

## 불화물계 용융염중에서 Steel기지 소재의 Al전해피복에 관한 연구

이민구, 서길원\*, 백영현

고려대학교 금속공학과, \*한국과학기술연구원

### A Study on Metalliding of Al on Steel from Molten Fluorides

M. K. Lee, G. W. Suh\*, Y. H. Paik

Dept. of Metallurgical Engineering

Korea University, 1 Anam-dong, 136-701, Korea

\*Korea Institute of Science and Technology, 136-791, Korea

#### Abstract

Diffusion coating (metalliding) of aluminium on steel from molten fluorides (29.2wt.% LiF—11.7wt.% NaF—59.1wt.% KF, FLINAK) was studied. The electrolytic cell consists of a steel cathode and a consumable aluminium anode. Effects of manganese on the aluminium deposition were also investigated. The quality of the deposit was analyzed by SEM, OM, EPMA, EDXA, and also examined by means of Micro-Vickers hardness and corrosion tests. Deposit layer was identified as an aluminium-rich iron alloy caused by diffusion process. The optimum condition for the metalliding was found to be the current density, 50 to 150mA/cm<sup>2</sup>, the bath temperature, 575°C, and the amount of AlF<sub>3</sub>, 10wt.%. Addition of manganese fluoride (up to 5wt.%) as a co-deposit element improved significantly the quality of the deposit layer.

#### 1. 서 론

철계 소재에 대한 알루미늄 피복은 내식성, 내산화성, 기계적 성질 등을 크게 향상시키며, 특히 내열 및 내산화성과 황산에 대한 내식성을 필요로 하는 용도에 탁월하다.<sup>1)</sup> 따라서, 철계소재에 대한 알루미늄 피복제품은 열간금형이나 열교환기, 연소판, 열반사판 등의 내열재료는 물론, 건축 내장 재료로서 가능성이 높다. 현재 가스렌지, 가스난로, 전기난로, 토스터 등의 가전제품에 많이 사용

되고 있으며, 자동차의 엔진부품이나, 연소시스템 (exhaust system), 차체부품 (body component) 등에 주로 사용되고 있다.<sup>2)</sup> 종래의 알루미늄 피복 방법으로는 용융도금법 (hot dip plating method) 을 많이 이용하여 왔으나<sup>3)</sup>, 프로세스의 효율이 낮고, 정확한 공정 제어가 어려우며, 피복재료의 소모가 많다. 특히 결합력이 취약하며, 표면이 불균일한 특성상의 문제점이 있었다.

알루미늄은 수용액에서의 전기도금이 불가능하기 때문에 전기화학적으로 안정한 용융염 (molten

salts)을 전해액으로 하는 용융염 전해피복법에 대한 관심이 날로 고조되고 있다. 알루미늄 용융 전해피복법은 아직까지 국내에서 연구된 바가 없고 다만 국외에서 몇몇 연구가 이루어졌을 뿐이다. 그러나, 기존의 연구들은 전해욕으로서 염화물계 용융염 전해욕( $AlCl_3-NaCl-KCl$ )을 사용한 경우가 대부분이다.<sup>4)~6)</sup> 이 염화물계 용융염은 공정점(eutectic point)이 비교적 낮은(약  $200^\circ C$ )<sup>10)</sup> 장점은 있으나 전해욕의 주성분인  $AlCl_3$ 의 증기압이 매우 높아 소모가 많을 뿐만 아니라<sup>11)</sup>, 철계 소재에 알루미늄을 확산 피복시키기에는 상당한 어려움이 뒤따랐다. 따라서 고온에서도 매우 안정한 전해욕을 선정하여 확산효과와 피복효과를 다 함께 얻을 수 있는 피복법이 요구되고 있다.

본 연구는 고온 전해피복법(metallizing)<sup>12)</sup>을 사용하여 철계 소재에 알루미늄을 확산 피복시키는데 목적을 두고 있다. 용융염 전해액으로서는  $LiF-NaF-KF$ 의 불화물계를 선정하였으며 피복층의 평활도와 색상을 향상시키기 위하여 제2합금원소로 Mn의 첨가에 대한 영향도 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 전해조는 그림 1에 나타나 있다. 전극은 피복용 전극과 pre-electrolysis용 전극으로 구성되며, 피복용 양극은 Al판을 그리고 pre-electrolysis용 양극은 탄소봉을 각각 사용하였으며 음극으로는 강판을 모두 사용하였다. Al판은 표면에 형성된 산화막을 제거하기 위해 glove-dry-box에서 표면을 미세연마제로 연마한 후 acetone과 ethyl alcohol 중에서 각각 초음파 세척(ultrasonic cleaning)을 하였고, 탄소봉 역시 위의 용액에서 초음파 세척을 하였다. 강판 역시 위와 같은 방법으로 표면을 연마 및 세척하였다.

