

High temperature properties of surface-modified Hastelloy X alloy

Hyun Cho and Byeong Woo Lee^{*,†}

Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

*Department of Materials Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received July 30, 2012)

(Revised August 8, 2012)

(Accepted August 10, 2012)

Abstract Surface treatments and their effects on high temperature properties for the Hastelloy X, which is a promising candidate alloy for high temperature heat-transport system, have been evaluated. For TiAlN and Al₂O₃ overlay coatings, the two different PVD (physical vapor deposition) methods using an arc discharge and a sputtering, were applied, respectively. In addition, a different surface treatment method of the diffusion coating by a pack cementation of Al (aluminiding) was also adopted in this study. To achieve enhanced thermal oxidation resistance at 1000°C by suppressing the inhomogeneous formation of thick Cr₂O₃ crust at the surface region, a study for the surface modification methods on the morphological and structural properties of Hastelloy X substrates has been conducted. The structural and compositional properties of each sample were characterized before and after heat-treatment at 1000°C under air and He environment. The results showed that the Al diffusion coating showed the more enhanced high temperature properties than the overlay coatings such as the suppressed thick Cr₂O₃ crust formation and lower wear loss.

Key words Hastelloy X, Surface modification, Overlay coating, Diffusion coating, High temperature properties

표면처리에 따른 Hastelloy X 합금의 고온물성

조현, 이병우^{*,†}

부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 밀양, 627-706

*한국해양대학교 재료공학과, 부산, 137-791

(2012년 7월 30일 접수)

(2012년 8월 8일 심사완료)

(2012년 8월 10일 게재확정)

요약 고온 열수송용 재료로 이용되는 Hastelloy X의 표면처리에 따른 고온물성 개선에 대한 연구를 수행하였다. Hastelloy X 기관 상에 각각 PVD법인 Arc discharge 및 Sputtering을 이용하여 TiAlN 및 Al₂O₃ 박막을 표면 코팅(overlay coating) 하였고, 분위기 분말을 이용하여 Al을 금속표면을 통해 확산시키는 방법인 Pack cementation법을 이용한 Al 확산코팅(diffusion coating: aluminiding)법을 이용한 표면처리를 수행하였다. 이들 표면처리가 Ni-Cr계 합금의 고온열처리에서 생성되는 두꺼운 불균질 산화물(Cr₂O₃)형성 억제에 미치는 효과와 조성 및 표면미세구조가 물성에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해, 표면처리 된 Hastelloy X 샘플들을 공기 및 헬륨가스 분위기에서 1000°C로 열처리 하였으며, 열처리된 전후 시편들에 대해 상형성, 미세구조 및 고온 물성 변화를 측정하였다. 이러한 실험결과를 통하여 표면코팅법에 의한 TiAlN 및 Al₂O₃ 박막에 비해 Al 확산코팅한 경우 두꺼운 불균질 산화물(Cr₂O₃)형성이 억제되어 보다 균질한 미세구조와 높은 내마모성 등 높은 고온 안정성을 보여주는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서론

최근 에너지 효율 증진을 위해 원자력을 포함한 많은 산업분야에서는 최근 작동기기의 고온화, 고압화가 이루어

어지고 있다. 특히 2020년 이후 제4세대 원자로의 개발 계획에서 추진 중인 초고온가스(Very High Temperature Reactor, VHTR)의 경우, 중간열교환기(Intermediate Heat Exchanger, IHX)의 형식은 헬륨가스(He-gas)가 고온(~900°C) 및 고압(~8 MPa)으로 사용될 He-to-He(1차측 대 2차측) 방식이 예상되고 있다[1, 2].

IHX용 열교환 소재의 물성은 불순물이 포함된 고온 고압 헬륨 가스 하 안정성을 갖추어야 하며 혹시 일어날

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4356

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: bwlee@hhu.ac.kr

수 있는 중대사고를 예방하기 위해 공기중에서의 안정성도 갖추어야 한다. 특히 헬륨 가스에 포함된 불순물들의 양은 미량이지만 고온에서 동작하기 때문에 장기 운전 시 그 영향은 상당히 클 것으로 예상되고 있으며 각종 구조물 및 소재에 포함된 불순물 가스의 장기 사용 중 혼입이 예상되고 있다. 따라서 고온 헬륨가스 하 및 공기중에서도 내열 및 내식성은 물론 내마모성이 우수한 합금소재의 개발이 요구되고 있다. 또한 원자로의 경우 한번 설치될 경우 20년 이상 운전이 예상되므로, 이와 같은 요구를 충족시키기 위해 우수한 합금의 개발이 요구되나 현재 900°C 이상 초고온 용으로는 몇 종의 Ni-Cr계 합금소재만 사용이 가능한 형편이다. 따라서 이러한 제한된 소재의 선택성으로 인해 합금소재 개발보다는 기존 합금에 열처리 및 코팅을 포함한 각종 표면처리에 의한 소재물성의 개선에 그 초점이 모아지고 있다[3-5].

