

## Inconel 600 위에 증착된 TiN 박막의 고온 NaCl 수용액에서의 CPP 실험에 의한 핏팅저항성의 연구

김용일·정한섭\*·김홍희\*·이원종

한국과학기술원 재료공학과

\*한국원자력연구소 신소재개발실

(1995년 8월 14일 접수)

### A Study on Pitting Resistance of TiN Film Coated on Inconel 600 by CPP Test in High Temperature NaCl Solution

Yong-Il Kim, Han-Sub Chung\*, Whung-Whoe Kim\* and Won-Jong Lee

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology

\*Advanced Nuclear Mater. Dept. Korea Atomic Energy Research Institute

(Received August 14, 1995)

#### 요 약

Inconel 600 합금 위에  $TiCl_4/N_2/H_2/Ar$  반응계와 RF 플라즈마를 이용하여 플라즈마 화학증착법(PACVD)으로 증착시킨 TiN 박막의 핏팅저항성을 고찰하였다. 전기화학실험으로 25°C, 135°C 그리고 200°C의 deaerated NaCl 수용액에서 cyclic potentiodynamic polarization(CPP) 실험을 행하였다. TiN 박막두께, 수용액 온도,  $Cl^-$  이온 농도, TiN 박막유무에 따른 핏팅성전위( $E_{np}$ )를 측정하였다. 임계두께 1  $\mu m$  이상의 TiN 박막이 증착된 시편은 모든 수용액온도 및  $Cl^-$  이온 농도에서 bare Inconel 600보다 300~600 mV 더 높은  $E_{np}$ 를 나타내어 향상된 핏팅저항성을 보였다. 수용액온도에 따른 형성된 핏의 형상과 부식부산물의 형상의 변화는 주사전자현미경으로 관찰하였다. 수용액온도가 고온일수록 Cr과 Ni 산화물의 부식부산물이 많아 형성되었다.

#### ABSTRACT

Pitting corrosion of TiN film deposited on Inconel 600 by plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) was investigated. Cyclic potentiodynamic polarization (CPP) tests were conducted in order to determine the pit nucleation potentials,  $E_{np}$ , of the TiN-deposited sample and the bare Inconel 600 in deaerated NaCl solution at 25, 135 and 200°C. The effects of the TiN film thickness, the solution temperature and the  $Cl^-$  concentration on  $E_{np}$  were studied.  $E_{np}$  of the TiN-deposited sample which had the film thickness above 1  $\mu m$  were higher than those of the bare Inconel 600 by 300~600 mV at all the solution temperatures, implying the pitting resistance improvement of the TiN film. The morphologies of the pits generated after immersion test were examined with a scanning electron microscopy. The higher was the solution temperature, the more corrosion products, mainly composed of Cr and Ni oxides, were formed.

**Key words:** PACVD, TiN, Inconel 600, Pitting corrosion

#### 1. 서 론

오스테나이트계 니켈 기지 합금인 Inconel 600은 기계적 성질과 가공성이 우수하고 내식성이 뛰어나 원자력 발전소의 증기 발생기관(steam generator tubes)이나 반응로의 일부부품 등에 사용되고 있다. 그러나 원전 가동 중 여러 가지 요인으로 인하여 응력부식균열, 입

계응력부식균열, 입계부식, 핏팅 그리고 덴팅현상같은 다양한 부식 손상이 보고되고 있다<sup>1)</sup>. 핏팅은 재료의 표면이  $Cl^-$  등의 공격적인 이온에 의해 국부적으로 파괴되는 부식으로, 원전 가동중지 및 보수에 따른 큰 경제적 손실을 초래하므로 이를 억제하기 위하여 Inconel 600 재료의 표면처리에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다. 본 연구에서는 화학적으로 매우 안정하고, 조직이 치밀할

