

이온 플레이팅에 의한 Nd계 희토류 영구자석의 Al 증착 특성

여현동, 백운승*, 권식철*, 장도연*, 공근승**, 박동원, 김대룡
경북대학교 금속공학과, *한국기계연구원, **성림첨단산업(주)

Characteristics of Al Deposition on Nd-based Permanent Magnet Prepared by Ion Plating

H. D. Yeo, W. S. Baek*, S. C. Kwon*, D. Y. Jang*, K. S. Kong**,
D. W. Park, D. R. Kim

Dept. of Metallurgical Eng., Kyungpook National University, 1370,
Sankyuk-dong, Puk-ku, Daegu, 702-701, Korea

*Korea Institute of Metals and Machineries,
Chang Won, Kyung Nam, 641-010, Korea

**Star Group IND. Co., LTD. 1338-2, Dal Seo-ku, Daegu, 704-400, Korea

Abstract

Al ion plating was carried to improve corrosion resistance of Nd-based permanent magnet made by powder molding method. The effects of applied voltage, pressure and temperature were investigated to find the relation between coating parameters and their properties. Density of coating layer increased with voltage and thus corrosion resistance improved. However when voltage was applied more than 1000V, corrosion resistance went down because of resputtering effect. Good corrosion resistance was acquired when gas pressure was 5.0×10^{-2} torr, which is satisfied momentum energy of Ar, Al ions as well as quantity of plasma. The layer coated in low temperature range have better surface density and corrosion resistance than in high temperature. This result is seemed due to the characteristics of substrate itself. All coating layers were showed strong adhesion with substrate.

1. 서 론

Nd계 희토류 영구자석은 현재 전기, 전자, 음향 기기 및 DC Motor 등 각 산업 분야에서 널리 이용되고 있으며, 기존의 SmCo계 영구자석에 비해 경

제적이며 우수한 자기특성을 가진다. 그러나 이 희토류 영구자석은 반응성이 매우 큰 Nd를 다량으로 함유하고 있기 때문에 부식이 잘 일어나는 문제점을 지니고 있다. 이의 해결책으로서 지금까지 Ni, Zn 전기도금을 하여 왔으나¹⁾ 도금층 두께

의 불균일성, 다량의 폐수로 인한 공해 등의 문제를 유발하여 이를 대체할 새로운 내식성 코팅법의 필요성이 대두되었으며, 이온 플레이팅에 의한 Al 피복법이 그 대안의 하나로 제시되게 되었다²⁾.

이온 플레이팅은 1964년 미국의 Mattox에 의해 개발된 PVD process의 일종으로서³⁾, 진공 분위기에서 증발된 금속입자를 플라즈마층 내에서 이온화시켜 피도금체인 음극에 강하게 입사, 부착시키는 코팅방식이다. 피도금체에는 증착 물질뿐만 아니라 가스, 이온등도 같이 입사, 충돌하므로 코팅층 치밀화 및 밀착력 향상 효과를 가져올 수 있다. 이러한 원리를 바탕으로 한 이온플레이팅은 도금물질과 피도금체의 선택 범위가 넓고 낮은 온도에서도 코팅층 형성이 가능하여 여러 분야에의 적용이 이루어지고 있다^{4, 5)}.

한편 코팅물질로서의 Al은 부식분위기에서 얇고 강한 밀착력을 가진 Al_2O_3 막을 빠르게 형성하여 더 이상의 부식을 억제하며⁶⁾, 카드뮴, 크롬에 비해 고온에서도 우수한 부식방지효과를 가진다⁷⁾. 또한 젖음성이 좋고 용점이 비교적 낮아 기화시키기 용이하며, 연성이 좋으므로 강한 밀착력을 가질 수 있다. 따라서 그동안 일반강판, 스테인레스강등의 기판 소재에 Al 이온플레이팅을 행하여 내식성을 향상시키고자 한 연구가 많이 진행되어 왔다^{8, 9)}.

그러나 희토류 영구자석과 같이 분말 성형법으로 제조된 소재를 기판으로 하여 이온 플레이팅을 행하고 그 물성을 연구한 사례는 아직까지 알려진 바 없다. 분말성형 제품은 내부에 기공이 많고 표면이 평활하지 않으므로 코팅층의 조직이나 물성이 일반 금속소재를 기판으로 한 경우와는 다를 것으로 예상된다. 이러한 배경하에 본 논문에서는 분말성형법으로 제조된 Nd계 희토류 영구자석을 기판으로 하여 Al 이온플레이팅을 행할 때 그 공정변수들이 코팅층의 조직 및 내식성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 제조

외경이 20mm, 내경이 10mm, 두께가 2mm이며, Fe-34wt% Nd-1wt% B를 주성분으로 하는 ring형의 분말 성형체 영구자석을 기판소재로 하였다. 모서리 부분의 전류 밀도차를 줄이기 위해 Barrel 연마를 하였으며, CH_2Cl_2 용액으로 탈지를 하였다. 이를 다시 표면의 산화물 및 불순물 제거를 위해 알루미늄으로 sand blasting을 하고 chamber에 장입하기 전에 아세톤으로 15분간 초음파 세척을 하였다. 이와 같은 전처리가 끝난 시편을 chamber 내의 시편 holder에 매달고 기판 표면의 미세한 불순물 제거와 코팅시 플라즈마 안정을 위해 sputter cleaning을 15분간 행하였다. 그 후 진공도를 다시 높여 원하는 실험조건에서 Al을 코팅시켰다.

