<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 45, No. 5, 2012.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2012.45.5.198>

질산가스분위기에서 황산 양극산화 피막처리된 Al6070 합금의 부식특성

장일호^a, 정도영^b, 국진선^{c*}

^a국방기술품질원, ^b(주)한화 여수사업장, ^c한려대학교 방사선학과

Corrosion Characteristics of the Sulfuric Acid Anodized Film Formed on Al6070 Alloy in Nitric Acid Vapor Environment

Il Ho Chang^a, Do Young Jung^b, Jin Seon Gook^{c*}

^aDefense Agency for Technology and Quality, Seoul 130-871, Korea

^bYeosu Factory, Hanwha Corporation, Yeosu 550-190, Korea

^cDepartment of Radiology, Hanlyo University, Gwangyang 545-704, Korea

(Received October 15, 2012 ; revised October 30, 2012 ; accepted October 30, 2012)

Abstract

The corrosion properties of anodized films on aluminium 6070 alloy in a sulfuric acid have been studied. Comparison to evaluate the anodized A6070 and pure 6070 specimen, corrosion tests in HNO₃ vapor environment of the 20 wt.% were performed up to 72 hours. Characteristics of film formation and surface morphology were examined by optical microscopy, FE-SEM, and EDS. The oxide film anodized in the sulfuric acid solution contained 5 to 10 wt.% of sulfur. In the initial stages of corrosion, anodized specimens exhibited corrosion resistance than the pure specimen. However, the corrosion conditions in 24 hours, corrosion was far more anodized specimen than pure specimen. Therefore, anodized films contained sulfur, nitric acid vapor in the environment is thought to stimulate corrosion.

Keywords: Sulfuric acid, Anodized films, Al6070 alloy, Nitric acid vapor, Corrosion

1. 서 론

Al 합금의 양극산화(anodizing)는 전해과정에 의해서 인위적으로 산화층(Al₂O₃)을 형성시키는 것으로 황산, 수산, 크롬산 등을 전해액으로 사용한다. 양극산화반응을 통해 생성된 산화피막은 경도 및 내식성의 증가, 다양한 색상의 착색 등 표면 물성 개선을 통하여 공업적으로 유용하며 용도 또한 다양하다. 알루미늄의 양극산화는 전해용액의 산소이온과 수산이온이 알루미늄 표면에서 내부로 전이되어 Al 소지금속과 결합함으로써 얇은 장벽층(barrier layer)과 두꺼운 다공성층(porous layer)을 이루는 이중구조를 갖는 알루미늄의 산화피막과 수산화피막을 형성한다¹⁻³⁾. 알루미늄 또는 그 합금을 양극산화

하여 생성된 산화피막의 특성은 전해용액의 조성 및 양극산화조건에 따라 크게 달라진다²⁻⁵⁾. 따라서 알루미늄의 양극산화는 사용목적에 따라 전해용액이 매우 중요하다고 할 수 있다.

황산용액에 의한 양극산화 피막 처리법은 가장 경제적이란 의미에서 널리 행해지고 있으나 공동(cavity)이나 틈(crevice)이 있는 경우 황산용액으로 인해 부식을 일으키는 원인이 되기도 한다. 또한, 황산법에 의한 양극산화는 정상적인 공정을 거쳐 처리된다고 해도 피막층에 일정량의 황화물을 포함하고 있다.

방산제품에 적용되는 60 mm 고폭탄 날개결합체는 Al6070재질을 사용하며, 약포형의 추진장약이 날개결합체를 감싸는 형태로 되어있고 흡습을 방지하기 위하여 보호방수주머니로 밀봉하여 사용한다. 날개결합체를 둘러싸는 추진장약은 장기간 저

*Corresponding author. E-mail : jinsun387@hanmail.net

장 시 니트로셀룰로즈(nitrocellulose)의 자연분해 특성에 의해 NO_x 가스를 발생시킨다. 이때 발생된 NO_x 가스는 보호방수주머니의 내부에 잔존하는 수분과 결합하여 질산(HNO_3)을 생성시킬 수 있으며, 분해된 NO_x 가스의 농도가 짙어 질수록 자연분해를 더욱 촉진시키는 특성을 갖고 있다⁶⁾.

