

가스 분사법으로 제조한 Mg-Zn-Y 합금의 플라즈마 전해 산화 피막 특성에 관한 연구

장시영* · 조한경 · 이두형 · 김택수^a

한국항공대학교 항공재료공학과, ^a한국생산기술연구원 신소재본부 나노소재팀

Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Mg-Zn-Y Alloys Prepared by Gas Atomization

Si Young Chang*, Han Gyoung Cho, Du Hyung Lee and Taek Soo Kim^a

Department of Materials Engineering, Korea Aerospace University, Gyeonggi-do 412-791, Korea

^aR&D Division for Advanced Materials, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-130, Korea

(Received November 23, 2007; Accepted December 10, 2007)

Abstract The microstructure, mechanical and electrochemical properties of plasma electrolytic coatings (PEO) coatings on Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys prepared by gas atomization, followed by compaction at 320 for 10 min under the pressure of 700 MPa and sintering at 380 and 420 respectively for 24 h, were investigated, which was compared with the cast Mg-1.0 wt%Zn alloy. All coatings consisting of MgO and Mg₂SiO₄ oxides showed porous and coarse surface features with some volcano top-like pores distributed disorderly and cracks between pores. In particular, the surface of coatings on Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloy showed smaller area of pores and cracks compared to the Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and Mg-1.0 wt%Zn alloys. The cross section micro-hardness of coatings on the gas atomized Mg-Zn-Y alloys was higher than that on the cast Mg-1.0 wt%Zn alloy. Additionally, the coated Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloy exhibited the best corrosion resistance in 3.5%NaCl solution. It could be concluded that the addition of Y has a beneficial effect on the formation of protective and hard coatings on Mg alloys by plasma electrolytic oxidation treatment.

Keywords : Plasma electrolytic oxidation, Mg-Zn-Y alloy, Gas atomization, Roughness, Thickness, Micro-hardness, Friction coefficient, Corrosion property.

1. 서 론

최근 환경 및 에너지 문제의 해결을 위해 경량합금의 연구에 많은 관심이 집중되고 있다. 특히 경량합금 중 하나인 마그네슘 합금은 알루미늄과 유사한 가공 용이성과 원자재 가격 수준으로 자동차 및 항공기 산업용 소재로서 그 사용범위와 수요량의 증加가 크게 기대되는 재료이다. 그러나 마그네슘의 고유 특성인 낮은 기계적 강도와 내식성 때문에 보다 넓은 산업에의 응용이 제한된다. 따라서 고강도 및 고 내식성을 가지는 마그네슘 합금개발에 대한 요구와

기대가 점차 커지면서 마그네슘 합금에 대한 연구가 점차 증가하고 있는 추세이다^{1,2)}.

이러한 마그네슘 합금은 일반적으로 주조공정에 의해 제조되고 있으나 최근에 가스 분사법에 의해 제조된 마그네슘합금을 성형하여 기존의 주조재에 비해 우수한 강도를 얻었다는 결과가 보고되었다³⁾. 이와 같이 분말 야금법 중 하나인 가스 분사법으로 제조된 마그네슘 합금분말은 기계적 특성의 향상과 함께 near net shape의 성형이 가능한 장점이 있다. 한편, 플라즈마 전해 산화(Plasma Electrolytic Oxidation) 피막처리는 아크를 이용하여 플라즈마를 형성하는 전기화학적

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-300-0168; E-mail : sychang@kau.ac.kr]

산화법으로서 주로 비철재료의 기계적 특성 및 내식성을 향상시킬 수 있는 표면 처리법 중 하나이다⁴⁾. 그러나, 이와 같은 비철재료의 기계적 특성 및 내식성의 향상을 위한 플라즈마 전해 산화 피막 처리에 관한 연구는 대부분 Al 및 Ti합금에 집중되어 있으며^{4,5)}, 현재 까지 마그네슘 합금에 적용한 예는 미비한 실정으로 그나마 대부분 주조 마그네슘 합금에 한정되어 있다⁶⁻⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 가스 분사법으로 제조된 Mg-Zn-Y계 마그네슘 합금 분말을 제조하여 성형소결한 후 플라즈마 전해 산화 피막처리를 하여 형성된 피막의 미세조직, 기계적 특성 및 부식특성을 조사하고, 주조 Mg-Zn합금 피막과 비교함으로써 Zn 및 Y의 영향을 조사검토하고자 하였다.

