

플라즈마 용사로 탄소강에 피복한 스테인리스 강 피복층의 구조와 내식성에 미치는 용사변수의 영향

염경안* · 이삼동* · 권혁삼* · 서동수** · 김정수***

*한국과학기술원 재료공학과, **충남대학교 재료공학과, ***한국원자력연구소

Influences of Spray Parameters on the Structure and Corrosion Resistance of Stainless Steel Layers Coated on Carbon Steel by Plasma Spray Treatment

Kyong-An Yeom*, Sang-Dong Lee*, Hyuk-Sang Kwon*, Dong-Soo Shur**, Joung-Soo Kim***

*Dept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

**Dept. of Materials Engineering, Chung-Nam National Univ.

***Korea Atomic Energy Research Institute

Stainless steel powders were sprayed on the grit-blasted SM45C carbon steel substrates using a plasma spray method. The influences of the spray parameters on the structure and corrosion resistance of the layers coated on the carbon steel were investigated. Corrosion behavior of the layers were analyzed by the anodic polarization tests in deaerated 0.1 M NaCl+0.01 M NaOH solution at 80°C. The surface roughness and porosity were observed to decrease with decreasing the particle size. The surface hardness of the coating was always higher than that of the matrix, SM45C, implying that the higher resistance of the coating to erosion-corrosion than that of matrix, and increased as the spray power and the spray distance increase. Stainless steel coats showed more corrosion resistance than the carbon steel did, due to their passivity. The corrosion resistance of the coats, however, were inferior to that of the bulk stainless steels due to the inherent defects formed in the coats. The defects such as rough surface and pores provided the occluded sites favorable for the initiation of localized corrosion, resulting in the conclusion that finer the powder is, higher the corrosion resistance is. And the Cr oxides formation resulting in Cr depletion around the oxides reduced the corrosion resistance of the coats.

1. 서 론

원자력 발전소의 2차측 급수배관은 주로 탄소강 배관으로 고온, 고압의 습식성 수증기를 운반하기 때문에 마모부식에 취약하다.^{1,2)} 이로 인

해 급수배관의 파괴가 일어날 경우 발전소의 가동중단으로 인한 경제적 손실은 물론 원자력 발전소의 신뢰성과 안전성을 저하시키므로 마모부식에 대한 방지책이 시급히 요구되고 있다. 이러한 원전냉각수 급수배관의 마모부식 문제는

배관재료를 내마모부식성이 우수한 스테인리스강으로 대체함으로써 해결할 수 있으나 매우 비싼 경비를 필요로 하게 된다. 그러므로 마모부식이 집중적으로 일어나는 U, L, T 이음새 등의 내부를 적절히 표면처리하는 것이 매우 경제적이고 효율적인 방법이 될 것이다.

원전 냉각수 급수배관은 넓은 면적을 처리해야 하기 때문에 공기 중에서 실시하면서도 피막을 빠르게 형성시킬 수 있는 표면처리기술이 필요하다. 플라즈마 용사법은 분말재료를 고온 및 고속의 플라즈마로 용융하여 용융된 분말을 고속으로 피복체 표면에 용사시켜 피막을 형성시키는 방법으로 공기 분위기에서도 적용(APS, Atmospheric Plasma Spray)이 가능하며 대형 구조물의 표면처리에 많이 활용되고 있다.

그러나, 플라즈마 용사에 의하여 형성된 피복층에는 기공률(10% 이하)이 높고 또한 공기 중에서 용사처리를 하기 때문에 피복층의 내부식성은 한계가 있다. 따라서 플라즈마 용사에서 피복층의 기공과 산화물 생성 억제에 많은 연구가 진행되고 있다. 현장에서 내식성 향상을 위하여 이 용사법으로 피복층을 형성할 때 생기는 기공을 폐쇄시키기 위하여 폴리머 접합제(polymer sealant)를 피복층 표면에 발라주고 있으나, 처리 부품의 용도에 따라 이 또한 제한을 받는다. 특히 폴리머는 마모에 약하며, 좁은 틈새를 완전히 봉합하는 것도 쉽지 않다.³⁾ 따라서 피복층의 기공과 산화물 형성을 억제하기 위하여 진공 또는 저압 하에서 플라즈마 용사를 실시하는 기술도 새로 개발되어 사용되고 있으나, 대형 구조물에 적용하기가 어렵다.

