

비정질 Nb-Ni-Al-Si 코팅의 고온산화

김 종 성 · 이 동 복

성균관대학교 금속공학과

High Temperature Oxidation of an Amorphous Nb-Ni-Al-Si Coating

J. S. Kim and D. B. Lee

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

An amorphous coating having a composition of 69.0Nb-16.9Ni-11.9Al-2.2Si (at.%) was sputter-deposited on STS 304 stainless steel substrate and its oxidation behavior was investigated in air at 700, 800 and 900°C. The oxidation rate increased with the temperature, and the amorphous coating had superior oxidation resistance compared with the stainless steel until at least 48hr at 900°C. Up to this stage, the major oxidation products were NiO, AlNbO₄, Al₂O₃, Nb₂O₅ and NbO₂, and the oxidation reaction was controlled primarily by the inward diffusion of oxygen. However, after long-time oxidation(336hr, 900°C), the coating was no longer oxidation-resistant because of the considerable outward diffusion of substrate elements. The detailed oxidation mechanism was discussed.

Keywords : oxidation, amorphous coating, niobium, stainless steel.

1. 서 론

자연계에서 황은 석탄이나 원유 등의 화석연료에 함유되어 있어 이들 연료를 그대로 사용하거나 석탄의 기화 또는 석유화학공정을 통하여 메탄 등으로 변환시킬 때 고온의 연소 가스는 다량의 황과 소량의 산소 가스를 함유하게 되어 구조용 재료는 높은 분압의 황화 및 낮은 분압의 산화분위기에 노출되기 때문에 황화저항이 뛰어나면서도 산화저항이 우수한 새로운 재료의 개발을 요구하고 있다.¹⁾ 철, 니켈 및 코발트 등의 일반기질 금속은 Cr 또는 Al 등을 합금구성 원소로 첨가하여 산화에 대해 보호적 성질을 지

니는 Cr₂O₃ 또는 Al₂O₃가 형성되도록 한다. 이들 산화물은 열역학적으로 안정하고 용점이 높고, 느리게 성장하므로 산소나 금속이온에 대한 치밀한 확산장벽역할을 한다. 그러나, 이들 금속의 황화물, 즉 FeS, Ni₃S₂, Co₉S₈, Cr₂S₃, Al₂S₃ 등은 용점이 낮으며, 화학적 양론성은 대개 10% 이상이어서 내부에 존재하는 많은 격자 결함의 존재로 인해 황화물 내에서의 각종 이온의 확산 속도는 무척 빠르므로, 황화분위기에서는 보호성이 거의 없어 황화속도는 산화속도보다 10⁴~10⁶배 정도 빠르다.^{2,3)}

황화저항을 증진시키기 위해서는 합금구성 원소로 Nb, Mo와 같은 내화금속을 첨가하는데,⁴⁻⁶⁾

황화분위기에서는 낮은 생성 자유에너지를 가진 NbS_2 , MoS_2 는 쉽게 형성되며 무척 낮은 격자 결합농도 또는 결합 확산속도를 가지고 있어 황화속도는 Cr의 산화속도와 유사하여, Nb와 Mo는 금속원소 중에서는 가장 뛰어난 내황화성을 가지고 있다. 그러나, Nb, Mo금속은 각각 2467, 2624°C인 고용융점 재료인 장점에도 불구하고 약 650°C이상의 고온산화분위기에서 Nb는 NbO와 NbO_2 의 천이상을 거쳐 쉽게 파손되는 분말형태의 Nb_2O_5 를 형성하고,⁷⁾ Mo도 MoO와 MoO_2 의 천이상을 거쳐 분말형태의 MoO_3 를 형성하며⁸⁾ 이들 산화물의 증기압은 무척 높아서 대기 중으로 증발해 버리므로 고온의 산소분위기하에서는 어떠한 내산화성도 나타내지 않는 재난적 산화거동을 나타내는 큰 단점을 Nb와 Mo는 가지고 있다.⁹⁾