여러 고온용 Ni-Cr계 합금소재 중에 Hastelloy X (Hastelloy XR 포함)가 Inconel 617과 함께 VHTR의 IHX용 소재로 추천되어 주로 일본에서 집중적으로 연구되고 있다[4-6]. 국내에서는 아직 고온 열수송용 소재에 대한 고온 미세구조, 고온 부식과 성능저하, 표면개질, 표면처리에 의한 물성개선 등 핵심적인 연구들이 크게 미흡하다고 여겨지고 있다.

Ni-Cr계 고온합금인 Hastelloy와 Inconel 등의 내식성은 표면에 생성되는 치밀한 Cr_2O_3 막의 형성에 의존한다. 그러나 900°C 이상의 고온에서는 합금내부에서 표면으로의 과잉의 Cr 확산이 일어나 취성(brittle)을 가지는 두꺼운 Cr_2O_3 막이 형성되며, 표면에서의 Cr 휘발도 발생하여 표면구조를 약화시키게 된다[5, 7, 8]. 또한 고온에서 Cr은 빠르게 표면으로 확산되어 내부에 결함을 남겨 구조적으로도 강도를 저하시키는 요인이 된다. 따라서 이러한 고온에서 높은 속도의 Cr 표면확산을 억제하기 위한 방법으로는 표면에 치밀한 보호피막을 표면(over-layer) 코팅하거나 확산코팅을 통한 치밀한 표면 및 표면 내층(sub-surface)을 형성시키는 방법이 있다.

본 연구는 이러한 표면처리를 통한 소재물성증진을 위한 기반연구로 IHX용 합금인 Hastelloy X 상에 내열세라믹 박막 및 Al 확산코팅층을 형성시켜 고온 공기 및 헬륨 분위기 하 열처리 후 물성을 측정하였다. 고온 장기사용 시 문제가 될 수 있는 고온에서의 코팅막 변화 및 모재의 조직변화 등 미세구조와 상(phase) 형성, 마모특성, 고온 부식 및 그에 따른 손상 등 기초적이며 핵심적인 연구들을 수행하였다.

2. 실험방법

두께 0.8 mm Hastelloy X(Ni-22Cr-18Fe-9Mo-1.5Co-

1Mn-1Si, Haynes International Inc.)를 모재 및 기판으로 사용하였다. Hastelloy 합금소재에 미치는 세라믹 코팅의 효과를 알아보기 위해 합금 기판 상에 물리적 기상합성법(PVD)인 Arc discharge법에 의해 TiAlN 박막을 형성시켰다. 코팅 시 박막형성 온도와 압력은 각각 450°C와 1×10^{-5} Torr였으며, 박막의 두께는 ~2.5 μm 정도가 되도록 박막형성 시간을 조절하였다. 역시 PVD법의 하나인 sputtering 법을 통해 Al_2O_3 박막을 형성시켰으며, 이때 타겟으로는 Al_2O_3 , 코팅 시 Ar/O₂=3 혼합가스를 사용하였으며 박막형성 온도와 압력은 각각 750°C와 2×10^{-2} Torr 였다. 박막의 두께는 ~3 μm 정도가 되도록 박막형성 시간을 조절하였다. Al-pack cementation(aluminiding)법은 금속할로겐 분위기를 형성시켜 Al을 금속표면을 통해 내부로 확산시키는 방법으로, pack 조성으로 Al원으로는 Al 금속분말(3 wt%), 소결방지제로 Al_2O_3 (94 wt%), 활성제로 AlF_3 (1 wt%), 및 분위기 조절제로 NH_4Cl (2 wt%)을 사용하였으며 질소가스 분위기에서 850°C 및 1000°C에서 2시간 동안 반응시켜 Al을 확산시켰다. 850°C와 1000°C에서 얻은 Al 확산층의 두께는 각각 ~15 μm 및 70 μm 였다.

표면처리 된 샘플들의 고온 상형성 및 안정성을 알아보기 위해 공기 및 헬륨분위기 하 1000°C에서 40시간 동안 열처리 하였다. 열처리 전 후 각 시편에 대해 XRD(X-ray diffractometer, Cu-K α)로 상 분석을 수행하였으며 표면 및 단면 형상(morphology)은 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰하였고 각각 원소들의 조성분포는 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy)를 통해 분석하였다.

각기 다른 표면처리가 고온합금들의 내마모 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 ball on disk형 마모시험기에서 내마모 실험을 수행하였다. 이때 시험 load는 5 kg 이었고 회전속도는 100 rpm으로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a), (b)에 각각 PVD 표면 코팅된 TiAlN 및 Al_2O_3 박막들의 단면 SEM 미세구조와 Fig. 1(c)에 850°C에서 2시간 동안 열처리 하여 얻어진 Al이 확산 코팅된 Hastelloy 합금의 단면구조 및 EDX 조성분석 결과를 나타내었다. TiAlN 및 Al_2O_3 의 경우 각각 2.5 및 3 μm 두께의 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, Al 확산코팅의 경우 시편제조 온도인 850°C에서 Al의 활발한 확산이 발생하여 15 μm 까지 깊이로 Al이 침투해 들어가며 Al의 활발한 반응성으로 인해 Ni과 쉽게 치밀한 합금을 이루는 것을 알 수 있다. 그러나 고온인 1000°C에서 Al 확산코팅을 수행할 경우 Fig. 2에 나타