뿐만 아니라 산화 및 부식에 강한 특성을 나타내는 티타늄질화막(TiN)을 Inconel 600 위에 플라즈마 화학증착법(plasma assisted chemical vapor deposition, PACVD)으로 증착시켜 핏팅저항성을 향상시키고자 하였다. 많은 연구에서 Inconel 600을 포함한 여러 모재 위에 증착된 TiN 박막은 핏팅저항성을 향상시킨다고 보고되고 있다<sup>2-4)</sup>. 그러나 대부분의 연구는 상온의 수용액에서 얻어진 결과이다. Inconel 600 합금은 보통 고온의 환경에서 사용되므로, Inconel 600 위에 증착된 TiN의 핏팅저항성을 연구하기 위해서는 고온수용액에서의 실험이 요구된다. 본 연구에서는 autoclave를 이용하여 NaCl 수용액의 온도를 200°C까지 변화시키면서 cyclic potentiodynamic polarization(CPP) 실험을 실시하여 TiN 박막의 핏팅저항성을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용된 모재는 Inconel 600의 판상시편(15 mm×15 mm×2 mm)이다. 이 합금의 화학성분(wt%)은 다음과 같다: 75.9Ni, 16.3Cr, 7.07Fe, 0.07Cu, 0.044C, 0.24Mn, 0.13Si, 0.16Ti, 0.01Co, 0.09Al 그리고 0.008S 시편의 표면은 #2000 SiC 연마지로 연마한 다음, 1 μm 다이아몬드 연마제로 최종 연마하였다. 연마가 끝난 시편은 아세톤과 에틸알코올 용액에 넣어 초음파 세척한 후 질소로 순간 건조하고 PACVD 반응로에 장입하였다. TiN 박막의 증착은 TiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 반응계와 RF 플라즈마를 이용하였으며, 증착조건은 Table 1에 나타내었다. Table 1의 조건은 증착변수에 따른 TiN 박막의 상온 NaCl 수용액에서의 CPP 특성을 조사한 이전의 연구<sup>3)</sup>에서 핏팅저항성이 우수한 TiN 박막을 얻을 수 있었던 증착조건이다. 증착된 박막의 조성은 오제이 전자 분석기(AES)를 이용하여 분석하였고, 박막의 표면과 단면형상은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

CPP test는 2l Ti autoclave를 이용하였다. 수용액은 DI water(>10 MΩ·cm)로 NaCl 수용액 1.2l를 만들어 사용하였고, Cl<sup>-</sup>의 농도는 10<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup>M이었다. 기준전극(reference electrode)은 Ag/AgCl/0.1M KCl 수용액을 이용하였으며 autoclave 밖에서 냉각수로 냉각시키며 사용하였다. 시편전위의 표준수소전위(SHE)로의 환산은 D.D. McDonald<sup>5)</sup>의 결과를 이용하였다. 대플론과 스테인레스스틸로 제작된 시편홀더를 이용해 1 cm<sup>2</sup> 면적의 TiN 박막증착면을 수용액에 노출시켰으며, 시편홀더와 시편의 경계면에서 틈새(crevice)부식이 일어나지 않도록 주의하였다. 대향전극(counter electrode)은 백금

전극을 이용하였다. 수용액 내의 산소를 가능한 한 제거하기 위하여 autoclave를 가열하기 전에 1시간 동안 NaCl 수용액에 고순도 질소기체를 불어넣었다. 사용한 NaCl 수용액의 온도는 25, 135, 200°C이었으며, 수용액이 설정온도에 도달하면 1시간 동안 시편의 부식전위(E<sub>corr</sub>)를 측정하였다. 시편 전위의 주사(scan)는 E<sub>corr</sub>-100 mV부터 주사속도 0.1 mV/sec로 양극분극(anodic polarization)하였다. 양극분극 중에 시편의 부식으로 인한 전류밀도가 급격히 증가하는 전위를 핏형성전위(E<sub>mp</sub>)로 정의하는데, E<sub>mp</sub>가 높을수록 재료의 핏팅저항성은 크다고 할 수 있다. 전류밀도가 10<sup>3</sup> μA/cm<sup>2</sup>가 되면, 주사방향을 바꾸어 같은 주사속도로 역주사(reverse scan)하여 두 분극곡선이 교차하는 부동태막 형성전위(E<sub>pot</sub>)에서 실험을 중단하였다. 형성된 핏의 형상 및 부식부산물의 형상은 SEM을 이용하여 핏의 형상을 관찰하였고, 핏 내부의 부식부산물은 에너지분산 X-ray 분석기(EDS)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 실험결과

Table 1의 증착조건에서 증착된 TiN 박막의 증착속도는 0.5 μm/hr이었으며, (200) 우선방위를 갖는 결정질의 TiN 박막이 증착되었다. SEM으로 관찰한 TiN 박막(Fig. 1)은 비교적 표면이 평탄하였으며, 미세한 dome 형태를 나타내는 주상구조(columnar structure)를 나타냈다. 평균적인 주상의 직경은 0.3 μm이었고, 박막이 두꺼워질수록 주상의 직경이 커지고 주상구조가 잘 발달하였다. AES로 얻어진 TiN 박막의 조성(at%)은 Ti 48%, N 48%, Cl 4%이었다.

