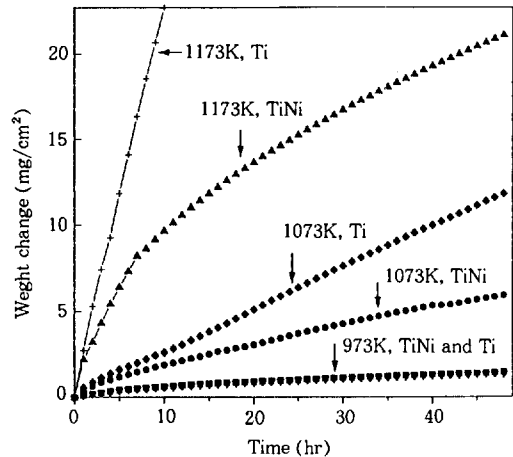


Fig. 1. Oxidation curves of TiNi alloy and pure Ti between 973K and 1173K in air.

(Scanning Electron Microscope), EDXA(Energy Dispersive X-ray Analyzer) 및 X-선 회절장치(X-ray Diffractometer)를 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 등온산화 거동

Fig. 1은 TiNi합금 및 순수한 Ti를 공기중 973, 1073 및 1173K의 온도에서 각각 48시간 동안 등온산화 실험을 한 결과를 나타내고 있으며, 전반적으로 온도가 높을수록 단위면적당 무게증가량은 증가하고 있다. 순수한 Ti는 973K에서는 포물선적 경향을 나타내고 있으나 1073K와 1173K에서는 거의 선형적 거동을 보이고 있으며 온도증가에 따라 급격히 무게가 증가한다. 이는 기존의 연구결과와 유사하며, 일반적으로 순수한 Ti의 산화는 673K이하의 낮은 온도에서 대수법칙, 673-873K에서는 대수법칙에서

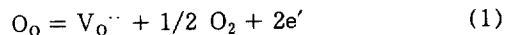
포물선 또는 세제곱법칙으로 산화증 천이현상, 873-973K에서는 포물선법칙, 973K 이상에서는 breakaway 산화 및 선형적 거동으로 알려져 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 특히, 1173K에서는 전혀 보호피막이 형성되지 않고 산화막의 균열과 판상모양의 박리가 심각히 발생하는데, 이 과정은 산화층/금속 계면에서 금속이 산소와 반응하여 접착력이 저하되고 균열이 일어나기 쉬운 다공질 산화막이 형성되기 때문이다.¹⁹⁻²²⁾ 본 실험에서도 공기중 973-1173K에서 60시간동안 산화시킨 순수한 Ti의 표면에서는 연한 회색을 띄는 rutile 구조의 TiO₂ 산화막이 형성되었고, 973K에서는 평평한 모양의 산화물이 형성되었지만 온도가 높아질수록 박리가 심해지는 현상을 관찰하였다.

한편, TiNi는 1173K까지 온도가 높아질수록 단위면적당 무게증가량은 증가하고 있으나 Ti의 경우보다는 덜 심각하므로 내산화성은 Ti보다 좋으며, 산화반응이 산소이온이나 금속이온의 확산에 의해 지배됨을 의미하는 포물선적 산화 거동을 전 온도 영역에서 보이고 있다. 이 때 산화물에 박리나 균열은 순수한 Ti와는 달리 발생하지 않았고, 1173K에서는 산화물 결정간의 소결과 산화물 결정립 성장에 의해 산화물 안에 확산장벽층의 형성에 의해 산화속도가 감소됨²³⁾이 뚜렷이 보이거나, 약한 물리적인 충격에 의해서도 모재와 산화물사이의 접착력이 약해서 산화물이 판상으로 분리되는 현상을 관찰할 수 있었다. Fig. 1을 이용하여 TiNi의 시험 온도범위에서의 산화에 따른 활성화 에너지(Q)값을 구한 결과 252KJ/mol로서 유사한 조건에서 Chu 등⁸⁾이 구한 226KJ/mol보다는 약간 높지만 Satow 등⁴⁾의 실험결과인 247KJ/mol과는 비슷하다. TiO₂내에서의 산소확산에 따른 Q값은 각각 234²⁴⁾ 또는 251KJ/mol²⁵⁾이고 Ti확산에 따른 Q값은 257KJ/mol²⁶⁾이므로 TiNi의 고온산화는 TiO₂형성과정에 의해 지배된다고 사료된다.