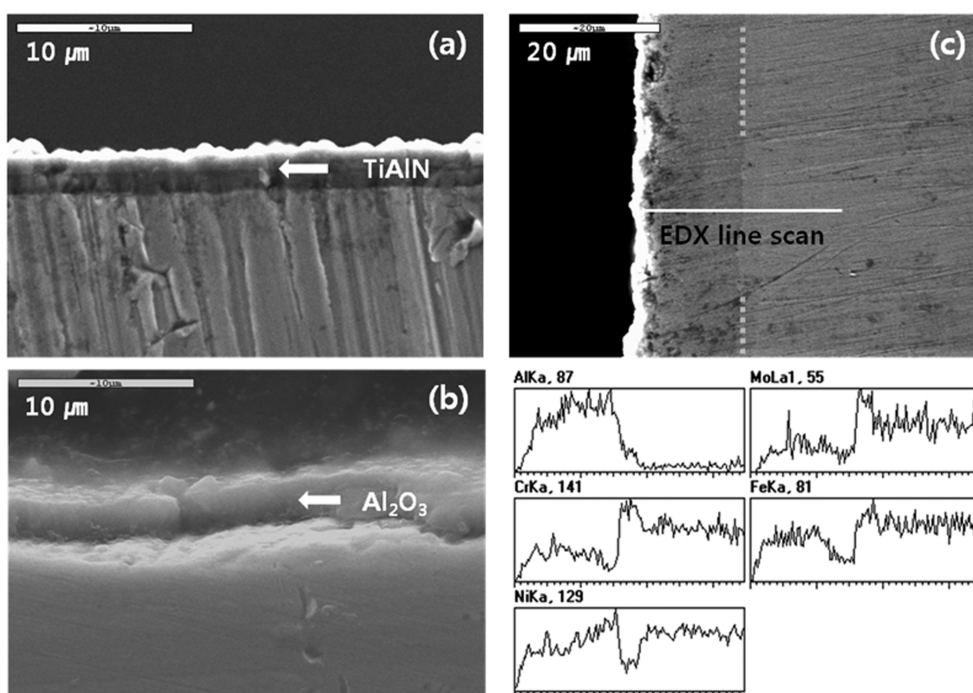


Fig. 1. Cross-sectional SEM micrographs of (a) TiAlN- and (b) Al₂O₃-overlay coated, and (c) Al-diffusion coated Hastelloy X substrate and corresponding (EDX) composition profiles.

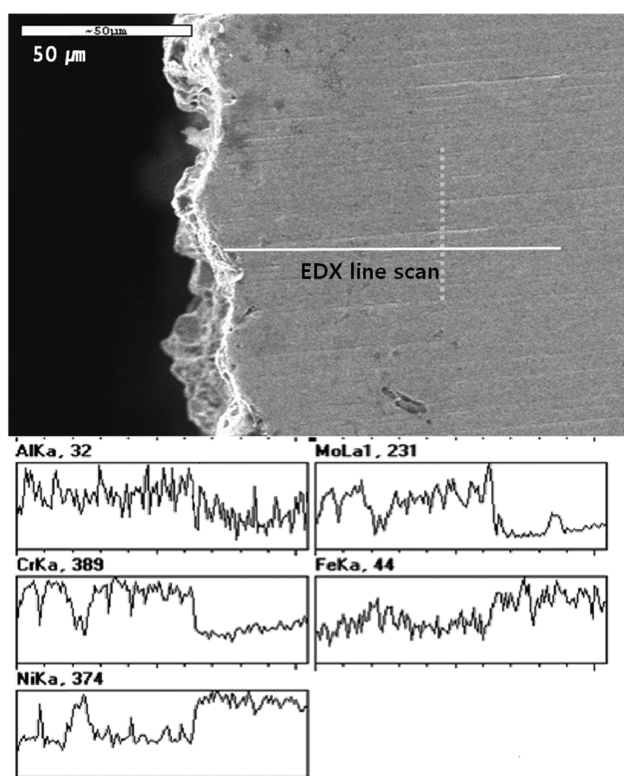


Fig. 2. Cross-sectional SEM micrograph and corresponding (EDX) composition profiles of Al-diffusion coated Hastelloy X prepared at 1000°C for 2 h.

난 바와 같이 50 μm 깊이의 두꺼운 확산층이 형성되거나 표면으로의 Cr 확산도 많아지고 fluorine 성분에 의한

기상 에칭(etching)으로 보이는 매우 거친 표면이 얻어져 Al 확산코팅 공정온도의 상한을 850°C로 결정하였다.