따라서, Al의 우수한 내산화성과 Mo, Nb의 우수한 내황화성을 동시에 이용한 Al-(Mo 또는 Nb)계 비정질 합금에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 비정질 합금은 입계나 전위 등의 원자 또는 이온의 다양한 확산 경로를 가지고 있지 않으므로 부식환경에서 뛰어난 성질을 갖고 있음이 보고되고 있으며, 박막형태로의 제조방법으로는 주로 스퍼터링법을 이용하는데 이는 여러 제조법 중 가장 넓은 조성 범위의 비정질 재료를 제조할 수 있고, 합금제조시 용융과정을 요구하지 않으므로 구성 성분들의 끓는점이 크게 다르거나, 액체상태에서 상호 불용인 경우에도 적합하기 때문이다.¹⁰⁾ 관련된 연구로서 Habazaki 등¹¹⁾은 석영판 위에 스퍼터링법으로 제조된 Al-(34-36%)Mo 비정질 합금은 황화실험에서는 순수한 Mo보다 오히려 10배정도 더 낮은 황화속도를 나타내는 우수한 황화저항을 가지며, 산화실험에서는 900°C이상에서는 MoO_3 의 휘발로 인해 무게감소가 일어나는 내산화성의 감소를 나타내지만 800°C까지는 Cr의 산화속도와 비슷한 정도의 뛰어난 내산화성을 나타냄을 보고하였다. 또, 내산화성을 더욱 증진시키기 위

해 Si를 첨가시킨 Al-(31-45%)Mo-(6-21%)Si 비정질 합금은 MoO_3 의 용융점(796°C)이상인 900°C까지도 산화속도는 Al_2O_3 형성속도와 유사한 정도까지 내산화성이 좋으며 Si가 다량 존재하면 해롭지만 6%Si 함유 합금은 MoS_2 의 형성에 의해 내황화성도 우수함을 보고하였다. 또한, Nb-(0.6-15.2%)Al 비정질 합금도 800~1000°C의 황화분위기에서 외부 황화막은 빠르게 성장하는 비보호성 Al_2S_3 이지만 내부 황화막은 느리게 성장하는 보호성 NbS_2 으로 구성되어 있어 포물선적 황화거동을 나타내는 우수한 내황화성을 가짐을 보고하였다. 한편, Mitsui 등¹²⁾은 Al-(30, 50%)Nb 비정질합금의 내황화 및 내산화성도 앞에서 설명한 Al-Mo, Al-Mo-Si 및 Nb-Al과 유사하게 우수함을 보고하였다. 최근, 저자들은 스테인리스 기판 위에 스퍼터링법으로 증착된 Nb-(35-38%)Al-(4-6%)Si¹³⁾ 및 Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si¹⁴⁾ 비정질 합금은 700~900°C의 황화 분위기에서 생성되는 외부 황화막은 Al_2S_3 이지만, 내부 황화막으로 NbS_2 가 형성되므로 이들 합금의 내황화성은 순수한 Nb금속과 유사할 정도로 뛰어난 것을 보고하였다. 그러나, 아직까지 이들의 산화성질에 대한 연구는 수행되지 않았으므로 본 연구에서는 Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si 비정질 합금의 산화특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

직류 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 EPMA로 분석된 조성이 69.0%Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si (at.%)인 비정질 합금층을 $10 \times 10 \times 0.065\text{mm}^3$ 의 304 오스테나이트 스테인리스 강(STS 304 : Fe 70.9%, Cr 20.3%, Ni 7.5%, Mn 0.9%, Si 0.4%(wt.)) 위에 양면 코팅시켰다.¹⁴⁾ 이 때 원하는 조성의 코팅층은 지름 10cm인 순도 99.99%의 Al target 위에 $15 \times 15 \times 2\text{mm}^3$ 로 절단된 여러 개의 순도 99.9% 이상

의 Ni, Nb 및 Si 판재를 올려놓고 플라즈마를 발생시켜, 상부에 위치한 기관인 스테인리스강에 증착되도록 하였다. 준비된 시편에 대한 내산화성을 평가하기 위해 700, 800, 900°C의 대기 중에서 Shimadzu사의 TGA-50H 열천칭을 이용하여 연속적으로 시편의 무게변화량을 측정하였다. 산화실험이 종료된 후 주사전자현미경(SEM), X선 회절(XRD) 및 EDS 등을 통하여 산화막을 분석하여 비정질 코팅층이 내산화성에 미치는 영향을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