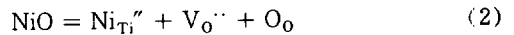
Fig. 2는 973-1173K의 공기중에서 각각 2시간과 48시간동안 등온산화시킨 TiNi 표면의

SEM사진들을 나타내고 있다. 낮은 온도, 단시간에서의 미세한 산화물 결정들은 높은 온도, 장시간에서는 표면은 거칠어지고 결정립이 조대화되어 쌍정을 가지고 기둥모양으로 잘 성장함을 알 수 있다. 이들 표면 산화물들을 X-선 분석한 결과 모두 rutile 구조의 TiO₂임이 밝혀졌으며 이는 산화초기에 형성될 수 있는 불안정한 TiO가 Ti₂O₃를 거쳐 안정한 TiO₂로 변태되었기 때문으로 사료된다.

비양론적 화합물인 TiO₂는 n-형 반도체로서 주요결함은 +3가 또는 +4의 침입형 Ti이온인지 +2가의 산소기공인가에 대한 논란이 있지만 Ti의 산화시 기공을 통한 산소이온의 내부 확산이 상당한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.²⁷⁾ Kröger-Vink 기호를 사용하여 산소기공생성에 대한 식을 쓰면



여기서, O_o는 O 격자자리에 위치한 2가의 산소이온으로서 중성(neutral)이며, V_o^{··}는 +2가의 산소기공이고, e'는 -1가의 전자를 의미한다. NiO는 TiO₂내에 2 at.% 정도 용해되며, 이 이상에서는 TiNiO₃로 석출된다.²⁸⁾ 용해한도 내에서는 Ti⁴⁺을 Ni²⁺가 치환하면, 다음의 doping 효과에 의해 산소기공의 농도가 증가하여 산화속도가 증가하게 된다.



여기서, Ni_{Ti}''는 Ti 격자자리에 치환된 Ni이온은 -2가의 유효전하(effective charge)를 가짐을 의미한다. 그러나, 본 연구와 같이 충분한 양의 Ni가 존재할 경우 TiO₂와 NiO가 결합하여 생성되는 TiNiO₃가 산화막내의 유효산소분압을 NiO가 없는 경우와 비교하여 효과적으로 낮추고 상대적으로 느린 성장속도를 가져 순수한 Ti의 경우보다 Fig. 1과 같이 내산화성을 증