증착한 TiN 박막의 표면에는 미세한 결함들이 관찰되었다. 이러한 결함은 Inconel 600 모재의 연마 중에 발생한 결함이 TiN 박막증착 후에도 여전히 관찰되는 경우가 있고, 증착중에 기상반응에 의해 생성된 반응물 등에 의해서 형성되기도 한다. 이러한 결함들이 CPP

Table 1. Deposition Conditions of TiN Film.

Deposition Temp. (°C)	500
RF Power (W)	50
Electrode Distance (cm)	5
Electrode Area (cm <sup>2</sup> )	177
Gas Flow Fraction TiCl <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /Ar	0.75/35/15/50
System Pressure (torr)	2

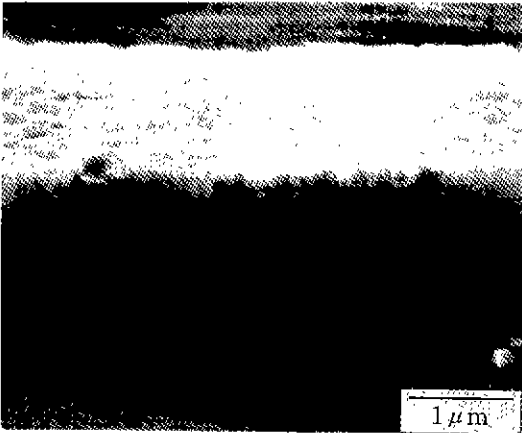


Fig. 1. SEM photograph showing the morphology of TiN film deposited on Inconel 600 by PACVD.

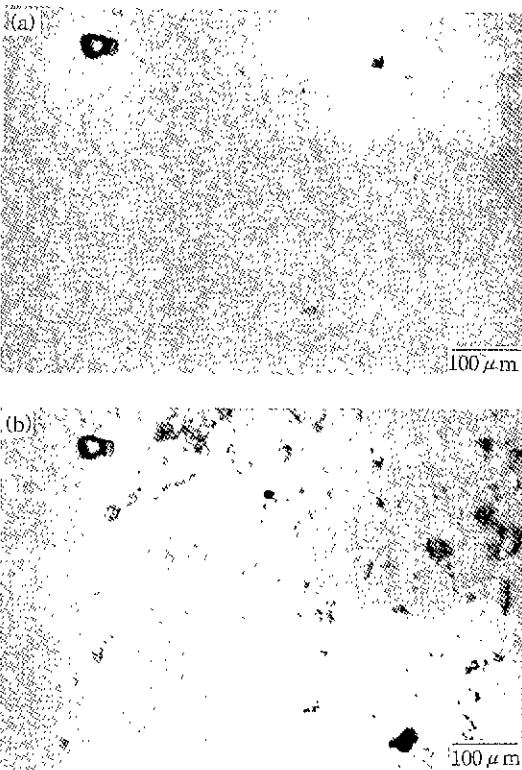


Fig. 2. Optical micrographs showing the same place of the TiN-coated Inconel 600 surface: (a) before CPP test and (b) after CPP test in 0.1M NaCl solution at 25°C.

실험 중 핏생성자리로 작용하는 지를 알아보기 위하여 CPP 실험 전과 후의 시편의 표면을 광학현미경으로

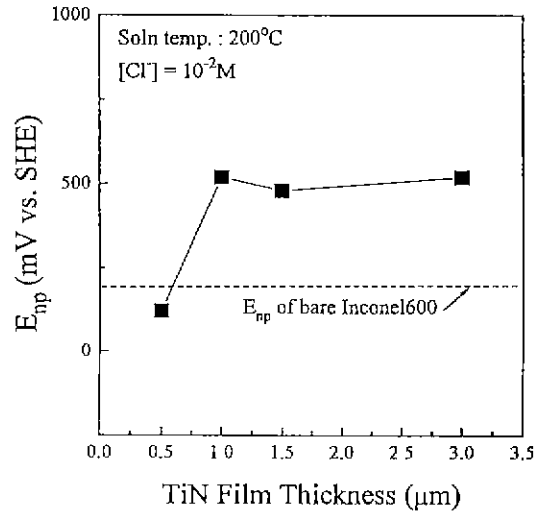


Fig. 3. Variation of  $E_{np}$  with the thickness of TiN film for the CPP test in 0.01M NaCl at 200°C.