Fig. 1은 실험에 사용된 이온 플레이팅 장치의 개략도이다. 본 실험에서는 지름 1mm의 고순도 (99.99%) Al wire를 stepping motor를 이용, 연속 공급하였으며 BN boat를 이용해 저항가열 방식으로 Al을 기화시켰다. 또 boat를 가열하는 등

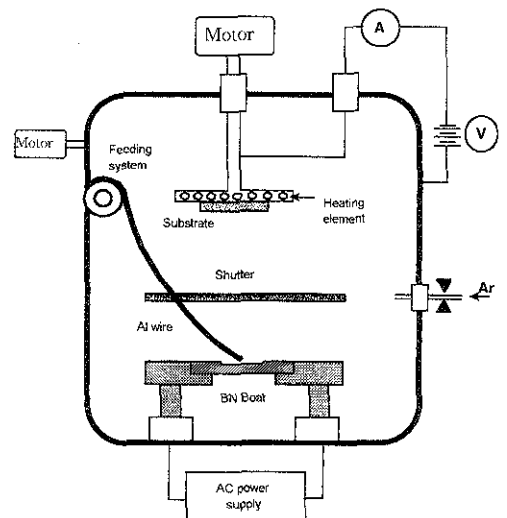


Fig. 1 Schematic diagram of ion plating system.

Table 1 Coating conditions and variables.

Initial pressure	3×10^{-5} torr
Sputter cleaning gas, time	Ar, 15min
Coating plasma gas	Ar
Evaporation method	BN boat, power: 9V 250A
Al wire diameter, feeding rate	ϕ 1mm, 300mm/min
Specimen holder rotation rate	14 rpm
Voltage	0, 400, 600, 800, 1000V
Pressure	1.0, 5.0, 9.0×10^{-2} torr
Temperature	140→180°C 230→180°C

안이나 chamber내 온도를 올리는 도중, 그리고 원하는 코팅이 끝난 뒤에는 shutter로 boat 위를 차단하여 불필요한 증발이 없게 하였다.

Table 1에 본 실험에서의 Al 코팅 시 여러 조건들과 함께 코팅 공정변수로서 변화시킨 전압, 압력 및 온도범위를 나타내었다.

여기서 chamber내 온도는 코팅초기에 140°C였으며 점차 증가하여 코팅이 끝날때는 180°C로 일정하였다. 온도변화에 따른 코팅층의 변화를 알아보기 위해 히터를 사용하여 chamber내 온도를 230°C까지 증가시켰다.

실험 장치상 히터와 플라즈마를 동시에 사용할 수 없었으므로 그 후 히터를 끈 상태에서 코팅을 시작하여 코팅공정을 끝낼때는 180°C로 온도가 감소하였다. 이때의 전압, 압력은 1000V, 1.0×10^{-2} torr와 1000V, 5.0×10^{-2} torr의 두 조건으로서 저온의 경우와 비교하였다.

한편 본 실험의 모든 조건에서 코팅층의 두께는 15 μ m내외가 되도록 코팅시간을 조절하였다. 코팅이 끝난 시편은 내식성을 향상시키기 위해 chromate 용액에 3~5분간 침지후 수세, 건조시켜 표면에 Cr 수화물층이 얇게 형성되도록 하였다.

2. 2 코팅층의 물성 조사

코팅공정이 끝난후 후처리 공정을 행하지 않은 상태에서 미세조직 관찰과 밀착력 시험을 하였다. 코팅층의 표면 및 단면은 주사전자현미경 (SEM)을 통하여 관찰하였으며, 이때 단면형상은 액체질소에 시편을 담근후 순간적으로 파단시켜 얻었다. 코팅층의 상분석은 Philips, X'PERT의 XRD(X-ray diffractometer)를 이용하였으며, 이때 2θ 는 20~80, step size는 0.04이었다.

밀착력 시험은 cross cut-tape test 방법으로 수행하였으며 시편 표면에 예리한 칼날을 사용하여 1mm간격으로 가로와 세로로 원소재에 당도록 선을 그어 100개의 바둑판 모양을 만들었다. 이 위에 셀로판 접착테이프(3M사, 접착강도 48.89g/mm, 폭12mm)를 강하게 눌러 붙인 후 순간적으로 힘을 가하여 수직방향으로 잡아당겨 벗긴 후 피막이 소지로부터 떨어진 개수를 세었다.