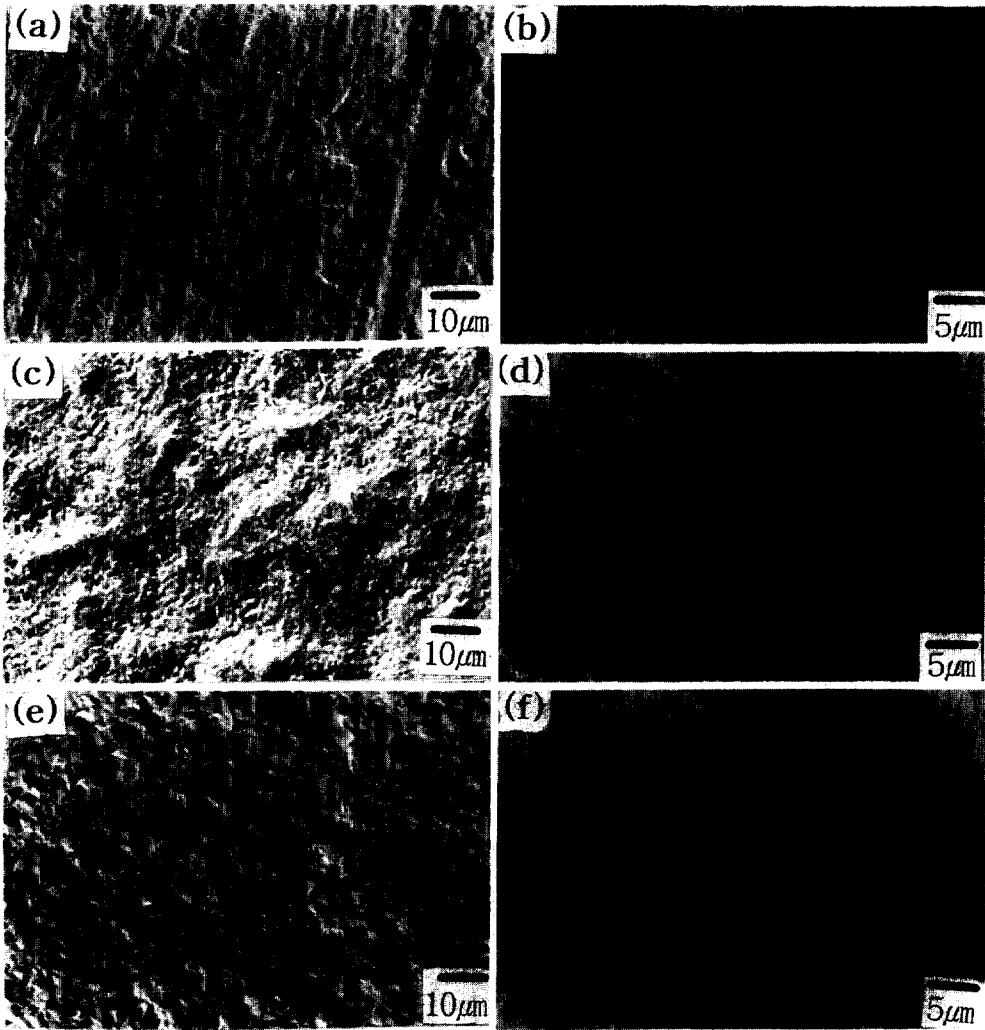


Fig. 2. SEM photographs of the scales after isothermal oxidation of TiNi in air. (a) 973K, 2hr, (b) 973K, 48hr, (c) 1073K, 2hr, (d) 1073K, 48hr, (e) 1173K, 2hr, (f) 1173K, 48hr.

진시킨다.

산화물층의 깊이에 따른 산화물의 분포를 조사하기 위하여 10~20 μm 정도로 산화물 표면을 연마하면서 X-선분석을 행하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 표면에서부터 거의 순수한 TiO_2 층(a), TiO_2 와 소량의 TiNiO_3 가 혼합된 층(b), TiO_2 와 Ni층(c), TiNi_3 층 및 그 아래의 모재(d)순으로 산화물이 구성되어 있음을 알 수

있다. TiNi합금 표면으로부터 생성되는 산화물에 대해 Chu⁸⁾ 등은 기공을 함유하고 있는 두꺼운 TiO_2 층, TiO_2 와 Ti를 고용하고 있는 Ni와의 혼합층, 얇은 TiNi_3 층, 모재순으로 구성되어 있다고 보고했으며, Satow 등⁴⁾은 두꺼운 TiO_2 층, TiNiO_3 를 함유하고 있는 TiO_2 층, 다공질의 Ni층, 얇은 TiNi_3 층, 모재순으로 산화물의 구성되어 있다고 보고하였으며 산화막 중간의 TiNiO_3 의 존

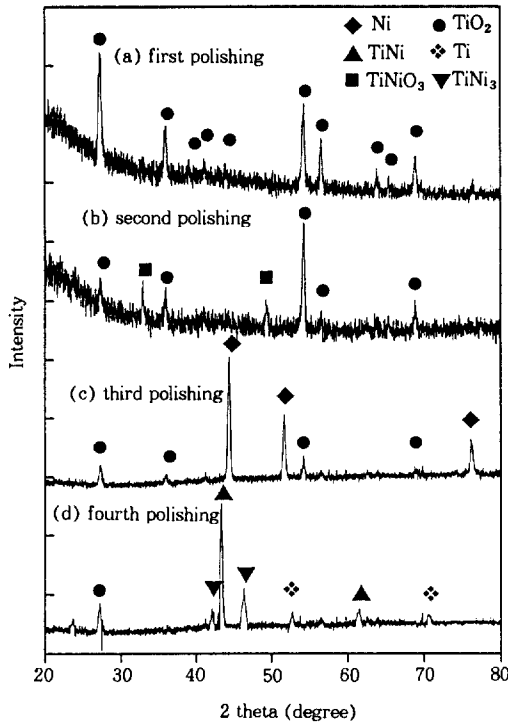


Fig. 3. X-ray diffraction patterns on TiNi alloy of surface layer after successive polishing the specimen oxidized at 1173K for 60hr.

재가 특징적이다. 본 실험에서 전반적인 산화막의 배열순서 및 $TiNiO_3$ 가 TiO_2 와 함께 존재하는 것은 Satow⁴⁾ 등과 거의 유사하며, 최외각 TiO_2 층의 형성은 Yeh 등⁹⁾에 의해서도 확인된 바가 있다.

Fig. 4에 공기중 1173K의 온도에서 60시간동안 산화시킨 TiNi시편 단면의 SEM사진, Ti와 Ni에 대하여 각각 EDS mapping한 결과 및 고온산화기구를 나타내는 산화물층에 대한 개략도를 나타내었다.