본 실험의 전해욕으로서 사용된 시약들은 대부분 공기와 수분에 민감한 것들이기 때문에 673K로 예열 건조된 아르곤 가스로 채워진 glove-dry-box에서 칭량 및 혼합을 실시하였다. 불화염은 29.2wt.% LiF, 11.7wt.% NaF, 59.1wt.% KF의 공정 조성을 사용하였고 총 시료무게는 300g으로 하였다. 칭량이 끝나면 바로 1000ml 비이커에 옮

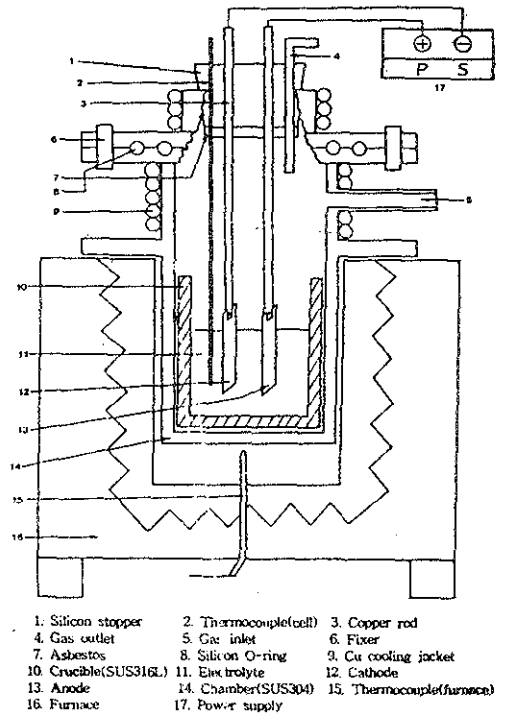


Fig. 1. Schematic drawing of experimental cell.

겨담고 1시간 이상 혼합을 실시하였다. 이상에서 제작 준비된 전극 및 시료들로 glove-dry-box내에서 cell setting을 한 후, 반응로에 옮겨 놓고 진공건조(vacuum drying)를 하였다. 이때 건조는 약  $380\sim 400^\circ C$ 에서 24시간 이상 실시하였다. 진공건조가 끝난 후 승온시키면서 진공용해(vacuum melting)를 실시하였으며, 전해욕의 온도가  $610^\circ C$  정도에 이르렀을 때, 전해욕 내의 불순물을 제거하기 위해서 pre-electrolysis를 행하였다.

전해시간은 120분으로 하였고, 전압은 LiF, NaF, KF,  $AlF_3$ ,  $MnF_2$ 가 분해하지 않는 전압범위 ( $1.5V\sim 3.0V$ )하에서 일정전압으로 행하였다. Pre-electrolysis는 진공 하에서 실시했는데, 이는 아르곤에서 행하는 것보다 훨씬 효과적인 것으로 보고되고 있다.<sup>13)</sup> Pre-electrolysis가 끝남과 동시에 아르곤 가스를 주입하고, 온도를 실험온도인  $575^\circ C$ 로 낮추었으며, 전극을 침적시킨 후 일정전류하에서 전해실험을 행하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 욕온도, $AlF_3$ 조성, 전류밀도, 전해시간에 의한 영향

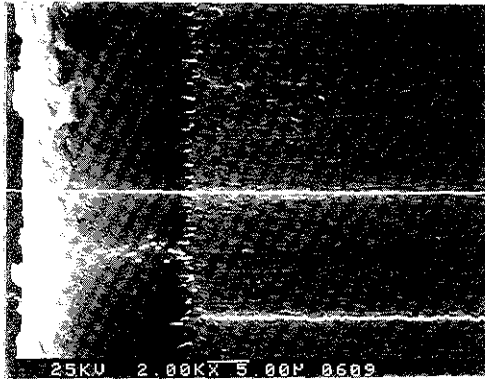
본 연구에서 사용한 실험 조건들과 그 결과를 표 1에 요약하여 나타내었다. 욕온도는 Al의 녹는점  $660^{\circ}C$ 와,  $LiF-NaF-KF$  용융염의 공정점인  $454^{\circ}C$ <sup>(4)</sup>의 온도 범위를 택하였고, 또 전해욕의 성분인  $AlF_3$ 는  $530^{\circ}C$  이하에서 충분한 용해가 일어나지 않았기 때문에 이러한 점들을 고려하여 실험온도를  $575^{\circ}C$ 로 고정시켰다. 전해욕 중에 첨가된  $AlF_3$  조성은 10wt.%, 15wt.%, 20wt.%로 변화시켰으며, 각각의 경우에 대해 전류밀도와 전해 시간을 변수로하여 피복상태를 검토하였다.  $AlF_3$  첨가조성이 20wt.%이었을 경우에는 전류밀도와 전해시간에 무관하게 전반적으로 표면상태

