용사 코팅한 $ZrO_2/W/Mo$ -Graphite 코팅층의 2100 °C 열처리 후 미세조직 변화에 관한 연구

안규백^{1,2}·최경환¹·김상섭²·조규섭^{1,*}

¹한국생산기술연구원 뿌리산업기술연구소

²인하대학교 공과대학 신소재공학부

Microstructure Changes of $ZrO_2/W/Mo$ Coating Layers on Graphite after Heat Treatment at 2100 °C

Gyu Baek Ahn^{1,2}, Kyeong Hwan Choe¹, Sang Sub Kim², and Gue Serb Cho^{1,*}

¹Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 21999, Republic of Korea

²Material Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

Abstract: A tungsten coating was deposited onto a graphite substrate using the atmospheric plasma spraying (APS) technique. In order to increase the adhesion strength between the metallic tungsten(W) and graphite, a molybdenum (Mo) interlayer was pre-deposited onto the graphite surface by utilizing the APS technique. Also, after deposition of a APS-W coating, a zirconia (ZrO_2) was deposited onto the W coating layer. For the APS process, argon and helium were used as the plasma-forming gases, and argon was used as the shield gas to protect the plasma from oxidation. After the APS coating process, heat exposure treatment was performed at 2100 °C for 360 h within a sapphire single crystal-growing furnace in order to evaluate the thermal stability of the coatings. After heat treatment, the $ZrO_2/W/Mo$ coating layers were bound with the graphite without any peeling off. The microvickers hardness of the APS-W coating layer was increased after heat treatment due to the formation of carbides. Also, carbide phases such as Mo_2C , WC, ZrC and Mo_3C_2 were identified by XRD diffraction and EDS analysis, by analyzing the depths below the coating surface. It was considered that the Mo interlayer served as a good buffer layer between the APS-W coating and the graphite after the heat exposure treatment because the lattice structure of the molybdenum carbide was similar to that of the graphite.

(Received September 16, 2015; Accepted March 11, 2016)

Keywords: metals, microstructure, scanning electron microscopy, Mo interlayer, plasma deposition spray

1. 서 론

단결정 사파이어는 우수한 화학적 안정성과 빛 투과율을 지녔을 뿐만 아니라 뛰어난 기계 및 열적 특성을 가지고 있으며, 청색 및 백색 LED에 쓰이는 GaN 성장 기판같은 다양한 산업 분야에서 사용되고 있다 [1]. 최근 높은 휘도의 LED 생산 및 원가 절감을 위한 대량생산을 위하여 보다 큰 고품질의 단결정 사파이어 성장 및 고효율의 단결정 사파이어 성장기술이 요구되고 있다 [2]. 저렴한 사파이어 성장 기술에 대한 요구가 급격하게 증가함에 따라 고품질의 잉곳을 얻기 위한 단결정 사파이어 성장로의 핫존 재료의 우수한 열적 안정성

과 수명 향상이 필요하다. 성장로의 핫존은 히터, 도가니 및 단열재로 이루어져 있으며, 핫존 재료는 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 흑연과 탄소 함유 같은 고온 내열재료로 주로 구성되어 있다. 그러나 고온 성장로의 경우에 원료장입물의 분해, 고온 내열금속 재료의 증발, 흑연의 분해 등과 같은 요인으로, 핫존 재료들이 고온에서 장시간 노출되면서 상호 화학반응에 의하여 열화되고 내구수명이 단축되는 문제점이 있다.

특히, 사파이어 용점(T_m , 2050 °C)이상으로 유지되고 있는 단결정 성장로 내부에 사용되는 흑연은 고온에서의 열응력과 열충격을 견뎌야 한다. 그러나 흑연은 고온에서 증기압이 낮으며, 산화되기 쉬운 단점을 가지고 있다 [3]. 그러므로 흑연 소재는 산화성 물질과 쉽게 반응할 수 있으며, 급격히 증발할 위험 요소가 존재한다. 성장로 내부를 초고온으로 유지

*Corresponding Author: Gue Serb Cho

[Tel: +82-32-8500-445, E-mail: gscho@kitech.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Atmospheric plasma spraying conditions.

