플라즈마 이온질화에 의한 Fe 나노분말소결체의 표면경화 가능성 연구

윤준철 · 이재성*

한양대학교 금속재료공학과

A Feasibility Study on the Surface Hardening of Sintered Iron Nanopowder by Plasma Ion Nitriding

Joon-Chul Yun and Jai-Sung Lee*

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received November 29, 2011; Revised January 2, 2012; Accepted January 20, 2012)

Abstract This study has been performed on the full density sintering of Fe nanopowder and the surface hardening by plasma ion nitriding. The Fe sintered part was fabricated by pressureless sintering of the Fe nanopowder at 700°C in which the nanopowder agglomerates were controlled to have 0.5-5 μm sized agglomerates with 150 nm Fe nanopowders. The green compact with 46% theoretical density(T.D.) showed a homogeneous microstructure with fine pores below 1 μm . After sintering, the powder compact underwent full densification process with above 98%T.D. and uniform nanoscale microstructure. This enhanced sintering is thought to be basically due to the homogeneous microstructure in the green compact in which the large pores are removed by wet-milling. Plasma ion nitriding of the sintered part resulted in the formation of $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ equilibrium phase with about 12 μm thickness, leading to the surface hardening of the sintered Fe part. The surface hardness was remarkably increased from 176 H_V for the matrix to 365 H_V .

Keywords: Iron nanopowder, Agglomerate sintering, Surface hardening, Plasma ion nitriding

1. 서 론

분말야금법으로 제조되는 소결강 부품은 주로 자동차 부품 및 가정용 전자-전기기기, 사무용기기, 각종 산업기계분야에 걸쳐 널리 사용되고 있으며, 특히 치수정밀도의 우수성 및 경제성으로 인하여 자동차 부품에 대한 수요가 증가하고 있는 추세이다[1, 2]. 그러나 기어나 동력전달축과 같이 동적인 하중을 받는 부품의 경우, 외력에 의한 큰 응력이나 부품 상호간의 심한 마찰에 의한 손상 때문에[3] 내마모 특성 향상을 통해 부품수명을 연장시키는 노력이 필요하다. 이러한 개선 방법 중의 하나가 질화처리를 통한 재료의 표면경화이다[4]. 일반적으로 완전치밀화 되지 않은 저합금 소결강 부품의 경우, 소결체의 잔류기공으로 인해 질화처리 시 탈탄이나 산화가 일어나기 용이해 열전도

도, 피로수명 및 표면경도가 낮은 단점이 있다[2].

최근 Lee 등은 Fe 응집나노분말의 입체구조를 조절하여 저온소결만으로 완전치밀화와 낮은 입자성장을 동시에 꾀할 수 있는 최적소결개념인 NAS(Nanopowder Agglomerate Sintering) 공정을 개발하였다[5-7]. 모든 응집나노분말에 적용할 수 있는 이러한 소결공정으로 순수한 Fe 나노분말 소결체의 경우에도 단순히 입자미세화 효과만으로 높은 경도와 강도를 꾀할 수 있었다[5-7]. 이러한 우수한 특성을 갖는 순수한 Fe 나노분말소결체는 앞서 기술한 일반적인 소결강에서 나타나는 탈탄이나 잔류기공으로 인한 표면특성 저하의 문제점을 근본적으로 해결할 수 있는 대체 재료로 가능성이 크다. 특히 Fe 나노분말소결체의 미세조직은 많은 입체부피로 인해 표면경화를 위한 질화처리시 확산경로로 작용하는 유리한 특성을 갖는다[8].

*Corresponding Author : J.-S. Lee, TEL: +82-31-400-5225, FAX: +82-31-406-5170, E-mail: jslee@hanyang.ac.kr

본 연구에서는 순금속에 비해 경제적이고 볼밀링이 용이한 Fe_2O_3 분말을 사용하여 볼밀링 및 수소환원을 통해 순수 Fe 나노분말의 응집체를 제조하였다. 이를 이용하여 입계구조 조절을 통해 저온소결에서 균일한 미세조직을 갖는 완전치밀체를 제조하였고, 이어 플라즈마 이온질화 처리를 통해 표면경도를 향상시키기 위한 가능성을 조사하였다. 즉, 탄소나 합금원소를 함유하지 않은, 완전치밀화한 순수 Fe 나노분말소결체를 이용함으로써 기존의 소결강 부품에서 나타난 표면특성 저하문제를 해결하고, 나아가 내마모 부품재료로의 응용가능성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

Fe 나노분말제조는 평균입도 $1\ \mu\text{m}$ 의 Fe_2O_3 (Kojundo, 99.9%) 분말을 어트리터를 사용하여 300 r.p.m.의 회전속도로 10h 동안 볼밀링한 후, 450°C 수소분위기(99.999%)에서 50min 동안 환원처리하여 제조하였다. 제조된 응집상태의 Fe 나노분말은 3차원 혼합기를 이용하여 60 r.p.m. 속도로 9h 동안 습식밀링함으로써 응집체의 크기와 분포를 조절하였다[7].