는 매우 불량하였다.  $AlF_3$  20wt.%, 전류밀도  $50mA/cm^2$ , 전해시간 120분으로 하였을 경우, 피복시편의 표면은 매우 조대하고 거친 피복상태를 나타내었다. 피복색상은 짙은 회색을 띄었는데, 이것은 피복층 내에 Fe가 상당량 포함되어 있기 때문인 것으로 판단된다. 피복층내 Fe의 존재는 본 실험의 작업온도가 비교적 고온( $575^{\circ}C$ )이었기 때문에 Al이 음극 표면에 피복되면서 Al-Fe의 상호확산을 일으켰기 때문이다.<sup>(5)</sup>

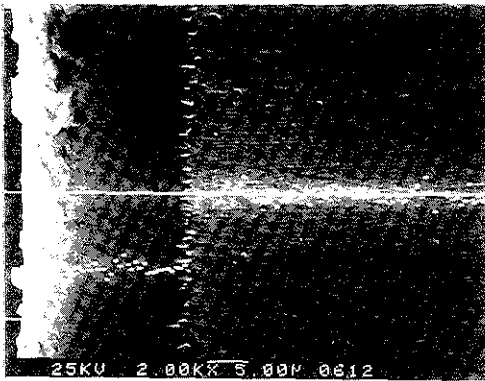
$AlF_3$  첨가조성이 15wt.%이었을 경우에는 20wt.%이었을 경우보다 표면상태는 다소 양호해졌으나, 여전히 극부적으로 porous하며 불연속적인 피복상태를 볼 수 있었고, 전류 밀도가  $50mA/cm^2$ ,  $100mA/cm^2$ ,  $150mA/cm^2$ 로 증가함에 따라 피복상태는 미세해지는 것을 관찰할 수 있었다. 피복색상은 여전히 짙은 회색을 띄었으며, 그림 2의

Table. 1. Operating conditions and results of Al metalliding.

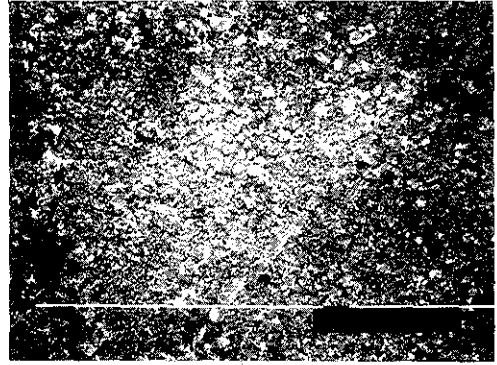
Run no.	$AlF_3$ (wt.%)	Temp.( $^{\circ}C$ )	C.D( $mA/cm^2$ )	Time(min.)	State of deposit
1	10	575	50	120	fair
2	10	575	100	120	satisfactory
3	10	575	100	330	satisfactory
4	10	575	140	110	fair
5	10	575	150	120	fair
6	10	575	200	120	rough deposit
7	15	575	50	120	fair
8	15	575	50	240	rough deposit
9	15	575	70	60	fair
10	15	575	70	120	fair
11	15	575	100	120	rough deposit
12	15	575	100	180	rough deposit
13	15	575	150	120	fair
14	15	575	200	40	fair
15	20	575	20	120	rough deposit
16	20	575	20	240	rough deposit
17	20	575	50	60	fair
18	20	575	50	120	rough deposit
19	20	575	50	240	rough deposit
20	20	575	100	240	rough deposit
21	20	575	140	240	rough deposit
22	20	575	160	240	rough deposit
23	20	575	220	120	rough deposit



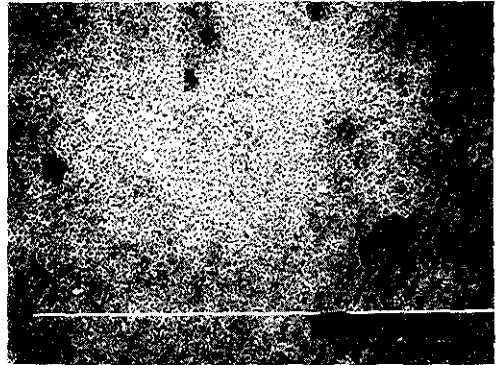
(a) for Al



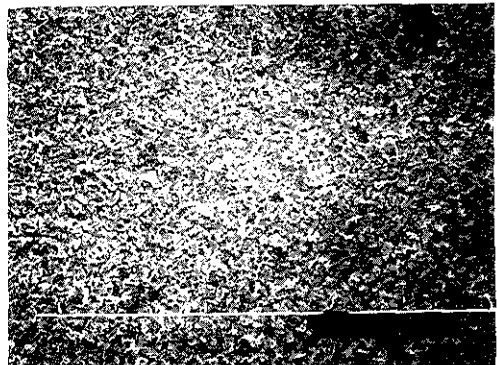
(b) for Fe



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Qualitative analysis by EDXA;  $\text{AlF}_3$ , 15wt.%, C.D 200mA/cm<sup>2</sup>, and Time 40min.