Spraying parameter	Values
Current	900 A
Voltage	38-39 V
Input power	95 kW
Primary gas (Ar)	40 psi (52.5 SLM)
Secondary gas (He)	80-90 psi (15.34-17.71 SLM)
Spray distance	100 mm
Spray speed	600 mm/sec

Fig. 1. Schematic diagram of multilayered APS coatings on graphite substrate.

하기 위해 흑연 히터는 약 2300 °C 까지도 가열되며, 이 때의 증기압은 0.104 Pa(7.77×10^{-4} torr at 2500 K)로 보고되며, 몰리브덴의 증기압은 0.0682 Pa(5.12×10^{-4} torr at 2500 K)으로 진공 상태의 성장로 내부는 탄소 및 몰리브덴 증기로 분위기가 형성된다 [4]. 이러한 핫존 재료의 열화 현상을 방지하기 위하여 재료 표면에 플라즈마용사(plasma spraying) 방법을 이용하고, 고온에서 안정한 물질인 W를 코팅하는 기술(plasma spray-tungsten coating, PS-W)을 적용하고자 하였다. PS-W 코팅은 성장로 내부의 흑연 소재가 고온 환경에서 직접적으로 노출되는 것을 방지해 주는 역할을 하지만, 우수한 열적 안정성을 확보하기 위해 흑연 기판과 텅스텐 코팅층 사이의 열팽창 차이를 극복해야하는 과제가 따르게 된다 [5,6]. 흑연의 열팽창계수는 약 $6-8 \times 10^{-6}$ /K로 보고되고 있으며, 몰리브덴은 5×10^{-6} /K, 텅스텐은 4.3×10^{-6} /K로 보고되고 있다 [7,8]. 이전의 연구에서는 흑연 기판과 텅스텐 코팅층 사이에 티타늄(Ti) 등의 중간층을 형성하는 연구가 보고되고 있으나 Ti는 사파이어 성장에서는 오염의 문제를 일으키는 단점이 있기 때문에 흑연과 텅스텐의 중간층에 대한 다른 재료의 조사가 필요하다 [9].

본 연구에서는 대기 플라즈마 용사(atmospheric plasma spraying, APS)로 흑연 기판에 텅스텐 코팅층을 형성하기 전에 몰리브덴을 미리 코팅하였다. 고온의 사파이어 성장 분위기에서 몰리브덴은 텅스텐과 유사한 열팽창계수를 가지고 있

Fig. 2. The appearance of multilayered APS coatings on graphite substrate(before and after heat treatment).

으며, 텅스텐과 흑연 중간정도의 열팽창계수를 가지고 있어 열팽창 차이에 의한 접합력 저하를 감소시키고자 하였다. 코팅 후 성장로에서 고온 장시간의 열처리 시험으로 APS-ZrO₂/W/Mo 코팅층의 열적 안정성을 미세조직 변화로 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 350 mm×350 mm×5 mm의 흑연 기판에 APS를 이용하여 내열재료를 코팅하였다. 흑연 기판(SGL Group)은 표면 상태가 우수한 등방성의 재료를 선택하였으며, 코팅 전 재료 표면의 불순물 제거와 코팅 물질과 흑연 기판의 접합력 향상을 위해 숏블라스팅 기법을 이용하여 표면 전처리를 실시하였다. 노출시험 및 코팅 과정 중 텅스텐(W)의 접합력을 향상시키기 위해 APS를 이용하여 평균입도 3-8 μm의 몰리브덴(Mo, China rare metal material Co.)으로 중간층을 형성하였다. 몰리브덴 중간층 형성 후, 평균입도 27 μm의 텅스텐(Al-1061F, Praxair) 분말로 코팅 공정을 실시하였다. 텅스텐과 성장로 내부 구성요소간의 화학반응에 의한 열화를 방지하기 위하여 평균입도 50-70 μm의 지르코니아(ZrO₂-8%Y₂O₃, YSZ) 분말로 텅스텐 코팅층을 코팅하였다. 전체 코팅층의 단면 개략도를 그림 1에 나타내었다. APS 코팅 장비는 SG100 플라즈마 건(plasma gun)을 사용하는 플라즈마코팅 장치(Praxair)를 사용하였으며, 플라즈마를 형성시키기 위하여 아르곤(Ar)과 헬륨(He) 가스를 사용하였으며, 플라즈마 용사 조건은 표 1과 같다. 노출시험은 단결정 사파이어 성장로에서 실시하였으며, 코팅 기판을 사파이어 성장온도(2100 °C, 진공- 10^{-3} Torr)에서 3회에 걸쳐 총 360시간(1회 120시간) 열처리하였다. 그림 2에 순차적으로 코팅된 흑연판과 노출시험 후의 흑연판재의 외관을 나타내었다. 노출시험 전후 시험편의 표면 및 단면을 주사전자현미경(field emission scanning

