

PECVD법으로 증착한 Cr코팅층이 Inconel 601과 Ni의 내산화성에 미치는 영향

姜玉敬, 鄭明謨*, 金吉武

충남대학교 공과대학 재료공학과, 충남대학교 급속응고신소재연구소

*한국원자력안전기술연구원

The effect of Cr coated on the Ni and Inconel 601 substrate by PECVD on the oxidation behavior at high temperature.

O. K. Kang, M. M. Jung,* and G. M. Kim

Department of Materials Engineering

Rapidly Solidified Materials Research Center

Chungnam National University, Taejon, Korea 305-764

*Korea Institute of Nuclear Safety, P. O. Box 16, Daeduk-Danji,
Taejon, Korea 305-606

Abstract

In this research, a thin layer of Cr was coated on the pure Ni and Inconel 601 by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) in order to study the effect of Cr on the oxidation behavior at high temperature. Cr coated Inconel 601, which was oxidized at 1100°C for 24 hours, formed a protective Cr₂O₃ oxide layer and the resistance to isothermal oxidation was improved. On the other hand, oxidation resistance of Cr coated Inconel 601 at 1000°C was not significantly improved, probably due to the formation of insufficient Cr₂O₃ layer. But, when oxidized at 1000°C and 1100°C for 100 hours, Cr coated Inconel 601 improved isothermal oxidation resistance by the formation of continuous Cr₂O₃ external scale and by the development of Al₂O₃ subscales. Cr coated Ni formed inner layer of Cr₂O₃ within almost pure NiO, which provided additional cation vacancies, thus increasing the mobility of Ni ions in this region. It is believed that this doping effect resulted in an increase in the observed oxidation rate compared with pure Ni and did not improve the oxidation resistance.

1. 서 론

1000°C 이상의 고온에서 사용되는 superalloy와 같은 금속을 모재로하는 고온재료들은 높은 기계적

응력과 좋은 표면 안정성을 동시에 요구하는 가스 터빈, 항공기의 몸체, 우주선의 구조물, 핵반응로, 디젤엔진 등에 사용된다.¹⁾ 그러나 이와 같이 고온에서 사용되는 재료는 사용분위기에 노출되면 금속

원소와 가스성분중의 산소, 탄소, 질소 등과 반응하여 표면에 복합적인 반응생성물을 형성하며 이러한 반응은 반응온도가 상승함에 따라 가속된다.²⁾ 재료가 대기중에서 사용되면 주로 대기중의 산소와 반응하여 산화물을 형성하는데 이러한 산화물은 성장속도가 빠르며 결과적으로 재료를 구성하는 성분 원소를 감소시켜서 재료를 열화시키므로 표면에 Cr_2O_3 나 Al_2O_3 와 같은 보호피막을 형성시켜 재료를 보호한다. 고온에서 재료의 내식성은 재료내 포함하고 있는 Cr, Al 원소등의 산화반응에 의하여 다양한 spinel구조를 가지는 Cr_2O_3 , Al_2O_3 등의 산화피막등을 표면에 형성시켜서 재료를 보호하고 있다. 이러한 피막은 열역학적으로 안정하며 성장속도가 느릴 뿐만 아니라 피막을 통한 다른 원소의 확산속도가 느리기 때문에 재료의 보호피막으로서 역할을 하게 된다.^{3, 4)} 그러나 내산화성의 관점에서 보면 보호피막을 형성하는 Al과 Cr과 같은 원소를 다양 함유하는 것이 바람직하나 재료의 기계적인 성질을 고려할 때 그 양은 한정되어 있다.⁵⁾ 그러므로 재료의 성질에 영향을 미치지 않으면서 재료를 보호하기 위한 방법으로 표면에 열역학적으로 안정하고 성장속도가 느리며 접착력이 좋은 산화피막을 형성하는 원소를 표면에 코팅하여 보호산화피막을 형성하게 하는 박막공정이 사용되고 있다.⁶⁾

증착을 통한 박막공정은 크게 2가지로 구분하는데, PVD (Physical Vapor Deposition)와 CVD (Chemical Vapor Deposition)로 구분된다.⁷⁻⁸⁾ PVD는 외부로부터 에너지를 공급받아 기판위에 박막물질을 형성시키는 방법이고, CVD는 기체원료로부터 화학반응을 거쳐 박막이나 입자 등의 고체재료를 합성하는 공정이다. 최근에 들어서 CVD 공정은 전자정보사업에 그리고 항공, 우주, 기계산업

의 발달로 고도의 내산화성, 내마모성에 대한 재료의 특성에 따라 공구, 연료전지, 우주항공분야에 사용되고 있다.⁹⁾ 우주항공산업 분야에서는 제트엔진 블레이드와 그 밖의 다른 열간사용 부품위에 알루미나이드(aluminide)나 크로마이드(chromide)를 코팅하기 위해 CVD를 사용한다.¹⁰⁾ CVD법중에서 가장 보편적인 방법인 열 CVD (Thermal CVD)는 큰 성장속도와 치밀한 박막을 제조할 수 있으나 고온에서 이루어진다는 단점이 있다. 따라서 최근에는 저온에서도 분해가 가능하며 플라즈마에너지를 부여로 사용하는 플라즈마 화학증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD)이 사용된다. PECVD는 R. F. Glow Discharge, D. C. Glow Discharge, Microwave Glow Discharge를 사용하여 반응물질을 플라즈마 에너지로 활성화시켜 비평형 상태에서 증착을 하므로, 열역학적으로 불가능한 화학증착반응을 낮은 온도에서 가능하게 하는 공정이다.¹¹⁻¹²⁾