Fig. 2-4로부터 TiNi의 고온산화기구는 다음과 같이 제안할 수 있다. 산화초기단계에서는 모재 표면에 TiO_2 와 NiO의 핵들이 경쟁적으로 성장되며, 초기에 생성된 비양론적 화합물 TiO_2 를 통한 산소의 내부확산 또는 Ti이온의 외부확산²⁷⁾이 p-형 반도체로서 또 다른 비양론적 화합물인 NiO

를 통한 Ni이온의 외부확산²⁹⁾보다 더 빠르게 진행하기 때문에 빠른 성장속도를 가진 미세한 입자의 TiO_2 가 시간이 경과함에 따라 모재표면을 모두 덮게 된다. 최외표면에는 거의 순수한 TiO_2 가 생성되었으므로 그 아래에는 Ni과잉을 일으켜 NiO가 생성되게 된다. 생성된 NiO는 주위에 다량 존재하는 TiO_2 와 결합하여 열역학적으로 보다 안정한 $TiNiO_3$ 를 형성한다. $TiNiO_3$ 층 위쪽 근처에 존재하는 작은 기공들은 모재표면에서 TiO_2 가 수직과 수평성장할 때의 속도차이에 의하거나,⁸⁾ Ti^{4+} 의 외부확산이 일어날 때 Kirkendall 효과에 의해 형성되는 것으로 설명된다. 최외각 TiO_2 층 밑의 $TiNiO_3$ 층은 조밀하거나 두텁지는 못하지만 비교적 뚜렷한 층을 형성하고 있어, 이들 산화막을 통한 Ti^{4+} 의 외부확산 및 산화물층 내의 결정립의 결합을 통한 O_2 또는 O^{2-} 의 내부확산은 어느정도 억제되므로 산화속도는 산화시간이 길어질수록 점점 감소되어 포물선적 산화거동을 나타내게 된다. 외부 산화물층의 성장에 따라 산화물층 아래에서 Ti의 농도는 감소하고 Ni의 농도는 증가되어 이것이 농도구배를 일으켜 Ni은 모재 내부 쪽으로, 동시에 Ti은 외부로 상호확산하는 Kirkendall 효과가 일어나 TiO_2 최하부 근처에서 기공의 성장은 촉진되어 큰 기공이 관찰된다. $TiNi$ 상이나 $TiNi_3$ 내의 Ni의 확산속도가 Ti에 비해 빠르므로⁴⁾ Ni 농축지역은 좁게 나타난다.

본 실험의 결과를 또 다른 금속간 화합물인 $TiAl$ 의 고온산화결과³⁰⁾와 비교하여 Table 2에 나타내었다. 최외각층은 두 경우 모두 TiO_2 로 구성되며, $TiAl$ 의 경우 중간층은 불연속적인 Al_2O_3 , 내부층은 TiO_2 와 Al_2O_3 의 혼합물로 이루어지고, $TiNi$ 의 경우 중간층은 불연속적인 $TiNiO_3$, 내부층은 TiO_2 와 Ni의 혼합물로 이루어진다. 산화막/모재 계면에서는 각각 Ti_3Al 과 $TiNi_3$ 가 형성되며 기공은 산화물의 중간 또는 끝부분에 두 경우 모두 존재한다. 위와 같은 현상은 성장속도는 TiO_2 가 가장 빠르고 열역학적으로 가장 안