한편 날개결합체로 사용되는 Al6070재질은 그 자체로 일반 부식에 비교적 내식성이 우수하여 보호 피막이 없이 산업용이나 해안가 환경에서 사용이 가능하지만 특수한 환경에서는 황산용액으로 양극산화 처리하여 표면경도를 높이고 내식성을 증가시켜 사용되고 있다. 그러나 NO_x 가스가 발생하는 60 mm 고폭탄 날개결합체의 경우 양극산화 피막층이 부식되는 백화현상이 발생하였고 부식정도를 분석한 결과 소지금속까지 부식되었음이 확인되었다. 추진제의 자연분해에 의해서 발생하는 NO_x 가스와 수분이 결합하여 질산을 형성할 수 있는 환경조건과 양극산화과정에서 피막에 잔존하는 황화물이 공존하는 닫힌계를 형성하는 것으로 추정된다. 이러한 특수 환경은 통상적인 부식 환경과 다른 경우이며 일반적으로 알려진 부식현상과는 다른 양상을 나타낼 수 있으며 이에 대한 부식특성에 관한 연구는 잘 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 Al 합금의 부식속도가 상대적으로 높은 질산농도(20 wt.%)의 증기분위기로 부식환경을 조성하고 양극산화 피막처리를 하지 않은 순수한 A6070 시험편과 황산법으로 양극산화 피막처리된 A6070 시험편을 동일 조건에서 부식 시험하여 양극산화층에 함유된 황화물이 피막층의 내식성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 준비

본 연구에서는 상용 A6070 T6 합금평판을 두께 2 mm, 가로 20 mm, 세로 25 mm로 가공한 후 양극산화용 양극으로 사용하였다. 양극산화를 하기 전에 전처리로서 준비된 양극산화용 시편의 표면에 있는 불순물을 제거하기 위하여 60°C에서 5분간 알카리용액으로 탈지하였다. 이후 60°C에서 100 g/l의 NaOH 용액에 침지하여 60초 동안 에칭을 행하였다. 에칭으로 발생한 얼룩을 제거하기 위해 상온에서 50%(v/v) HNO_3 용액에 60초 동안 침지해두었다. 이러한 전처리과정의 각 단계가 끝날 때마다 시편의 표면에 부착된 용액을 제거하고자 증류수로 수회 세척하였다. 양극산화는 직류전원을 이용하여 18 V의 직류전원을 인가하였고, 전해용액은 180 g/l

H_2SO_4 용액이었으며, 온도는 24°C로 약 30분간 유지하였다. 또한 양극산화하는 동안 전해용액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 순환수조를 이용하여 이중관내에 냉각수를 순환시켰으며, 확산의 영향을 방지하기 위하여 교반하였다. 상대전극으로는 반응극과 같은 알루미늄을 사용하였으며, 전극간 거리는 40 cm로 고정시켜 양극산화를 실시하였다.

2.2 내식성 시험

양극산화 처리된 시험편의 내식성 시험을 위하여 그림 1과 같이 시험편의 상단에 직경 4 mm의 홀을 가공하였다. 이 시험편을 직경 2 mm의 순수한 알루미늄 와이어에 일정간격을 두고 거치하였다. 또한 시험편의 대조를 위해 각각 양극산화 미처리 시편과 양극산화 처리 시편으로 구분하였다.

내식성시험은 그림 2와 같은 유리재질의 용기에 20 wt.%의 질산용액을 일정량 채운 후 상단에 시험편을 거치하여 질산용액과 시험편이 직접 접촉하지 않고 질산용액으로부터 형성되는 증기가 시험편 표면과 반응하도록 하였다. 시험온도는 자동온도조절장치로 50°C를 유지하였으며 이 때 용액의 증발을 억제하기 위하여 유리용기 상단에 냉각기(콘덴서)를 설치하였다. 시험시간은 30분에서 최대 100 시간까지 하여 정해진 시간에 도달하면 해당 시험편을 채취하여 빠른 시간 내에 드라이어로 수분을 제거하여 추가부식을 억제하고자 비닐봉투에 넣어 밀봉하였다.