본 연구에서는 PECVD법을 이용하여 Cr_2O_3 의 보호피막을 형성하는 Cr을 Inconel 601과 Ni위에 증착한 후, 고온에서 산화시켜 코팅된 Cr이 Inconel 601과 Ni의 산화현상에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 Inconel 601시편을 습식으로 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. Cr을 코팅하거나 산화실험을 하기 위해 Inconel 601은 지름 9mm, 두께 1.5mm로 가공하였고, 99.99%의 Ni시편은 지름 3.2mm, 두께 2mm로 가공하였다.

Fig. 1은 Cr을 코팅하기 위해 사용된 플라즈마

Table 1. Nominal chemical composition of the Inconel-601 used (wt%)

	Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C	Cu	S
Inconel 601	61.9	22.2	0.01	0.03	1.42	0.24	13.87	0.01	0.28	0.03	0.01	0.001

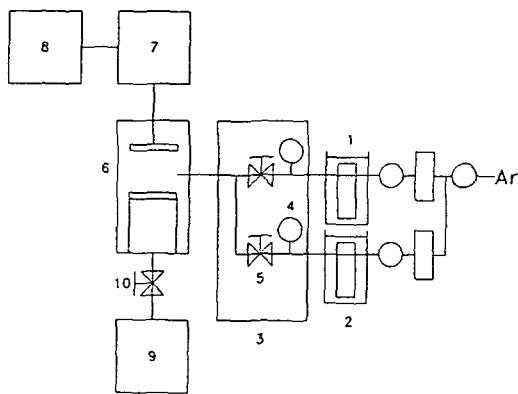


Fig. 1. Schematic diagram of PECVD apparatus.

1. Source Bubbler	2. Source bubbler
3. Bath	4. Compound gauge
5. Bellows valve	6. Chamber
7. Matching network	8. RF generator
9. Vacuum system	10. Butterfly valve

CVD장치의 개략도이다. 제조장치의 기본구성은 반응계, 진공배기계, 기체공급계, 제어계 그리고 글로우 방전 발생용 전원계로 구성되어 있다. 반응계는 전기적으로 음극과 양극으로 구성되어 있으며 스테인레스강으로 제작하였고 두 전극사이의 간격은 3cm로 하였다. 시편의 가열은 열선을 사용하였으며 시편의 온도는 K형 열전대를 사용하여 온도를 측정하였다.¹³⁾ 반응기체공급계는 Ar 가스(99.999%)의 유량을 조절하는 MFC(Mass Flow Controller)와 Cr(CO)₆ bubbler로 구성되어 있다. 또한 chamber내에 일정한 압력을 유지하기 위해 rotary펌프를 이용하였고 플라즈마 발생과 유지를 위하여 R. F. generator를 사용하였으며, 증착반응로의 임피던스와 출력 임피던스를 동일하게 유지시켜 주기 위한 Matching Network System을 반응로와 R. F. 전원사이에 설치하였다.¹³⁾ Cr박막 형성을 위한 source로써 Cr(CO)₆를 사용하였다. 플라즈마의 R. F. Power는 80W로 하고 기판온도는 300°C와 400°C에서 행해졌으며 Cr(CO)₆의 회발온도는 36°C로 하였다. Plasma를 유지하는데 필요한 Ar은 30sccm으로 반응 source인 Cr(CO)₆

는 15sccm으로 흘려주었고 증착시 chamber내의 압력은 300mTorr, 반응시간은 90분으로 하였다.

시편 표면에 일어나는 산화현상과 반응속도를 관찰하기 위해 공기중에서 1000°C와 1100°C로 각각 24시간과 100시간동안 항온산화실험을 수행하였다. 시편과 산소와의 반응에 의한 무게변화를 관찰하기 위하여 Cahn-2000 microbalance를 사용하였으며 여기에 부착된 recorder를 이용하여 반응시간에 따른 시편의 중량변화를 측정하였다.

반응이 완료된 시편은 표면에 형성된 산화물의 종류와 상대적인 양을 검토하기 위해 XRD로 분석하였으며, 증착이 완료된 Inconel 601과 Ni의 Cr 코팅층의 두께 및 산화된 시편의 미세구조와 형상은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy : SEM, Hitachi 2350 S)으로 관찰하였다. 금속 모재와 가스계면에 형성된 산화물의 단면은 SEM과 EDAX(Energy Dispersive X-Ray analysis)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. Cr의 코팅