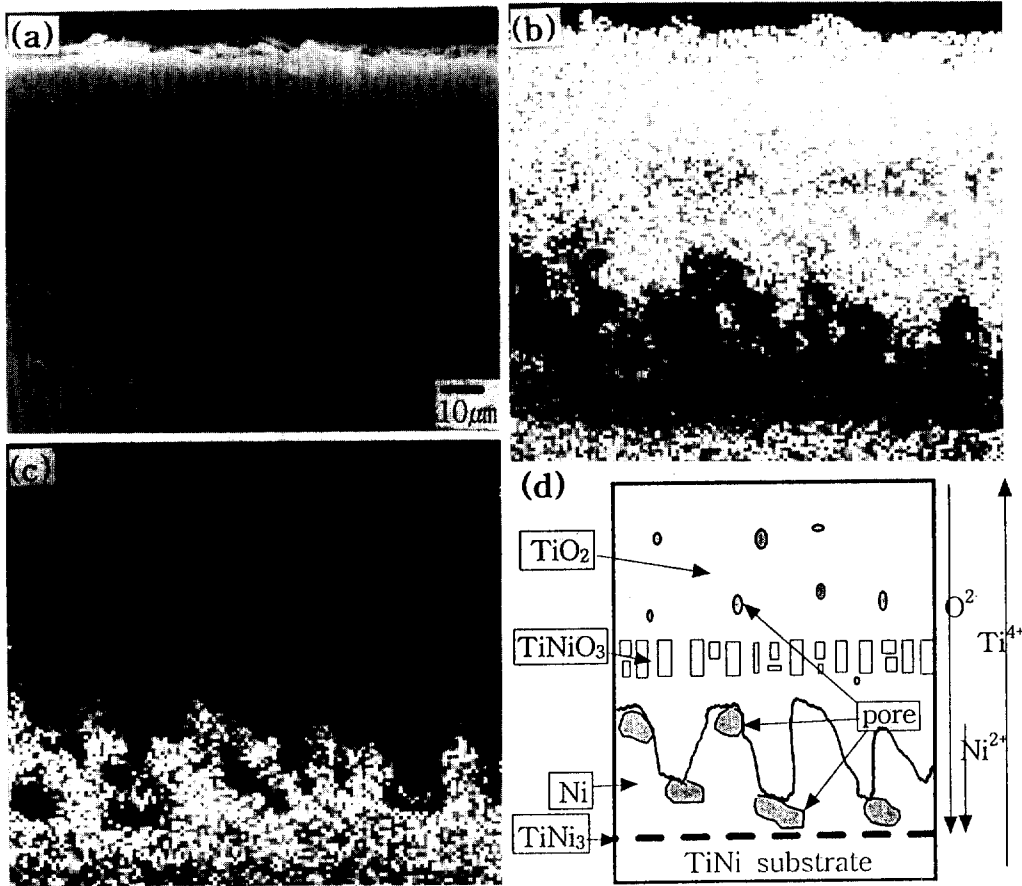


Fig. 4. SEM photograph and EDS images of cross section of TiNi alloy after isothermal oxidation in air at 1173K for 60hr. (a) SEM image, (b) Ti image, (c) Ni image, (d) schematic diagram.

Table 2. Comparison of oxidation characteristics of TiNi and TiAl

	TiNi	TiAl
element property	Ti=active, Ni=noble	Ti=noble, Al=active
outer scale	almost pure thick TiO ₂ layer	almost pure thick TiO ₂ layer
intermediate scale	discontinuous TiNiO ₃ layer	discontinuous Al ₂ O ₃ layer
inner scale	TiO ₂ +Ni mixture	TiO ₂ +Al ₂ O ₃ Al mixture
scale/substrate interface	thin TiNi ₃ layer	thin Ti ₃ Al layer
pore distribution	above TiNiO ₃ layer and bottom part of TiO ₂ +Ni inner layer	above Al ₂ O ₃ layer and bottom part of TiO ₂ +Al ₂ O ₃ inner layer

정한 상은 Al₂O₃이기 때문에 사료된다.

Fig. 5에 TiNi와 순수한 Ti의 공기중 1173K에서 각각 60시간과 168시간 산화시킨 시편의 단면을 나타내었다. 산화막의 박리는 TiNi에서

는 TiNiO₃ 형성시 큰 부피팽창을 일으켜 균열 발생이 야기되는 TiO₂와 TiNiO₃가 혼재하는 층에서 발생되며 모재와 쉼기 모양으로 접착되어 있는 TiO₂층은 우수한 접착성을 나타내고 있으며

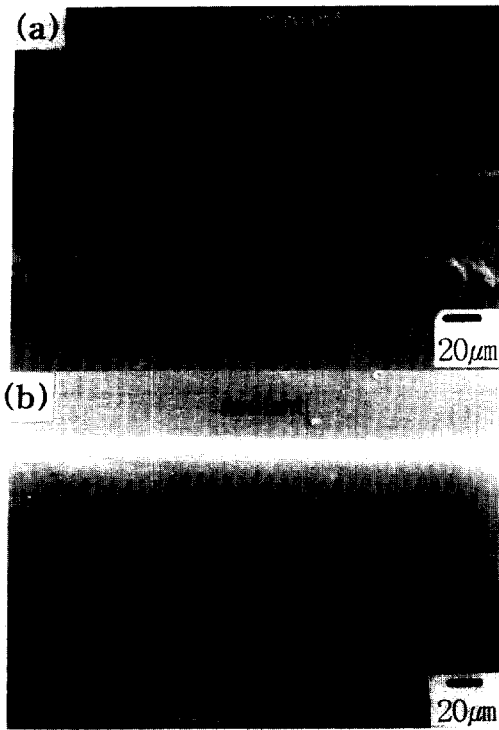


Fig. 5. SEM photographs of cross section after isothermal oxidation in air at 1173K. (a) TiNi, 168hr, (b) pure Ti, 60hr.