응집체의 크기와 분포가 조절된 Fe 나노분말은 직경 10 mm의 실린더형 몰드를 이용하여 250 MPa의 압력으로 성형하여 디스크(disc)형태의 성형체를 제조하였으며, 이 후 적외선 반사로를 이용하여 수소분위기(99.999%)내에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 700°C 까지 승온한 후 1h 동안 유지하여 소결을 진행하였다. 이 때 적외선 반사로 내 수소유량은 200 ml/min으로 유지하였으며, 제조된 소결체의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다.

준비된 Fe 나노분말 소결체의 내마모재료로의 응용 가능성 조사를 위해 플라즈마 이온질화로(RUBIG PN 150/210)를 이용하여 현재 자동차용 철계부품의 일부 질화조건으로 질화처리를 실시하였다. 이 때 질화처리는 질화로 내 shaft 위에 시편을 올려놓은 후 질화로 내 압력을 1-20 torr까지 감압시켰다. 이 후 20% H_2 -80% N_2 혼합가스 분위기에서 pulsed DC 전원을 이용하여 chamber(+)와 shaft(-)

를 500-600 V의 전압으로 글로우 방전시켜 500°C 의 처리 온도에서 28h 동안 플라즈마 질화처리를 실시하였다.

제조된 분말 및 소결체의 상분석은 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku D/MAX-2500/PC)를 이용하여 조사하였다. 결정상 분석 시, $1.54056\text{\AA}$ 의 파장을 갖는 Cu target을 이용하여 $20\text{--}90^\circ$ 의 2θ 범위에서 조사하였다. 미세구조적 특성은 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM), 그리고 투과전자현미경(TEM)을 통하여 관찰하였다. 이때, 시편의 파단면 관찰 시 성형체의 경우 상온에서 물리적인 압력을 이용하여 파단하였으며, 소결체의 경우에는 시편에 low-speed saw를 이용하여 노치(notch)를 내고 액화질소에 약 5min 동안 담가 급냉시킨 후 순간적인 압력을 이용하여 파단하였다. 또한 시편의 단면은 미세연마한 후 3% Nital을 이용하여 에칭시켜 관찰하였다. 소결체 및 질화처리된 시편의 표면경도값은 시편을 미세연마한 후 200 g의 하중을 적용하여 비커스 경도기를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 응집구조가 조절된 Fe 나노분말의 소결체

3.1.1. 응집구조가 제어된 Fe 나노분말

그림 1은 어트리터(attritor) 볼밀링을 통해 제조한 Fe_2O_3 나노분말의 SEM, TEM 및 XRD 결과이다. 볼밀링된 산화물 분말은 평균 10-20 μm 크기의 응집체 구조를 가지며(그림 1(a)), 평균 20-30 nm의 크기를 가지는 미세한 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있다(그림 1(b)). XRD 분석결과(그림 1(c)), 볼밀링을 통한 산화물 분말은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 상으로 확인되었고, 주피크의 반가폭을 측정하여 Scherrer 공식[9]에 의해 계산한 결정립 크기는 평균 24.7 nm로 나타나 사진 관찰결과와 일치하였다.

그림 2의 (a)와 (b)는 상기 볼밀링된 Fe_2O_3 나노분말을 이용하여 수소환원한 Fe 나노분말과 이를 이용하여 습식밀링을 통해 응집구조를 제어한 분말의 SEM 사진이다. 수소환

Fig. 1. Microstructures and phase analysis of ball-milled Fe_2O_3 powder: (a) SEM micrograph, (b) TEM micrograph and (c) X-ray diffraction patterns.

Fig. 2. SEM micrographs and X-ray diffraction pattern of Fe nanopowder: (a) as reduced state, (b) and (c) wet-milled state.

Fig. 3. The fracture surface morphology of the green part of the Fe nanopowder at: (a) low-magnification and (b) high-magnification.