Fig. 3. FESEM images of the as-coated APS coating layers: (a) the surface morphology and EDS result, and (b) the cross-sectional FESEM images.

electron microscopy, FESEM, FEI Quanta 200F)으로 관찰하였으며, 코팅층의 성분 및 미세조직 변화를 주사전자현미경에 장착된 에너지 분산형 X-선 분광기(energy dispersion X-ray spectroscopy, EDS)로 분석하였다. 또한, X-선 회절분석기(X-ray diffraction XRD, Bruker-AXS D8 Discover, Cu-K α 선)를 이용하여 표면으로부터 깊이별 10 μ m씩 연마하면서 각 코팅층에 해당하는 위치에서의 코팅층의 생성상(phase)을 분석하였다. 시험편의 단면을 폴리싱하여 미세경도 측정기(HM-221, Mitutoyo)로 비커스 경도를 측정하였으며, 100 g의 하중에서 10초 동안 하중을 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 노출시험 전 코팅 상태의 시험편 표면을 SEM 및 EDS로 분석한 결과이다. 그림 3(a)는 시험편의 표면을 SEM으로 관찰한 사진과 EDS 성분 분석 결과이다. 표면은 지르코니아 분말로 이루어져 있으며, 완전히 용융된 후 표면에 부착

되면서 스피라트를 형성하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 일부 용융된 지르코니아가 표면에서 급냉되어 발생한 균열들이 관찰되었다. 또한 EDS 분석에서 표면에 코팅된 물질은 지르코니아 외에 다른 불순물은 확인되지 않았다. 그림 3(b)는 시험편의 단면을 SEM(BSE)으로 관찰한 사진이다. 지르코니아 코팅층의 두께는 약 100 μ m로 이었으며, 텅스텐 코팅층의 두께는 270 μ m, 몰리브덴 코팅층의 두께는 약 50 μ m이었다. 또한 전체 코팅층의 두께는 약 300~400 μ m로 이었으며, 각각의 코팅층 구분이 뚜렷하게 나타났다. 각 코팅층의 계면을 확대한 SEM(BSE) 사진에서는 계면에서 기공이나 박리 현상은 관찰되지 않았고, 계면은 상호 혼입 없이 코팅되어 있었다. 각각의 코팅층 내부에서는 대기플라즈마 용사에서 관찰되는 미세한 기공들이 관찰되었다.

그림 4는 2100 $^{\circ}$ C에서 360시간 노출시험 후 시험편의 표면을 SEM 및 EDS로 분석한 결과이다. 그림 4(a)는 노출시험 후 표면을 SEM으로 관찰한 사진과 EDS 성분 분석 결과이다. 표면에서는 주로 탄소 성분이 대부분이었으며, 몰리브덴

Fig. 4. FESEM images of the APS coating layers after heat exposure test: (a) the surface morphology and EDS result, and (b) the cross-sectional FESEM images.

Fig. 5. Microhardness of APS-W coating layer before and after heat exposure test.