(Fig. 5(a)), 순수한 Ti에서는 다층구조의 TiO_2 와 모재사이에서의 연속적인 균열로 인해 발생되는(Fig. 5(b)) 큰 차이점이 있다. Ti이 산화될 때 모재와 수평하게 다층층이 형성됨은 널리 알려진 사실인데,¹⁷⁾ 이는 다음의 4가지 이유로 설명된다. 첫째, rutile과 Ti간에 높은 PBR값(Pilling-Bedworth Ratio)의 차이로 인해 산화가 진행될 때 산화물에는 압축응력이 걸리고 모재에는 인장응력이 걸리게 되는데 산화막이 두꺼워짐에 따라 응력은 보다 커져, 최종적으로 응력을 더 견딜 수 없는 상태가 되면 균열이 발생한다. 이에 따라 산소가 모재에 접근하는 것이 쉬워지고, 이 과정이 반복됨으로써 다중층이 형성된다.³¹⁾ 둘째, Ti에는 산소가 침입형으로 최고 25.9at%까지 고용될 수 있어서 격자상수에 큰 변화를 나타낸다. 이 조성에서 응력은 커지고,

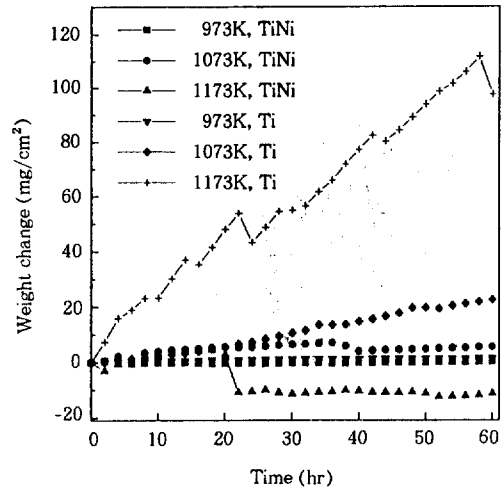


Fig. 6. Cyclic oxidation curves of TiNi and pure Ti between 973K and 1173K for 30 cycles.

임계두께가 되는 층에서 분리가 일어난다. 이 구분되는 층의 빠른 산화가 이어져 다층상이 형성된다.^{32,33)} 셋째, 양이온 확산에 의해 모재/산화물 계면에 Ti이온 공공이 형성되는데, 이런 공공들이 집합되어 응력집중원으로 작용하여 산화막의 부분박리를 일으켜 다층의 산화막이 형성된다.^{34,35)} 넷째, 시편 냉각시 산화막 구조에 변형을 일으켜 다층이 형성된다.³⁶⁾

3.2 순환산화 거동

Fig. 6은 공기중 973-1173K온도에서 순수한 Ti와 TiNi를 60시간동안 순환산화시켰을 때의 무게변화량을 나타내고 있다. 실험온도가 높아짐에 따라 모든 시편에서 열충격에 의해 산화물의 균열과 박리가 보다 많이 발생하는 것을 알 수 있다. 순환산화시에는 고온에서 상온으로 시편이 냉각될 때 모재와 산화물간의 열팽창계수의 차이에 의한 열응력(thermal stress)과 산화물의 성장에 의한 성장응력(growth stress)이 함께 발생하게 되어, 산화막이 치밀하지 않거나 내부 잔류응력이 많으면 산화물에는 균열이 쉽게 생기고, 접착력이 약할 때에는 박리가 발생하여 모재는 계속되는 산화에 의해 내산화성이