관찰하였다. Fig. 2(a)는 CPP 실험전 1.5  $\mu\text{m}$ 의 TiN이 증착된 시편의 표면사진이며, 2(b)는 25°C, 0.1M NaCl 수용액에서 CPP 실험을 한 후 촬영한 2(a)와 동일한 부분의 시편표면사진이다. 사진에서 보듯이 표면결합들이 핏 생성자리로 작용하지는 않았으며, 대부분의 핏들은 오히려 매끈한 표면에서 생성되었음을 알 수 있다. 따라서 이 표면결합들은 TiN 박막의 핏팅저항성에 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있었다.

Fig. 3에 200°C, 0.01M NaCl 수용액에서 관찰된 TiN 박막두께에 따른  $E_{np}$ 의 변화를 나타내었다. TiN 박막의 두께가 1  $\mu\text{m}$  이하인 경우에는 박막이 증착된 시편의  $E_{np}$ 가 박막이 증착되지 않은 bare Inconel 600 시편의  $E_{np}$ 보다 오히려 약간 낮게 나타났다. TiN 박막의 두께가 1  $\mu\text{m}$  이상인 경우에는 TiN 박막이 증착된 시편의  $E_{np}$ 가 bare Inconel 600 시편의  $E_{np}$ 보다 약 360 mV 정도 더 높게 측정되었다. 따라서 TiN 박막의 증착으로 Inconel 600의 핏생성에 대한 저항성을 향상시키기 위해서는 두께 1  $\mu\text{m}$  이상의 박막을 증착시켜야 함을 알 수 있다. 박막의 두께가 1  $\mu\text{m}$  이상인 경우에는 TiN 박막이 증착된 시편의  $E_{np}$ 는 박막의 두께가 3  $\mu\text{m}$ 까지 증가해도 거의 일정한 값을 보였다. 위와같은 결과는 다른 연구결과<sup>3,7)</sup>와 일치하는 것으로, TiN 박막의 두께가 작은 경우에는 Inconel 600 시편의 표면에 존재하는 결합들을 TiN이 충분히 cover하지 못해서 수용액 내의  $\text{Cl}^-$  등과 같은 공격적인 음이온들이 침투하는 것이 용이해 모재인 Inconel 600의 표면에 핏생성자리를 제공해 주는 역할을 하여

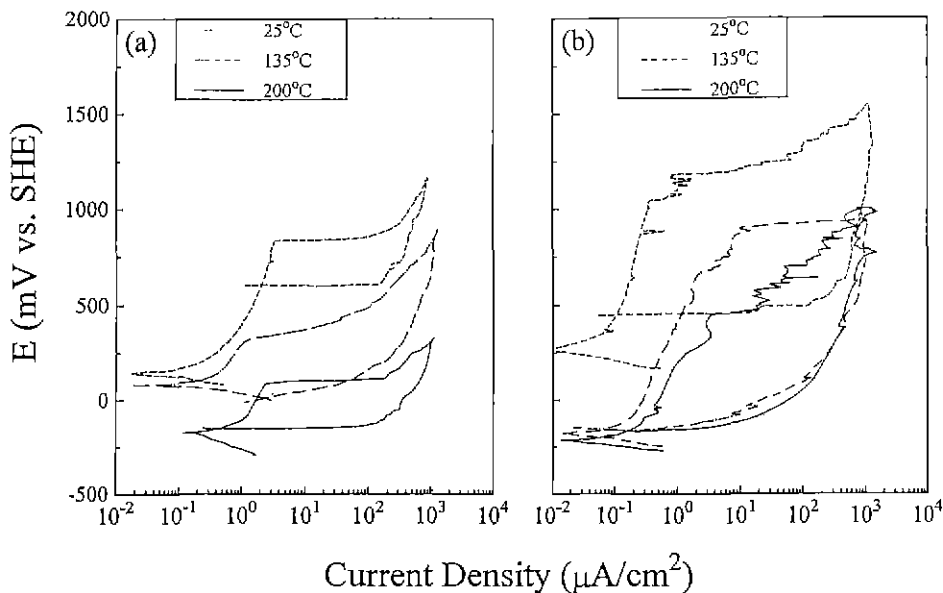


Fig. 4. CPP curves of (a) bare Inconel 600 and (b) TiN-coated Inconel 600.