Fig. 3에 공기분위기에서 1000°C, 40시간 열처리한 상기 각 시편의 표면 SEM 미세구조를 나타내었다. 저배율의 관찰에서도 확인할 수 있듯이 Fig. 3(a)의 표면처리 되지 않은 합금의 경우 표면에 불균질 산화물의 형성으로 불규칙한 표면구조를 보이고 있으며 확대한 SEM 사진으로도 그 불균질성을 확인할 수 있다. Fig. 3(b)와 (c)의 TiAlN 및 Al₂O₃ 세라믹 코팅의 경우 열처리 후에도 비교적 균일한 미세구조를 보임을 확인할 수 있었다. 특히 2.5 μm 정도로 코팅된 TiAlN 박막의 경우 표면이 치밀하게 성장된 미세결정으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 3(d)와 같은 확산코팅의 경우 표면 위로는 코팅되어 있지 않아 코팅되지 않은 경우와 비슷한 미세구조를 보인다.

Fig. 4에 1000°C, 40시간 공기분위기에서 열처리한 시편들의 단면 SEM 미세구조와 EDX를 통한 조성분포 분석 결과를 나타내었다. 표면처리 되지 않은 Hastelloy X 합금의 경우 표면층엔 Cr과 O가 대부분이고 합금의 주성분인 Ni이 미량 검출되는 결과를 보이며 이는 Cr의 합금내부에서 표면으로의 확산과 두꺼운 Cr₂O₃층의 성장을 명확히 보여주고 있다(Fig. 4(a)). 이러한 과도한 Cr의 확산은 합금 내부에 불균질한 조성층을 남기게 되어 내식성과 내마모성을 저하시키는 요인이 될 수 있다. 따라서 표면코팅을 통해 O₂의 합금내부로의 확산을 억제하게 되면 Cr의 표면으로의 확산도 억제되게 되어 물

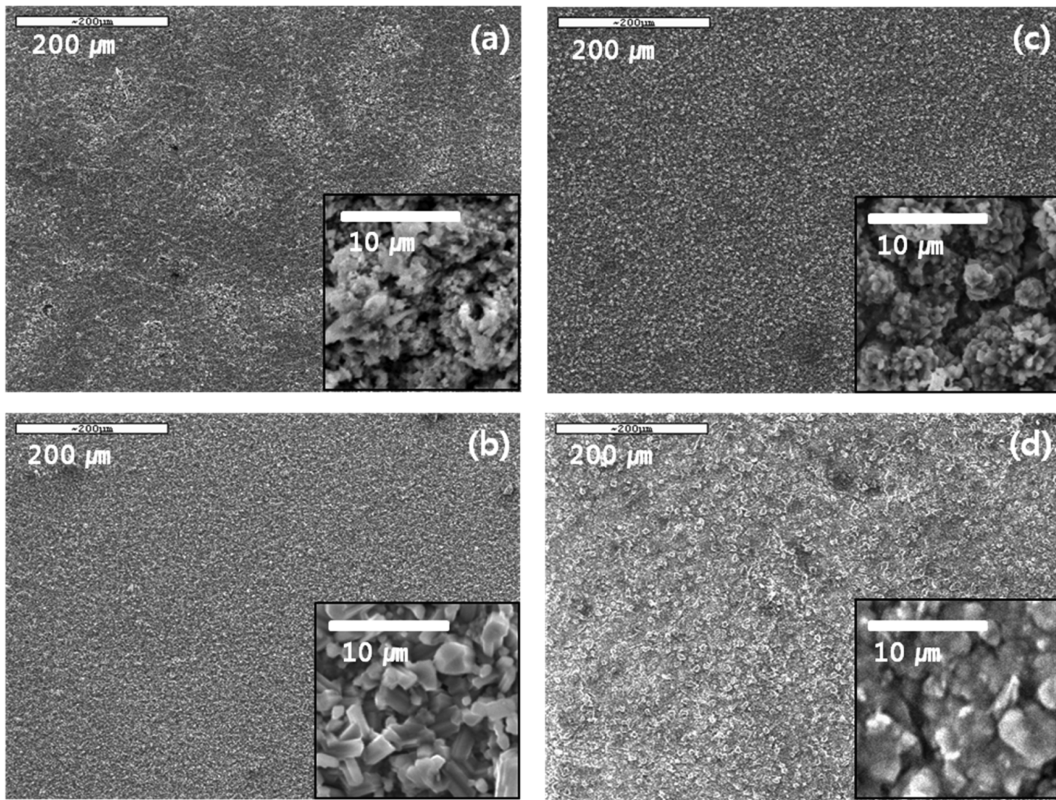


Fig. 3. SEM surface morphologies of (a) bare, (b) TiAlN-overlay coated, (c) Al_2O_3 -overlay coated, and (d) Al-diffusion coated Hastelloy X heat-treated at 1000°C for 40 h under air atmosphere.