플라즈마 용사에는 여러 가지 변수가 있는데, 특히 용사층의 특성에 영향을 많이 끼치는 변수로는 용사출력, 용사거리, 분말의 입도와 조성, 그리고 분말의 비산속도 등이 있다. 최적의 용사층을 얻으려면, 이러한 용사변수들의 복합적인 조건을 설정하여야 한다.^{4,5)}

본 연구는 원자력발전소 2차측의 급수배관으로 사용하고 있는 탄소강의 내침부식성을 향상시키기 위하여, 플라즈마 용사법으로 스테인리스 분말을 사용하여 탄소강 표면에 스테인리스 강 피복층을 형성시켜, 용사층의 구조적인 특성과 부식거동에 미치는 용사조건의 영향을 분석하고 이를 바탕으로 우수한 내식 및 내마모부식성 용사층을 형성하기 위한 최적의 용사조건을 확립하는데 목적이 있다.

2. 실험방법

431, 304 스테인리스 용사층을 만들기 위해 METCO MBN series의 플라즈마 용사장치를 사용하였다. 본 연구에 사용된 용사기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 시편의 표면에 균일한 용사층을 형성시키기 위해서는 용사중에 시편의 회전과 용사총(gun)의 좌우운동이 필요하며, 이 두 운동에 의해서 상대적인 속도가 결정된다. 용사는 여러 중요한 용사변수를 변화시켜 가면서 행하였는데 Table 1은 용사조건을 보여주고 있다. 본 연구에 사용된 431, 304 스테인리스 분말의 특성을 Table 2에 나타내었다.

금속모재는 직경 25mm 두께 5mm의 디스크(disk) 형태의 SM45C 탄소강을 사용하였다. 금속모재는 용사전에 아세톤에 침지하여 초음파 세척기로 세척한 후, 알루미나 가루(alumina grit)를 이용하여 표면요철화 작업을 실시하였다. 이것은 용사층과 금속모재의 기계적 접합특성을 양호하게 하기 위해 필요하다.

용사층 표면의 조도(roughness)를 측정하기 위해 Rank Taylor Hobson사의 조도분석기를 사용하였고, 용사층의 구조적인 특성은 XRD, EDS, SEM을 통하여 관찰하였으며, 기공을 관찰하기 위하여 Image Analyzer를 사용하였다. 기공은 3 μ m까지 연마한 후 모재에 대한 면적비로 측정하였으며, 미세경도는 300g의 하중에서 Vickers 미세경도기를 이용하였다.

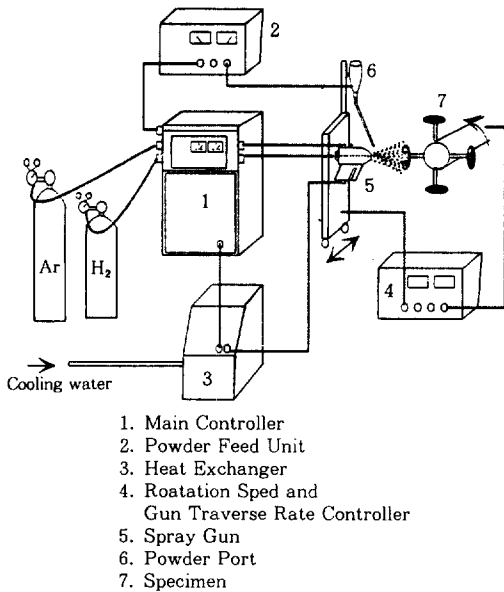


Fig. 1. Schematic view of the plasma spray coating system used in this study.

Table 1. Plasma spray parameters used in this study for the deposition of stainless steel layers on SM45C carbon steels

Nozzle type	431 B type	
Powder feed rate	Carrier flow indicator	30
	Feed rate indicator	70
Plasma gas flow rate	Ar (psi)	100
	H ₂ (psi)	var. depends on DC volt
Spray Power (kW, Amp. × Volt.)	DC current	500amp.
	DC Volt.	var.
Spray distance	var.	
Gun-substrate relative motion	Gun traverse rate	12cm/sec
	Substrate rotation speed	600rpm
Coating layer thickness	200-300µm	
Coating layer composition	var. depends on powder type	

용사층의 내식성을 평가하기 위해 80℃, 탈기된 0.1 M NaCl + 0.01 M NaOH 용액에서 양극분극실험을 행하였다. 위 용액의 조성은 원자력 발전소의 2차측 배수관에서의 분위기를 고려하여 선택되었다.⁶⁾ 용액에 침지된 용사층의 노출면적은 5mm × 5mm가 되도록 실리콘 접합체 (sili-

Table 2. Nominal compositions, particle size and general applications of AISI type 431 and 304 powder used in this study.