Table 2.  $E_{corr}$ ,  $E_{np}$  and  $E_{prot}$  Values. (mV vs. SHE)

Specimen	NaCl Soln. Temp.	$E_{np}$	$E_{corr}$	$E_{prot}$
Bare Inconel 600	25°C	855	145	600
	135°C	326	84	9
	200°C	93	-169	-163
TiN/Inconel 600	25°C	1175	256	443
	135°C	921	-191	-176
	200°C	455	-229	-166

$E_{np}$ 가 낮게 측정되는 것으로 생각된다. 그러나 박막의 두께가 증가하게 되면 이러한 결함이 TiN으로 충분히 cover되어 TiN 고유의 높은  $E_{np}$ 가 얻어지며, 박막두께가 더 증가해도 일정한  $E_{np}$ 가 얻어진다고 생각된다. 본 연구에서는 TiN 박막의 두께를 1.5  $\mu\text{m}$ 로 증착하여 부식 실험을 수행하였다.

$\text{Cl}^-$ 가 존재하는 수용액에서, TiN이 증착된 시편과 bare Inconel 600 시편의 핏팅부식거동을 살펴보기 위해 NaCl 수용액에서 수용액의 온도를 변화시키며 CPP test를 실시하였다. 모든 수용액의 조건에서 TiN이 증착된 시편과 bare Inconel 600 시편 모두 시편과 시편 홀더와의 경계면에서 틈새(crevice)부식이 일어나지 않는 상태에서 핏팅부식에 의한 거동을 관찰할 수 있었다.

Fig. 4(a)와 4(b)에 TiN 박막이 증착되지 않은 시편과 증착된 시편의 CPP 곡선을 비교하여 나타내었다. 이때 수용액의  $\text{Cl}^-$ 는 0.01M이었으며 사용된 수용액의 온도는 25°C, 135°C 그리고 200°C이었다. 25°C 수용액에서는 TiN 박막이 증착된 시편의  $E_{np}$ 는 bare Inconel 600 시편의  $E_{np}$ 에 비하여 높게 나타났다. 또한 부동태(passivation) 영역에서 TiN 박막이 증착된 시편의 전류밀도는 bare Inconel 600 시편의 전류밀도보다 작게 측정되었다. 따라서 상온에서 TiN 박막이 증착된 시편이 bare Inconel 600 보다 우수한 핏팅 저항성을 지님을 알 수 있다. 135°C NaCl 수용액에서는 TiN 박막이 증착된 시편의  $E_{np}$ 는 bare Inconel 600의  $E_{np}$ 보다 매우 높아 TiN 박막이 핏팅저항성을 향상시켰음을 알 수 있다. 부동태 영역에서의 두 시편의 전류밀도는 거의 같았다. 200°C NaCl 수용액에서도 TiN 박막이 증착된 시편의  $E_{np}$ 가 bare Inconel 600의  $E_{np}$ 보다 더 높게 나타났으며, 부동태 영역에서의 전류밀도도 TiN 박막이 증착된 시편에서 더 작게 나타났다. 따라서 실험한 모든 NaCl 수용액의 온도에서 TiN 박막이 증착된 Inconel 600의  $E_{np}$ 가 bare Inconel 600의  $E_{np}$ 보다 높게 나타나 핏팅에 대한 저항성이 큰 것을 알 수 있다.

Table 2에는 수용액의 온도에 따른  $E_{np}$ ,  $E_{corr}$  그리고  $E_{prot}$ 을 나타내었다. 0.01M NaCl 수용액의 온도가 증가할수록 TiN 박막을 증착시킨 시편과 bare Inconel 600