성의 증진을 달성할 수 있을 것이다. Fig. 4(b)는 TiAlN이 코팅된 Hastelloy X의 표면 EDX 분석결과이다. 극 표면에 주로 Al과 Ti가 모여있고 표면에만 있는 Ti와 다르게 Al은 내부화산 경향이 커 내부로 더 침투하고 있음을 보이고 있다. 표면내층에 Cr이 모여있어 표면으로는 Cr의 확산이 저지되고 있음을 보여주고 있으나 산소가 Cr이 모여있는 표면내층에서 발견되는 것으로 보아 내부 산화물(Cr_2O_3)이 상당량 형성되고 있음을 보인다. Al_2O_3 를 코팅한 Fig. 4(c)의 경우 Al의 높은 확산경향으로 내부로 침투되어 있으며 표면에 적은 양의 Cr_2O_3 막이 형성되어 있음을 보인다. Fig. 4(d)는 Al 확산 코팅된 Hastelloy X의 단면 EDX 분석결과이다. Al이 $20\ \mu\text{m}$ 이상 확산되어 있고 Ni과 함께 고용체를 형성하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 Cr의 표면확산이 크게 억제되고 있음을 보이고 있다. 전술한 바와 같이 고온에서 발생하는 표면으로의 과잉의 Cr 확산은 세라믹 특유의 취성을 가지는 두꺼운 Cr_2O_3 막의 형성과 Cr의 고온 휘발도 발생하여 표면구조를 약화시키게 된다. 따라서 TiAlN 코팅에 비해 Al_2O_3 표면코팅이 두꺼운 Cr_2O_3 막의 형성을 억제할 수 있는 유용한 표면처리 방법으로 여겨지며, 또한 이들 표면코팅 보다는 Al 확산코팅이 보다 효과적인 표면처리 방법으로 고려된다.

900°C 부근에서 사용할 것으로 여겨지는 VHTR용 소

재인 Hastelloy X는 고온합금 중 비교적 내식성 및 내열성이 높은 소재로 알려져 있으나 20년 이상의 사용연한 동안 안정된 물성을 유지하기 위해서는 본 연구와 같은 표면처리(표면개질 혹은 코팅)를 통해 비활성(inert)인 표면을 만드는 것이 중요하다고 여겨진다. 그러나 헬륨 분위기에서의 고온물성과 표면처리의 효과는 알려진 바가 적다. 이들 합금들이 900°C 이상의 고온과 8 MPa 이상의 고압에서 사용된다라도 헬륨 자체는 부식성이 없어 소재에 큰 영향을 주지는 못하나, 이 He에 포함(불순물 $\text{O}_2 < 1\ \text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 1\ \text{ppm}$, $\text{CO} < 0.1\ \text{ppm}$, $\text{CH}_4 < 0.1\ \text{ppm}$ -고순도 He 제조사 제공)되어 있거나 사용 중 구조물 및 소재에서 발생하는 미량의 불순물가스 하에서는 고온 및 고압에서 장기간 노출될 경우 열수송용 소재에 치명적인 영향을 미칠 수 있다.

Fig. 5에 Hastelloy X 합금 및 표면 처리된 합금에 대해 공기 및 헬륨 분위기에서 40시간 동안 열처리한 후 XRD를 통해 분석한 상분석 결과를 나타내었다. 표면처리 되지 않은 경우 공기 및 헬륨 분위기 모두에서 Cr_2O_3 가 보이며 NiCr_2O_4 도 생성되었으며 이는 산소의 완전제거 없이 헬륨 가스를 흘려 보내 일부 잔류 산소의 영향으로 보인다. 즉 고온 미량의 산소로도 Hastelloy 표면에 산화물을 형성시킬 수 있음을 보인다(Fig. 5(a)). 헬륨 분위기 열처리시 산소 부족 분위기로 산화물들의