성분도 상당량 관찰되었다. 사파이어 성장로 내부는 도가니나 반사판 소재로 순수한 몰리브덴이 많이 사용되며, 장시간의 노출시험 동안 몰리브덴은 초고온의 진공 조건에서 증발이 일어나고, 시험편에 흡착된 것으로 판단된다. 탄소는 주로

흑연 히터에서 발생한 탄소 가스에 의한 것이다. 그림 4(b)는 노출시험 후, 시험편의 단면을 SEM(BSE)으로 관찰한 사진이다. 코팅층의 두께가 전체적으로 증가하였으며, 성장로부터 흡착된 몰리브덴과 탄소가 표면에 도포되어 두께를 증가시킨 것으로 판단된다. 또한 이 도포층은 코팅층 표면과 접합이 잘 이루어지지 않은 것으로 보이며, 이 또한 두께 증가의 원인으로 판단된다. ZrO_2/W 계면과 W/Mo 계면에 대하여 확대한 SEM(BSE) 관찰에서는 노출 전과 비교하여 계면의 구분이 뚜렷하지 않으며, 텅스텐 층에서는 노출 전에 비해 조대한 기공들이 다수 관찰되었다. 코팅 전에 전체적으로 분포해 있던 미세한 기공들이 응집하여 조대한 기공을 형성한 것으로 판단된다. 또한 $Mo/graphite$ 계면의 접합부에서도 다수의 기공이 형성되었으나 코팅층 내부에 균열이나 계면에서의 박리 현상은 관찰되지 않았다.

그림 5는 노출시험 전후, 텅스텐 코팅층 단면에 대하여 마이크로 비커스 경도를 측정한 결과이다. 노출시험 전은 약 250~350 Hv(1320~1850 MPa) 사이의 정도값이 측정되었으

Fig. 6. XRD patterns of APS coating layers before and after heat exposure test: (a) as-coated surface before heat exposure, (b) interface between molybdenum and graphite, (c) interface between molybdenum and tungsten, (d) tungsten coating layer, (e) zirconia coating layer, and (f) surface after heat exposure test at 2100 °C.

나, 노출시험 후 W/Mo 계면부터 ZrO_2/W 계면 사이에서 약 2000-2250 Hv(10.6-11.9 GPa)의 경도값이 측정되었다. 텅스텐 두께 중앙부에서는 일부 낮은 경도값도 측정되었다. 노출시험 후, 경도가 증가된 것은 흑연 기관으로부터 탄소 확산과 외부 분위기에서 발생한 탄소가 텅스텐 층으로 유입되면서 텅스텐 탄화물(WC)이 형성된 것이다 [10]. 경도 측정시 WC 경도보다 일부 낮은 경도값을 나타낸 것은 표면 직하에 기공의 존재에 기인한 것으로 판단된다.

그림 6은 노출시험 전후의 표면층 및 깊이별 각각의 코팅층에 대한 X-선 회절 분석 결과이다. 그림 6(a)는 노출시험 전, 코팅층 표면을 XRD로 분석한 결과이며, 지르코니아(ICDD card No. 88-1007) 상으로 확인되었다. 그림 6(b)는 노출시험 후, 흑연과 몰리브덴 코팅 계면을 XRD로 분석한 결과이며, 몰리브덴 탄화물(Mo_2C , ICDD card No. 79-0744 and Mo_3C_2 , ICDD card No. 42-0890) 상으로 확인되었으며, 흑연과 접합으로 탄화물이 형성된 것이다. 또한 흑연 기관($2\theta = 26^\circ$)도 관찰되었다. 그림 6(c)는 노출시험 후, 몰리브덴과 텅

Fig. 7. FESEM images with EDS mapping analysis before and after heat exposure test: (a) as-coated and (b) after heat exposure at 2100 °C.

Fig. 8. Schematic diagrams showing interfacial reactions between APS coating layers and atmosphere: (a) initial stage, (b) second stage, (c) third stage, and (d) final stage.