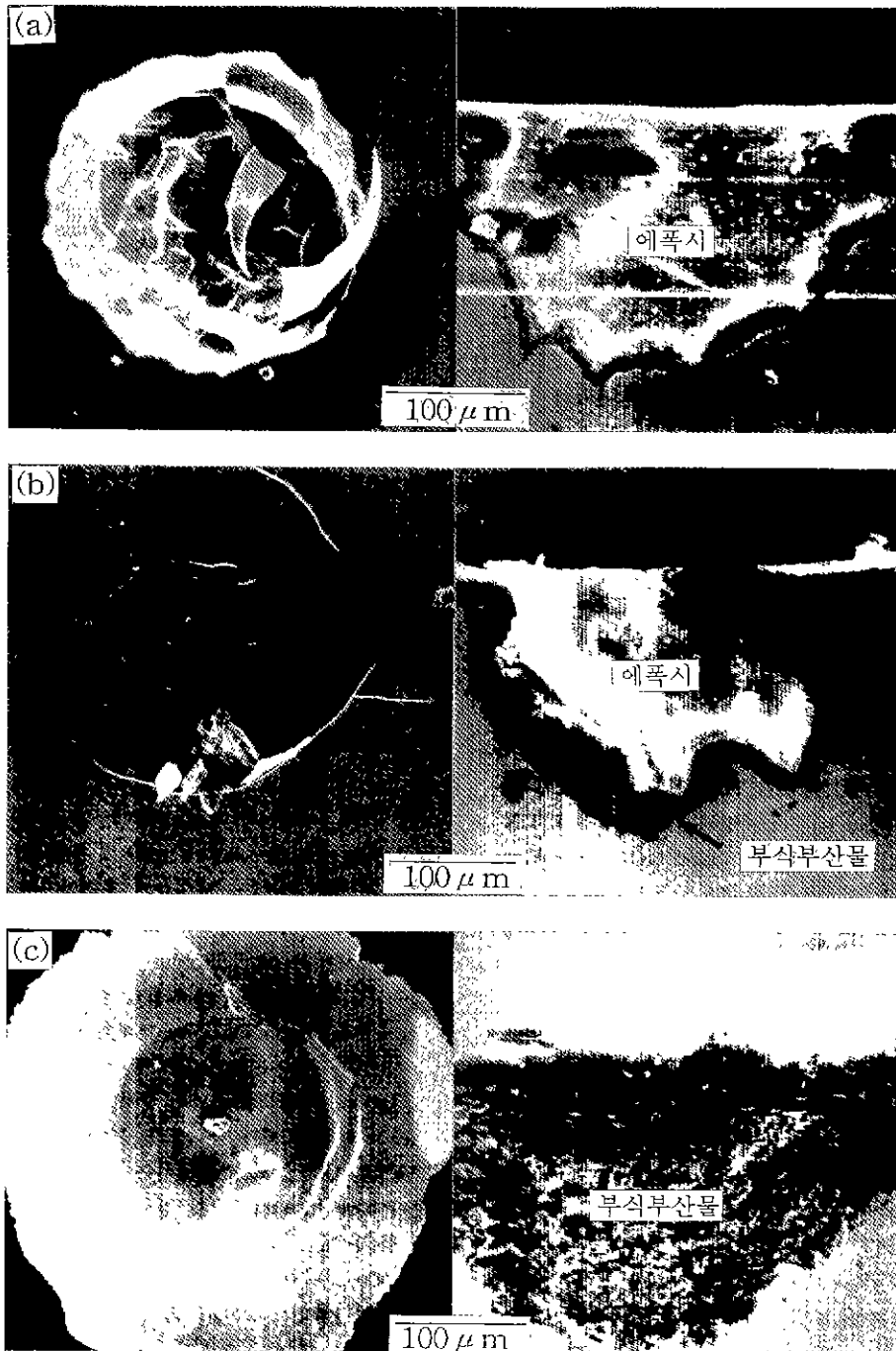


Fig. 5. Planar and cross-sectional SEM photographs showing a typical pit and corrosion byproducts obtained in 0.01M NaCl at various temperatures: (a) 25°C, (b) 135°C and (c) 200°C.

시편의  $E_{mp}$ 는 모두 감소하였는데, 모든 온도에서 TiN 박막을 증착시킨 시편의  $E_{mp}$ 가 bare Inconel 600의

$E_{mp}$ 보다 300~600 mV 정도 높게 나타났다.  $E_{corr}$ 은 TiN 박막이 증착된 시편과 bare Inconel 600 시편 모두 온