증착된 시편의 표면의 미세조직은 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서처럼 기판온도가 300°C인 경우에 증착층표면에서 crack이 발생하였으며 기판온도를 400°C로 유지한 시편의 경우에는 Fig. 2(b)에서와 같이 crack이 없는 미세한 Cr코팅층이 형성되었다. L. H. Kaplan¹⁴⁾에 의하면, 증착온도가 낮은 300°C에서는 완전한 카보닐의 분해가 이루어지지 않아 다량의 탄소가 Cr과 함께 성장하면서 저항률을 증가시켜 미세한 crack을 형성하는 것으로 보고하였다. 또한 Inconel 601과 같은 증착조건으로 기판온도를 400°C로 하여 99.99%의 순수한 Ni 위에 Cr을 코팅하였으며 이것의 표면을 Fig. 2(c)에 나타내었다. Cr을 코팅한 Inconel 601의 표면을 EDAX로 분석한 결과 70%이상의 Cr성분과 모재성분인 Ni와 Fe가 검출되었고, 순수한 Ni위에

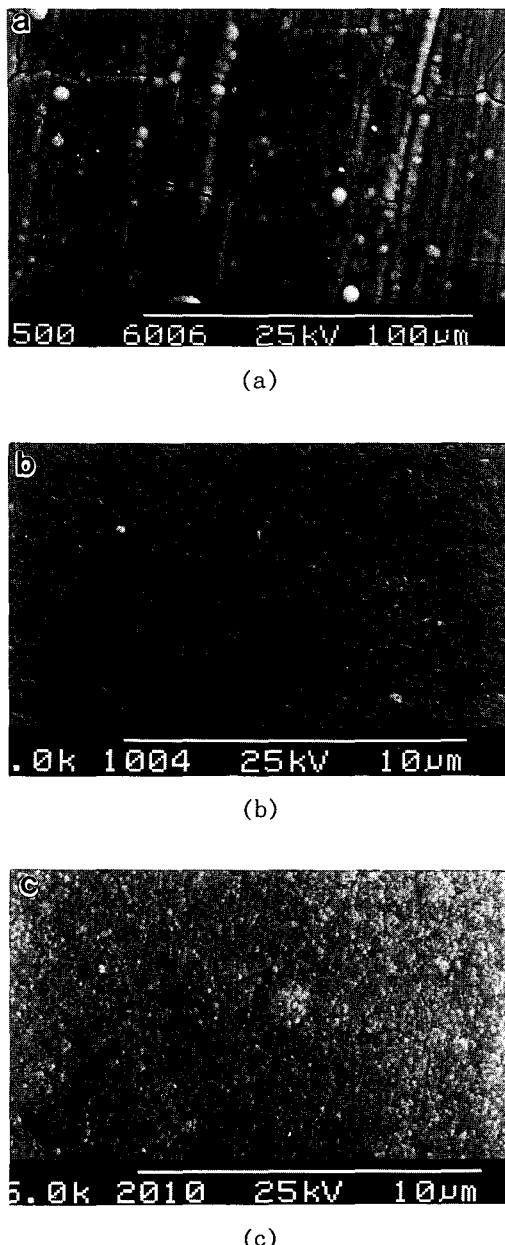


Fig. 2. Surface of Cr coated specimens.

- (a) Cr coated Inconel 601 at 300°C
- (b) Cr coated Inconel 601 at 400°C
- (c) Cr coated Ni at 400°C

코팅한 경우에도 70% 이상의 Cr성분이 검출되었다. Fig. 3(a)와 (b)는 앞의 Fig. 2의 (b)와 (c)

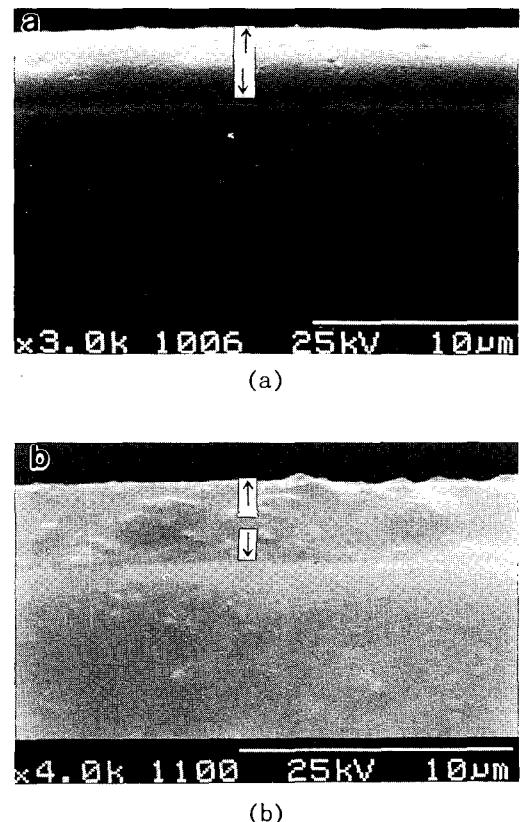


Fig. 3. Cross-sections of Cr coated specimens.

- (a) Cr coated Ni at 400°C
- (b) Cr coated Inconel 601 at 400°C

시편인 Inconel 601과 Ni에 증착된 Cr코팅층의 단면으로 주사전자현미경을 사용하여 관찰한 것이다.