2. 실험방법

Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y와 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 분말을 최근에 보고된 바와 같은 공정 조건하⁹⁾에서 가스 분사법을 이용하여 제조하였다. 가스 분사법에 의해 제조된 합금분말을 각각 320°C에서 700 MPa의 압력으로 10분간 성형한 후 각각 380°C 및 420°C에서 24시간 동안 소결하여 지름 11.35 mm의 플라즈마 전해 산화 피막처리용 시편을 얻었다. 표 1에 본 실험에서 사용된 성형 및 소결 조건을 나타내었다. 플라즈마 전해 산화 피막처리는 양극에 성형한 마그네슘합금을 음극에는 STS316L을 사용하여, KOH와 water glass($2\text{Na}_2\cdot 2\text{SiO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$)의 혼합 전해액 속에서 전류밀도를 $2\times 10^3 \text{ A/m}^2$ 로 일정하게 하여 50분간 행하였다. 코팅층의 단면적은 주사전자현미경으로 관찰하였고 XRD를 이용하여 코팅층의 성분을 분석하였다. 두께와 표면 조도의 측정에는 Image analyzer와 SE-1700 알파 표면 조도측정기를 사용하였다. 미세경도는 50 g의 하중으로 비커스 경도계를 이용하여 측정하였으며, micro-scratch 시험기를 이용하여 20 N의 하중하에

서 0.5 mm/min의 속도로 micro-scratch시험을 하여 마모계수를 측정하였다. 부식특성은 3.5% NaCl 용액 분위기하에서 전기화학적 실험을 통하여 평가되었다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 가스 분사법으로 제조된 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금분말 및 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금분말을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 가스 분사법으로 제조된 Mg 합금분말들은 표면이 매끄러우며 거의 구형에 가까운 형상을 나타내고 있으며, 그림 2의 분말 크기 분포에서 알 수 있는 바와 같이 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금분말과 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금분말은 대략 2~100 μm의 크기 범위를 가지며, 평균 입도는 각각 약 32 μm과 28 μm를 나타내었다.

그림 3은 가스 분사법으로 제조된 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금분말과 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금분말을 이용하여 320°C의 온도에서 700 MPa의 압력으로 10분간 성형한 후 각각 380°C 및 420°C의 온도에서 24시간동안 소결 열처리한 시편의 초기 미세조직을 관찰한 것이다. 주조 Mg-1.0 wt%Zn 합금은 분말 야금법으로 제조된 Mg 합금과 비교하기 위해 사용되었다. 가스 분사법으로 제조된 Mg-Zn-Y 합금분말의 초기 평균입도가 대략 30 μm 이었으나 고온성형 후 소결 열처리하는 과정에서 성장하여 더 큰 결정립을 형성하였다. 그러나 분말 야금법으로 제조된 Mg 합금들은 주조된 Mg-1.0 wt%Zn 합금의 입계 크기 보다는 더 작은 결정립 크기를 나타내었다. 한편 Zn 함량에 따라 다른 소결 온도에서 소결된 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금과 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금에서는 입자들 사이에 약간의 기공이 관찰되나 대체적으로 입자들이 잘 결합되어 있고, 밀도 측정 결과 약 98%의 높은 소결 밀도를 나타내었다.