AISI Type	Nominal Composition (%)	Particle size	Applications
431	Fe-balance Cr-16.0 Ni-2.0 C-0.2	-140+325 mesh -106+45 microns Arithm mean diameter :94.39 microns	-Machinable, hard. wear resistant coating -Higher particle erosion resistance
		Fe-balance Cr-18.4 Ni-9.3 Mn-1.49 Si-0.6 C-0.035	-50 microns Arithm. mean diameter :34.6 microns

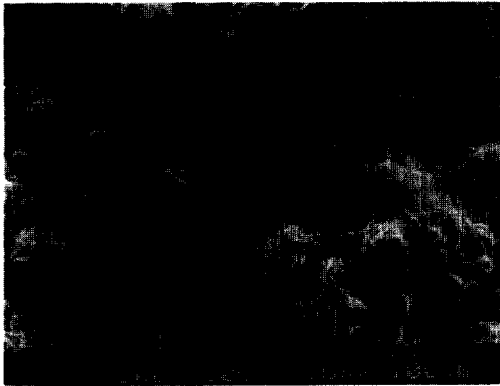
con sealant)로 봉합하였다. 양극분극시험은 2~3시간 용액에 침지하여 안정한 자연부식전위에도달한 후 실시하였다. 분극실험 중 주사율은 0.5mV/sec로 하였으며 기준전극과 대전극은 각각 포화 칼로멜전극과 백금전극을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용사층의 미세구조

Fig. 2는 전형적인 용사층의 단면으로 용융입자가 층구조를 이루면서 비교적 조밀한 구조를 나타냈으며, 용융입자 사이에는 고립된 기공과 산화물들이 생성되어 있었다. 금속모재와 용사층은 양호한 결합상태를 보이고 있었는데 이것은 용사 전에 실시한 표면요철화 과정에서 생긴 요철이 결합력을 높여 주었기 때문이다. 결합력이 측정되지는 않았지만 12,000psi 이상일 것으로 예상된다.⁷⁾

SM45C 금속모재의 표면에 형성된 용사층의 표면조도는 자승평균평방근(root mean square) 값으로 8~20µm로 매우 거친 표면을 나타내었다. 용사층 표면의 조도가 증가하면 틈과 같은



(a)



(b)

Fig. 2. Typical coating surface (a) and cross section (b) of the plasma sprayed layers. 304 stainless steel layer on SM45C. Spray power : 40kW, Spray distance : 6cm.

폐쇄공간(occluded site)과 표면적이 증가하기 때문에 용사층의 내식성과 내마모부식성에 악영향을 끼친다. 폐쇄공간이 증가하면 국부부식이 용이하게 될 뿐만 아니라 유체의 흐름에 저항하게 되므로 용사층 표면의 손상을 야기한다. 용사층 표면에 폐쇄공간이 형성되면 그 내부가 양극용해 및 금속이온의 가수분해 반응에 의하여 점차 산성화되고 염화이온의 농도가 높아져 국부부식이 더욱 가속된다.

표면조도는 용사출력, 용사거리 그리고 분말 입도에 따라 영향을 받는다. Table 3은 조대한 431 스테인리스 분말과 미세한 304 스테인리스

Table 3. Effects of spray power and spray distance on surface roughness(root mean square amplitude) of type (a) 431 spray coated layers and (b) 304 spray coated layers

(unit : μm)

Spray power	Spray distance		
	6cm	9cm	12cm
35kW	17.4	14.4	14.6
37.5kW	15.8	14.0	10.4
40kW	20.2	14.8	15.8

(a) 431 coated layers(mean diameter of powders : 94.4 μm)

(unit : μm)

Spray power	Spray distance		
	6cm	9cm	12cm
35kW	13.4	—	—
37.5kW	11.4	9.5	7.6
40kW	15.9	—	—

(a) 304 coated layers(mean diameter of powders : 34.6 μm)

분말을 사용하여 형성한 플라즈마 용사층의 표면조도에 미치는 용사거리와 용사출력의 영향을 나타내는데 가장 낮은 표면조도를 갖는 최적의 용사출력이 존재함을 보여준다. 용사출력이 증가하면 용융된 분말의 운동량이 커져 기판에 충돌할 때 더욱 납작한 형태로 표면에 접촉하지만, 용사출력이 어느 한도 이상의 값을 가지면 기판에 충돌할 때 되튀김(splashing of the splats)이 일어나기 때문에 오히려 표면거칠기가 증가하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 또한 표면조도는 분말이 미세할수록, 용사거리가 멀수록 낮아지는 경향을 보였다.