스텐 코팅 계면을 XRD로 분석한 결과로써, 몰리브덴 탄화물(Mo_2C , ICDD card No. 79-0744)과 탄소 외에도 다른 종의 몰리브덴 탄화물(Mo_3C_2 , ICDD card No. 42-0890) 상도 소량이 관찰되었다. 그림 6(d)는 노출시험 후 텅스텐 코팅층을 XRD로 분석한 결과이며, 완전히 텅스텐 탄화물(WC, ICDD card No. 73-0471)만 존재하는 것으로 확인되었다. 또한 그림 5의 경도 측정결과와 잘 일치하고 있으며, 텅스텐 코팅층의 전영역이 탄화된 것으로 판단된다. 그림 6(e)는 노출시험 후, 지르코니아 코팅층을 XRD로 분석한 결과이며, 지르코니아 표면 코팅층은 완전히 지르코늄 탄화물(ZrC , ICDD card No. 74-1221)로 탄화되었으며, 성장로 분위기부터 유입된 성분인 몰리브덴 탄화물(Mo_3C_2)과 흑연($2\theta = 26^\circ$)도 나타났다. 그림 6(f)는 노출시험 후, 표면층을 XRD로 분석한 결과이며, 표면에 흡착된 물질에서는 흑연과 몰리브덴 탄화물(Mo_3C_2) 상이 나타났다. 표면의 탄화층은 높은 증기압을 가진 몰리브덴이 고온 및 진공 조건에서 기화된 증기가 코팅층 표면에 흡착되면서 탄소사이의 반응으로 몰리브덴 탄화물이 형성된 것으로 판단된다 [11,12]. 또한 흑연과 몰리브덴 코팅 계면에서는 흑연 기관으로부터 탄소 확산과 중간층인 몰리브덴과의 고상반응으로 몰리브덴 탄화물(Mo_2C or Mo_3C_2)의 형성이 이루어진 것으로 판단된다 [13].

그림 7(a) 및 7(b)는 코팅층의 노출시험 전후, 단면을 EDS 맵핑(mapping) 분석 결과이다. 노출시험 전에는 표면을 기준으로 $\text{ZrO}_2/\text{W}/\text{Mo}$ 의 코팅순으로 상호 확산없이 잘 분리되어 있었으며, 박리나 균열없이 코팅층이 형성되어 있었다. 노출시험 후 지르코니아 층은 표면에 얇은 피 형태로 존재하고 있으며, 코팅층 전 영역에 분포하는 것으로 나타났다. 이전에 1100- 2500 $^\circ\text{C}$ 의 온도 영역에서 Zr-C, W-C와 Zr-W 사이의 이원계 상태도를 통한 (W,Zr)C의 형성을 삼원계 상태로 보고하였으며, 함량에 따른 복합탄화물상의 형성을 밝힌 바 있다. 성장로 내부의 초고온(2100 $^\circ\text{C}$)에서 장시간 노출에 의해 분위기 및 탄소의 유입에 의하여 형성된 ZrC와 WC는 삼

원계 복합상((W,Zr)C)을 형성함으로써 지르코늄 성분이 APS-W 코팅층 전 영역에서 나타난 것으로 판단된다 [14-16]. 텅스텐 층에서는 텅스텐 탄화물이 형성되었으며, 기존의 ZrO_2/W 와 W/Mo 계면으로 확산이 일어나 텅스텐 분포 영역이 일부 확장되었다. 즉, 텅스텐은 상하부 코팅층과의 상호확산에 의하여 텅스텐 영역이 확장된 것으로 판단된다. 몰리브덴 중간층에서는 몰리브덴 탄화물이 형성되었으며, 코팅층이 크게 감소하였다. 몰리브덴과 텅스텐은 전율 고용체를 형성하는 원소로써 상호확산으로 두께가 감소한 것으로 판단된다. 그리고 계면에 형성된 몰리브덴 탄화물과 흑연기관은 격자구조가 유사하여 격자 정합성이 우수하고, 원자간 공유결합으로 인하여 전체 코팅층이 흑연으로부터 박리되지 않고 접합성이 우수하게 나타난 것으로 판단된다 [11,12].