STS 304 기관위에 증착된 Nb-Ni-Al-Si 코팅층은 비정질임을 X선 시험시 전형적인 halo회절 패턴이 나타남으로써 확인하였으며, SEM을 이용한 횡단면 관찰로부터 기관에 수직인 방향으로 성장하여 원주조직을 가지는 코팅층의 두께는 대략 7 μ m 정도임을 알 수 있었다.¹⁴⁾ Fig. 1은 STS 304 시편과 STS 304위에 코팅된 시편을 대기 중 700~900°C의 온도에서 48시간 동안 등온산화실험한 결과를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 실험온도가 높아질수록 단위면적당의 무게가 증가하고 있으며, 특히 STS 304의 경우 700°C에서는 비교적 작은 무게 증가를 나타내지만, 800°C에서는 산화반응이 확산에 의해 지배됨을 의미하는 포물선적 산화거동 이후, 산화막의 반복적인 균열에 따른 breakaway oxidation이 발생하여 25시간부터는 비보호적 산화피막의 형성을 나타내는 선형적 산화거동을 보이며, 또한 900°C에서는 큰 무게 증가량과 함께 선형적 거동을 보이고 있다. 이에 반해, 코팅된 시편은 전체 온도구간에서 상대적으로 훨씬 적은 무게 증가량을 보이며, 700°C에서는 열천칭의 측정오차 범위 정도에서 무게 동요를 보이고 있으며, 800°C 이상에서도 일부 무게 동요는 있으나 전반적으로 포물선적 산화거동을 보이며, 무게증가량은 동일한 실험조건에서의 Al-(30, 50%)Nb¹²⁾

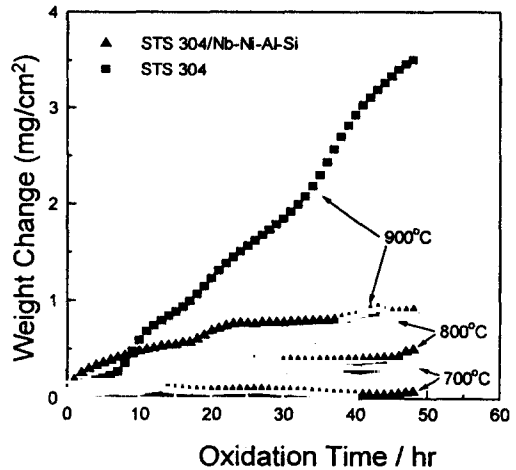


Fig. 1. Oxidation kinetics of STS 304 and Nb-16.9% Ni-11.9% Al-2.2% Si coating sputter-deposited on a STS 304 substrate.

비정질 합금보다 적은 우수한 산화거동을 나타내고 있다. 한편, 본 실험의 경우 모든 온도에서 SEM관찰 및 산화실험 후 노 주변의 잔류물 관찰로부터 Nb산화물의 휘발은 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었으며, 스퍼터링법으로 제조된 Al-(Nb 또는 Ta)합금의 경우¹²⁾ 700~800°C에서는 초기산화단계 이후에는 산소의 내부확산과 결정립계를 따라 산화물이 형성되어 파괴되는 'pest 현상'으로 불리는 심각한 산화물의 분해와 결과적으로 나타나는 급격한 산화현상이 보고되고 있으나 본 실험의 경우 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 STS 304 시편을 900°C에서 48시간 동안 산화시킨 후의 표면사진, EDS 분석결과 및 X선 회절패턴을 나타내고 있다. 표면은 산화물의 성장에 의해 nodule 형성에 따른 울퉁불퉁한 모양을 하고 있으며 일부 whisker 또는 blade 형태의 산화물이 보인다. EDS분석결과는 XRD분석결과와 동일하게 Fe₂O₃, Cr₂O₃ 및 스피넬 구조의 FeCr₂O₄ 복합산화물로 이루어져 있음을 확인할 수 있다. 본 실험시편과 유사한 조성의 Fe-Cr-Ni합금을 실험한 Hussain 등¹⁵⁾과 Wood 등¹⁶⁾에 의하면 산화물/분위기 계면 쪽으