내식성 시험으로는 chromating 처리를 한 시편에 염수 분무 및 항온항습 시험을 행하였다. 염수 분무 시험은 KSD 9502의 규격에 따라 $5 \pm 0.5\%$ NaCl 용액, 내부온도 $35 \pm 2^\circ\text{C}$, 분무시 공기온도 47°C, 공급공기 압력 $0.098 \pm 0.010\text{MPa}$, 분무용액 pH 6.5~7.2의 조건하에서 행하였다. 이 상태에서 100시간 유지시킨 후 꺼내어 수세, 건조시킨 다음 부러쉬로 표면의 부식 생성물을 제거하였다. 그리고 코팅층의 표면 상태를 관찰하여 녹이 발생한 면적을 가로, 세로 1mm 간격의 격자를 이용하여 areal analysis법¹⁰⁾으로 측정하고, 이를 레이팅 넘버 (rating no.)로 나타내었다.

항온항습 시험은 압력용기 내부에 시편을 매달고 물을 끓여 수증기를 형성시키며 내부가 2.3기압이 되도록 외부에서 압력을 가해 주어 수증기 온도 125°C, 상대습도 100% 상태를 만들었다. 10시간후 피막이 파괴되거나 녹이 발생한 면적을 위와 동일한 방법을 이용해 레이팅 넘버로 나타내었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 전압과 압력의 영향

Fig. 2는 5.0×10^{-2} torr의 압력조건에서 코팅시 형성되는 플라즈마 전류값과 증착속도를 인가전압 증가에 따라 나타내고 있으며 Fig. 3은 이에 따른 코팅층 표면의 변화를 관찰한 것이다.

여기서 플라즈마 전류는 이온화된 Ar과 Al이 기판 표면으로 입사되어 방전되는 양을 가리키며 전압이 증가함에 따라 이온화율이 증가하므로 전류값이 상승하게 된다. 또 코팅층의 증착속도는 두께 증가 속도를 의미하며, Al의 용융 및 기화되는 속도는 본 실험에서 일정하므로 증착속도를 결정 짓는 것은 기화된 Al 입자의 산란도, 코팅층의 치밀도 및 이미 코팅층에 흡착되어 있는 Al 입자의 resputtering등의 3가지 요소라 할 수 있다. 기화된 Al입자의 플라즈마내 산란도가 증가하게 되면 피도금제외에도 chamber벽이나 다른 장치 표면에 증착되는 Al 입자의 비율이 높아지게 되고 결과적으로 증착속도의 감소로 나타나게 된다. 또한 Ar 및 Al 입자의 피도금제와의 충돌로 인해 코팅층의 밀도가 높아지거나 resputtering되는 입자가 많아지게 되면 역시 증착속도의 감소 효과를 가져오게 된다.

400V이하의 낮은 인가전압에서는 플라즈마 발생량이 적게 되며 그 표면조직은 Fig. 3의 (a)와 같이 Al 입자가 단순히 기판 표면으로 날라가 기존의 코팅층위에 붙어있는 형상으로 진공증착의 경우와 비슷한 성격을 많이 보이고 있다. 표면의 큰 open pore들은 코팅층 성장 과정에서 Al 입자가 주상정 선단에 더욱 많이 흡착되어 주상정 조직이 조대해진 결과로서 그늘쪽에 깊은 void를 형성시키는 shadow 효과가 일어났기 때문으로 판단된다.

Fig. 2에서 보면 600V까지는 전류값과 함께 증착속도가 증가하지만 800V와 1000V에서는 증착속도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 이온화된 입자들의 에너지가 높아져 이들이 기판으로 입사, 기존 코팅층의 밀도를 높임과 동시에 코팅된 입자들을 sputtering시키는 비율이 높아지기 때문으로 보인다. 표면조직은 입자들간의 표면확산에 의한 합체 및 성장이 일어나 평활해짐을 (b)와 (c)에서 볼 수 있다. 이것은 Takagi 등이 보고한 바¹¹⁾와 일치하는 경향으로서 Ar, Al이온의 표면 충돌효과로 코팅층의 표면확산에 필요한 에너지를 공급해 줄 수 있었기 때문에 코팅층 치밀화 및 shadow 현상의 억제가 이루어질 수 있었음을 의미한다. 1000V에서는 표면확산과 함께

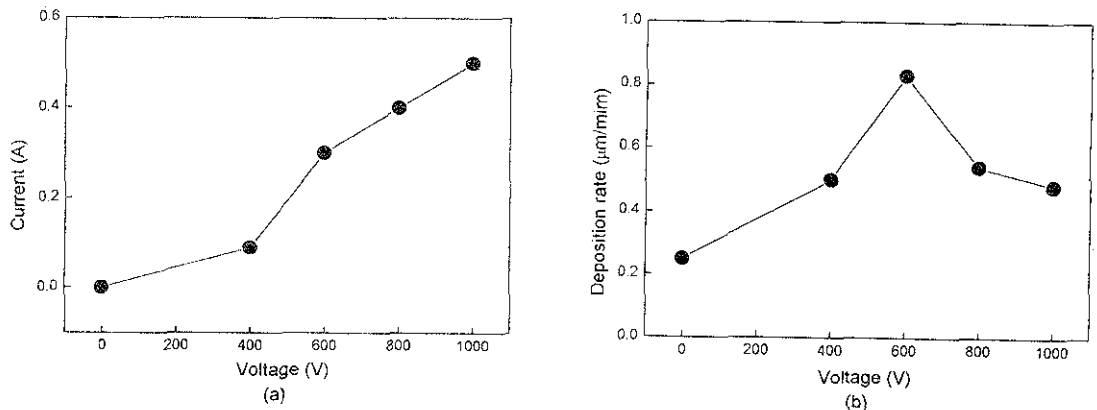


Fig. 2. Variation of deposition rate and current with applied voltage at constant pressure, 5.0×10^{-2} torr. a) current b) deposition rate