용사층에 형성된 기공들이 연결되어 탄소강 모재까지 닿게 되면 부식을 일으키는 용액이 침투하여 틈부식이나 용사층과 금속모재의 갈바닉 부식이 일어나게 된다. 기공이 금속모재에까지 연결되는 것을 막기 위해서는 충분히 적은 기공이나 충분히 두꺼운 용사층이 형성되도록 해야 한다. Fig. 3은 Image Analyzer에 의해 측정된 기공율을 나타낸다. 기공의 양은 표면조도에 비례하고 용사출력, 용사거리에도 비례하는 경향

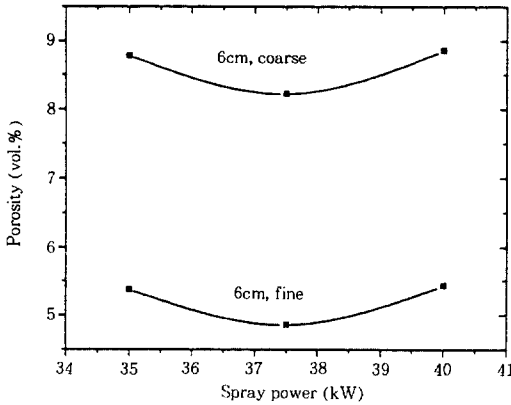


Fig. 3. Porosity(two dimensional area fraction) measured for .

을 보였다. 기공의 양에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 분말입도로 분말입도가 미세할수록, 표면조도는 미세하여지고 기공의 양은 감소하였다.

미세한 304 스테인리스 분말의 경우, 100µm 이상의 두께를 갖는 용사층을 형성시키면 금속 모재에까지 연결되는 기공이 거의 존재하지 않기 때문에 부식을 일으키는 이온이 모재에까지 침투하지 못하였다. 이것은 본 연구에서 100µm 이상의 두께(200-300µm)를 가진 피복층에서는 두께의 변화에 따른 분극곡선의 변화가 거의 없었던 것으로 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 피복층을 모두 100µm 보다 충분히 두껍게 했기 때문에 Fig. 2에서 보는 것처럼 금속모재까지 연결된 기공은 없을 것이다.

산화물은 주로 용융입자 사이에서 발견되는데 용융된 분말이 공기 중에서 비행하는 동안과 시편의 표면에서 응고되는 동안 산소와 결합하면서 생성된다. Fig. 4는 산화물을 가로질러 측정 한 EDS 조성분석으로 산화물 내에서는 Cr 함량이 높은 반면 산화물 주위에서는 Cr 함량이 낮음을 보여준다. 이는 산소와 친화력이 높은 Cr 산화물이 형성될 때 주위의 Cr을 고갈시키기 때문인 것으로 사료된다. X-ray 회절 분석에서도 비록 적은 양이지만 Cr의 산화물인 CrO와 Cr₂O₃

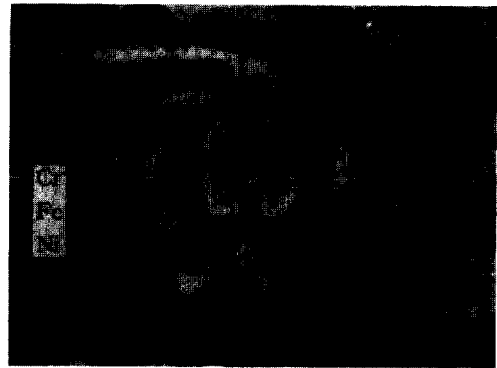


Fig. 4. EDS line composition profiles for Cr, Fe and Ni across the oxide layer. Cr content is higher in the oxide layer resulting depletion in the neighbor.

이 발견되었다. Cr 탄화물 형성시의 예민화 현상과 마찬가지로, Cr 산화물의 형성은 주위에 Cr 고갈 영역을 만들어 내식성을 떨어뜨릴 것으로 예측된다.