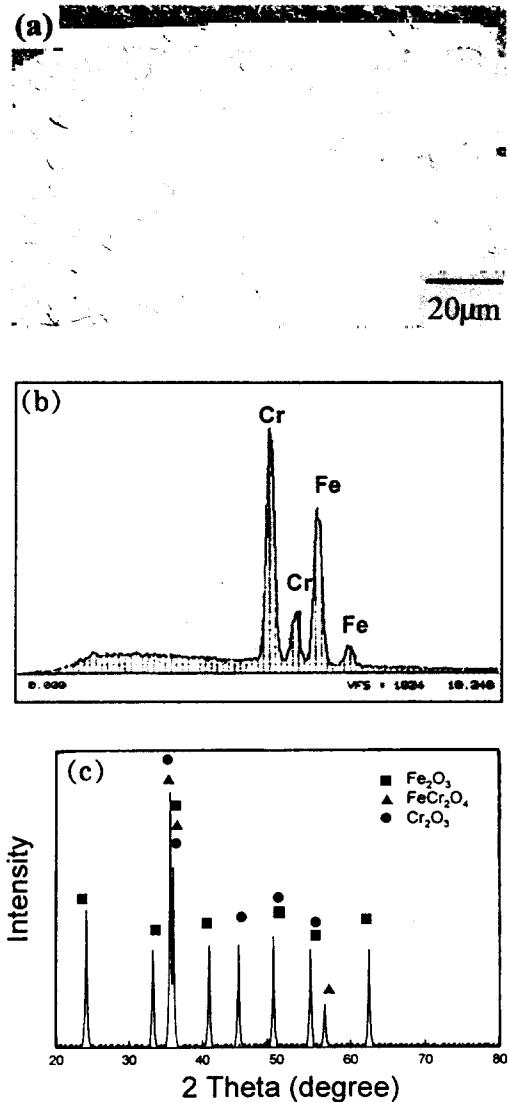


Fig. 2. STS 304 specimen oxidized at 900°C for 48hr in air. (a) top view, (b) EDS spectrum of (a), (c) X-ray diffraction pattern of (a).

로 성장하는 외부산화물은 빠른 성장속도를 가진 비양론적 화합물인 Fe_2O_3 이며, 두께가 거의 같은, 모재쪽으로 성장하는 내부 산화층은 Cr산화물과 Fe산화물이 혼합되어 있음을 보고하고 있다. 이는, 산소의 압력이 Fe_2O_3 의 분해압까지 감소되었으므로 산소와의 친화력이 강한 Cr이

선택적으로 산화되어 Cr_2O_3 로 되며, 그 중 일부가 FeO와 고용체를 이루면서 $FeCr_2O_4$ 가 되기 때문이다. 일반적으로 철은 570°C 이상에서는 FeO, Fe_3O_4 를 거쳐 Fe_2O_3 로 산화되는데,¹⁷⁾ 특히 Fe_3O_4 는 양이온 공공결함을 가지고 있어 Fe^{++} 또는 Fe^{+++} 이온은 공공과 자리바꿈 하여 외부 확산한다. 따라서, 산화초기에는 중앙이 빈 dislocation pipe를 통한 금속이온의 외부 확산에 의해 산화물은 원통모양으로 길고 얇게 성장하는 whisker 형상을 가지지만 시간이 경과함에 따라 blade로 변한다.¹⁸⁾ 이와 반하여, 코팅된 시편을 900°C에서 48시간동안 산화시킨 후의 표면사진, EDS분석결과 및 X선 회절 패턴을 나타낸 Fig. 3에서 STS 304기판을 준비할 때 생긴 연마자국을 따라 코팅된 시편의 표면이 보존되어 있으므로 산화반응은 금속이온의 외부 확산보다 산소이온의 내부 확산에 의해 지배됨을 알 수 있으며, EDS 분석결과 외부 산화막은 Nb, Ni, Al 및 미량의 Si의 성분들로 구성되어 있으며, XRD분석결과에서도 생성물은 Nb_2O_5 , NbO_2 , NiO, Al_2O_3 및 Nb_2O_5 가 Al_2O_3 와 결합한 $AlNbO_4$ 의 복잡한 산화물들로 구성되어 있음을 알 수 있으며 몇 개의 미지의 회절선이 보인다. 한편, Nb-Ni-Al 3원계 결정질 금속간화합물에서 1000°C 이하에서는 초기에 형성되는 산화물은 Al_2O_3 이며 산화물 아래는 Al의 결핍 때문에 $NbNi_2Al$ 와 Nb_2Ni_5Al 상이 형성되며 이들 상들은 NiO, $AlNbO_4$, $NiNb_2O_6$, $NiAl_2O_4$ 및 아주 빠르게 성장하는 Nb_2O_5 로 산화된다고 보고되고 있다.¹⁹⁾

앞의 시편의 횡단면에 대한 SEM 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 횡단면은 산화물층, 산화되지 않고 남아있는 코팅층, 기판의 3부분으로 나눌 수 있으며, 최외각 NiO층 직하에 Nb, Al, Si 산화물들이 전반적으로 퍼져 있었다. 석영판 위에 증착된 Al-Nb 비정질 합금¹²⁾에서 산화되지 않고 남아있는 코팅층은 체심입방구조의 Nb와 금속간화합물인 $NbAl_3$, Nb_2Al 로 서서히 결정화되며 주 산화생성물은 표면근처에 생성되는