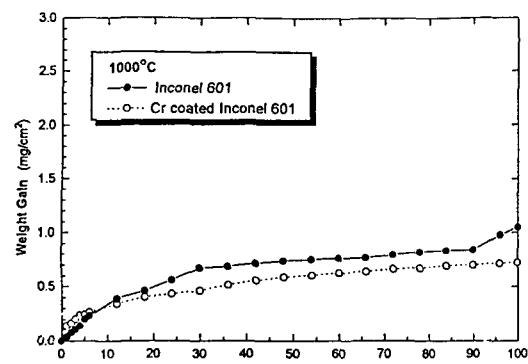
Cr코팅층의 두께는 대략 $2\mu\text{m}$ 로 모재와의 접착 상태가 양호하고 균일한 두께의 코팅층이 형성되었음을 볼 수 있다. 따라서 실험에서는 증착온도를 400°C로 일정하게 유지하였다.

3. 2. 등온 산화 반응

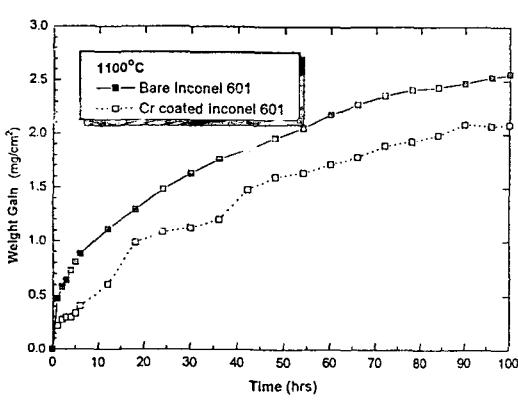
3. 2. 1. 산화반응속도론적 고찰

(1) Inconel 601 및 Cr코팅한 Inconel 601의 산화

Fig. 4에서 보는 바와 같이 산화반응초기의 무게 변화는 모두 직선적으로 증가하다가 산화반응시간



(a)



(b)

Fig. 4. Weight change vs. oxidation time for the oxidation of Inconel 601 and Cr coated Inconel 601 oxidation for 100 hours.
(a) at 1000°C (b) at 1100°C

이 증가함에 따라 무게증가는 포물선형태로 나타났으며 반응시간이 경과함에 따라 무게 증가량이 감소하였다. 1000°C의 온도에서 100시간동안 산화한 Inconel 601은 반응완료후에 $1.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 만큼, Cr코팅한 Inconel 601은 $0.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 정도의 무게증가하였다. 1000°C에서는 산화초기에 Cr을 코팅하지 않은 Inconel 601의 무게증가가 코팅을 한경우보다 적게 나타나는데 이유는 표면에 코팅된 Cr의 급속한 산화에 의해서 증가하지만 시간이 경과함에 따라 효과는 마찬가지로 되는 것으로 생각된다. Fig. 4(b)의 1100°C에서 100시간동안 산화한

시편의 무게변화를 살펴보면, Inconel 601이 Cr코팅한 Inconel 601보다 더 많은 증가가 관찰되었으며 반응완료 후 Inconel 601은 $2.56\text{mg}/\text{cm}^2$, Cr코팅한 Inconel 601은 $2.08\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 무게증가를 보였다. 산화에 의한 무게변화를 비교해 볼 때, Cr코팅한 Inconel 601이 코팅을 하지 않은 Inconel 601보다 더 적은 무게 증가를 보이고 있으며 더욱 안정하게 변화하였다.

(2) Ni의 산화

순수한 Ni에 Cr을 코팅한 후 산화실험한 시편과 순수한 Ni만을 산화한 경우를 비교하고자 1100°C에서 24시간동안 공기중에서 산화하였다. Fig. 5에 서 볼 수 있는 것처럼 순수한 Ni는 산화실험이 완료된 후 $9.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 무게증가가 있으며 Cr코팅한 Ni는 $18\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 무게가 증가하였는데 이것은 순수한 Ni경우보다 2배 정도의 증가가 더 일어났다. 무게증가곡선은 두 시편 모두 완만함을 볼 수 있다.

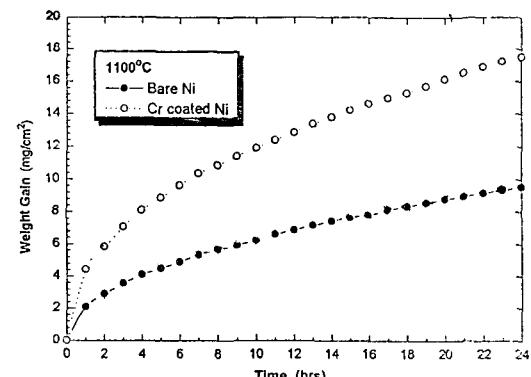


Fig. 5. Isothermal oxidation results of the Ni and Cr coated Ni at 1100°C in air.

3. 2. 2. 산화 반응 생성물

(1) Inconel 601과 Cr코팅한 Inconel 601의 산화거동

1000°C에서 24시간동안 산화시킨 시편의 XRD분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 산화한 Inconel 601은 금속모재에 의한 peak를 제외하고는 표면에 NiCr_2O_4 를 나타내는 산화물 peak가 형성하였

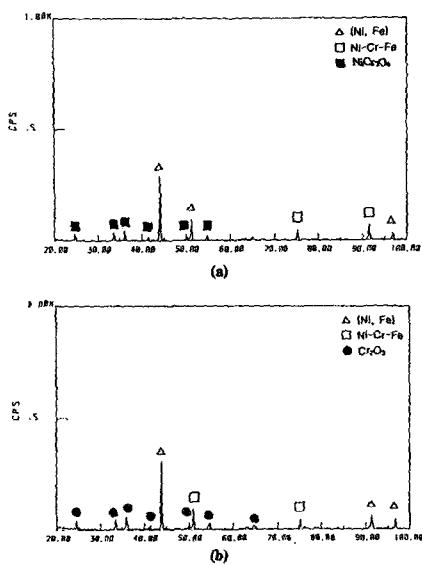


Fig. 6. XRD patterns of the oxidized surface of specimens at 1000°C.