3.2 용사층의 부식거동

원전급수배관의 마모부식이 집중되는 곳은 수증기의 일부가 응축되어 부식이 일어나는데 필요한 전해질의 역할을 하는 액체의 물이 존재하는 곳으로 보고되고 있다.¹⁾ 이것은 마모부식이 일어나기 위해서는 일단 재료의 부식이 선행되어야 하며 따라서 배관표면의 내식성이 마모부식속도를 결정하는 중요한 인자중의 하나임을 의미한다. 따라서 표면재료의 내식성을 높임으로써 내마모부식성도 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다.

SM45C 탄소강모재와 431, 304 스테인리스강의 부식거동을 비교하기 위해서 #2000 까지 연마한 후에 양극분극곡선을 측정하였다. Fig. 5는 0.1 M NaCl+0.01 M NaOH 80 °C 탈기된 용액에서 431, 304 스테인리스강과 SM45C 탄소강의 양극분극곡선을 보여주고 있다. 분말과 동일한 조성의 스테인리스강은 진공아크용해(vacuum arc melting)로 제조하였다. 스테인리스강의 자연부식전위는 부동태 영역(passive

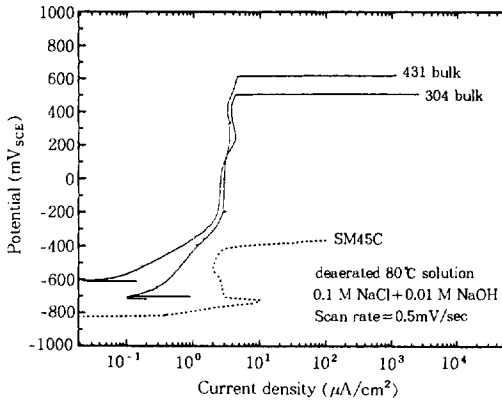


Fig. 5. Anodic polarization behavior of SM45C substrate and type 431, 304 stainless steel bulks.

resion)에서 형성되어 안정한 부동태 피막을 만드는데 반해, SM45C 탄소강의 그것은 활성화 영역(active resion)에서 형성되었다. 또한 스테인리스강은 SM45C에 비해 높은 피팅전위와 낮은 부동태전류값을 가지므로 국부부식에 대한 저항성이 더욱 높음을 알 수 있다.

Fig. 6은 304 스테인리스강, 304 스테인리스 용사층, 연마한 용사층 각각의 양극분극거동을 보이고 있다. 분말은 평균 직경 34.6 μ m로서 비교적 미세한 것을 사용하였으며 용사출력 40kW, 용사거리 6cm에서 300 μ m 정도의 두께의 용사층을 SM45C 표면에 피복처리하였다. 용사층의 자연부식전위는 스테인리스강재(bulk)와 마찬가지로 부동태 영역에서 형성되므로 용사층이 내식 피막으로 모재를 보호할 것으로 판단된다. 특별히 용사층의 부동태 전류밀도가 매우 높은 이유는 용사층의 표면이 매우 거칠어 투영단위면적(projection area)당 실제면적(net area)이 매우 넓기 때문이다(10³-10⁴). 용사층을 연마하면 더욱 낮은 부동태전류값과 더욱 높은 피팅전위를 보이는 것은 내식성이 더욱 증가했음을 의미한다. 이것은 폐쇄도가 높은 영역을 제거하여 가속된 국부부식반응을 억제하였기 때문이다.

그러나 표면을 연마한 경우에도 진공아크용해

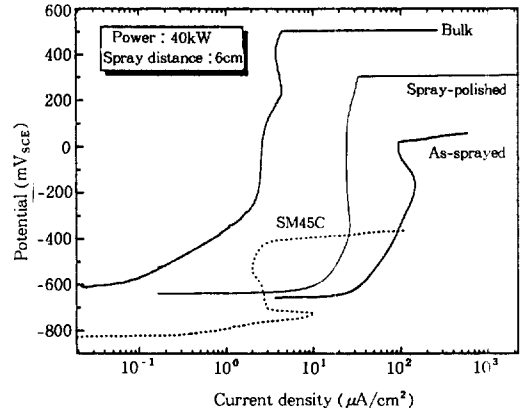
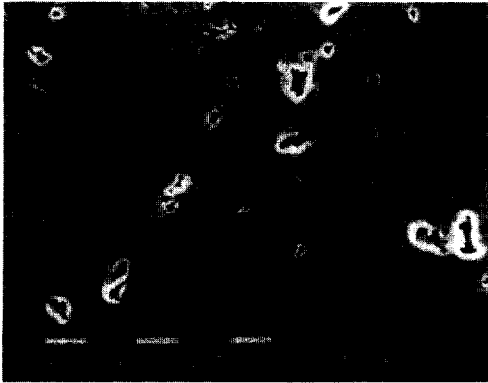