Fig. 1. Specification of the specimen and mounted appearance.

Fig. 2. Schematic diagram of corrosion test apparatus.

2.3 표면 분석

양극산화 처리 시편에 대한 산화피막층의 두께 및 부식시험 후 표면의 형태학적 미세구조는 각각 광학현미경과 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하였으며, X선분광분석(EDS)를 이용하여 피막층의 화학적 조성을 분석하였다.

3. 실험 결과

그림 3은 A6070 합금 표면에 양극산화 처리된 시험편의 코팅층 단면과 EDS 결과를 나타낸 것으로 코팅층 두께는 평균 $15\mu\text{m}$ 로 매우 균일하였으며, 모재와의 접합부도 매우 양호하였다. EDS로 분석한 결과 코팅층 단면과 표면에서 약 5 wt.%의 황(S)이 검출되었다.

그림 4는 질산농도 20 wt.%, 온도조건 50°C 의 닫힌 분위기에서 최대 72시간까지 경과한 시험편의 형상을 나타낸 것이다. 양극산화 미처리 시편의 경우 시간의 증가와 함께 점차 표면에 산화물층이 생성되고 있다. 반면 양극산화 처리 시편은 시간의 증가와 함께 양극산화 피막이 점차 박리되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 양극산화 피막은 질산분위기에서 일정시간 노출되는 경우 부식으로 인하여 박리되는 것으로 사료된다.

그림 5는 양극산화 처리 전·후 시편의 부식시간

에 따른 조직변화를 나타낸 것이다. 부식시험 전 양극산화 처리시편은 표면에 $10\mu\text{m}$ 이하의 직경을 갖는 다양한 크기의 미세기공이 표면 전 영역에 걸쳐 불균일하게 형성되는 것이 관찰되었다.

황산 전해용액에서 생성된 산화피막 표면의 경우 흠이 없는 표면은 비교적 매끄러운 형태를 보였으나 국부적으로 피막의 용해가 강하게 일어나 거대 크레이징(crazing)이 형성된다고 알려져 있으며, 그러나 이러한 흠이나 크레이징은 피막 극표층에만 형성된 것으로 미세기공(pore)처럼 모재까지 침투하는 경로역할을 제공하지는 않는 것으로 알려져 있다⁷⁾.

양극산화 미처리 시편은 부식시간 30분 만에 시편표면적의 50%에서 초기 부식이 시작되고 있으며, 이후 4시간까지 입계를 따라 균일하게 부식이 진행된다. 반면 양극산화 처리 시편은 부식시간 30분에는 부식현상이 관찰되지 않으며, 이후 2시간까지는 미소부위에서 입계부식이 발생하다가 4시간에 이르면 표면에 균일하게 약 $1\sim 5\mu\text{m}$ 정도의 미세기공(pore)이 발생하였다. 양극산화 처리시편에서 미소부위의 입계부식이 나타나는 원인은 코팅층이 불균일하여 상대적으로 코팅층이 얇기 때문으로 생각된다.

그림 5(continued)에서 24시간이 경과하면 양극산화 미처리 시편은 부식의 정도가 일정한 반면 양극산화 처리 시편은 코팅층 이하까지 부식이 진행되

Fig. 3. Cross section and EDS results of anodized coating layer.

Fig. 4. Surface morphology corroded for 0~72 hr in a nitric acid vapor environment of the non anodized A6070 specimen and anodized A6070 specimen.

Fig. 5. SEM images for surface morphology corroded for 0~4 hr in a nitric acid vapor environment of the specimens without and with anodization.

어 부분적으로 양극산화층이 박리되고 있다. 이후 48시간이 되면 양극산화 피막층은 모두 박리되고 모재층에서도 부식이 진행되는 것을 확인할 수 있다. 이후 72시간이 경과하면 양극산화 미처리 시편은 표면의 산화피막층에 큰 변화가 나타나지 않지만 양극산화 처리 시편은 산화피막층이 커지면서 모재로 더욱 부식이 진행되는 것을 확인하였다.