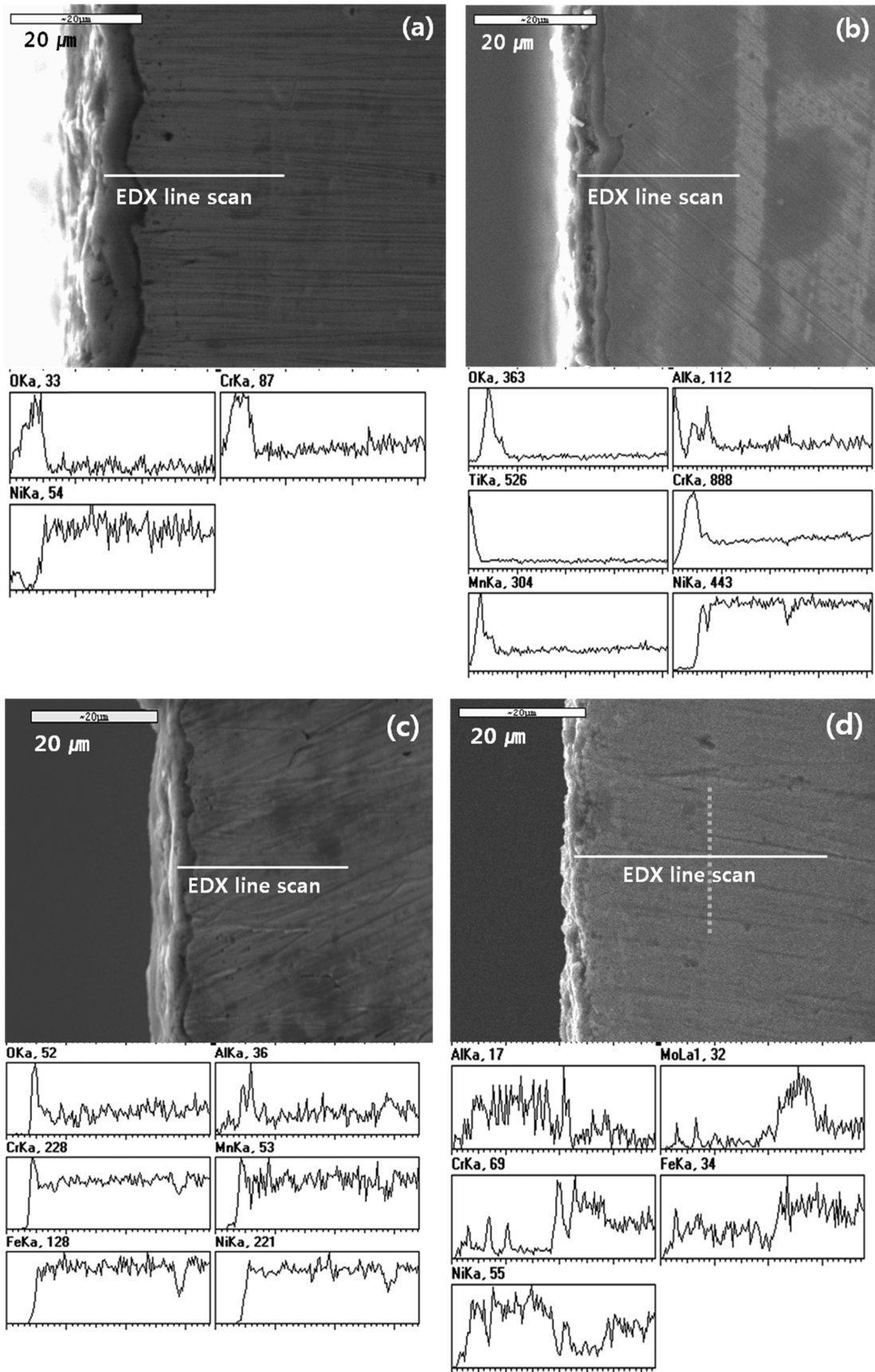


Fig. 4. Cross-sectional SEM morphologies and corresponding (EDX) composition profiles of (a) bare, (b) TiAlN-overlay coated, (c) Al₂O₃-overlay coated, and (d) Al-diffusion coated Hastelloy X heat-treated at 1000°C for 40 h under air atmosphere.