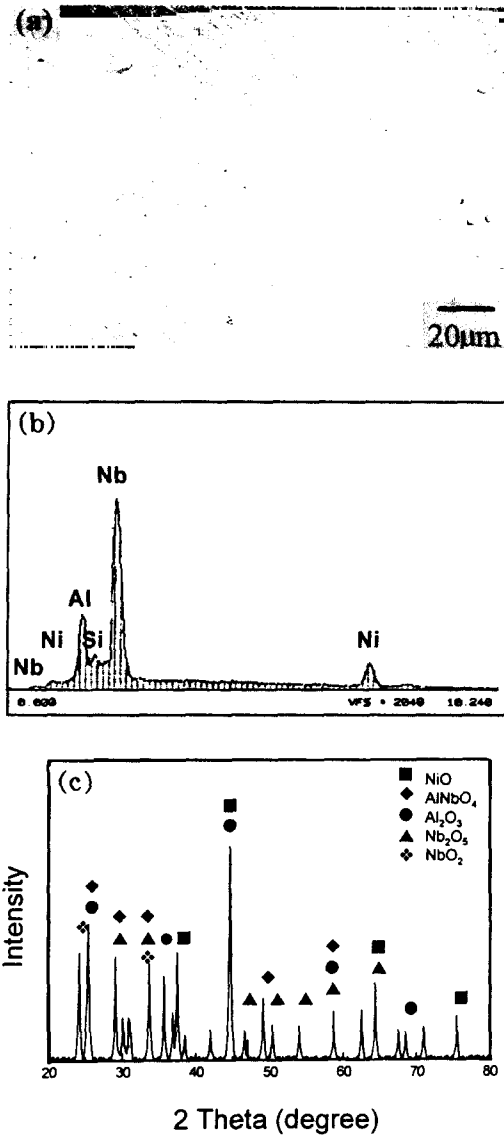


Fig. 3. Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si coating sputter-deposited on a STS 304 substrate oxidized at 900 °C for 48hr in air. (a) top view, (b) EDS spectrum of (a), (c) X-ray diffraction pattern of (a).

얇은 불연속적인 α - Al_2O_3 층과 NbAlO_4 혼합물로 이루어진다. 1200 °C 이하에서 생성되는 Si 산화물은 비정질²⁰⁾이어서 X선 회절 시험에서는 관찰되지 않으며 특히, Fig. 4(b)에서 코팅 구성원

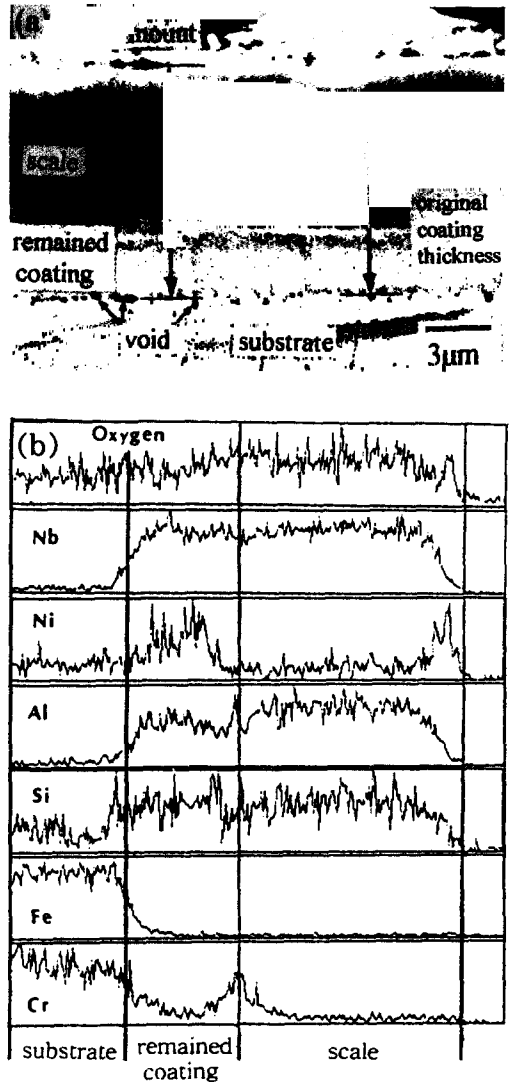


Fig. 4. (a) SEM photograph and (b) EDS line profile of Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si coating sputter-deposited on a STS 304 substrate oxidized at 900 °C for 48hr in air.