(a) Inconel 601 (b) Cr coated Inconel 601

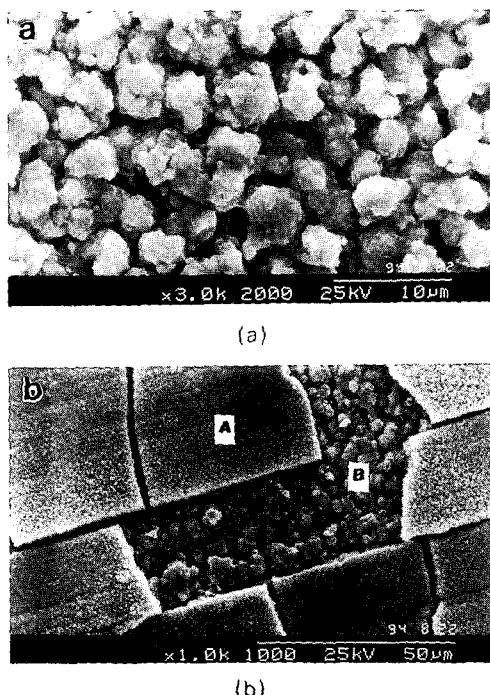


Fig. 7. Surface morphologies of oxidized specimens in air 1000°C for 24 hours.

(a) Inconel 601 (b) Cr coated Inconel 601

고 Cr코팅한 Inconel 601은 Cr₂O₃산화물 peak가 형성되었다. Inconel 601의 단면 산화층의 각 성분원소를 EDAX로 분석하면, 외부산화층은 주로 Cr₂O₃와 NiO산화물이 공존하여 분포해 있으며 내부산화층은 Cr₂O₃, Fe₂O₃와 TiO₂가 존재하였다. 그러나 Fig. 4(a)에서 보면 반응 초기에 Cr을 코팅하지 않은 시편의 경우에 Cr을 코팅한 경우보다 산화속도가 오히려 낮았는데 이는 Fig. 7에서 보는 것처럼 코팅된 표면의 Cr의 급속한 산화와 함께 모재의 산화가 동시에 일어났기 때문에 오히려 무게증가가 많았던 것으로 보인다. Fig. 7(a)의 표면 산화물은 NiO였고 (b)의 A부분은 코팅층의 산화로 인한 Cr₂O₃이고 B부분은 모재의 산화로 인한 NiO였다. 또한 Cr코팅한 시편의 산화물을 충간 분석을 하면, Cr을 코팅하지 않은 Inconel 601보다

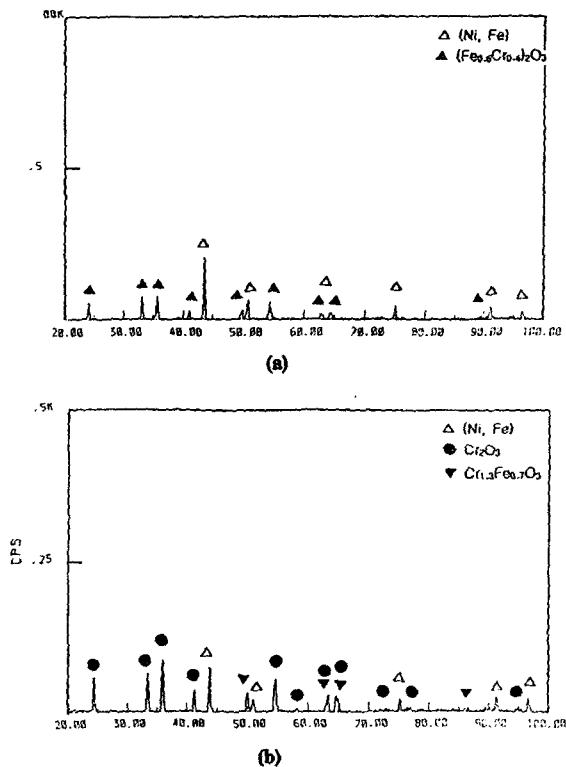


Fig. 8. XRD patterns of the oxidized surface of specimens at 1100°C.

(a) Inconel 601 (b) Cr coated Inconel 601

Cr_2O_3 산화층이 더욱 발달하였으며 내부에 Al_2O_3 산화물도 대량 증가하여 Cr_2O_3 산화물층이 더 두껍게 형성되었다.