sputtering 효과가 더욱 커져서 코팅층 표면의 불안정한 곳에 흡착되어있는 Al 입자는 쉽게 sputtering되어 증착 속도는 더욱 감소된 것으로 나타났다. 그리고 표면형상은 Fig. 3의 (d)와 같이 큰 입자 size와 그 사이의 큰 hole을 가지게 된 것으로 생각된다.

한편 800V와 1000V의 인가전압에서 chamber 내 압력변화에 대한 전류 및 증착속도의 관계를 Fig. 4에 나타내었으며, 그에 따른 코팅층 조직의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4에서 압력이 증가할수록 플라즈마 전류는

증가하며 증착속도는 감소함을 볼 수 있다. 1.0×10^{-2} torr의 압력하에서는 chamber내에 존재하는 Ar 가스의 양이 적어 고전압을 인가하는 경우에도 플라즈마가 극히 약하게 형성될 수밖에 없으며, (a)에서 처럼 작은 플라즈마 전류값을 가지게 된다. 또한 앞의 증착속도를 결정하는 3가지 요소중 코팅층의 치밀화 및 resputtering비율이 감소되어, 증착속도는 저진공 상태의 경우와 비교하여 다소 높게 나타나게 된 것으로 생각된다. 이러한 영향으로 인해 저밀도 Ar 분위기에서 제조된 Al 코팅층은 Fig. 5의 (a)에서 처럼 큰

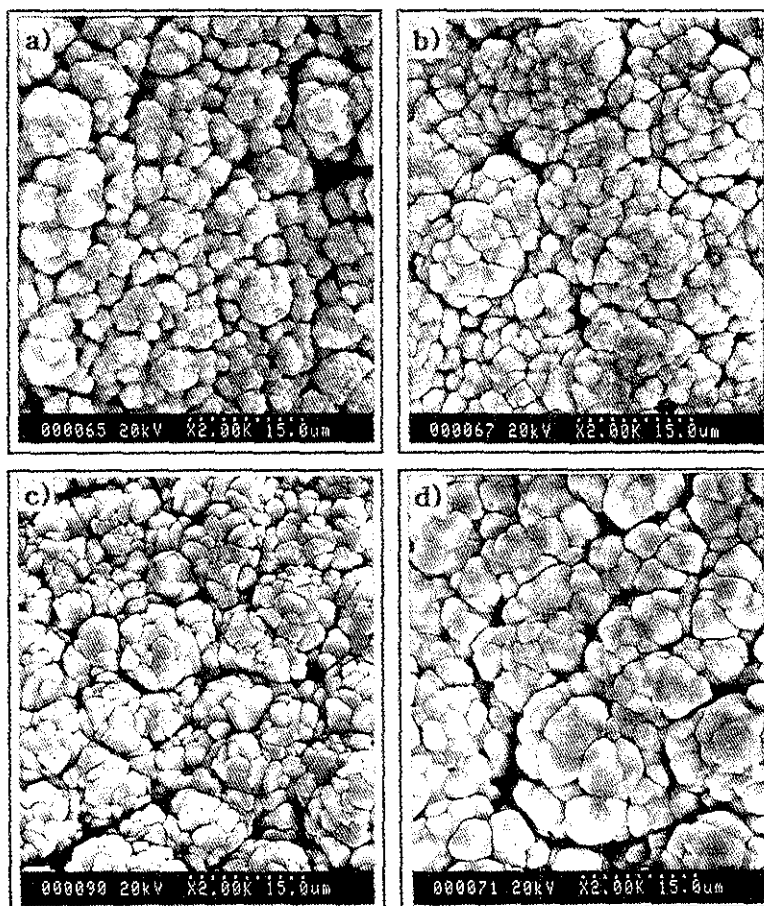


Fig. 3. SEM morphology of Al film surface coated with various applied voltage, 5.0×10^{-2} torr chamber pressure. a) 400V b) 600V c) 800V d) 1000V