Table 1. Compaction and sintering conditions used in this study

Sample	Compaction	Sintering
Mg-1.0 wt%Zn(cast)	-	For 20 h at 380°C (Homogeneous treatment)
Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y(powder)	700 MPa at 320°C for 10 min	For 24 h at 380°C
Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y(powder)	700 MPa at 320°C for 10 min	For 24 h at 420°C

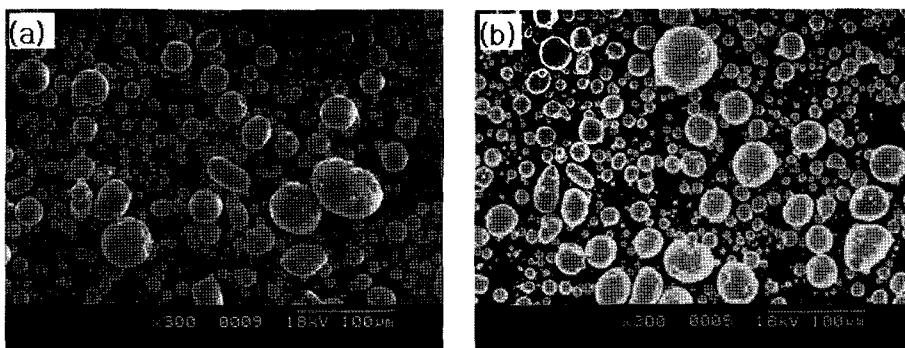


Fig. 1. SEM morphologies of the (a) Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and (b) Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys powders prepared by gas atomization.

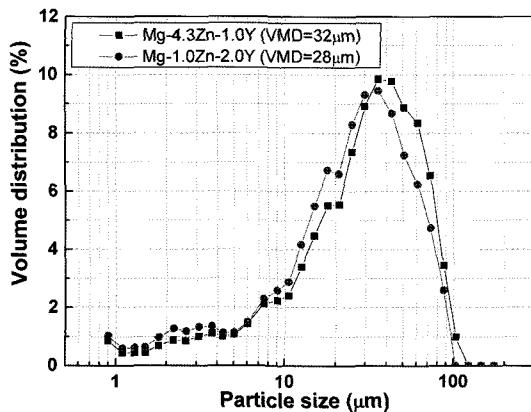


Fig. 2. Size distribution of powder particles.

Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금과 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 소결체에 50분간 플라즈마 전해 산화 피막 처리하여 형성된 피막을 SEM으로 관찰하고 화상해석에 의한 이미지 분석을 통하여 측정한 표면 기공과 균열의 분율을 주조 Mg-1.0 wt%Zn 합금의 피막과 비교하여 그림 4에 나타내었다. Mg-4.3

wt%Zn-1.0 wt%Y 합금과 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 소결체의 피막 표면에는 불규칙하게 다공질의 피막이 형성되고, 화산 분화구형상의 기공과 균열이 관찰되어 주조재와 같은 특성을 나타내었다. 화상해석을 통한 이미지 해석 결과, Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금에 형성된 피막 표면의 기공과 균열이 가장 적게 나타난 반면 주조 Mg-1.0 wt%Zn 합금에 형성된 피막 표면에는 상대적으로 많은 기공과 균열이 확인되었다. 이와 같이 플라즈마 전해 산화 피막 처리에 의해 형성된 피막의 표면에서 미세균열들이 관찰되는 것은 방전구역에서 용융된 산화물이 급속히 응고되면서 발생한 열 응력에 의해서 발생된다고 알려져 있다^{5,10}.

그림 5에 각각의 마그네슘 합금에 50분 동안 피막 처리하여 형성된 피막의 단면을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 모재와 수지사이에 플라즈마 전해 산화 피막처리에 의해 형성된 전형적인 피막의 형상이 관찰되고, 피막은 모재 쪽의 상대적으로 조밀한 조밀층과 수지 쪽의 기공층으로 이루어져 있다. Mg-

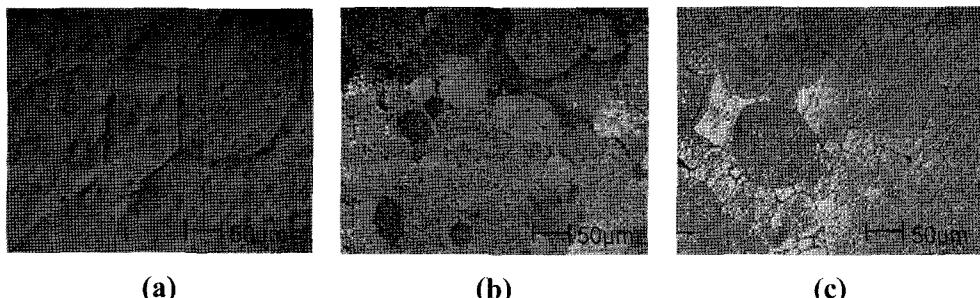


Fig. 3. Microstructures of (a) Mg-1.0 wt%Zn after homogeneous treatment, (b) Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and (c) Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys after compaction and sintering.