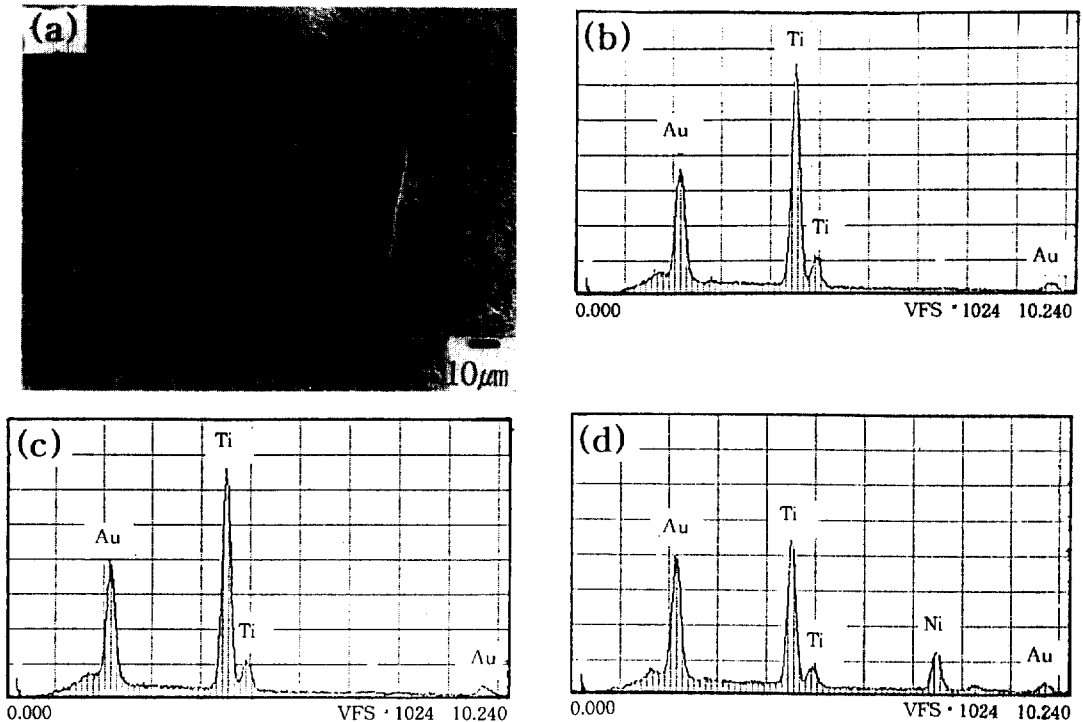


Fig. 7. SEM photograph and EDS spectra of TiNi alloy after cyclic oxidation in air at 1173K for 30 cycles. (a) SEM image, (b) area A, (c) area B, (d) area C.

크게 저하된다.

순수한 Ti은 모든 온도구간에서 TiNi보다 빠른 산화속도를 나타내고 있고, 1173K에서는 산화물의 전지역에 균열이 발생하였고, 판상으로 박리되고 재생되는 과정에 의해 무게의 급격한 증가와 감소가 반복되어 시편이 완전히 산화되는 현상을 볼 수 있었다. 이와 비교하여, TiNi는 전반적으로 적은 무게변화량을 나타내고 있으며, 1173K에서 20시간 정도 산화가 진행되었을 때 박리로 인해 시편 무게가 감소되었지만 차후에는 일정한 무게를 나타내어 TiNi의 순환내산화성은 순수한 Ti보다 우수한 것으로 판단된다. 실험중에 TiNi의 산화물은 얇은 비늘모양으로 떨어져 나갔으며 국부적인 균열로 인한 박리가 일어났다. 순환산화시킨 TiNi합금위에 생성된 산화물의 형상과 EDS 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 등온산화실험결과와 유사하게 TiO_2

는 전지역에 걸쳐 존재하며 Ni는 산화막 아래 부분에 주로 존재함을 알 수 있으며, Au peak은 SEM관찰시 gold sputtering에 의한 것이다.

4. 결 론

1. TiNi를 973-1173K의 공기중 등온산화시켰을 때 보호적 산화막이 형성됨을 의미하는 포물 선적 거동을 나타내었고, 순수한 Ti와 비교해 내산화성이 뛰어났다. 이 때 산화에 대한 활성화 에너지는 252KJ/mol으로서 TiNi의 산화는 TiO_2 형성과정에 의해 주로 지배됨을 알 수 있다.

2. TiNi산화시 복잡한 다층산화물이 생성되었으며 표면으로부터 거의 순수한 TiO_2 층, TiO_2 와 소량의 $TiNiO_3$ 가 혼합된층, TiO_2 와 산화되지 않은 Ni층, 얇은 $TiNi_3$ 층 및 그 아래의 모계순으로

산화물이 구성되어 있고, $TiNiO_3$ 층 위쪽에는 작은 기공들이, TiO_2 최하부를 중심으로는 큰 기공들이 존재하였다.

3. TiNi합금의 산화초기단계에서는 빠른 성장속도를 가진 TiO_2 가 모재표면을 모두 덮게 되어 최외표면에는 거의 순수한 TiO_2 가 생성된다. 외부 산화물의 성장에 따라 Ti의 농도는 감소하고 Ni의 농도는 증가되는 농도구배가 발생하여 Ni은 모재 내부로, 동시에 Ti은 외부로 상호확산하는 Kirkendall 효과가 일어난다. 산화물 내부에 생성된 NiO는 주위에 다량 존재하는 TiO_2 와 결합하여 보다 열역학적으로 안정한 $TiNiO_3$ 를 형성한다.

4. 순환산화실험시 순수한 Ti은 모든 온도에서 TiNi보다 많은 무게변화를 나타내고 있고, 1173K 이상에서는 Ti와 TiNi 두 종류 모두에서 열충격으로 인한 균열과 박리가 관찰되었으나 열충격에 대한 저항성은 TiNi가 Ti에 비해 큰 것으로 밝혀졌다.