양극산화 미처리 시편의 경우 입계부식형태로 진

행되며, 시간이 경과하여도 계면의 박리현상은 나타나지 않는다. 반면 양극산화 처리시편은 8시간에서 약 1~5 μm 정도의 핀 홀 형태로 부식이 진행되어 12시간에서 약 10 μm 정도의 핀 홀이 양극산화층을 관통하게 된다. 이후 24시간이 경과하면 양극산화 층이 약 30% 정도 박리되면서 모재에서도 상당한 부식이 진행되고 있으며, 72시간이 경과하면 모재층의 박리가 시작된다.

Fig. 5. (continued) SEM images for surface morphology corroded for 8~72 hr in a nitric acid vapor environment of the specimens without and with anodization.

그림 6은 양극산화 처리하지 않은 A6070 시편을 각각 72시간 및 120시간 부식시험 후 표면상태를 비교한 것이다. EDS 분석결과 산화물층에서는 Al과 O가 주성분이지만 모재부는 Al과 합금원소가 주로 검출되었다. 따라서 표면에서는 초기에 형성된 산화피막에서 일부분 박리가 생기지만, 이러한 현상은 시간이 경과하여도 동일한 양상을 보이며 장시간 노출된 경우에도 모재로의 부식이 진행되지

않음을 확인할 수 있다.

그림 7은 양극산화 처리된 A6070시편을 각각 12시간, 24시간 그리고 48시간 부식시험 후 표면상태를 비교한 것이다. 12시간에서는 양극산화층에 약 5 μm 정도의 기공(pore)이 형성되며, 모재쪽으로 부식이 점차 진행되다가 24시간에 이르면 기공의 크기도 약 10 μm 정도로 커지고 양극산화층이 박리되기 시작한다. 이후 48시간에서는 시편 전체에서

Fig. 6. SEM images for surface morphology corroded in a nitric acid vapor environment of non anodized A6070 specimens (72 hr, 120 hr).

Fig. 7. SEM images for surface morphology corroded in a nitric acid vapor environment of anodized A6070 specimens (12 hr, 24 hr, 48 hr).

양극산화층의 박리가 발생하고 모재에서 부식이 발생된다. 시편을 EDS 분석한 결과 12시간 및 24시간의 양극산화피막층에서는 주로 Al과 O가 검출되었으나 48시간에서는 Al, O 뿐만 아니라 합금원소가 주로 검출되는 것으로 보아 모재부의 부식으로 판단할 수 있다.

따라서 양극산화 미처리시편의 경우 120시간이 경과하여도 모재내부로의 부식이 진행되지 않는 반면 양극산화 처리된 시편은 부식 초기에 양극산화 피막으로 인해 부식이 억제되지만 24시간 이후에서는 급격하게 모재로 부식이 진행되는 것을 알 수 있다.

4. 고 찰

4.1 양극산화 표면층의 S가 부식에 미치는 영향

실험결과로 보아 질산분위기에서 부식초기에는 양극산화 처리가 효과적으로 부식을 억제하지만 부식이 진행되어 일단 양극산화 층이 박리되면 모재에서 급속하게 부식이 진행되는 것으로 생각할 수 있다. 표 1은 질산증기분위기에서 부식시험하지 않은 양극산화 처리 전·후 A6070 시편의 표면을

Table 1. XRF results of non-anodized A6070 and anodized A6070 specimen (wt.%)

Elements	Non Anodized A6070	Anodized A6070
Al	96.5	70.5
Mg	0.67	0.16
Si	1.29	4.77
S	0.0008	19.2
Cr		1.0
Mn		0.84
Fe		0.18
Ni		1.7
Cu		0.8

XRF를 이용하여 성분 분석한 것이다. 양극산화 미처리 시편의 경우 S가 극소량 검출되는데 반하여 양극산화 처리 시편은 19.2 wt.%의 S가 검출되었다. 이는 오차를 감안하더라도 EDX에 의한 평균 5 wt.%의 S함량 보다 많은 양이다. 따라서 황산법으로 양극산화 처리된 시편의 표면은 상당량의 S를 함유하고 있음을 확인할 수 있다. 그림 7에서 양극산화 처리된 시편의 코팅층은 24시간에서 일정

부분 피막의 박리가 일어나고 48시간이 경과하면 완전한 피막의 박리가 일어나서 모재의 부식이 시작된다. 또한 표 2에서 보면 부식시간이 증가할수록 S의 함량은 감소하며 12시간과 24시간에서 N와 S가 함께 검출된다. 이러한 결과로 보아 양극산화 피막에 존재하는 5 wt.% 내외의 황화물 성분이 질산분위기에서 반응하여 부식을 가속화시키는 인자로 작용한다고 사료된다.