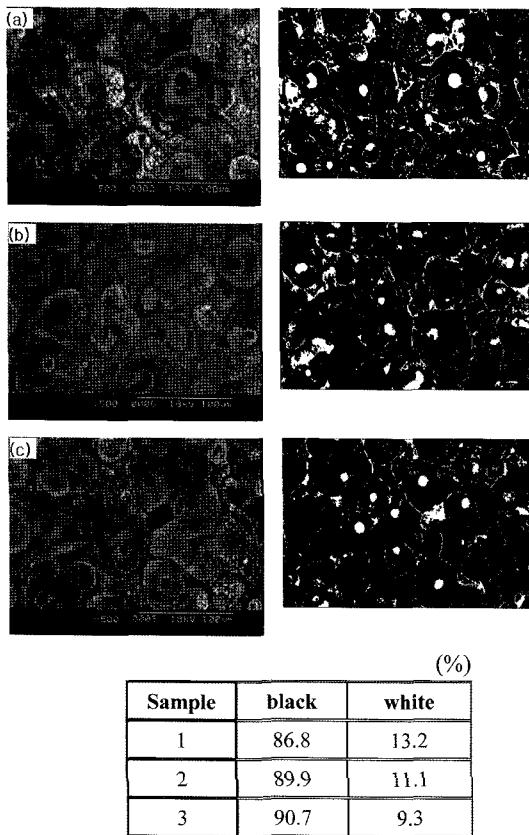


Fig. 4. Surface morphologies and image analysis of coatings on (a) Mg-1.0 wt%Zn, (b) Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and (c) Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys.

4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금과 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금에 피막처리 하여 형성된 피막의 조밀층은 주조된 Mg-1.0 wt%Zn합금과 비교하여 균일하고 치밀하게 분포되어 있다. 그림 4와 그림 5로부터 측정된 각 합금에 형성된 피막의 두께와 표면조도를 그림 6에 정량적으로 나타내었다. 모든 시편의 표면에 형성

된 피막의 두께는 약 55 μm 로 비슷하게 측정되었으며 표면 조도 또한 큰 차이는 없었다.

EDS에 의한 피막의 성분 분석 결과를 그림 7에 나타내었다. 우선 Mg, Zn, Y 및 소량의 O와 Si이 Mg-Zn-Y 합금 모재에서 분석되었다. 특히 결정입내를 분석한 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금의 경우는 낮은 Zn와 Y농도를 보였으나, 결정입계를 분석한 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 모재에서는 높은 Zn와 Y농도를 보였다. 이러한 결과는, Mg-Zn-Y 합금에서 Zn와 Y은 결정입내 보다는 결정입계에서 Zn, Y rich 3원상을 형성한다는 최근 결과와 일치한다^{11,12)}. 한편, 형성된 피막에서는 기본적으로 Mg, Si 및 O 와 소량의 Zn, Y이 확인되었다. 특히 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 피막에서 Y이 다량 분석되었다. 이러한 EDS 결과로부터 주조 Mg-1.0 wt%Zn 합금과 성형소결된 Mg-Zn-Y 합금 피막에 생성된 상을 분석한 X선 회절 패턴 결과를 그림 8에 나타낸다. 모든 Mg 합금 표면에 형성된 피막에서는 Mg 산화물인 MgO, Mg₂SiO₄ 및 α -Mg의 피크가 검출되었으며 이 결과로부터 형성된 피막은 MgO와 Mg₂SiO₄의 산화물로 이루어져 있는 것으로 확인되었다. 이와 같은 산화물은 플라즈마 전해 산화 피막처리에 의해 발생되는 플라즈마 아크가 Mg 합금과 전해질을 구성하는 원소와 산소간의 복잡한 화합물 생성 반응을 일으켜 기지표면에 생성된다¹³⁾. 플라즈마 전해 산화 피막처리 시 형성되는 피막의 상을 결정하는 가장 중요한 요인은 모재와 전해질 용액을 구성하는 원소의 종류이며, 이것에 의해 Mg 합금 표면에 형성되는 피막을 구성하는 상의 종류가 결정된다. 즉, Mg₂SiO₄은 본 실험에서 사용한 전해액이 분해함으로써 공급된 Si으로부터 형성된다. Mg₂SiO₄ 산화물의 형성은 최근의 플라즈마 전해 산화 처리된 AZ31B 마그네슘