도가 증가함에 따라 감소하는데, 이는 수용액의 온도가 증가함에 따라 NaCl 수용액의 공격도가 커지기 때문이다. 수용액의 온도상승에 따른  $E_{corr}$ 의 감소비율은 TiN 박막을 증착시킨 시편의 경우가 bare Inconel 600 시편의 경우에 비해 크게 나타나 25°C에서는 TiN 박막을 증착시킨 시편의  $E_{corr}$ 이 bare Inconel 600의  $E_{corr}$ 에 비해 높게 나타났지만, 135°C 이상에서는 TiN 박막을 증착시킨 시편의  $E_{corr}$ 이 bare Inconel 600 시편의  $E_{corr}$ 에 비해 낮게 나타났다.  $E_{pot}$ 은 일반적으로 재부동태화가 잘 일어나지 않을수록 낮게 나타난다. 따라서 TiN 박막을 증착시킨 시편과 bare Inconel 600 시편 모두의  $E_{pot}$ 은 NaCl 수용액의 온도가 증가할수록 낮아지므로 높은 온도에서는 상온에 비하여 재부동태화(repassivation)가 잘 일어나지 않음을 알 수 있다. 또한 모든 온도에서 TiN 박막이 증착된 시편의  $E_{pot}$ 이 bare Inconel 600의 것보다 낮게 나타났는데, 이는 TiN 박막이 증착된 시편에서 일단 핏이 발생하면 노출된 Inconel 600의 재부동태가 잘 일어나지 않음을 나타낸다.

Fig. 5는 TiN이 증착된 Inconel 600 시편을 여러 온도의 0.01M NaCl 수용액에서 CPP 실험 후 형성된 핏의 SEM사진이다. Fig. 5(a)에 25°C 수용액에서 행한 CPP test에서 발생된 핏의 형상과 단면사진을 나타내었다. TiN 박막을 증착시킨 경우에 TiN 박막은 조각으로 붕괴되어 떨어져나가므로 핏이 개방된 형태를 지닌다. TiN 박막을 증착시킨 경우와 bare Inconel 600의 경우 모두 핏바닥의 조성이 거의 Inconel 600 합금의 조성과 일치하여 부식부산물이 생성되지 않았음을 알 수 있다. 핏 내부의 하얗게 보이는 것은 시편을 단면으로 자르고 연마할 때 내부의 부식부산물의 손실을 막기 위해 채운 에폭시이다. 에폭시와 핏바닥과의 경계면에 보이는 검은 띠는 연마시에 에폭시와 Inconel 600의 연마속도가 달라 생긴 계단(step)이며 부식부산물은 아니었다. 135°C에서 형성된 핏에서는 상온에서와는 달리 핏내부에 부식부산물이 어느 정도 형성되어 있어 TiN 박막이 조각으로 쉽게 붕괴되지 않으며, 핏내부의 Inconel 600 재료가 많이 용해되어 빈 공간이 커지면 수압이나 중력에 의해 붕괴기도 하였다(Fig. 5(b)). 핏 내부의 부식부산물은 치밀하지 못하고 기공이 많았으며, 핏의 내부를 꼭 채우고 있지는 않았다. Fig. 5(c)는 200°C에서 형성된 핏의 전형적인 SEM사진이다. 사진에서 하얗게 보이는 부분은 TiN 박막위에 Cr산화물이 핏의 외부로 넘쳐나와 증착된 것이다. 핏의 형상은 135°C의 수용액에서 형성된 것과 거의 유사하나, 핏내부를 부식부산물이 꼭 채우고 있어 TiN 박막의 붕괴가 거의 일어나지 않아 더욱 폐쇄적인 형태를

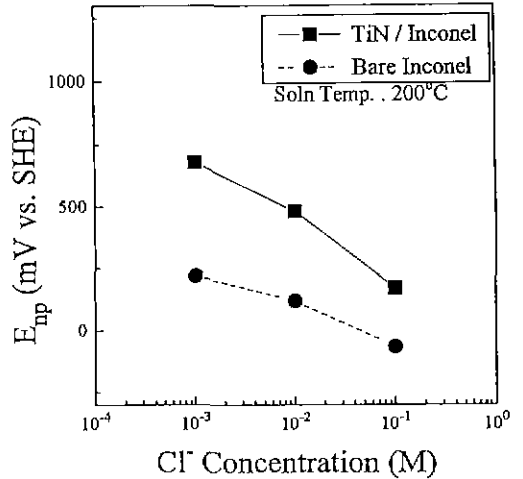


Fig. 6. Variation of  $E_{np}$  with  $Cl^-$  concentration at the solution temperature of 200°C.