소 및 산소의 내부산화와 기판성분들의 외부산화이 동시에 일어남을 알 수 있으며, 산화막/코팅 경계에 위치하는 Cr_2O_3 로 사료되는 연속적인 층은 외부산화물층과 함께 시편을 보호하는 것으로 사료된다. 한편, 기판 성분의 외부산화은

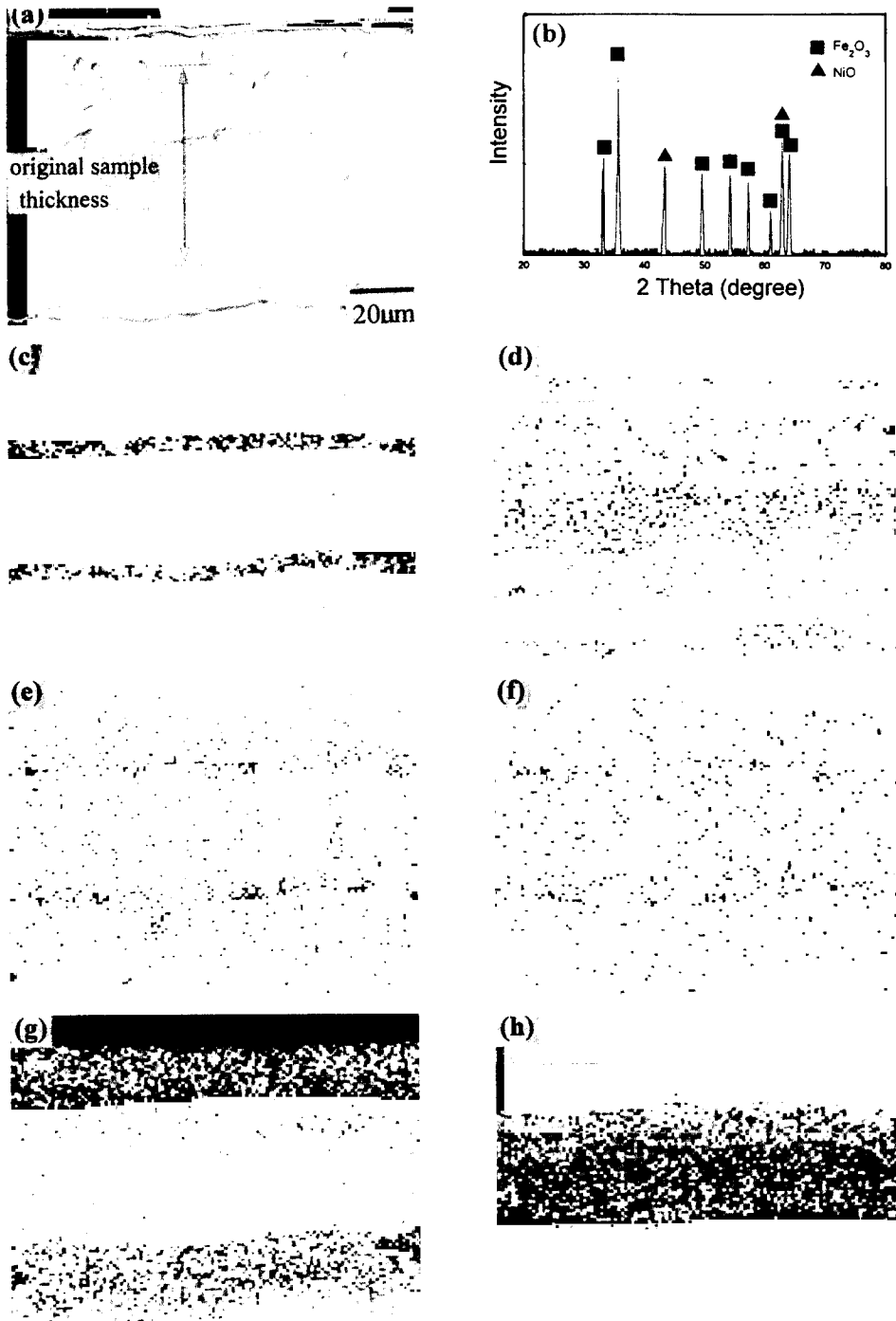


Fig. 5. SEM and XRD results of Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si coating sputter-deposited on a STS 304 substrate oxidized at 900 °C for 336hr in air. (a) photo., (b) XRD pattern of the outer surface, (c) Nb image, (d) Ni image, (e) Al image, (f) Si image, (g) Fe image, (h) Cr image.