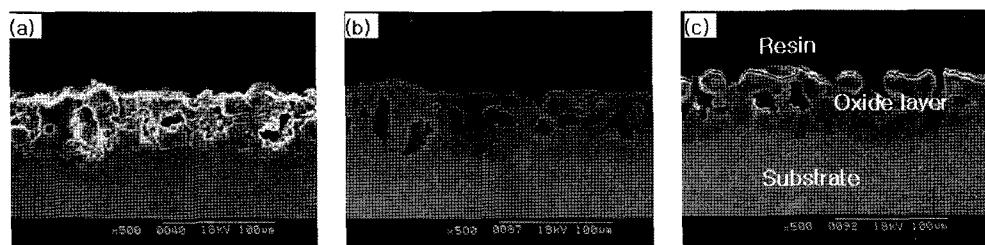


Fig. 5. Cross section morphologies of coatings on (a) Mg-1.0 wt%Zn, (b) Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and (c) Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys.

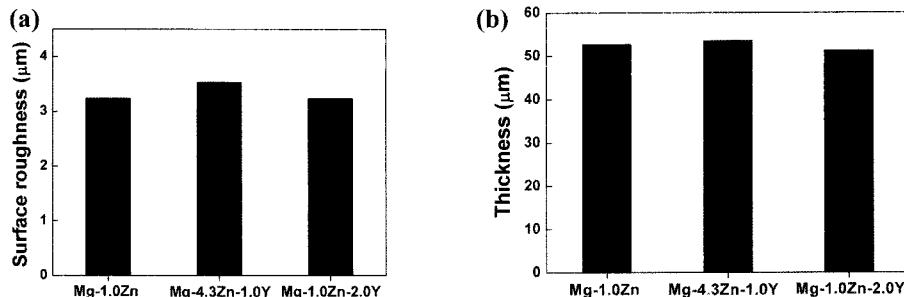


Fig. 6. Surface roughness and thickness of coatings on Mg-1.0 wt%Zn, Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys.

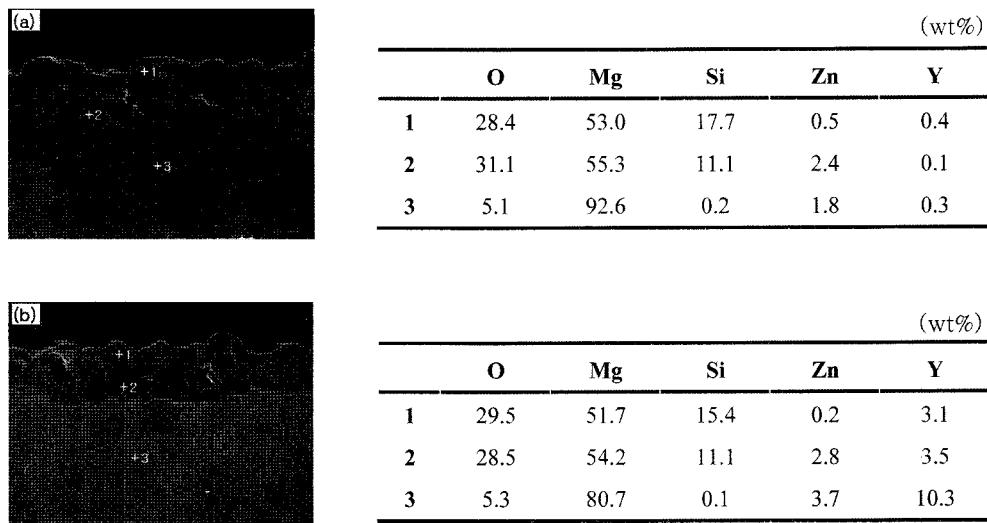


Fig. 7. EDS analyses of coatings on (a) Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and (b) Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys.