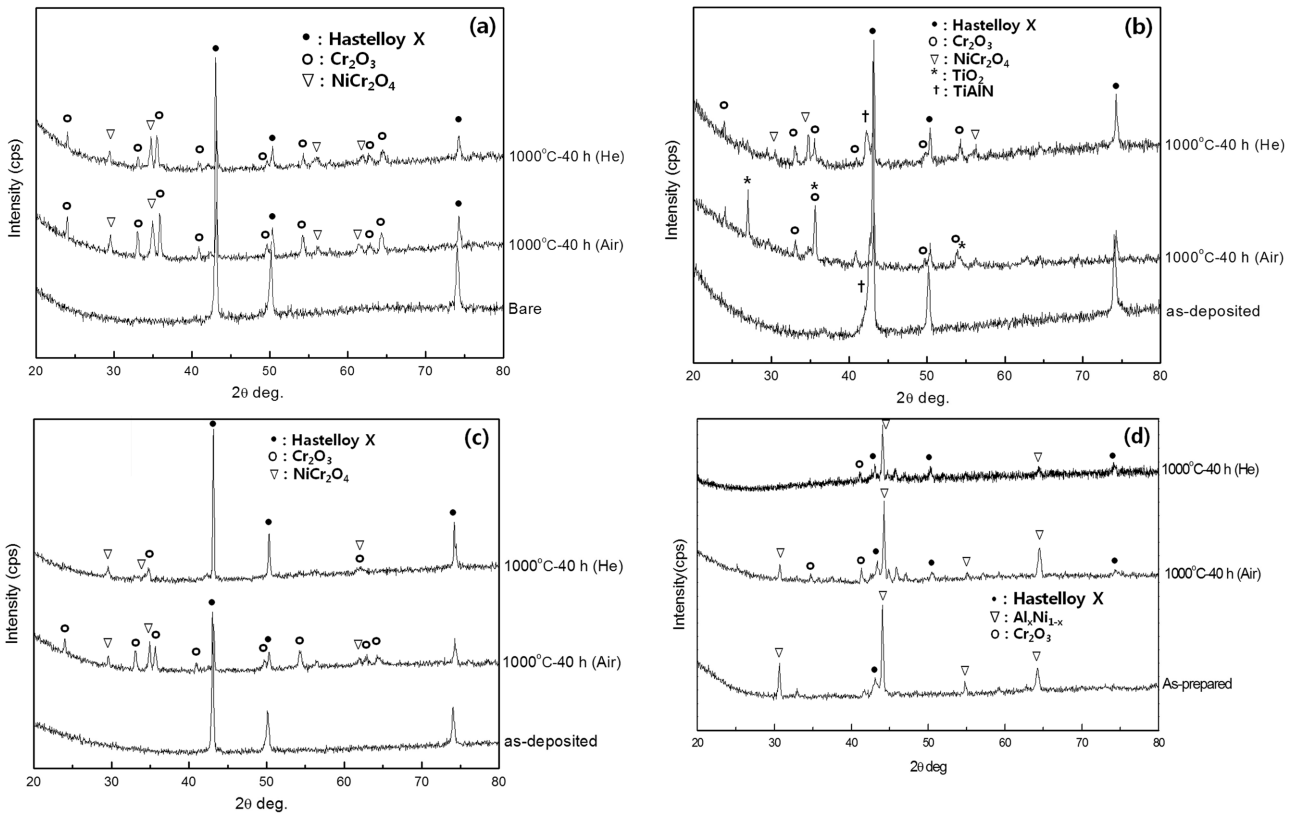


Fig. 5. X-ray diffraction (XRD) patterns of (a) bare, (b) TiAlN-overlay coated, (c) Al₂O₃-overlay coated, and (d) Al-diffusion coated Hastelloy X heat-treated at 1000°C for 40 h under air and He atmosphere.

상대강도들이 공기분위기 열처리 시 보다 낮았다. Fig. 5(b)는 Hastelloy X 기판에 코팅된 질화물 TiAlN 박막의 공기 및 헬륨 분위기 하 고온 상형성 결과를 보여주고 있으며 공기 분위기에선 TiAlN 이 TiO₂ 및 Al-O 종으로 분해하고 다량의 Cr₂O₃가 생성되는데 비해 비활성가스인 헬륨 분위기 하에서는 TiAlN 박막이 일부 유지되고 있었으나 상당량의 Cr₂O₃ 및 NiCr₂O₄도 생성되었음을 확인할 수 있다.

Hastelloy X상의 PVD Al₂O₃의 경우 EDX로는 Al 및 O가 검출되나 일반적으로 비정질 상으로써 XRD상에 잘 관찰되지는 않는다[9-11]. Al₂O₃ 코팅으로 인해 헬륨 분위기에서 고온물성의 저하를 가져오는 Cr₂O₃ 및 NiCr₂O₄ 생성은 상당량 줄어들음을 확인할 수 있다(Fig. 5(c)). Fig. 5(d)는 Al 확산 코팅된 시편의 공기 및 헬륨 분위기 하 고온 상형성 결과를 보여주고 있다. Al의 높은 반응성으로 인해 내부로 확산된 Al은 Ni과 함께 Al_xNi_{1-x} 합금을 형성하고 있음을 보인다. 1000°C 열처리 시, 공기 분위기에선 약간의 Cr₂O₃가 생성되는데 비해 비활성가스인 헬륨 분위기 하에서는 Cr₂O₃의 생성이 거의 없음을 알 수 있다.

열수송계 소재는 사용 중 끊임없는 진동 하에서 마찰하고 있으며 우수한 내마모(wear resistance) 특성을 가

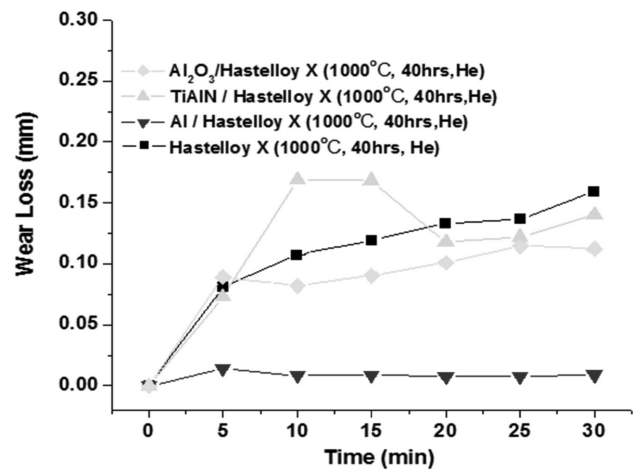


Fig. 6. Wear loss of bare (■), TiAlN-overlay coated (▲), Al₂O₃-overlay coated (◆), and Al-diffusion coated (▼) Hastelloy X heat-treated at 1000°C for 40 h under He atmosphere.

지는 소재가 요구된다. Fig. 6은 본 과제의 중요한 요소 중 하나인 헬륨 분위기에서 열처리한 시편들의 마찰마모 물성을 측정된 결과이다. 표면처리 되지 않은 시편과 처리된 시편에 대해 1000°C, 40시간 열처리 후 측정하였다. 앞서의 결과들에서 예측할 수 있듯이 Cr₂O₃를 포함한 상당량의 산화물이 형성된 TiAlN의 경우 코팅되지

않은 Hastelloy 합금에 비해 큰 내마모성의 이점을 보이지 못하고 있다. 비교적 적은 산화물이 형성된 Al_2O_3 박막의 경우 약간의 증진된 내마모 물성을 보이고 있으며 이는 기존의 공기중에서 $1000^\circ C$, 40시간 열처리 후 측정된 마모물성 결과와도 거의 일치하고 있다[8]. Al 확산코팅 시편의 경우 코팅되지 않은 시편과 질화물 및 산화물 표면 코팅된 시편들 보다 가장 우수한 마찰마모 특성을 보였다. 이는 앞서의 결과들에서 보였듯이 취성을 가지는 표면 Cr_2O_3 층의 성장억제와 Al의 내부확산을 통한 Al_xNi_{1-x} 합금의 형성으로 표면 및 표면내층의 구조가 치밀해지는 결과로 여겨진다.