보였다. 핏 내부의 부식부산물은 135°C에서 형성된 것보다 치밀하고 핏 내부를 꼭 채우고 있었다. 135°C와 200°C의 수용액에서 TiN 박막이 증착된 시편이나 증착되지 않은 시편 모두에서 발생한 핏에서는 Inconel 600 합금의 Ni와 Fe 등이 수용액에 용해되고, Cr원소는 수용액 내의 산소와 반응하여 산화물을 형성하면서 핏 내부에 남아있기 때문에 Cr의 조성이 큰 부식부산물이 생성되었다. 200°C, 0.01M NaCl 수용액에서 TiN 박막을 증착시킨 시편 위에 발생된 핏내부의 부식부산물의 조성은 Cr 41%, Ni 5% 그리고 O 52%이었으며, 같은 수용액 온도와 농도에서 bare Inconel 600 위에 형성된 핏의 부식부산물의 조성과의 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 6에는 200°C NaCl 수용액내의  $Cl^-$  농도에 따른  $E_{np}$ 의 변화를 나타내었다. TiN 박막을 증착시킨 시편과 bare Inconel 600 시편 모두 수용액 중의  $Cl^-$  농도가 커짐에 따라 수용액의 공격도가 증가하여  $E_{np}$ 가 감소한다. 측정된  $Cl^-$  농도 범위에서는 TiN 박막을 증착시킨 경우가 bare Inconel 600의 경우에 비해  $E_{np}$ 가 더 높은 것을 볼 수 있다. TiN 박막을 증착시킨 시편과 bare Inconel 600 시편의  $E_{np}$  차이는  $Cl^-$ 의 농도가  $10^{-3}M$ 에서  $10^{-1}M$ 로 증가하면서 500 mV에서 250 mV로 감소하였다. 모든 실험 조건에서 TiN 박막은 모재인 Inconel 600보다 핏생성에 대한 저항성이 우수한 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

1. 증착 중에 기상반응에 의해 형성된 반응물이나 반

응로 내의 먼지 등에 의해 발생된 TiN 박막표면의 결함은 CPP 부식실험에서 핏생성자리로 작용하지 못하여 핏팅저항성에 큰 영향을 주지 않았다.

2. Inconel 600 위에 TiN을 PACVD 법으로 증착시켜 핏팅저항성을 향상시키기 위해서는 임계두께 1 $\mu$ m 이상의 TiN 박막을 증착시켜야 한다.

3. 25~200 $^{\circ}$ C, 10 $^{-1}$ ~10 $^{-4}$ M NaCl 수용액에서 실시한 CPP 실험에서 임계두께 이상의 PACVD-TiN 박막이 증착된 시편은 bare Inconel 600 시편에 비해 높은 E<sub>np</sub>를 나타내어 핏생성에 대한 저항성이 우수함을 알 수 있다.

4. NaCl 수용액이 135 $^{\circ}$ C 이상일 때에는 핏내부에는 Cr과 Ni산화물의 부식부산물 생성되었다.

### REFERENCES

1. 한국원자력 안전 기술원, "원전 2차계통 부품의 안전성 평가기술 연구," pp. 118-224 연구보고서, 1991.
2. T.A. Mantylä, P.J. Helevirta, T.T. Lepist and P.T. Siitonen,

"Corrosion Behaviour and Protective Quality of TiN Coatings," *Thin Solid Films*, **126**, 275-281 (1985).

3. C.B. In, S.P. Kim, Y.I. Kim, W.W. Kim, I.H. Kuk, S.S. Chun and W.J. Lee, "Pitting Resistance of TiN Deposited on Inconel 600 by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition," *J. Nucl. Mater.*, **211**, 223-230 (1994).
4. Y. Massiani and A. Medjahed, "Electrochemical Study of Titanium Nitride Films Obtained by Reactive Sputtering," *Thin Solid Films*, **191**, 305-316 (1990).
5. A. Erdemir, W.B. Carter and R.F. Hochman, "A Study of the Corrosion Behaviour of TiN Films," *Materials Science and Engineering*, **69**, 89-93 (1985).
6. D.D. McDonald, A.C. Scott and P. Wentrcek, "Silver-Silver Chloride Thermocells and Thermal Liquid Junction Potentials for Potassium Chloride Solutions at Elevated Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **126**(9), 1618-1624 (1979).
7. A. Telema, T. Mantylä and P. Kettunen, "A Study of Defects in Sputtered TiN Coatings by Electrochemical Polarization," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 2911-2914 (1986).