1100°C에서 24시간동안 산화한 경우인 Fig. 8에 의하면, Inconel 601은 표면에 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ 산화물이 주를 이루며 Cr코팅한 Inconel 601은 Cr_2O_3 와 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 산화물이 발달하였다. 산화시간을 증가하여 1000°C에서 100시간동안 산화한 Inconel 601과 Cr코팅한 Inconel 601을 XRD를 이용하여 관찰한 결과, Inconel 601시편의 표면에 형성된 산화물은 NiCr_2O_4 와 Cr_2O_3 가 형성되었다. Cr코팅한 Inconel 601을 산화시켰을 때는 표면에 Cr_2O_3 만이 발달하였다. Fig. 9는 이 시편들의 단면 사진으로 Cr코팅한 Inconel 601 시편의 단면에는 Inconel 601을 산화한 시편보다 고리모양의 (B) 부분이 더욱 발달하였고 Cr_2O_3 산화층도 고르게 형

성하였으며 모재와의 접착력도 우수하였다. 1100°C에서 100시간동안 산화시켰을 경우, Inconel 601의 표면에는 NiCr_2O_4 와 Cr_2O_3 산화물이 형성되었으며 Cr을 코팅한 후 산화시킨 Inconel 601은 거의 Cr_2O_3 산화물이 주를 이루고 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 산화물도 형성되었다. 이 시편의 단면을 관찰해 보면 (Fig. 10), Inconel 601을 산화한 시편보다 Cr을 코팅하여 산화한 시편의 경우에 Cr산화물이 더욱 많았으며 산화물층도 대단히 안정되었다. 또한 Inconel 601을 산화시킨 경우와는 달리 고리모양의 Al_2O_3 산화물이 매우 발달하여 산화물과 모재와의 접착력이 증가하였다. 1100°C에서도 1000°C와 마찬가지로 Cr을 코팅한 후 산화한 시편의 경우에 산화물의 표면이 안정하게 형성되었고 고리 모양의 Al_2O_3 산화물이 대단히 발달하여 모재와의 접착력이 매우 우수하였다.

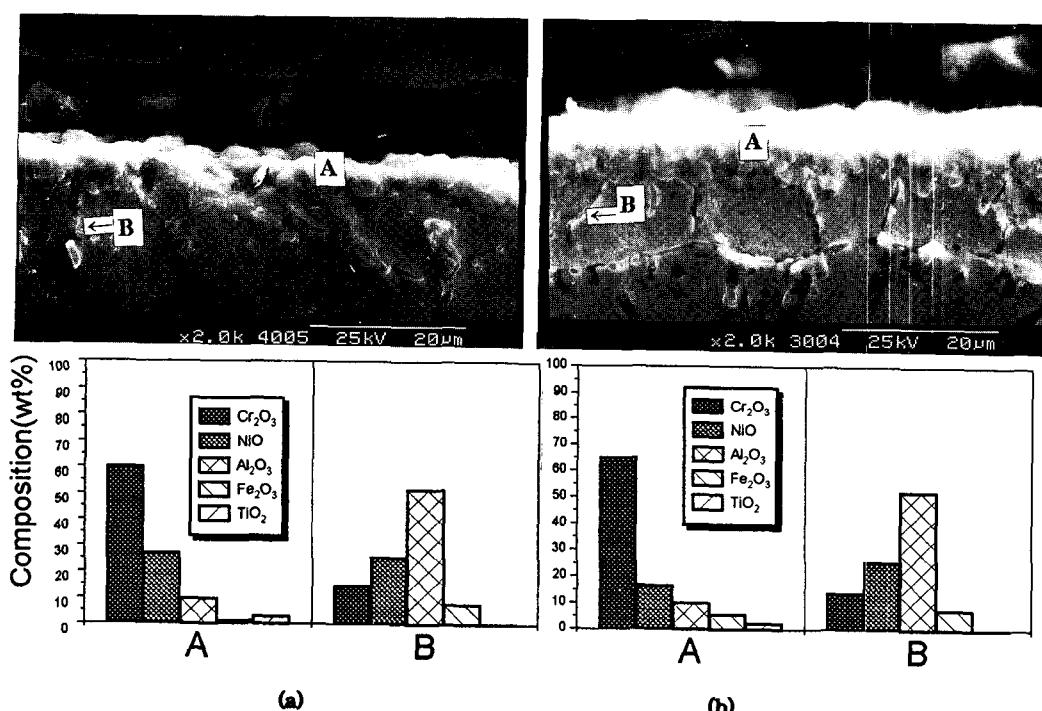


Fig. 9. Cross-sections and analyses of oxidized specimens at 1000°C for 100 hours in air.
 (a) Inconel 601 (b) Cr coated Inconel 601