그림 8은 노출시험 중에 분위기, 코팅층 및 흑연기관 사이의 반응을 개략적으로 나타낸 그림이다. 그림 8(a)는 코팅이 완료된 상태의 기관과 코팅층의 모식도이다. 노출시험 초기에는 진공분위기에서 흑연 재료에서 탄소 원자의 증발로 인하여 탄화분위기가 형성되며, 낮은 증기압의 몰리브덴의 증발로 인하여 몰리브덴의 증기가 형성된다. 성장로 내부에서는 다음과 같은 화학반응들이 존재할 수 있으며, 각 반응들의 자유에너지 값은 다음과 같다 [13,14,17].

$$\Delta G_f^0(\text{ZrC}) = -183,677 + 9.163 T \text{ J/mole K} \quad (4)$$

$$\Delta G_f^0(\text{WC}) = -42,300 + 4.98 T \text{ J/mole K} (\pm 400 \text{ J}) \quad (5)$$

$$\Delta G_f^0(\text{Mo}_2\text{C}) = -47,530 - 9.46 T \text{ J/mole K} (\pm 920 \text{ J}) \quad (6)$$

$$\Delta G_f^0(\text{Mo}_3\text{C}_2) = -10,829 \text{ J/mole K} \quad (7)$$

그림 8(b)는 표면의 지르코니아가 탄소와 반응하여 지르코늄 탄화물을 형성하는 단계를 간략히 나타낸 모식도이다. 고

온 노출로 인해 코팅층 전체에 탄소의 확산으로 지르코니아가 식 (1)과 같은 반응으로 지르코늄 탄화물을 형성한다. 그림 8(c)는 텅스텐 탄화물 및 몰리브덴 탄화물이 형성하는 단계를 간략히 나타내는 그림이다. 텅스텐은 고온에서 W_2C 의 형성이 우선적으로 일어나지만 안정상인 WC 형태로 해리되어 식 (2)와 같은 형태로 존재하는 것으로 판단되며, 텅스텐 층의 탄화물 형성은 이전의 연구에서 2000 °C에서 PS-W 코팅 기판에 대하여 1시간 열처리했을 때 500 μm 의 텅스텐 코팅층이 대부분 탄화되는 것으로 보고되고 있다 [10]. 몰리브덴은 탄소와 반응하여 식 (3)과 같이 Mo_2C 또는 Mo_3C_2 가 형성된다. 그림 8(d)는 지르코늄 탄화물 형성층과 몰리브덴 코팅층의 감소 및 표면에 몰리브덴 탄화물 층이 형성되는 단계를 간략히 나타낸 그림이다. 고온 및 진공 환경에서 장시간의 노출로 지르코늄탄화물은 텅스텐 코팅층에서 (W,Zr)C의 복합상을 형성하면서 텅스텐 탄화물층으로 고용되어 두께가 감소한 것으로 판단된다 [15,16]. 몰리브덴 탄화물 층은 거의 소멸되는 양상을 나타내며, 텅스텐 층과의 상호확산 및 고용으로 두께가 감소한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기플라즈마 코팅(APS)으로 텅스텐을 흑연 판재 표면에 코팅하여 흑연의 열적 안정성을 확보하고자 하였다. 노출시험 전, 표면으로부터 $ZrO_2/W/Mo$ 순으로 코팅되었으며, 각각의 코팅층은 구분이 뚜렷하였다. 코팅층에서는 균열이나 박리 현상은 관찰되지 않았다. 노출시험 후, 텅스텐 층에는 조대한 기공들이 관찰되었으며, 코팅층 간의 구분이 명확하지 않았다. 노출 전의 코팅층의 두께에 비하여 코팅층 두께가 증가하였으며, 몰리브덴과 탄소 성분이 흡착된 새로운 코팅층의 흡착이 확인되었다. 또한 각 코팅층에서는 균열이 관찰되지 않았으며, 코팅층 계면간의 분리도 관찰되지 않았다. 표면에 형성된 도포층은 몰리브덴 탄화물(Mo_3C_2)로 나타났으며, 지르코니아 코팅층은 지르코늄 탄화물(ZrC)로 변화하였고 몰리브덴 중간층도 몰리브덴 탄화물(Mo_2C or Mo_3C_2)로 변화하였다. 텅스텐 코팅층의 경도 측정을 통하여 텅스텐 탄화물의 형성을 확인하였으며, 전체 코팅층은 XRD 및 EDS분석 결과 코팅층 전영역이 탄화된 것을 확인하였다. 흑연 기판의 확산과 성장로 내부의 흑연의 기화 및 확산에 의해 탄소와 텅스텐이 반응하면서 텅스텐 탄화물이 형성한 것으로 판단된다. 중간층인 몰리브덴은 흑연 기판과 고상반응