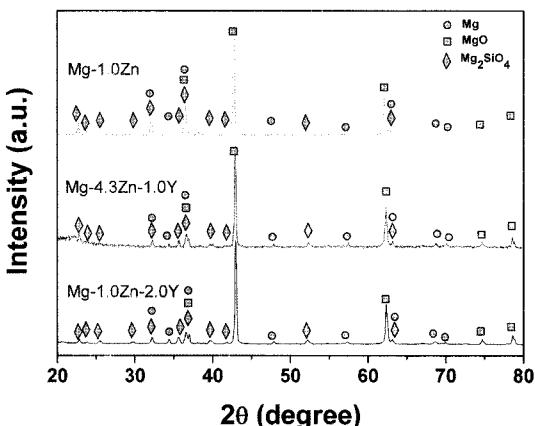


Fig. 8. XRD patterns of coatings on Mg-1.0 wt%Zn, Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys.

합금에 관하여 보고된 결과와도 일치한다¹⁴⁾. 한편, XRD 분석결과 Zn와 Y와 관련된 산화물 피크는 검출되지 않았으나, 소량의 Zn와 Y이 분석된 EDS결과로부터 Zn 및 Y와 관련된 산화물이 형성되었다고 생각된다.

그림 9는 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금과 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금을 피막처리하여 형성된 피막의 조밀층 경도와 표면경도를 나타내고 있다. Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금과 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 피막의 조밀층 경도는 약 450 Hv로 주조재인 Mg-1.0 wt%Zn 합금 피막의 경도보다 더 높았으며 표면경도는 상대적으로 표면의 기공과 균열의 부피 분율이 적은 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금이 약간 높은 경도를 나타내었다. 특히 본 실험에서 가스 분사법으로 제조한 Mg-Zn-Y 합금분말의

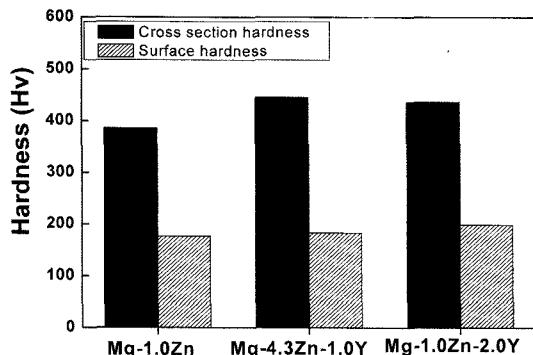


Fig. 9. Micro-hardness of coatings on Mg-1.0 wt%Zn, Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys.

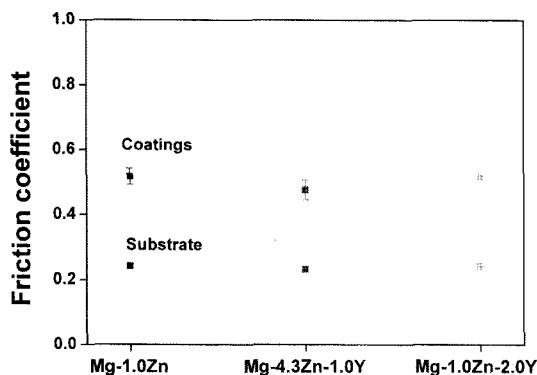


Fig. 10. Friction coefficient of coatings on Mg-1.0 wt%Zn, Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys.

피막 경도는 기존에 보고된 플라즈마 전해 산화 피막처리한 주조 AZ91 Mg합금 피막의 경도인 400

$Hv^{15)}$ 보다 높았다.