Al 피복층의 정성분석 결과에서 보여주듯이 역시 Al-Fe 상호확산으로 인한 Fe의 존재 때문인 것으로 판단된다.  $\text{AlF}_3$  첨가조성이 10wt.%이었을 경우에는 전반적으로 표면상태는 양호하였다. 전류밀도가 50mA/cm<sup>2</sup>, 100mA/cm<sup>2</sup>, 140mA/cm<sup>2</sup>, 150mA/cm<sup>2</sup>인 조건에서는 미세하면서도 평활하고 연속적인 피복상태를 나타내었다. 특히 전류밀도 100mA/cm<sup>2</sup>인 경우에는 전해시간을 330분의 긴 시간으로 유지했음에도 불구하고 양호한 피복층을 형성하였는데, 이것은 두꺼우면서도 평활한 피복이 가능하다는 용융염 피복의 장점<sup>10)</sup>을 잘 뒷받침해 주는 결과라고 사료된다. 그러나, 전류밀도가 200mA/cm<sup>2</sup>를 넘어서면서부터는 피복표면이 다시 거칠어지고, 조대해지는 것을 관찰할 수 있었다. 그림 3은  $\text{AlF}_3$ 를 10wt.% 전해시간 120분

Fig. 3. Surface analysis by Scanning Electron Micrograph with 10wt.%  $\text{AlF}_3$  added (750×);

(a)  $\text{AlF}_3$ , 10wt.%, C.D 50mA/cm<sup>2</sup>, Time 120min.

(b)  $\text{AlF}_3$ , 10wt.%, C.D 100mA/cm<sup>2</sup>, Time 120min.

(c)  $\text{AlF}_3$ , 10wt.%, C.D 150mA/cm<sup>2</sup>, Time 120min.

으로 유지하고 전류밀도를 각각 50mA/cm<sup>2</sup>, 100mA/cm<sup>2</sup>, 150mA/cm<sup>2</sup>로 하였을 경우의 표면 SEM 사진들이며 평활하고, porous하지 않은 연속적인 표면상태를 보여주고 있다. 그림 4는 피복 시편을 수직으로 절단하였을 경우 광학현미경에 의한 단면 사진이다. AlF<sub>3</sub> 조성을 10wt.%, 전류밀도를 100mA/cm<sup>2</sup>로 유지하고 전해시간을 각각 120분, 330분으로 하였을 경우, 피복층의 두께는 25μm, 90μm로 나타났으며 비교적 균일하고 연속적인 피복층이 형성된 것을 볼 수 있었다.

그림 5는 AlF<sub>3</sub> 10wt.%, 전류밀도 50mA/cm<sup>2</sup>, 전해시간 120분이었을 경우 피복층 내의 거리에 따른 Al과 Fe의 조성 변화를 나타낸 것이다. 피복표면에서 Al/Fe계면으로 갈수록 피복층 내의 Al함량은 서서히 감소하다가 Al/Fe계면에서 급격히 감소하는 조성변화를 보여주고 있다.

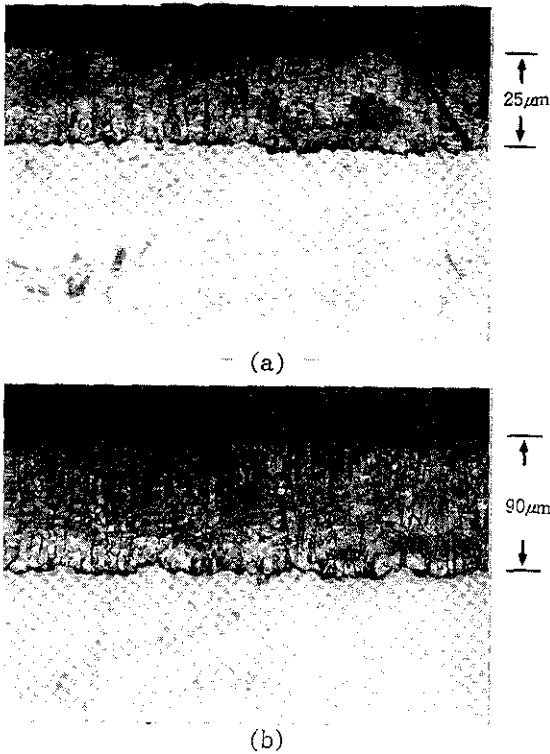


Fig. 4. Optical Micrographs of Cross-Sectional View;  
 (a) AlF<sub>3</sub> 10wt.%, C.D 100mA/cm<sup>2</sup>, Time 120min.(1000×)  
 (b) AlF<sub>3</sub> 10wt.%, C.D 100mA/cm<sup>2</sup>, Time 330min.(400×).