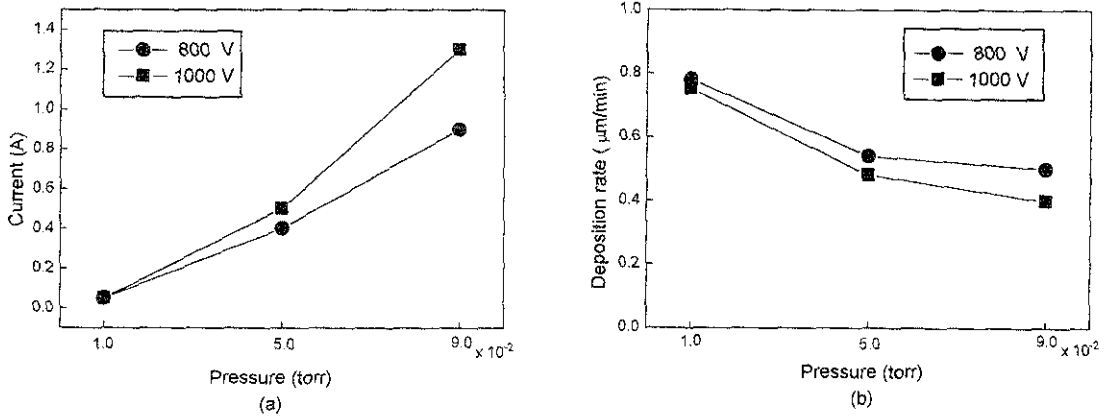


Fig. 4. Variation of deposition rate and current with pressure at 800V, 1000V
 a) current b) deposition rate

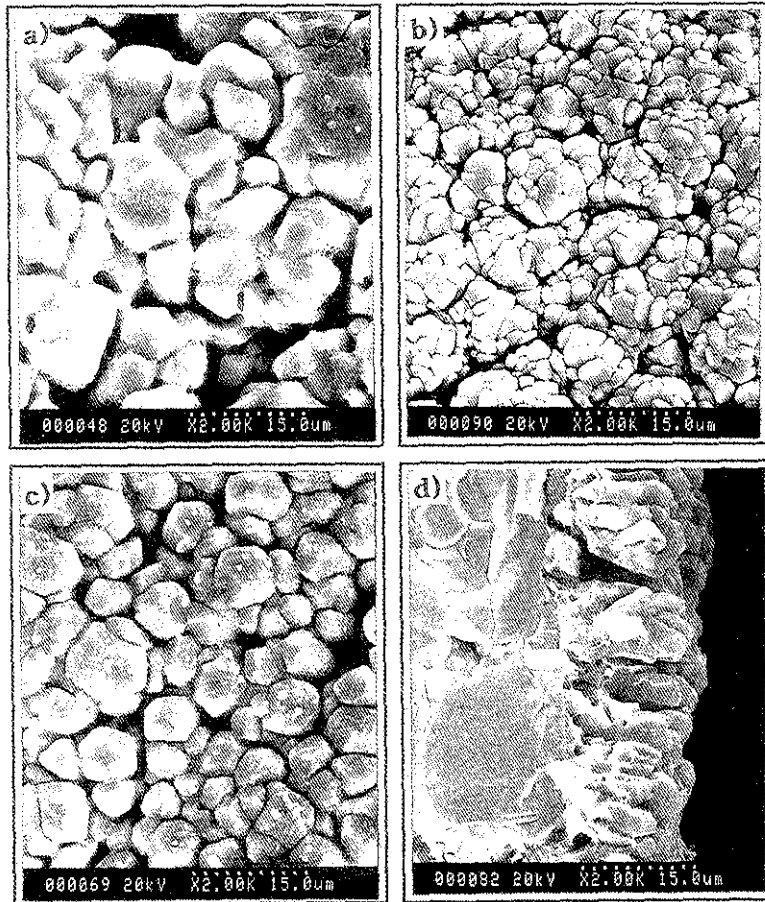


Fig. 5. SEM morphology of Al films coated at 800V.
 a) 1.0 b) 5.0 c) 9.0 x 10⁻² torr d) cross section of c)

pore를 가진 코팅층을 형성하게 됨을 볼 수 있다. 9.0×10^{-2} torr로 chamber내에 가스가 비교적 많이 존재하는 경우에는 Fig. 4에 나타나듯이 플라즈마가 많이 형성되긴 하지만 평균 자유 행로(mean free path)의 감소로 입사되는 Ar과 Al 이온이 충분한 충격 에너지를 가질 수 없다. 따라서 Fig. 5의 (c)와 그 단면조직인 (d)에서 보이듯이 코팅층의 치밀화는 이루어지지 못하고 pore를 많이 가짐을 관찰할 수 있다.

그러므로 코팅층의 균일화 및 치밀화는 여기된 Ar과 Al의 양뿐만 아니라 그 충격에너지량과도 깊은 관계가 있음을 알 수 있고, 이는 5.0×10^{-2} torr에서 제조된 Al 코팅층이 Fig. 5의 (b)에서 처럼 치밀도가 높게 되며 평활한 표면조직을 가지는 이유를 설명해준다.

인가 전압과 압력을 변화시켜 제조한 시편의 내식성을 조사하기 위하여 염수분무 및 항온항습 시험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 전압 및 압력과 레이팅 넘버간의 관계로 나타내었다.