에 의해 몰리브덴 탄화물을 형성하였으며, 텅스텐 층과의 상호확산 및 고용으로 코팅 두께가 감소하는 현상을 보였다. 표면의 지르코니아 층은 텅스텐 층의 열화를 효과적으로 억제하지는 못하였으나, 몰리브덴 중간층은 탄화물의 형성으로 인하여 흑연 기판과의 격자 정합성 및 공유결합으로 인하여 접합성 향상에 크게 기여한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 WPM(World Premier Materials) 사업의 일환으로 산업통상자원부의 재원으로 지원을 받아 연구를 진행하였다.

REFERENCES

1. L. Liu and J. H. Edgar, *Mat. Sci. Eng. R* **37**, 61 (2002).
2. C. P. Khattak and F. Schmid, *J. Cryst. Growth* **225**, 572 (2001).
3. E. Brevala, M. Klimkiewicz, D. K. Agrawala and F. Rusinko Jr., *Carbon* **40**, 1017 (2002).
4. M. Schmid, *Vapor Pressure Calculator*, http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure (2015).
5. K. Tokunaga, N. Yoshida, N. Yoda, Y. Kubota, S. Inagaki, R. Sakamoto, T. Sogabe and L. Ploch, *J. Nucl. Mater.* **1224**, 266 (1999).
6. K. Tokunaga, T. Matsubara, Y. Miyamoto, Y. Takao, N. Yoshida, N. Yoda, Y. Kubota, T. Sogabe, T. Kato and L. Ploch, *J. Nucl. Mater.* **1121**, 283 (2000).
7. P. J. Hacker, G. B. Neighbour and B. McEnaney, *J. Phys. D-Appl. Phys.* **33**, 991 (2000).
8. F. C. Nix and D. Macnair, *Phys. Rev.* **61**, 74 (1942).
9. G. S. Cho and K. H. Choe, *Surf. Coat. Tech.* **131**, 209 (2012).
10. X. Liu, L. Yang, S. Tamura, K. Tokunaga, N. Yoshida, N. Noda and Z. Xu, *Fusion Eng. Des.* **70**, 341 (2004).
11. D. I. Bletska, V. Ya. Bratus, A. R. Lukyanchuk, V. T. Maslyuk and O. A. Parlag, *Tech. Phys. Lett.* **34**, 612 (2008).
12. R. B. Matthews and G. M. Jenkins, *J. Mater. Sci.* **10**, 1976 (1975).
13. L. L. Seigle, C. L. Chang and T. P. Sharma, *Metall. Trans. A* **10**, 1223 (1979).
14. S. R. Shatynski, *Oxid. Met.* **13**, 105 (1979).
15. P. Zhou, Y. Peng, Y. Du, S. Wang and G. Wen, *Int. J. Refract. Met. H.* **50**, 274 (2015).
16. J. H. Kim, C. Park, D. Ha and S. Kang, *J. Alloy. Compd.* **637**, 183 (2015).
17. D. K. Gupta and L. L. Seigle, *Metall. Trans. A* **6**, 1939 (1975).