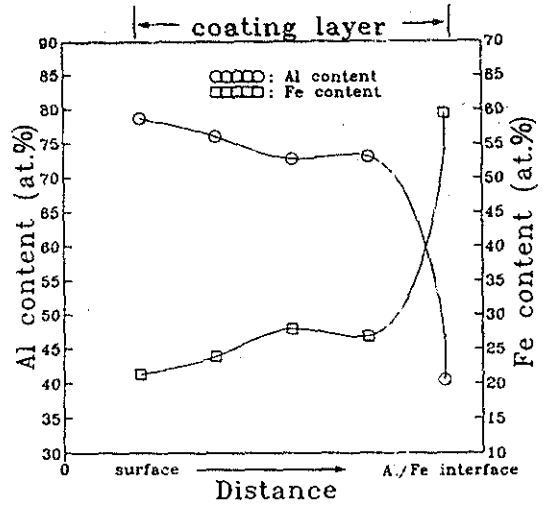


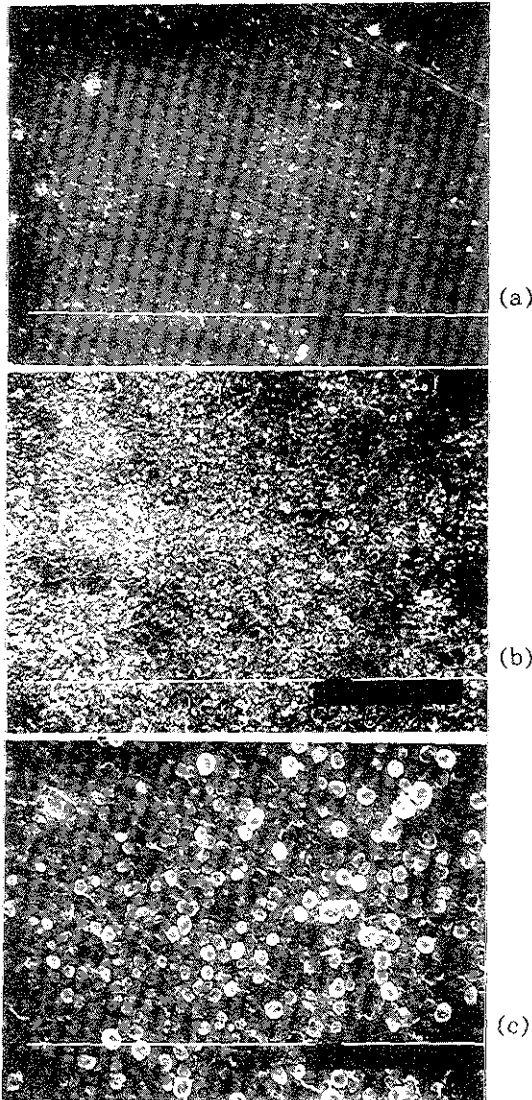
Fig. 5. Quantitative analysis of Al and Fe line profile with respect to distance in coating layer; AlF<sub>3</sub> 10wt.%, C.D 50mA/cm<sup>2</sup>, and Time 120min.

### 3.2 제 2 합금원소의 영향

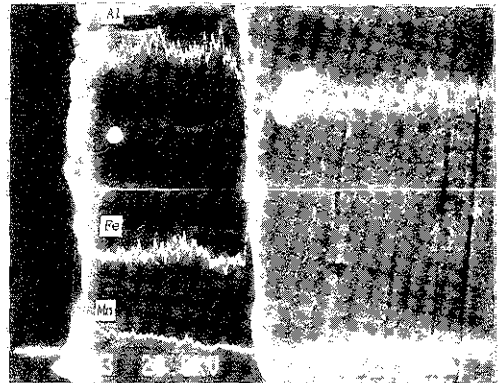
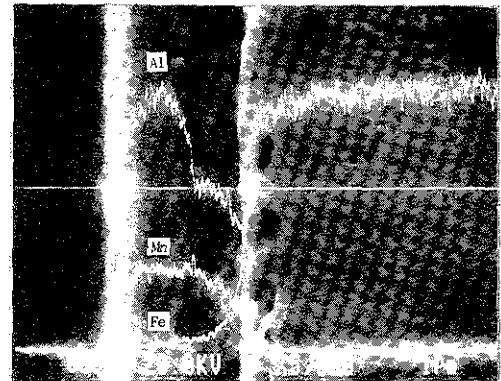
이상의 결과로부터 최적의 피복조건은 욕온도 575℃, AlF<sub>3</sub> 10wt.%, 전류밀도 50~150mA/cm<sup>2</sup>, 전해시간 120분일때였다. 따라서 제2합금원소 (MnF<sub>2</sub>)의 영향은 이와 같은 조건하에서 조성을 변수로하여 조사하였다. 표 2는 MnF<sub>2</sub>첨가에 따른 실험조건들과 각 조건에서의 피복상태를 나타낸 것이다. MnF<sub>2</sub> 첨가 조성은 1.67wt.%, 3.33wt.%, 5wt.%로 하였고, 각 조건에서의 표면 분석 결과는 그림 6에 나타내었다. 첨가 전보다 매우 평활하고, 미세하면서도 porous한 부분이 없는 연속적인 표면상태를 볼 수 있었고, 광택도 많이 향상된 것을 관찰할 수 있었는데, 이것은 제 2합금원소로서 Mn이 입자 미세화에 기여하였기 때문인 것으로 판단된다. 피복색상 등에서도 첨가 전과 많은 차이를 보였는데 첨가 전에는 피복층 내에 Al-Fe의 상호확산으로 인한 상당량의 Fe로 인해서 짙은 회색을 띄었으나, 피복층내 Mn이 함유되면서 은백색을 띄기 시작하였고, 피복층내 Mn의 함량이 증가함에 따라서 그 정도가 향상되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 그림 7과 그림 8에 나타난 피복층의 정성분석 결과로부터 해석이 가능하다. MnF<sub>2</sub> 첨가조성이 1.67wt.%이었을 경