앞선 결과⁷⁾에 의하면 양극산화를 통해 생성된 산화피막(Al_2O_3)에는 황산 단독 전해용액(10 wt.%)에서 1.9~2.9 at.% 범위의 S를 함유하고 있다. 반면 황산에 1 M의 질산이나 0.5 M의 붕산을 첨가한 혼합전해용액에서는 5.5~7.5 at.% 범위의 S를 함유하고 있다. 혼합용액에서 S의 함량이 증가하는 것은 붕산과 질산의 뛰어난 흡착효과에 의해 양극산화반응 중 더욱 많은 SO_4^{2-} 이온이 피막의 기공내부에 흡착된 것으로 판단된다고 하였다⁷⁾.

표 2는 양극산화 처리한 A6070 시편의 부식시간에 따른 성분 분석을 나타낸 것이다. S의 함량변화를 보면 부식시간이 증가할수록 감소하며 12시간과 24시간에서 S와 N이 동시에 검출된다. 이 현상은

그림 7의 12시간 경과 후 피막층에 부식이 진행되어 24시간 경과하면 양극산화 층이 대부분 부식되는 현상과 부합된다. 양극산화 층의 부식은 S를 함유하고 있는 표층에 용해력(dissociation)과 산성도(acidity)가 황산에 비해 크고 흡착효과(absorption effect)가 뛰어난 질산성분이 이 부위에서 반응하여 부식이 시작된다고 사료된다⁷⁾. 질산은 부식되는 동안에 알루미늄 표면에서 더욱 많은 Al^{+3} 이온이 잘 용해되어 나와 주변의 O^{2-} 이온과 결합하여 짧은 시간에 더욱 두꺼운 Al_2O_3 산화피막을 형성한다고 하였다⁷⁾.

48시간 이후부터는 양극산화 층이 완전 박리되어 모재의 Al과 H_2O 가 결합하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 농포(gel)가 형성되는 단계로 진행된다고 판단된다.

동일시간으로 부식된 시험편의 상태를 비교하기 위하여 양극산화 처리 전·후 시편을 72시간 동안 유지한 후 시편표면을 관찰한 것이 그림 8이다. 양극산화 미처리시편의 경우 산화피막층(Al_2O_3)이 상당부분 박리되었지만 기지조직에는 더 이상 모재료의 부식 진행이 없는 것으로 보아 부동태층을 형성한 것으로 보인다. 반면 양극산화 처리된 시편은 그림 7의 결과와 같이 이미 양극산화층은 모두 박리되었으며, 모재에서 생성되는 산화막층의 틈 사이로 부식이 진행되고 있으며, 20 μm 정도의 피트가 형성하고 있다. EDS 분석결과 이러한 피트 주변에 부식 72시간이 경과한 시점에서 1.4 wt.%의 S가 잔존하고 있는 것으로 보아 양극산화층에 함유된 S가 박리되면서 표면에 잔류한다고 보여지며, 이 S는 질산과 반응하여 표면의 부식을 가속화시키는 요인으로 작용한다고 사료된다.

Table 2. EDS results of anodized A6070 specimen

	0 hr	12 hr	24 hr	48 hr	72 hr
O	54.5	60.1	60.4	59.5	61.6
Al	24.0	27.3	26.0	30.2	27.6
C	13.1		1.3	3.5	3.7
N		4.5	6.3		
S	4.7	5.8	2.3	1.3	1.4
Si	0.7	1.0		0.7	1.0
Cu			2.3	4.6	4.5
Ni	2.8	1.1	1.1		

4.2 양극산화 처리 전·후 시편의 산화피막 특성

그림 9는 양극산화 처리 전·후 시편의 산화층의

Fig. 8. SEM images for surface morphology corroded for 72 hr in a nitric acid vapor environment of the specimens without and with anodization ($\times 1000$).