참 고 문 헌

1. S. Miyazaki, K. Otsuka, and Y. Suzuki, *Scr. Metall.*, **15**, 287 (1981).
2. D. E. Hodgson, M. H. Wu and R. J. Biermann, "Metals Handbook", 10th ed., Vol. 2 p. 897. ASM., U.S.A., 1991.
3. R. S. Ruta, A. S. Gadiyar, K. Madangopal and S. Banerjee, *Corrosion*, **28**, 217 (1993).
4. T. Satow, T. Isano and T. Honma, *Jpn. Inst. Met.*, **38**, 242 (1973).
5. A.G. Rozner and R. J. Wasilewski, *J. Inst. Met.*, **94**, 169 (1966).
6. S. K. Wu, H. C. Lin and Y. C. Yen, *Mater. Sci. Eng.*, **A215**, 113 (1996).
7. 김종성, 채경수, 윤정모, *대한부식학회지*, **26**, 89 (1997).
8. C. L. Chu, S. K. Wu and Y. C. Yen, *Mater. Sci. Eng.*, **A216**, 193 (1996).
9. M. T. Yeh, M. C. Chen and H. P. Kao, *Chin. J. Mater. Sci.*, **25**, 313 (1993).
10. S. C. Choi, H. J. Cho, Y. J. Kim and D. B. Lee, *Oxid. Met.*, **46**, 51 (1996).
11. S. C. Choi, H. J. Cho and D. B. Lee, *Oxid. Met.*, **46**, 109 (1996).
12. D. B. Lee, J. H. Park, Y. H. Park and Y. J. Kim, *Mater. Trans., JIM*, **38**, 306 (1997).
13. 최송천, 김승호, 신현식, 이동복, *대한금속학회지*, **35**, 136 (1997).
14. 최송천, 김승호, 이동복, 박현순, *대한금속학회지*, **35**, 145 (1997).
15. 김영직, *대한금속학회 제 1회 용고기술 심포지엄*, 379 (1990).
16. P. Kofstad, "High Temperature Corrosion", Elsevier Applied Science, London, U.K., 1988.
17. J. E. Lopes Gomes and A. M. Huntz, *Oxid. Met.*, **14**, 249 (1980).
18. J. Unnam, R. N. Shenoy and R. K. Clark, *Oxid. Met.*, **26**, 231 (1986).
19. I. A. Menzies and K. N. Strafford, *J. Less-common Met.*, **37**, 299 (1974).
20. A. Menzies and K. N. Strafford, *Corros. Sci.*, **15**, 69 (1975).
21. A. Menzies and K. N. Strafford, *Corros. Sci.*, **15**, 91 (1975).
22. A. L. Dowson, Ph. D. thesis, Newcastle Polytechnic, U.K., 1988.
23. H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis and Burnell-Gray, *Oxid. Met.*, **45**, 507 (1980).
24. J. Unnam, R. N. Shenoy and R. K. Clark, *Oxid. Met.*, **26**, 231 (1986).
25. P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", 1st ed., p. 142., R. E. Krieger, Malabar, FL., 1983.
26. L. Venkatu and L. E. Potet, *Mater. Sci. Eng.*, **5**,

- 258 (1969).
27. S. A. Kekare, D. K. Shelton and P. B. Aswath, "Structural Intermetallics", 1st ed., p. 325. R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Mirade and M. V. Nathal(Ed.), The Minerals, Metals & Materials Society, PA., U.S.A., 1993.
28. R. S. Roth, J. R. Dennis and H. F. Mcmurdie, "Phase Diagrams for Ceramists" Vol. 6, p. 129. The American Ceramic Society, U.S.A., 1987.
29. D. A. Jones, "Principle and Prevention of Corrosion", 1st ed., p. 412. Prentice Hall, New Jersey, U.S.A., 1992.
30. 이동복, 대한금속학회지, **10**, 312 (1997).
31. G. Bertrand, K. Jarraya and J. K. Chaix, Oxid. Met., **21**, 1 (1983).
32. G. R. Wallwork and A. E. Jenkins, J. Electrochem. Soc., **106**, 10 (1959).
33. P. Kofstad, P. B. Anderson and O. J. Krudtaa, J. Less-Common Met., **3**, 89 (1961).
34. T. Hurlen, J. Jpn. Inst. Met., **89**, 128 (1960).
35. R. F. Voitovich, E. I. Golovko and I. V. D'Yakonova, Russ. J. Phys. Chem., **49**, 683 (1975).
36. G. Bertrand, K. Jarraya and J. M. Chaix, Oxid. Met., **21**, 1 (1983).