Table. 2. Operating conditions and results with  $MnF_2$  added.

Run no.	$AlF_3$ (wt.%)	Temp.( $^{\circ}C$ )	C,D(mA/cm $^2$ )	Time(min.)	State of deposit
1	10	1.67	575	150	excellent
2	10	3.33	575	150	excellent
3	10	5.00	575	150	excellent
4	10	5.00	575	150	excellent

Fig. 6. Surface analysis by Scanning Electron Micrograph of coatings(750 $\times$ );

- (a)  $AlF_3$  10wt.%,  $MnF_2$  1.67wt.%, C.D 150mA/cm $^2$ , Time 120min.  
 (b)  $AlF_3$  10wt.%,  $MnF_2$  3.33wt.%, C.D 50mA/cm $^2$ , Time 120min.  
 (c)  $AlF_3$  10wt.%,  $MnF_2$  5wt.%, C.D 150mA/cm $^2$ , Time 120min.

Fig. 7. Qualitative analysis of Al, Mn, and Fe by EPMA;  $AlF_3$  10wt.%,  $MnF_2$  1.67wt.%, C. D 150mA/cm $^2$ , and Time 120min.Fig. 8. Qualitative analysis of Al, Mn, and Fe by EPMA;  $AlF_3$  10wt.%,  $MnF_2$  3.33wt.%, C. D 150mA/cm $^2$ , and Time 120min.

우에는 Mn이 피복층 내 전반에 걸쳐 매우 미소량이 분포하고 있고, Fe는 여전히 확산에 의해 상당량 존재하고 있음을 보여주어 있으나,  $MnF_2$  첨가조성이 3.33wt.%로 증가했을 경우에는 피복층 내 Mn함량은 상당량 증가하였고, Fe 함량은 상

당량 감소하여 오히려 Mn의 함량보다 적게 분포하고 있음을 관찰할 수가 있다. 이러한 결과는 그림 9와 그림 10의 정량분석 결과에 의해서 더욱

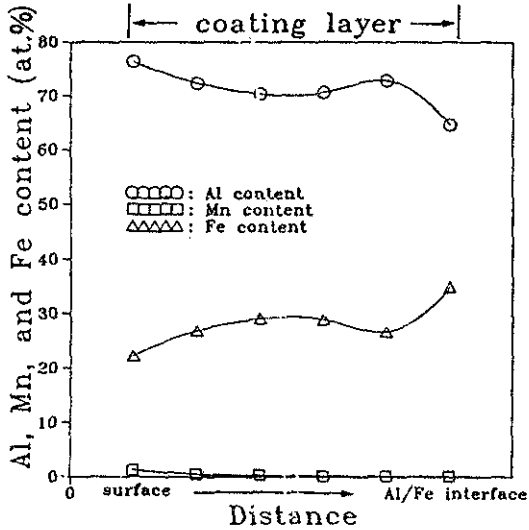


Fig. 9. Quantitative analysis of Al, Mn, and Fe line profile with respect to distance in coating layer;  $AlF_3$  10wt.%,  $MnF_2$  1.67wt.%, C.D 150mA/cm<sup>2</sup>, and Time 120 min.

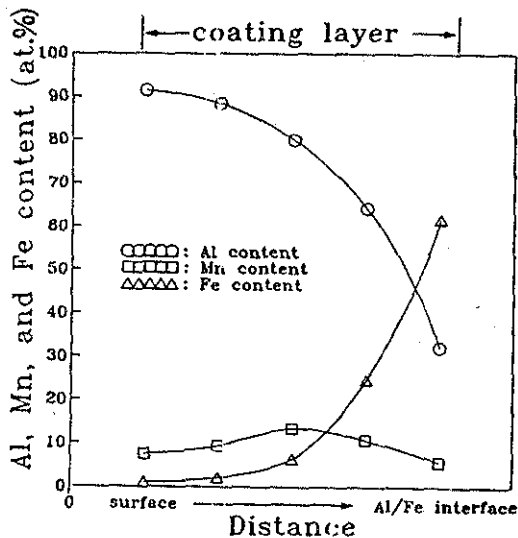


Fig. 10. Quantitative analysis of Al, Mn, and Fe line profile with respect to distance in coating layer;  $AlF_3$  10wt.%,  $MnF_2$  3.33wt.%, C.D 150mA/cm<sup>2</sup>, and Time 120 min.