5.0×10^{-2} torr의 압력에서는 전압의 증가와 함께 코팅층의 내식성이 향상됨을 뚜렷이 볼 수 있다. 이는 인가전압의 증가에 따라 코팅층이 치밀

해져 부식매체인 Cl^- 이온, 수분등의 이동이 억제된 결과로 생각된다. 1.0×10^{-2} torr의 고진공 상태에서 제조된 코팅층은 전압을 증가시켜도 염수분무, 항온항습 시험 모두에서 내식성이 향상되지 않았으며 이는 앞서 조직사진에서 살펴본 바와 같이 코팅층이 부식에 대한 장벽의 역할을 못함을 확인할 수 있다.

한편 9.0×10^{-2} torr의 저진공 상태에서 전압을 증가시키면 코팅층의 내식성은 다소 향상되며 특히 항온항습 시험에서는 좋은 내식성을 보였는데 이에 대한 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 항온항습 시험후의 시편을 관찰해보면 피막 피파가 대부분 모서리 부위에서 일어났음을 볼 수 있었는데, 이는 boat에서 기화되어 날아오는 증착 입자의 line-of-sight 거동에 의해 모서리 부위가 다른 평탄한 표면에 비해 상대적으로 증착되는 입자의 수가 적게되어 불균전한 코팅층이 형성될 소지가 높기 때문이다. 그러나 고밀도 Ar 분위기 하에서는 Fig. 4의 (a)에서 처럼 플라즈마 형성 전류가 크게 되고 따라서 평균 자유 행로가 짧아져 증착되는 Al입자의 산란이 매우 많이 일어나게 된다. 이는 원소계의 평탄한 표면 뿐만 아니라

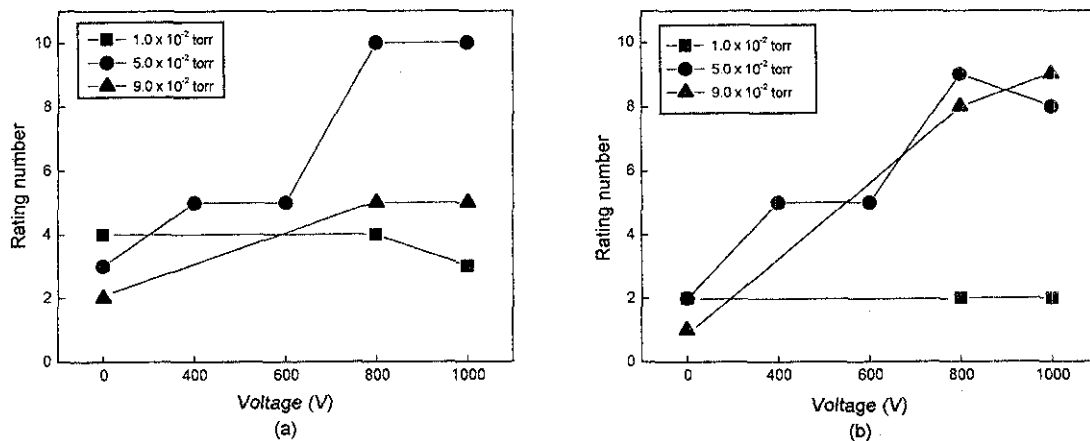


Fig. 6. Relation between rating number and applied voltage, chamber pressure.
a) after salt spray test b) after constant temperature-humidity test

테두리 부위에도 어느정도 균일한 두께의 코팅층이 형성될 수 있음을 의미하며, 결국 항온항습 시험에서 좋은 내식성을 보일 수 있었다고 생각된다. 그러나 코팅층이 주상정조직의 성격을 많이 가지므로 염수분무 시험에서는 피막파괴가 많이 일어나 5.0×10^{-2} torr의 압력조건에 비해서 낮은 내식성을 나타냈다.

한편 코팅층과 원소재와의 밀착력을 측정하기 위해 이용한 cross cut-tape test법에 의하면 본 실험에서 행한 모든 전압, 압력조건으로 제조된 코팅층에서 시험을 행한 후 피막이 소지로부터

터 떨어진 부분은 발견되지 않았다. 이는 코팅 재료인 Al이 연성이 뛰어나고 젖음성이 좋아 소재 표면에 넓게 젖기 때문이기도 하지만, 원소재 자체가 표면에 많은 요철을 함유하고 있어 계면 면적이 매우 넓은 구조이며 이러한 미소공동(microcavity)에도 Al이 코팅되어 이로 인해 더욱 밀착력이 향상된 결과라고 생각된다.