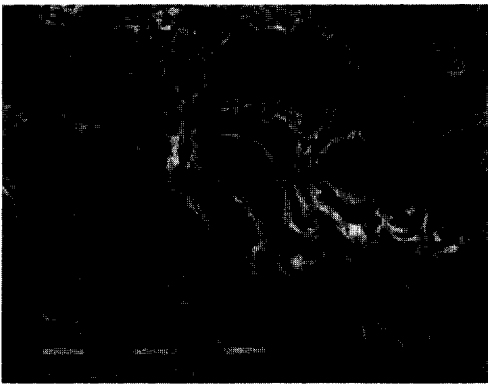
Fig. 6. Anodic polarization behaviors of 304 sprayed layers for as-sprayed and polished surface. Curves for bulk and substrate are included for comparison.

로 제조한 스테인리스강 보다는 높은 부동태전류와 낮은 피팅전위를 보이고 있어 내식성이 열등하다. 이것은 용사층 상의 기공과 결합, 그리고 산화물의 영향 때문이다. Fig. 7은 양극분극 실험 전후의 표면을 보여준다. 실험 전의 표면에서는 반으로 잘리어진 기공과 회색의 산화물 띠가 보인다. 노출된 기공은 국부부식을 가속화시키는 폐쇄공간으로 작용하고 산화물의 형성은 주위의 Cr을 고갈시켜 이런 곳이 내식성이 추약한 것으로 나타났다. 양극분극실험을 실시한 후에 표면을 관찰해 보면 (Fig. 7(b)), 부식 반응이 기공과 Cr 고갈영역에 집중되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결합들은 좀더 향상된 용사기술인 high velocity oxy-fuel spray, shielding gas spray을 이용하거나 미세한 분말을 사용함으로써 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 8은 431 스테인리스 용사층의 양극분극 거동을 보여준다. 304 분말에 비해 431 분말은 평균 직경이 94 μ m로 조대한 것을 사용하였다. 조대한 분말을 사용하였기 때문에 표면조도가 더욱 조대하여지고 기공 또한 증가한 것으로 관찰되었다. 이러한 결합 때문에 431 스테인리스 용사층의 경우, 부동태 영역에서 자연부식전위



(a)



(b)

Fig. 7. Surface morphology before (a) and after (b) corrosion tests for 304 stainless steel sprayed layers on AM45C. Corrosion is concentrated in the exposed pores and chromium depleted regions.

가 형성되어 부동태 피막을 만들기는 했으나 핏팅전위는 거의 향상되지 못하였다. 조대한 410 스테인리스 분말을 용사하였을 때도 이와 비슷한 결과가 얻어지는 것으로 보아 분말의 크기가 용사층의 내식성을 결정하는데 중요한 요인임을 확인하였다. 따라서 미세한 431 분말을 사용하면 (시중에서 공급되지 않지만), 304 분말과 유사한 결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 분말의 크기가 다르기 때문에 화학조성이 미치는 효과에 대해서는 분석할 수 없었다. 이것은 이후의 연구 과제로 남긴다.

410, 431 스테인리스 용사층의 표면을 연마하

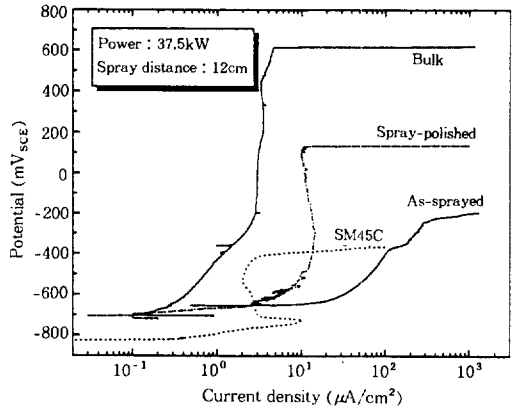


Fig. 8. Anodic polarization behaviors of 431 sprayed layers for as-sprayed and polished surface. Curves for bulk and substrate are included for comparison.

고 양극분극실험을 실시하면, 304 스테인리스 용사층의 경우와 마찬가지로 내식성이 증가하였으나 역시 진공아크용해로 제조한 스테인리스강 (bulk)보다는 열등한 내식성을 나타내었다. 이것은 앞서 설명했듯이 용사층 상의 기공과 산화물 때문이다.