확실히 알 수 있다. 즉,  $MnF_2$  첨가조성이 1.67wt.% 이었을 경우에는 피복층 내에서 Mn이 Al-Fe화산에 거의 영향을 미치지 못하였으나,  $MnF_2$  첨가조성이 3.33wt.%로 증가하였을 경우에는 Mn이 피복층 내에 상당량 함유되면서 Al-Fe의 상호화산을 충분히 방해하였기 때문이다. 이것은 본 실험에서 사용한 불화물계 용융염 전해액 내에서 Mn이 Al보다 전기 화학적으로 귀(noble)하기 때문에<sup>17)</sup> Al보다 우선적으로 음극표면에 석출하여 계면에서 Al-Fe의 상호화산을 충분히 저지하였기 때문인 것으로 해석된다.

### 3.3 미소 경도 시험

피복층의 경도 측정은 Micro Vickers hardness tester를 사용하여 피복층의 단면에 대해 이루어졌다. 그림 11은 그 결과들을 보여주고 있다. 여기서 (a)의 시편은 기지 금속으로 사용한 냉연강 판인데, 이의 경도값은 120kg/mm<sup>2</sup> 정도를 나타냈고, (b)의 시편은  $AlF_3$  조성 10wt.%, 전류밀도 100mA/cm<sup>2</sup>, 전해시간 330분으로 유지한 시편이며, 이의 경도값은 580kg/mm<sup>2</sup> 정도를 나타내었

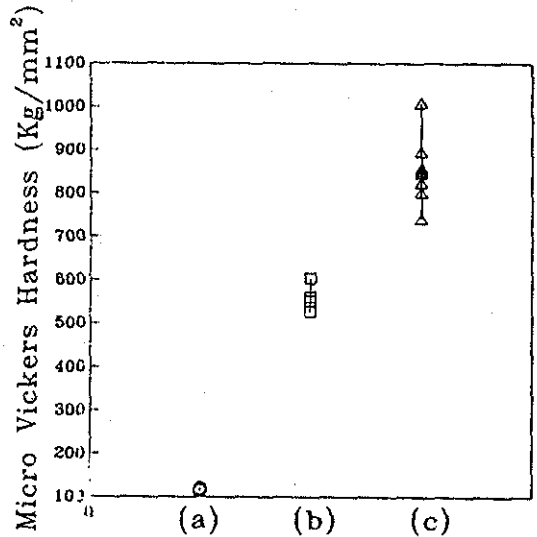


Fig. 11. Hardness measurement by Micro Vickers Hardness Tester;  
 (a) cold-rolled steel,  
 (b)  $AlF_3$  10wt.%, C.D 100mA/cm<sup>2</sup>, Time 330min.  
 (c)  $AlF_3$  20wt.%, C.D 20mA/cm<sup>2</sup>, Time 240min.

다. (c)의 시편은  $AlF_3$  조성 20wt.%, 전류밀도  $20mA/cm^2$ , 전해시간 240분으로 유지한 시편이며  $850kg/mm^2$ 의 경도값을 나타내었다. (b), (c)의 경우 오히려 기지금속으로 사용한 steel보다도 더욱 높은 경도를 갖는 피복층이 형성되었음을 나타냈는데 이것은 피복층내의 확산으로 인한 Fe의 존재 때문인 것으로 해석된다.

### 3.4 부식 시험

일반적으로 Al이나 Al합금의 경우 부식시험은 주로 해수 분위기에서 많이 이루어지고 특히 실험실용으로는 3.5% NaCl 용액을 많이 사용한다.<sup>18)</sup> 본 연구에서는 부식시험 분위기를 가속화하기 위해 10% NaCl 용액을 선정하여 상온에서 행하였다. 그림 12는 각 조건에서 시편들의 부식 시험 결과를 나타낸 것이다. 각각의 시편에 대해 red-rust onset time을 측정하였는데, (a)의 냉연강판의 경우, 불과 수 시간도 채 안되어 red-rust가 나타나기 시작했고, 표면이 불균일한 (b)시편의 경우에는 3일 정도 지나자 극부적으로 red-rust를 관찰할 수 있었다. 그러나, 표면이 매우 평활했던 (c), (d)시편의 경우에는 50여일이 지난 현