남아 있는 코팅/기판계면에 Kirkendall효과에 의한 기공을 형성하였으며, 산화막 직하의 얇은 띠모양은 Ni-잉여 화합물로 사료된다.

장기간 산화시켰을 때의 산화물 조직을 보기 위해 900℃에서 336시간 동안 산화시킨 시편 횡단면에 대한 SEM과 XRD분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 횡단면이 금속광택을 나타내지 않는 것으로 보아 시편이 완전히 산화된 것을 알 수 있었고, 모재성분 중 Fe의 외부확산이 심각히 발생하여 외부산화막은 다량의 Fe_2O_3 로 구성되어 있으며, Cr_2O_3 는 대부분 모재에 남아 있다. 코팅성분 중 Nb는 거의 확산되지 않았으나 모재성분이 빠져 나갔기 때문에 시편양면에 있었던 코팅층 간의 거리는 축소되었다. Al과 Si는 미약하게 원 코팅층에 존재하고 있어 내산화성 피막으로서의 역할을 할 수 없으며, 농도구배에 따라 외부 및 내부 확산하였음을 알 수 있다. 모재와 코팅층에 동시에 존재하는 Ni는 산화막 표면까지 확산하여 외부 산화막을 일부 구성하고 있다.

이상의 현상으로부터 본 시편의 산화거동은 다음과 같이 요약할 수 있다. 산화분위기에 노출되면 시편 표면의 모든 안정한 산화물 핵들이 코팅층의 성분비에 따라 경쟁적으로 성장된다. Nb-Ni-Al-Si 코팅성분 중 산화물은 NiO, Nb_2O_5 , NbO_2 , NbO, SiO_2 , Al_2O_3 의 순으로 열역학적으로 안정하지만 Al_2O_3 의 성장속도는 무척 느리고 $Ni_{1-x}O$ 의 결합구조를 가진 Ni산화물의 성장속도는 상당히 빠르기 때문에 산화물의 외각에는 항상 NiO가 차지하게 된다. 또한, Ni는 모재에도 있으므로 모재는 또 다른 Ni의 공급원으로 작용하며, 외곽에서의 선택적인 Ni의 산화는 농도구배를 발생시켜 Ni는 외표면쪽으로 계속 확산한다. 그러나, 최외각 산화물은 순수한 NiO가 아니며 전체적인 산화반응은 산소의 내부확산에 의해 지배되며, 코팅상부에서의 Ni의 소모는 Nb, Al 및 Si의 농도를 증가시켜 Nb_2O_5 , NbO_2 , Al_2O_3 등의 각종 산화물을 Fig. 4와 같이 NiO층

직하에 생성시킨다. 이들 중 Al_2O_3 와 Nb_2O_5 가 결합하여 만들어진 $AlNbO_4$ 는 비보호성 Nb산화물의 양을 상대적으로 줄임으로써 내산화성에 어느 정도 기여하게 된다. 모재의 주 구성성분인 Fe-Cr-Ni는 계속적으로 외부 확산하며, 이들의 산화물은 NiO, FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 의 순으로 열역학적으로 안정하여 외부산화막과 남아있는 코팅층 계면에는 Fig. 4와 같이 Cr산화물이 존재하게 되어 또 다른 보호피막으로 작용하므로 스테인리스강보다 뛰어난 내산화성을 코팅층은 지니게 된다. 또한, 조직학적으로도 비정질합금은 결정질보다 내산화성이 우수하며 산화에 따라 결정화 과정이 일어나지만²¹⁾ 특히 산화 초기 단계에서는 산화반응을 지연시키는 것으로 사료된다. 그러나, 장시간 산화되어 코팅층을 통한 모재원소의 외부확산이 심각히 발생되면 산화반응은 더 이상 산소이온의 내부확산에 의해서만 지배되지 않고 모재 원소의 외부확산에 의해서도 지배되게 된다. 즉, 산화시 거의 이동하지 않아 marker 역할을 하는 Nb층(Fig. 5(c))을 중심으로 바깥쪽은 각종 금속이온의 외부확산에 의해, 안쪽은 산소이온의 내부확산에 의해 성장하는 것으로 사료된다. Fig. 5(a)에서 외부산화막은 다량의 Fe산화물로 구성되어 있으므로 Fe의 확산은 Nb-Ni-Al-Si층에서는 느리지만 Nb층에서는 상당히 빨라지는 것으로 사료된다.