Fig. 9. SEM images for surface morphology corroded for 72 hr in a nitric acid vapor environment of the specimens without and with anodization ($\times 5000$).

두께를 비교한 것이다. 양극산화 처리 전 시편의 산화물피막은 약 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 이다. 반면 양극산화 처리된 시편은 24시간 경과시점부터 약 $20\ \mu\text{m}$ 정도의 코팅층이 박리되었고 또한 모재에서 부식이 진행되고 있기 때문에 이를 감안하면 표면으로부터 대략 $20\ \mu\text{m}$ 이상이 부식되었음을 알 수 있다.

이처럼 양극산화 처리 시편은 산화피막 층에 5~10 wt.%의 S를 함유하고 있으며, 용해력과 산성도가 황산에 비해 크고 흡착효과가 뛰어난 질산성분이 S를 함유한 부위에서 반응하여 피막표면의 부식을 가속화시킨다고 사료된다⁷⁾.

따라서 Al 양극산화 피막처리는 제품의 장기저장을 위한 내식성 향상, 기계적 실용성을 위한 내마모성효과를 위하여 실시하는데, 밀폐된 공간에서 제품 주변에서 발생하는 NO_x 는 주변 수분과 결합하면서 생성되는 HNO_3 가 황산용액으로 처리된 양극산화피막에 잔류하는 황과 결합하면서 부식을 촉진시키는 인자로 작용한다고 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 순수한 A6070 합금과 황산법으로 양극산화된 A6070 시험편을 고부식환경인 질산농도 (20 wt.%)의 증기분위기하에서 동일 조건으로 부식 시험하여 양극산화층에 함유된 황이 내식성에 미치는 영향을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양극산화 미처리 시편은 부식 1시간이 경과하면 입계를 따라 시편 전체에 부식이 진행되었다. 부식 72시간에서는 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 의 산화피막층(Al_2O_3)이 상당부분 박리되었지만 기조직에는 더 이상 부식의 진행이 없는 부동태층을 형성하였다.

2. 양극산화 처리 시편은 4시간 이후부터 시편에 전체에 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 의 핀홀 형태의 부식이 진행되며, 12시간에서 핀홀이 양극산화 피막층을 관통하고,

24시간이 경과하면 피막층이 박리되며 모재층의 부식이 시작되었다. 48시간 이후에서는 피막층 전체가 박리되고 모재의 Al과 H_2O 가 결합하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 농포가 형성되는 단계로 진행되었고 모재에서 생성된 부식피막층도 박리되어 산화물피막은 $20\ \mu\text{m}$ 이상이 형성되었다.

3. 양극산화 처리시편의 산화피막층은 5 wt.% 이상의 S를 함유하고 있으며, 용해력과 산성도가 황산에 비해 크고 흡착효과가 뛰어난 질산성분이 S를 함유한 부위에서 반응하여 부식이 시작되고 이후 가속화시킨다고 사료된다.

4. 부식초기에는 양극산화 처리시편이 미처리시편에 비해 부식저항성을 가지지만 일단 양극산화층에서 부식이 발생한 이후에는 미처리 시편보다 부식이 가속화되는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. J. A. Davise, B. Domeij, J. P. S. Pringle, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 675.
2. F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, J. Electrochem. Sci., 100 (1953) 411.
3. R. W. Franklin, D. J. Stirland, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 262.
4. O. J. Murphy, J. S. Wainright, J. J. Lenczowski, J. H. Gibson, M. W. Santana, J. Electrochem. Sci., 136 (1989) 3518.
5. G. E. Thompson, K. Shimizu, S. C. Wood, Nature, 286 (1980) 471.
6. Tadeuse Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol.III, PWN-Polish Scientific Publishers, 298 (1965) 307.
7. H. W. Ryu, Y. H. Kim, U. C. Chung, W. S. Chung, Kor., J. Mater. Res., 17(5) (2007) 244.
8. N. M. Yakovleva, L. Anicai, Thin Solid Film, 416 (2002) 16.