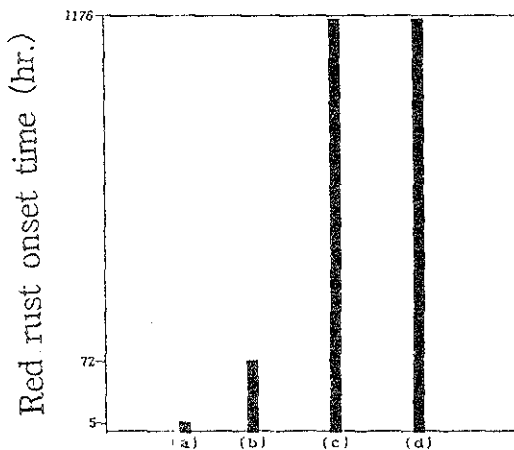


Fig. 12. Red rust onset time measurement in 10 % NaCl solution at room temperature;  
 (a) cold-rolled steel,  
 (b)  $AlF_3$  15wt.%, C.D  $100mA/cm^2$ , Time 120min.  
 (c)  $AlF_3$  10wt.%, C.D  $100mA/cm^2$ , Time 120min.  
 (d)  $AlF_3$  10wt.%,  $MnF_2$  3.33wt.%, C.D  $150mA/cm^2$ , Time 120min.

재 까지도 red-rust를 관찰할 수 없다. 이러한 결과들은 앞의 피복 표면 관찰 결과로부터 알 수 있었듯이, 피복표면이 평활할 때에 부식저항 능력이 향상됨을 나타내었다.

## 4. 결론

불화물계 전해액(LiF-NaF-KF, FLINAK) 내에서 steel을 기지로 한 Al 전해피복에 대한 실험의 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 피복층은 순수한 Al이 아닌 Al과 Fe의 상호 확산에 의한 Al-rich의 합금층을 형성하였다.
2. 최적의 Al피복조건은 욕온도  $575^\circ C$ ,  $AlF_3$  조성 10wt.%, 그리고 전류밀도  $50\sim 150mA/cm^2$ 이었으나, 전류밀도가  $200mA/cm^2$ 를 넘어서면서부터 표면은 불량하게 되었다. 특히 전류밀도가  $100mA/cm^2$  일때는 전해시간을 330분의 긴 시간으로 유지했음에도 불구하고 두꺼우면서도 연속적이고 평활한 피복층을 형성하였다.
3. 제2합금원소로서 Mn을 첨가하였을때 피복층은 개선되었다. 피복색상 면에서 은백색을 띠기 시작하였고, 피복층 내 Mn 함량이 증가함에 따라 그 정도도 크게 향상되었으며, 표면상대 역시 매우 광택있고 연속적인 피복층을 형성하였다.
4. 피복층은 냉연강판보다 더욱 높은 경도를 갖는 Al-Fe 합금층이었고, 염수부식시험 결과  $AlF_3$  10wt.%, 전류밀도  $100mA/cm^2$ , 전해시간 120분이었던 시편과  $AlF_3$  10wt.%,  $MnF_2$  3.33wt.%, 전류밀도  $150mA/cm^2$ , 전해시간 120분이었던 시편은 50여일이 지난 현재까지도 red-rust를 관찰할 수 없다.

## 참고 문헌

1. 열희택, 여운관: 최신 금속표면처리, 동명사, 서울 (1983) 325
2. Metals Handbook (10th ed.), J. R. Davis et al. (Eds.), Amer. Soc. for Metals, Ohio, Vol. 2, p 925
3. K. Grjotheim and K. Matiasovsky: Acta Chem. Scand. Ser. A, 34 (1980) 666



4. R. C. Howie and D. W. Macmillan : J. Appl. Electrochem., 2 (1972) 217
5. B. Nayak and M. M. Misra : J. Appl. Electrochem., 7 (1977) 45
6. F. R. Collins : Iron Age, 169 (1952) 100
7. P. Fellner, M. Chrenkova-Paucirova and K. Matiasovsky : Surf. Tech., 14 (1981) 101
8. Atsuyoshi Shibuya, Junichi Uchida, Hirohisa Serto, Yasuhiro Yamamoto and Tetsuaki Tsuda:4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, ISIJ, Sendai, (1992) 392
9. Seiji Nakajima, Shuji Gomi, Histada Nakakoji and Nobuyuki Morito : 4th-International Conference on Molten Slags and Fluxes, ISIJ, Sendai, (1992) 392
10. J. A. Plambeck : Encyclopedia of Electrochemistry of the elements, A. J. Bard (Ed.), Marcel Dekker Inc., NY & Brasel (1977) 349
11. T. G. Durne and N. W. Gregory : J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 1516
12. N. C. Cook : Sci. Amer., 221 (1969) 38
13. D. W. Townsend : Proceedings of the International Symposium on Molten Salts, J. Brunstein et al. (Eds.), The Electrochem. soc. Inc., (1976) 388
14. G. J. Janz : Molten Salts Handbook, Academic Press Inc., New York (1967) 37
15. B. Nayak and M. M. Misra : J. Appl. Electrochem., 9 (1979) 699
16. S. Senderoff and G. W. Mellors : Science, 153 (1966) 1475
17. W. J. Hamer, M. S. Malmberg, and B. Rubin : J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 750
18. Metals Handbook (9th ed.), J. R. Davis et al. (Eds.), ASM, Ohio, vol. 8, p 523