또한 각각의 Mg합금에 피막 처리하여 형성된 피막의 마찰계수를 그림 10에 나타내었다. 피막의 마찰계수는 모재의 마찰계수에 비하여 2배정도 증가하여 플라즈마 전해 산화 피막이 마그네슘 합금의 마모특성 향상에 크게 기여하는 것이 확인되었다. 한편 성형소결된 Mg-Zn-Y 합금 및 주조 Mg-1.0 wt%Zn 합금의 마찰계수는 거의 차이가 없었으나, Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 피막의 마찰계수가 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금과 Mg-1.0 wt%Zn 합금 피막의 마찰계수보다 훨씬 작은 오차범위를 나타내었다. 이러한 오차범위는 피막을 구성하고 있는 기공층과 조밀층의 분포에 의한 결과로서, Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금에 형성된 피막이 상대적으로 적은 기공층을 가지며 치밀하게 분포하고 있다는 것을 의미한다.

그림 11은 3.5%NaCl 용액 속에 침지한 플라즈마 전해 산화 피막처리한 마그네슘 합금의 분극 곡선을 보여준다. 피막 처리한 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금은 가장 높은 평형 전위와 가장 작은 전류밀도를 나타내어, Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금보다 우수한 부식특성을 나타내었으며, 특히 Y을 함유하지 않은 Mg-1.0 wt%Zn 합금 피막 보다는 월등히 우수한 부식특성을 나타내었다. 이와 같이 높은 Y의 첨가에 의한 마그네슘합금 피막의 부식 특성의 향상은, 비록 본 연구에서 피막에서의 Y계 산화물은 확인되지 않았으나, 그림 7의 EDS 결과로부터 Y계 산화물의 형

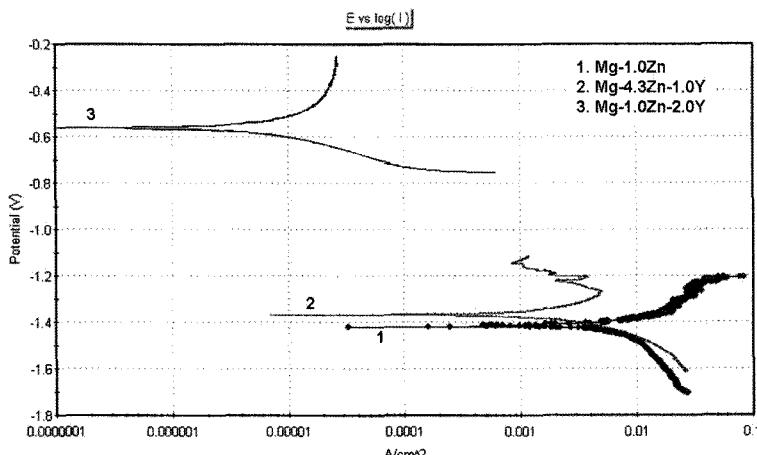


Fig. 11. Polarization curves in 3.5%NaCl solution for Mg-1.0 wt%Zn, Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y and Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y alloys.

성에 기인한다고 생각된다. 일반적으로 마그네슘 합금에 Y 등과 같은 희토류원소의 첨가는 마그네슘 합금의 부식특성의 유효하다고 알려져 왔으나¹⁶⁾, 본 실험에서와 같이 플라즈마 전해 산화 처리한 마그네슘 합금 피막의 부식 특성의 향상에 관한 체계적인 결과는 현재까지 보고된 바가 없다. 또한, 기공과 균열의 다공성 불균일한 미세구조를 가지는 Mg 산화물은 부식저항성을 저하시키고, 또한 아연의 첨가는 마그네슘의 부식특성을 저하시킨다고 알려져 있다¹⁷⁾. 따라서, 그럼 4의 결과에서처럼 피막 표면에서 보다 적은 기공과 균열의 부피분율을 보이고, 적은 양의 Zn과 높은 Y을 함유한 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 피막이 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금과 Mg-1.0 wt%Zn 합금피막보다 우수한 부식특성을 나타내었다고 생각된다.