Fig. 9는 304 스테인리스 용사층의 경우에 용사출력과 용사거리가 양극분극거동에 미치는 영향을 보여준다. 용사출력이 40kW인 경우에 가장 내식성이 우수한 용사층을 얻을 수 있었다. 본 연구에서 사용된 용사장비의 최대출력이 40kW이기 때문에 더 이상 증가시킬 수는 없었다. 용사거리는 양극분극거동에 큰 영향을 주지는 못하는 것으로 나타났다.

3.3 플라즈마 용사층의 미세경도

원전급수배관의 손상은 순수한 부식에 의한 것이 아니고, 고온 고속의 물방울이나 증기방울의 충격에 의한 마모가 더불어 일어나면서 가속되는 것이다.¹⁾ 따라서 이러한 마모부식 속도를 줄이기 위해서는 내식성과 함께 외부 충격에 견디는 높은 표면 강도가 요구된다.

용사층의 미세경도는 SM45C 탄소강 모재보다 높은 값을 보였다. Fig. 10은 용사출력과 용

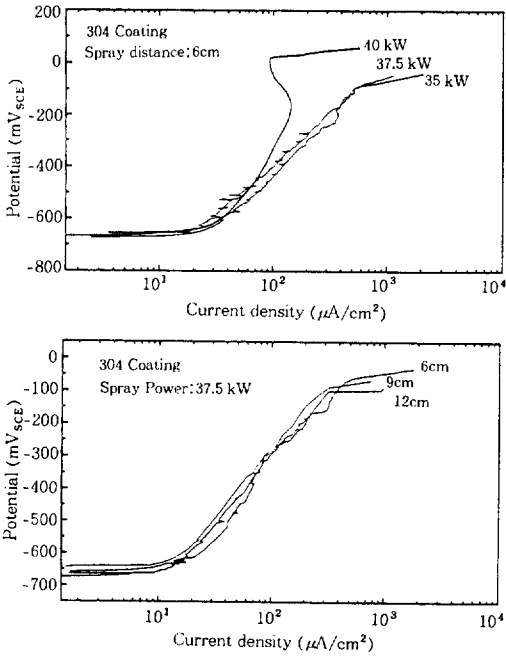


Fig. 9. Effects of spray power (a) and spray distance (b) on the anodic polarization behaviors of 304 stainless steel sprayed layers.

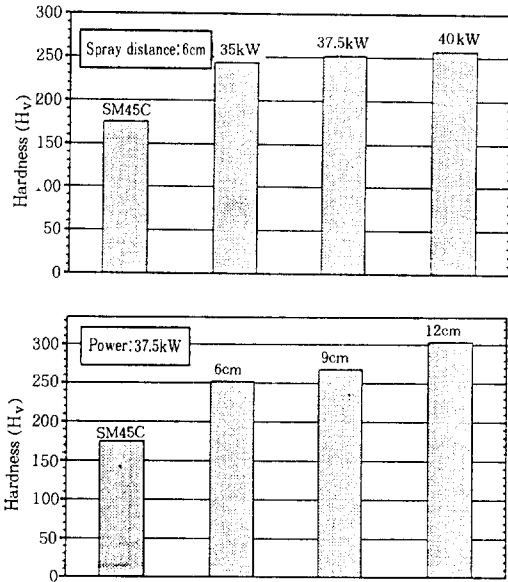


Fig. 10. Effects of spray power (a) and spray distance (b) on the surface hardness. Surface hardness of SM45C is included for comparison.