3.2 온도의 영향

Chamber온도에 의한 코팅층의 내식성 및 조직 변화를 알아보기 위해 230°C까지 히터를 이용하

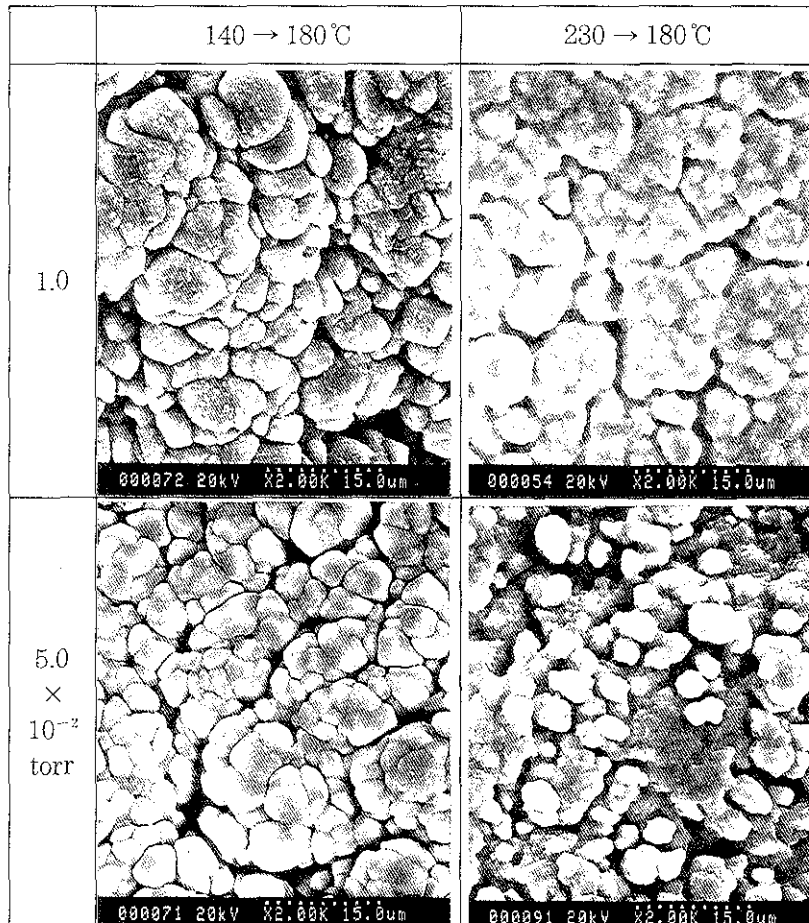


Fig. 7. SEM morphology of Al films coated at various pressure and temperature

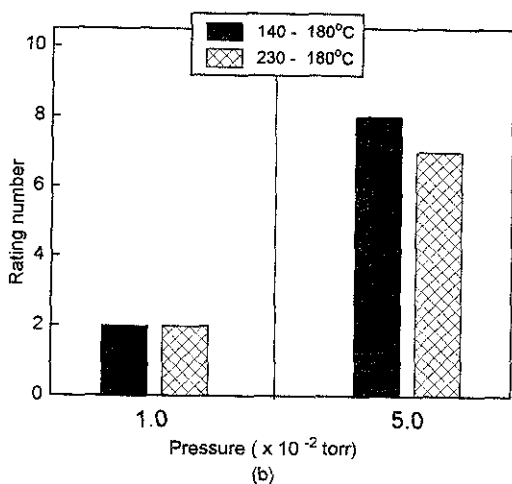
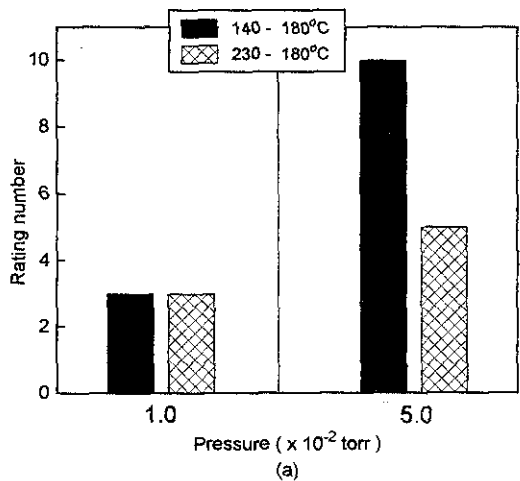


Fig. 8 Relation between rating number and temperature of Al films coated at various chamber pressure.

a) after salt spray test b) after constant temperature-humidity test

여 chamber 온도를 올린 후 코팅을 시작, 180°C에서 코팅을 끝낸 시편을 제조하였다. 이때 코팅은 1000V 인가 전압하에서 1.0, 5.0 $\times 10^{-2}$ torr의 두 조건에서 행해졌다.

Fig. 7은 고온에서 제조된 코팅층의 표면조직을 저온에서 제조된 시편과 비교한 것으로서 고온에서 제조된 코팅층은 평활하지 못하며 치밀도가

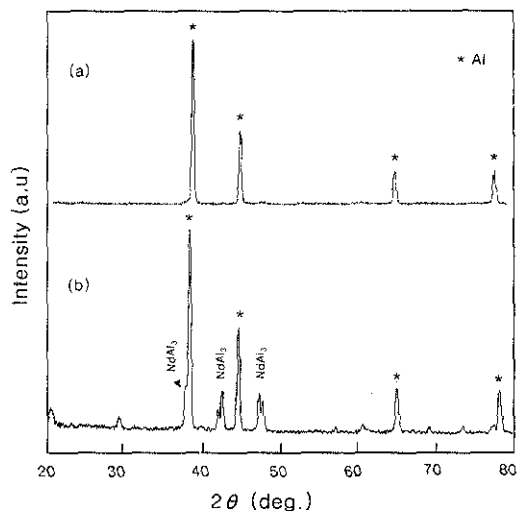


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Al films coated at 5.0×10^{-2} torr, for a) 140 \rightarrow 180°C, b) 230 \rightarrow 180°C temperature range.