결론적으로, 성형소결된 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 피막 및 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금 피막이 주조 Mg-1.0 wt%Zn 합금 피막 보다 우수한 경도와 부식 특성을 나타내고, 특히 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 피막이 가장 우수한 부식 특성을 나타내는 결과로부터, 합금의 제조 방법보다는 Y의 첨가가 플라즈마 전해 산화 처리한 마그네슘 합금 피막의 경도 및 부식 특성의 향상에 크게 영향을 미치는 것이 분명하여졌다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스 분사법으로 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금분말과 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금분말을 제조하여 320°C의 온도에서 700 MPa의 압력으로 10분간 성형한 후 각각 420°C 및 380°C의 온도에서 24시간 소결하였다. 소결한 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금과 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금에 50분간 플라즈마 전해 산화 피막처리를 한 후 형성된 피막의 특성을 피막처리 한 주조재 Mg-1.0 wt%Zn 합금과 비교, 조사 하였다. XRD 분석 결과 모든 Mg 합금의 피막에서 MgO 및 Mg₂SiO₄ 산화물의 형성이 확인되었으며, 또한 EDS분석 결과 Y와 Zn이 분석되었다. 화산모양의 기공과 균열들이 불규칙하게 분포하고 있는 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금의 피막표면은 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금과 Mg-1.0 wt%Zn 합금보다 더 작은 기공 및 균

열의 부피분율을 나타내었으며, 피막의 마찰계수 오차범위 또한 가장 작게 측정되었다. Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금 피막 및 Mg-4.3 wt%Zn-1.0 wt%Y 합금 피막은 주조 Mg-1.0 wt%Zn 합금의 피막보다 높은 경도와 우수한 부식특성을 나타내었다. 특히 피막 처리한 Mg-1.0 wt%Zn-2.0 wt%Y 합금이 가장 좋은 부식특성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 Zn보다는 Y이 플라즈마 전해 산화 피막처리한 마그네슘합금 피막의 형성, 기계적 및 부식 특성의 향상에 유효한 원소라고 생각된다.

감사의 글

이 논문은 민군겸용기술개발사업(04-KI-MP-01)의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Kojima and S. Kamado: Mater. Sci. Forum, **488** (2005) 9.
2. T. M. Yue, Q. W. Hu, Z. Wei and H. C. Man: Mater. Letters, **47** (2001) 165.
3. M. Sugamata, S. Hanawa and J. Kaneko: Mater. Sci. Eng. A, **226-228** (1997) 861.
4. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S. J. Dowey: Surface and Coatings Tech., **122** (1999) 73.
5. A. L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Leyland and A. Matthews: Surface and Coatings Tech., **182** (2004) 78.
6. J. A. Curran and T. W. Clyne: Surface and Coatings Tech., **199** (2005) 177.
7. S. Y. Chang, Y. L. Kim, B. H. Song and J. H. Lee: Mater. Sci. Forum, **539-543** (2007) 1224.
8. S. Y. Chang, Y. L. Kim and Y. D. Kim: Korean J. of Mater. Research, **17** (2007) 648.
9. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Matsumoto: Mater. Trans., **42** (2001) 1172.
10. A. V. Apelfeld, O. V. Bespalova, A. M. Borisov, O. N. Dunkin, N. G. Goryaga, V. S. Kulikauskas, E. A. Romanovsky, S. V. Semenov and I. V. Souminov: Nucl. Inst. and Meth. B, **161-163** (2000) 553.
11. T. S. Kim, H. J. Chae, J. K. Lee, H. G. Jung, Y. D. Kim and J. C. Bae: Mater. Sci. Forum, **534-536** (2007) 793.
12. J. K. Lee, T. S. Kim, H. G. Jeong and J. C. Bae: Mater. Sci. Forum, **534-536** (2007) 833.
13. Q. Dong, L. Xiao and Q. Luo: Mater. Sci. Forum, **488-489** (2005) 667.

14. H. Guo, M. An, S. Xu and H. Huo: Mater. letters, **60** (2006) 1598.
15. J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou and T. Xu: Appl. Surface Sci., **252** (2005) 345.
16. D. J. Sakkinen: SAE Technical Paper Series, **940779** (1994) 70.
17. E. Ghali: Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd Ed., John Wiley and Sons Inc., (2000) 793.