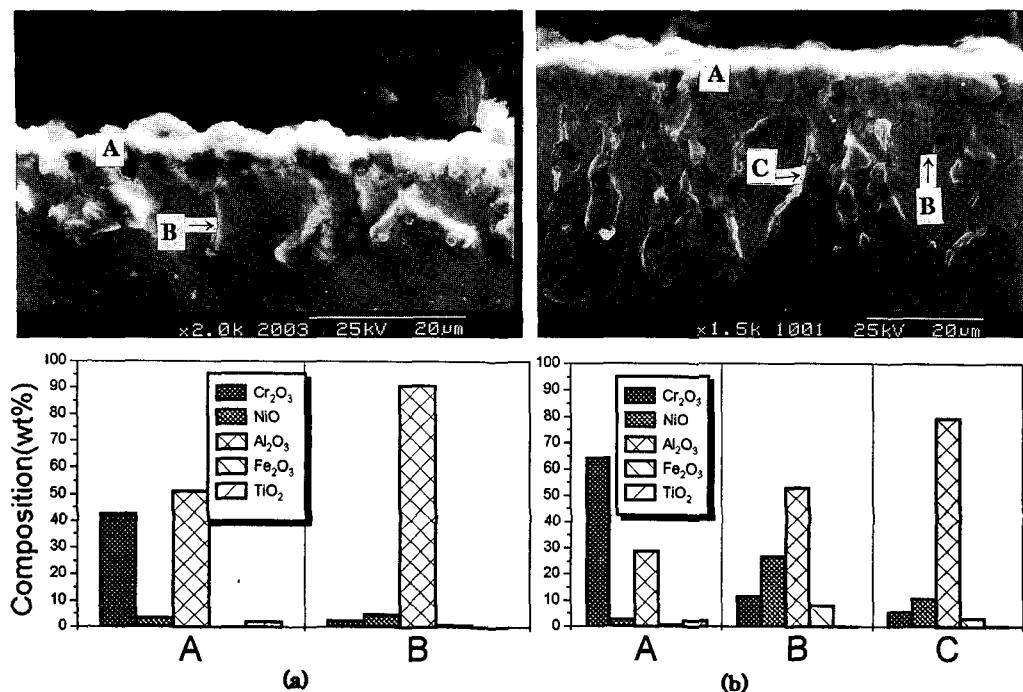


Fig. 10. Cross-sections and analyses of oxidized specimens at 1100°C for 100 hours in air.
 (a) Inconel 601 (b) Cr coated Inconel 601

(2) Ni의 산화거동

1100°C에서 24시간 산화시킨 시편을 표면에서 분석한 결과, Cr코팅한 Ni와 코팅하지 않은 Ni는 모두 편상의 NiO를 형성하였다. Fig. 11은 순수한 Ni와 Cr코팅한 Ni을 1100°C에서 산화시킨 시편의 단면사진이며 EDAX 분석결과 가장 바깥쪽으로 형성된 NiO산화물의 두께는 60 μm 로 두 시편이 거의 비슷하였으며 Cr코팅한 시편은 10 μm 정도의 Cr₂O₃와 NiO가 혼합된 산화물 층이 NiO층 밑에 형성되었다. Cr코팅한 시편은 반응 초기에는 Cr이 산소와 반응하여 Cr₂O₃를 형성하였으며 산화물층을 통한 O의 확산과 Ni금속의 밖으로의 확산에 의해 NiO 산화물이 형성된 것으로 생각된다.²⁾ 그러나 Ni산화물이 Cr₂O₃보다 훨씬 빠르게 성장하므로 (A)부분에는 NiO만이 존재하고 (B)부분에서는 Cr₂O₃와 NiO가 형성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 Ni위에

코팅한 Cr층의 두께가 얇아서, 즉 Cr의 양이 Ni에 비해 상대적으로 매우 적으므로 산화속도를 증가시키는 결과를 초래하였다.

이상의 결과로부터 1000°C에서 산화한 결과, Cr코팅한 Inconel 601이 Inconel 601보다 반응 초기 산화속도는 빨랐으나 시간이 증가할수록 산화속도가 안정되었으며 더 많은 Cr_2O_3 층이 형성되었음을 보았다. 1100°C에서 산화한 Cr코팅한 Inconel 601의 경우는 초기 산화속도가 Inconel 601보다 느렸으며 표면에 안정한 Cr_2O_3 산화물을 형성하고 고리모양의 Al산화물이 더 발달하여 형성되었다. Cr을 코팅하여 산화시켰을 때, 열역학적으로 안정한 Cr_2O_3 산화물을 형성하여 금속 모재를 보호하나 산화속도가 빠른 Ni가 외부로 확산하여 NiO 산화물을 형성하게 된다. 많은 Cr_2O_3 산화물을 함유한 이 외부산화물로부터 충분한 산소를 공급받아 내부에 Al_2O_3 산화물이 형성하

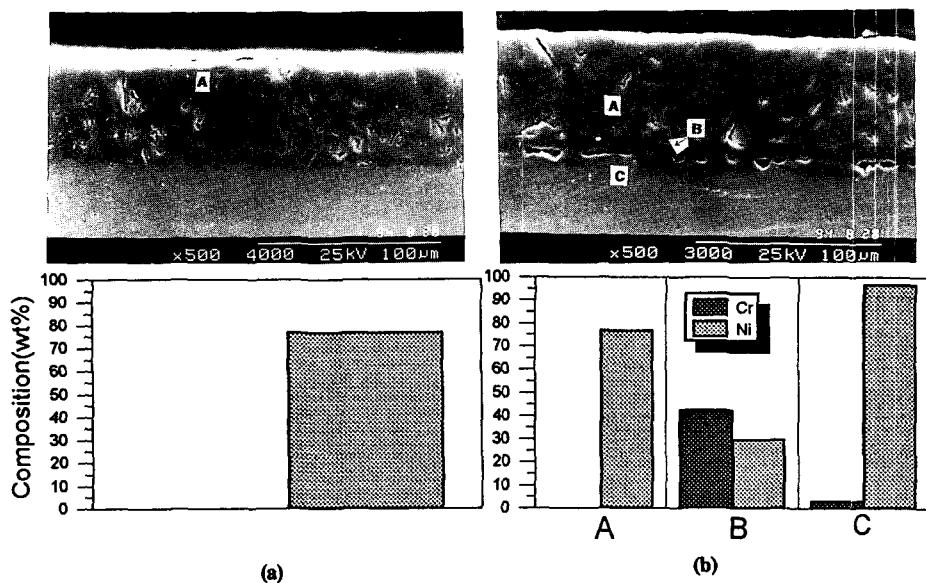


Fig. 11. Cross-sections of oxidized Ni at 1100°C for 24 hours in air
 (a) Ni (b) Cr coated Ni