떨어지는 표면 형상을 보여주고 있다. Fig. 8은 염수분무 및 항온 항습 시험을 행한 후의 결과를 저온의 경우와 비교하여 나타내었다. 1.0 $\times 10^{-2}$ torr의 압력하에서 제조된 시편은 저온과 같이 나쁜 내식성을 보였으며, 5.0 $\times 10^{-2}$ torr에서 제조된 시편의 경우는 저온과 비교할 때 더 많은 녹발생 및 피막파괴가 일어나 내식성이 오히려 더 나빠진 것으로 나타났다.

이러한 현상은 일반적으로 기판온도 증가는 코팅입자의 표면확산을 용이하게 하여 코팅층의 pore를 줄이고 치밀화시켜 내식성 향상에 도움을 준다는 기존의 보고¹²⁾와는 다른 현상으로서 이에 대한 원인을 조사하기 위해 XRD 분석을 행하였다. Fig. 9는 5.0 $\times 10^{-2}$ torr의 압력하에서 140~180°C와 230~180°C의 온도범위로 각각 제조된 코팅층의 X-ray 회절 pattern이다. 저온에서 코팅한 경우 (a)에는 깨끗한 Al 피-크만 나타나는데 비해 이보다 고온에서 코팅한 경우 (b)에서는 Al 피-크와 함께 NdAl₃의 피-크가 함께 나타남을 볼 수 있다.

본 실험에서는 chamber내 온도를 증가시키기 위해 히터를 사용했으며 원소재가 히터에 가깝게 위치하고 있었기 때문에 소재 표면온도는 chamber온도인 230°C보다 훨씬 높았을 것이다. 따라서 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 코팅이 시작되면서 원소재 표면에 있던 반응성이 큰 Nd등의 Al 코팅층으로의 확산이 저온의 경우보다 쉽게 되어 이들에 의해 코팅층의 내식성이 감소된 것으로 생각된다. 또한 분말성형법으로 제조된 원소재의 내부에 다량으로 존재하는 가스가 고온에서 팽창, blistering등을 일으켜 결과적으로 치밀하지 못한 코팅층 조직을 갖게 하며 내식성을 나쁘게 만든 것으로 판단된다.

한편 고온에서 제조된 코팅층에 밀착력 시험을 행한 결과에서도 피막이 벗겨진 부분은 나타나지 않아 밀착력은 여전히 우수한 것으로 판단되었다.

4. 결 론

Nd계 희토류 영구자석의 내식성을 향상시키기 위해 이온 플레이팅에 의한 Al 박막 증착공정에서 공정변수가 코팅층의 내식성 및 조직에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 0~1000V의 범위내에서 인가전압을 증가시키기에 따라 코팅층 치밀도 및 표면 평활도가 증가하였다. 800V에서 제조된 코팅층의 내식성이 가장 우수하였으며 1000V에서는 resputtering 효과의 증가로 내식성이 다소 감소하였다.

2) Chamber내 압력은 이온화된 Al, Ar의 량과 함께 각각의 이온이 가지는 운동 에너지의 영향을 모두 만족시키는 5.0×10^{-2} torr일 때 가장 치밀한 코팅층이 얻어졌으며 우수한 내식성을 보였다.

3) 표면 온도의 영향으로는 고온 보다는 저온에서 코팅한 경우가 더 우수한 내식성을 나타냈

으며, 이는 분말 성형법으로 제조된 원소재 자체의 특성때문인 것으로 판단된다.

4) 코팅층과 기판의 밀착력은 대단히 우수하였으며 이는 Al 자체의 성질과 함께 기판의 표면 구조때문인 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Samuel A. Bradford : Corrosion Control, Van Nostrand Reinhold, New York (1993) 215
2. J. W. Dini : Metal Finishing, Feb. (1996) 60
3. D. M. Mattox : Electrochem. Tech. 2 (1964) 295
4. K. N. Strafford, P. K. Datta, J. S. Gray : Surface Engineering Practice, Eills Horwood, New York, (1990) 566
5. Michio Minato : Metal Finishing, Sep. (1995) 50
6. Ulick R. Evans : An introduction to Metallic Corrosion, Edward Arnold Ltd, Ohio, (1982) 181
7. W. B. Nowak, L. E. Burns, V. G. Harris : J. Vac. Sci. Technol. A, 7 (1989) 2350
8. H. Kibe, K. Yamada, M. Nagosh, H. Noro, K. Sato, H. Kagechika : Thin Solid Film, 228 (1993) 91
9. N. A. G. Ahmed : Anti-Corrosion, Dec. (1984) 4
10. Ervin E. Underwood : Quantitative Stereology, Addison-Wesley, USA, (1970) 25
11. Takagi : Thin Solid Films, 92 (1982) 1
12. 주봉환, 이규환, 권식철, 백운승, 임수근 : 한국표면공학회지, 27 (1994) 22