4. 결 론

뛰어난 내산화성을 보였던 비정질 69.9%Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si층을 STS 304 기판에 코팅시킨 후 700~900℃사이에서의 내산화성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산화과정 중 농도구배에 의해 산소의 내부 확산, 기판원소의 외부확산, 코팅구성성분의 기판쪽에서의 내부확산 및 생성산화막 쪽으로의 코팅구성성분의 외부확산이 동시에 일어난다.

2) 코팅재 자체의 내산화성은 스테인리스강보

다 훨씬 좋으며, 코팅재가 완전히 산화되지 않고 외부 산화막 아래에 남아 있는 경우(예, 900℃, 48시간) 산화반응은 산소의 내부확산에 의해 주로 지배되며, 주요생성물은 NiO, AlNbO₄, Al₂O₃, Nb₂O₅ 및 NbO₂ 등으로 구성된다. NiO는 산화막 최외각에 위치하며, 산화막-코팅재 사이에는 기판원소의 코팅재를 통한 일부 외부확산에 의해 Cr산화물이 형성된다.

3) 시간이 경과하면(예, 900℃, 336시간) 산화막과 기판쪽으로서의 코팅구성원소의 확산, 코팅재로의 기판원소의 침투 등에 의하여 코팅재의 내산화성은 감소되어 코팅재는 완전히 산화된다. 원 코팅층을 중심으로 바깥쪽은 기판원소의 계속적인 심각한 외부확산에 의해, 안쪽은 산소이온의 내부확산에 의해 반응이 지배된다.

후 기

본 연구는 '96년도 교육부 학술연구 조성비(신금속분야)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. S. K. Kang and D. U. Huh, *This Journal*, **12**, 19 (1983).
2. S. Mrowec and K. Przybylski, *High Temp. Mater. Processes*, **6**, 1 (1984).
3. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, p. 425, Elsevier Applied Science, London and New York (1988).
4. G. Wang, D. L. Douglass and F. Gesmundo, *Oxid. Met.*, **35**, 349 (1991).
5. B. Gleeson, D. L. Douglass and F. Gesmundo, *Oxid. Met.*, **34**, 123 (1990).
6. M. F. Chen and D. L. Douglass, *Oxid. Met.*, **33**, 103 (1990).
7. R. S. Ruta, A. S. Gadiyar, K. Madangopal and S. Banerjee, *Corros. Sci.*, **28**, 217 (1993).
8. A. G. Ronzer and R. J. Wasilewski, *J. Inst. Met.*, **94**, 169 (1966).
9. T. Satow, T. Isano and T. Honma, *J. Jpn. Inst. Met.*, **38**, 242 (1973).
10. K. Hashimoto et al., *Mater. Sci. Eng.*, **A198**, 1 (1995).
11. H. Habazaki, H. Mitsui, K. Asami, S. Mrowec and K. Hashimoto, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn*, **14A**, 309 (1993).
12. H. Mitsui, H. Habazaki, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto and S. Mrowec, *Mater. Trans. JIM*, **37**, 379 (1996).
13. D. B. Lee, H. Mitsui, H. Habazaki, A. Kawashima and K. Hashimoto, *Corros. Sci.*, **38**, 2031 (1996).
14. D. B. Lee, J. S. Kim and J. H. Baek, *J. Kor. Inst., Surf. Eng.*, **30**, 248 (1997).
15. N. Hussain, K. A. Shahid, I. H. Khan and S. Rahman, *Oxid. Met.*, **41**, 251 (1995).
16. G. C Wood and D. P. Whittle, *Corros. Sci.*, **2**, 263 (1964).
17. N. Birks and G. H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, p. 72, Edward Arnold, London (1983).
18. R. A. Rapp, *Met. Trans.*, **15A**, 765 (1984).
19. G. H. Meier, N. Birks and F. S. Pettit, *Structural Intermetallics*, p. 861, R. Dorolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Mirade and M. V. Nathal(ed), TMS, PA. (1993).
20. I. Svedung and N. G. Vannerbery, *Corros. Sci.*, **14**, 391 (1974).
21. Z. Grzesik, H. Mitsui, K. Asami, K. Hashimoto and S. Mrowec, *Corros. Sci.*, **37**, 1045 (1995).