기 시작한다. 산화시간이 길어지면서 외부산화층과 합금 사이에 연속적인 Cr산화물층이 형성하게 되고 이 때의 산소의 activity는 NiO산화층보다 더 낮게 되어 산소의 flux는 줄어들게 되며 Cr_2O_3 산화층 아래에 연속적인 Al_2O_3 산화물이 형성된다.³⁾ 그러므로 고온의 가스분위기에서 금속모재를 보호하는 역할을 하는 Cr_2O_3 층이 Inconel 601에 비해 Cr을 코팅하여 산화한 시편에 더 두껍게 형성하며 Al_2O_3 이 더욱 발달하였다.

Cr 코팅한 Ni의 고온 산화 현상은 소량의 Cr은 거의 순수한 Ni 모재 내에서 Cr_2O_3 island를 형성하면서 내부 산화를 보여 NiO 와 함께 NiCr_2O_4 가 형성된다. 이때 약간의 Cr이 추가적인 양이온 vacancy를 공급하므로 이 구역에서 Ni이온의 이동도가 증가하는 doping 효과에 의해 순수한 Ni 보다 큰 산화 속도 상수가 관찰된 것으로 생각된다.³⁾

본 실험에서는 코팅한 Cr층이 대단히 얇아서 소량의 Cr이 함유된 합금과 같은 산화거동이 관찰되었다.

4. 결 롤

PECVD법을 이용하여 Inconel 601과 Ni위에 Cr을 증착하여 시편을 제작하였으며 이 시편을 이용하여 공기중 1000, 1100°C의 온도에서 산화실험한 결과는 다음과 같다.

1) 균일한 코팅을 얻을 수 있었던 조건은 다음과 같다.: Ar가스의 양은 30 sccm으로 하였고 반응 source인 Cr(CO)₆는 15 sccm만큼을 흘려주었다. 또한 bubbler의 온도는 36°C이며 전체 system 압력은 300 mTorr로 유지하고 R. F. power는 80W로 하였다. 기판온도는 400°C로 유지하여 균일하고 crack이 없는 코팅층을 얻을 수 있었다.

2) 1000°C와 1100°C의 온도에서 산화실험을 한 결과, Inconel 601의 산화속도보다 Cr코팅한 Inconel 601의 산화속도가 느리고 대단히 안정하게 무게가 증가하였다. 또한 Cr코팅층이 보호막인 Cr_2O_3 의 형성에 기여하였으며 고리모양의 Al_2O_3 도 증가시켜 산화물과 모재와의 접착력이 우

수하였다.

3) Ni에 Cr을 코팅하여 산화한 경우, Cr코팅한 Ni가 순수한 Ni보다 더 많은 무게증가를 보였으며 표면에서는 NiO산화물만이 형성하였고 NiO와 모재와의 사이에 10 μm 의 NiCr₂O₄ island산화층이 형성되었다. 그러나 Cr코팅층이 얇고 Ni에 비해 상대적으로 양이 적어서 산화속도를 감소시키기 보다는 산화속도를 증가시켜 보호적인 산화물의 역할을 하지 못했다.

후 기

본 연구는 충남대학교 금속응고신소재연구소의 연구지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. T. Sims, N. S. Stoloff, and W. C. Hagel : Superalloys II, John Wiley & Sons, New York, (1987) 3
2. K. P. Lillerud and P. Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, (1988) 20
3. N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, London, (1983) 83
4. D. Caplan and G. I. Sproule : Oxid. Met., 5 (1975) 9
5. P. Hancock and R. C. Hurst : The Mechanical Properties and Breakdown of Surface Oxide Films at Elevated Temperature-Advances in Corrosion Science and Technology, ed., R. W. Staehle and M. G. Fontana, Plenum Press, New York, (1974)
6. F. Okuyama : J. Appl. Phys., A28 (1982) 125
7. R. F. Bunshah : Deposition Technologies for Films and Coatings, 2nd ed, Noyes Publication, New Jersey, (1982) 434
8. J. L. Vossen and W. Kern : Thin Film Processes, Academic Press, New Jersey, (1978)
9. K. K. Schuegraf : Handbook of Thin Film Deposition Process and Techniques, Tylan Co., Carson, (1988)
10. D. W. Hess : J. Vac. Sci. Technol., A2(2) (1984) 244
11. C. E. Morosanu : Thin Films by Chemical Vapour Deposition, Elsevier Applied Science, New York, (1990) 49
12. R. Avni, Thin Solid Films, 118 (1984) 231
13. H. O. Pierson : Handbook of Chemical Vapor Deposition, Albuquerque, New Mexico, (1992) 126
14. L. H. Kaplan : J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 693