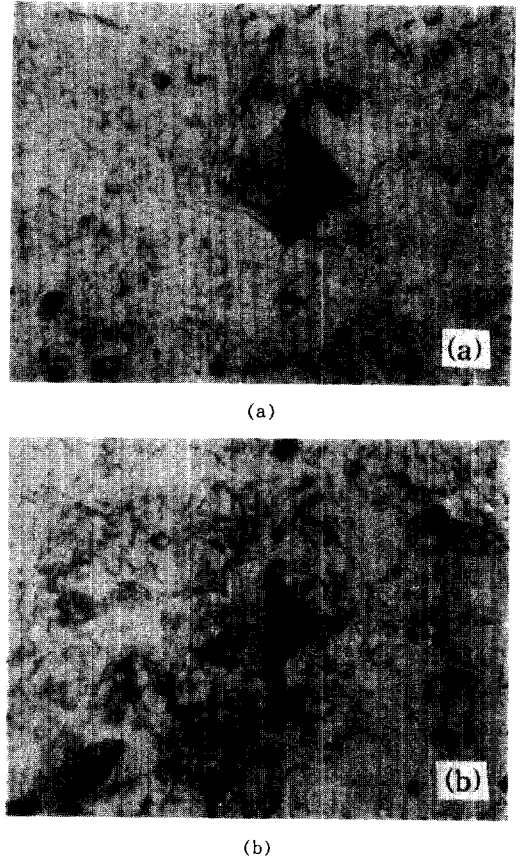


Fig. 11. Vickers microhardness indenter site for less oxidized region (a) and more oxidized region (b). Hard oxides contribute to the surface hardness of the sprayed layers. Magnification : $\times 50$.

사거리가 304 스테인리스 용사층의 미세경도에 미치는 영향을 보여준다. 용사출력과 용사거리가 증가할수록 미세경도는 증가하고 있다. 용사출력이 증가할수록 미세경도가 증가하는 이유는 용융입자의 운동량이 커지므로 충돌시 더욱 치밀한 용사층을 형성하기 때문으로 이해할 수 있다.⁴⁾ 또 용사거리가 증가할수록 미세경도가 증가하는 것은 용융입자의 비행시간이 길어지면서 주위의 산소와 반응할 시간이 더 많아지는 것으로 예측할 수 있다.⁹⁾ Fig. 11에서 산화물이 침투된 영역에서의 압흔이 그렇지 않은 영역에서의 압흔보다 작다. 즉, 산화물의 생성이 표면경도치

를 높이는 데 기여하고 있다. 이것은 용사거리가 길어질수록 산화물이 더욱 많이 생성되고 이 때문에 표면경도가 증가하는 것을 보여준다.

4. 결 론

1. 용사층의 표면조도와 기공량은 용사변수에 의하여 영향을 받았는데 용사분말의 입도가 미세할수록 용사층의 표면조도는 미세하여지고 기공량은 감소하였으며 최소의 표면조도를 보이는 최적의 용사출력이 존재하였다.

2. 스테인리스 용사층 내에 형성된 산화물은 주로 Cr계 산화물로 산화물 주위에 Cr 함량이 낮은 것은 산화물 형성시 주위의 Cr을 고갈하였기 때문이다.

3. SM45C 탄소강 표면에 제조한 플라즈마 스테인리스 용사층은 부동태 피막의 형성으로 탄소강에 비하여 우수한 내식성과 국부부식 저항성을 나타냈으나 표면의 틈, 기공, 그리고 산화물이 형성된 곳에서 국부부식이 쉽게 일어나 진공아크용해로 제작한 스테인리스강에 비해 낮은 내식성을 보였다.

4. 미세한 스테인리스 분말로 제조한 용사층은 표면 틈과 기공량이 감소하여 우수한 내식성을 나타냈으나 조대한 분말로 제조한 스테인리스 용사층은 이들 결함의 증가로 용사층에서의 국부부식이 심하게 일어났다.

5. 표면을 연마하면 표면틈이 상당히 제거되어 국부부식반응을 감소시키어 용사층의 내식성

을 향상시킨다.

6. 스테인리스 용사층의 표면경도는 용사출력과 용사거리가 증가함에 따라 증가하였다.

5. 참 고 문 헌

1. L. J. Korb et. al., "Metal Handbook", 9th ed., vol. 13, p. 964, ASM International, Ohio, USA, 1985.
2. S. Nesis and J. Postlethwaite, Corrosion, **46**, 874 (1990).
3. T. Kinos et. al., "1994 Thermal Spray Industrial Applications"(Eds. C. C. Berndt et. al.), 1st ed., p. 537, ASM International, Ohio, USA, 1994.
4. E. J. Kubel Jr, Advanced materials & processes, **132**, 69, December (1987).
5. E. J. Kubel Jr, Advanced materials & processes, **138**, 24, December (1990)
6. S. J. Green, J. Peter and N. Paine, Nuclear Technology **55**, 10, Oct. (1981)
7. Rointan F. Bunshah, "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings", 2nd ed., p. 591, Noyes publications, New Jersey, U.S.A., 1994.
8. I. A. Fisher, International Metallurgical Reviews, **17**, 117 (1972).
9. R. C. Tucker Jr., J. Vac. Sci. Technol., **11**, 725, (1974).