초고온에서 장기간 사용되는 열교환기용 부품으로써 Hastelloy X는 자연적으로 형성되는 취성을 가지는 두꺼운 산화물(Cr_2O_3) 피막으로는 기계적 구조물을 보호하는데 한계가 있으므로 이를 보완하기 위해 본 연구와 같은 표면처리를 통한 물성증진이 필요하다. 현 단계까지의 내열, 내식성 및 내마모성에 대한 실험을 종합한 결과, 질화물인 TiAlN, 산화물인 Al_2O_3 표면코팅 보다는 Al 확산코팅이 비교적 우수한 결과를 보였다.

4. 결 론

VHTR의 열수송계(IHX) 핵심소재인 Ni-Cr계 Hastelloy X 합금의 공기 및 헬륨분위기 하 고온물성에 미치는 표면처리의 영향에 대한 연구하였다.

$900^\circ C$ 이상의 고온에서 표면처리 되지 않은 Hastelloy X 합금의 표면은 과도한 불균질 Cr_2O_3 층의 성장이 발생함으로 고온물성이 저하되게 된다. 따라서 이를 억제하고 고온 내열, 내식 및 내마모성 개선을 위해 Hastelloy 합금 상에 PVD법에 의한 TiAlN 및 Al_2O_3 보호피막을 형성시켰으며, pack cementation에 의한 Al 확산코팅 시편을 제조하였다. 질화물인 TiAlN 박막의 경우 고온에서 Cr_2O_3 의 생성을 막지 못했으며, 내마모성 면에서도 코팅되지 않은 시편보다 좋은 물성을 보이지 않았다. 산화물 Al_2O_3 박막의 경우엔 산소의 내부 확산과 Cr의 표면확산을 억제해 과도한 Cr_2O_3 의 생성을 일부 줄일 수 있었으며, 비교적 균질한 미세구조와 코팅되지 않은 합금에 비해 약간 우수한 정도의 내마모 특성을 보였다.

Al 확산코팅의 경우 표면 및 표면내층에 치밀한 Al_xNi_{1-x} 합금층이 형성되어 과도한 Cr_2O_3 막의 형성이 가장 크게 억제되었으며 가장 우수한 마찰마모 특성을 보여 초고온 열수송계 응용에 가장 적합한 표면처리 방법으로 여겨진다.

참 고 문 헌

- [1] Next Generation Nuclear Plant Materials Research and Development Program Plan, INEEL/EXT-04-02347 (2004).
- [2] T. Takizuka, "Reactor technology development under the HTTR project", Progress Nucl. Energy 47(1-4) (2005) 283.
- [3] P.R. Sahn and M.O. Speidal, High Temperature Materials in Gas Turbines, Elsevier, New York (1974).
- [4] M. Shindo and H. Nakajima, "Evaluation of Al_2O_3 and TiN coating on Hastelloy XR alloy under aggressive conditions", ISIJ Int. 29 (1989) 793.
- [5] K.A. Gruss and R.F. Davis, "Adhesion measurement of zirconium nitride and amorphous silicon carbide coatings to nickel and titanium alloys", Surf. Coat. Technol. 114 (1999) 156.
- [6] L. Jian, C.Y. Yuh and M. Farooque, "Oxidation behavior of superalloys in oxidizing and reducing environments", Corros. Sci. 42 (2000) 1573.
- [7] T. Takeda, K. Kunitomi, M. Ohkubo and T. Saito, "Air vent in water chamber and surface coating on liner slides concerning auxiliary cooling system for the high temperature engineering test reactor", Nucl. Eng. Des. 185 (1998) 229.
- [8] H. Cho, D.M. Lee, J.H. Lee, K.H. Bang and B.W. Lee, "Thermal oxidation behavior of ceramic-coated Ni-Cr-base superalloys", Surf. Coat. Tech. 202 (2008) 5625.
- [9] A. von Richthofen, R. Cremer, M. Witthaut, R. Dornick and D. Neuschütz, "Composition, binding states, structure, and morphology of the corrosion layer of an oxidized $Ti_{0.46}Al_{0.54}N$ film", Thin Solid Films 312 (1998) 190.
- [10] C.T. Huang and J.G. Duh, "Stress and oxidation behaviors of r.f.-sputtered (Ti,Al)N films", Surf. Coat. Technol. 81 (1996) 164.
- [11] A. Mitsuo, S. Uchida, N. Nihira and M. Iwaki, "Improvement of high-temperature oxidation resistance of titanium nitride and titanium carbide films by aluminum ion implantation", Surf. Coat. Technol. 103-104 (1998) 98.