원된 Fe 나노분말은 평균 5-20 μm 크기의 응집체를 형성하고 있었으며, 이러한 응집체는 평균 150 nm 크기의 입자들로 이루어져 있었다(그림 2(a)). 볼밀링에 의해 최초 20-30 nm 크기를 가지는 산화물 입자들은 450°C에서의 환원공정을 거치면서 평균 150 nm 크기로 입성장이 일어났다. 한편, 습식밀링을 이용하여 응집체의 크기와 분포를 조절한 경우, 그림 2(b)에서 보는 바와 같이 응집체의 구조가 1 μm 크기 이하로 크게 조절되었음을 알 수 있다[7, 10]. 그러나 1차 Fe 나노분말의 크기는 습식밀링 전의 크기를 유지하고 있었다. 또한 XRD를 통해 습식밀링된 분말의 상분석을 실시한 결과 제조된 나노분말은 Fe 상으로 확인되었다.

3.1.2. Fe 나노분말 소결체

그림 3은 습식밀링된 Fe 나노분말을 250 MPa의 압력으로 성형한 후 이를 파단하여 SEM으로 관찰한 미세구조 결과이다. 초기 성형밀도는 46%의 이론밀도(Theoretical Density, T.D.)로 측정되었으며, 파단면을 저배율로 관찰한 결과, 소결치밀화에 영향을 미치는 조대한 크기의 inter-agglomerate 기공은 관찰되지 않았다(그림 3(a)). 이러한 결과는 초기 5-20 μm 크기의 조대한 응집체가 습식밀링에 의해 1 μm 미만의 크기로 분쇄되어 균일한 분포구조를 이루었기 때문이다. 그림 3(b)의 확대된 파단면의 관찰결과에서 알 수 있듯이, 이러한 성형체는 1 μm 이하의 기공들과 평균 150 nm 크기의 입자들로 균일하게 구성되어 있

Fig. 4. Microstructures of Fe nanopowder sintered part: (a) OM micrograph of specimen surface, (b) SEM micrograph and (c) TEM micrograph.

Fig. 5. Phase analysis and microstructures of plasma nitrided Fe nanopowder sintered part: (a) OM micrograph of cross section, (b) SEM micrograph of nitriding layer, (c) SEM micrograph of matrix and (d) XRD patterns.

다. 일반적으로 실제 소결시 5 μm 이상의 조대한 기공은 소멸되기 어려운 것으로 보고되고 있다[11]. 따라서 NAS 공정 개념을 통해 응집구조가 제어된 Fe 나노분말은 소결시 완전치밀화가 일어날 수 있도록 성형체 내부에 1 μm 이하의 최적의 기공크기 및 분포를 나타내었다[7].

그림 4는 응집구조가 제어된 Fe 나노분말의 성형체를 700°C에서 1h 동안 소결한 후의 미세조직이다. 소결체는 >98%T.D.의 완전치밀화에 가까운 밀도를 나타내었다. 그림 4(a)의 미세연마한 후 표면관찰 결과, 기공이 관찰되지 않는 치밀조직을 나타내었다. 이러한 결과는 이미 언급한 바와 같이, 응집체 미세화 및 분포균일화에 따라 소결시 고확산 물질수송통로로 작용하는 나노입자 및 응집체 계면이 확장되고, 또한 소결치밀화를 억제하는 응집체 사이의 조대기공을 제거함으로써 저온 소결과정에서 효과적인 소결치밀화를 유도하는 나노응집분말의 소결특성, 즉 NAS 현상에 기인한 것이다[6, 7, 10]. Lee 등[7]은 선행된 연구에서 소결온도 및 시간별로 소결체 파단면을 SEM을 이용하여 관찰함으로써 입계구조가 제어된 나노분말이 NAS 현상에 따라 소결 과정 동안 응집체 계면의 균질화가 일어남을 보고하였다. 이에 본 연구에서도 소결체 파단면을 SEM으로 관찰하여 그림 4(b)에 나타내었다. 관찰결과, 소결체 파단면에서는 조대한 응집체 분말 소결시 발생할 수 있는 조대한 크기의 잔류 기공은 관찰되지 않았으며, 소결체는 응집체의 미세화 및 분포균일화에 따라 소결과정 동안 나노분말 계면과 응집체 계면의 균질화가 일어났음을 확인할 수 있었다.

그림 4(c)는 TEM을 이용한 소결체의 미세구조 관찰 결과로서, 사진에서 보는 바와 같이, 소결체의 결정립은 평균 770 nm로 입성장에 의해 안정화된 다결정 미세조직을 보여 주고 있다. 결과적으로 Fe 나노응집분말의 크기 및 분포 조절을 통해 700°C의 저온소결에서도 효과적으로 1 μm 미만의 나노크기의 결정립을 갖는 치밀화된 Fe 소결체의 제조가 가능함을 확인하였다.

3.2. Fe 나노분말소결체의 플라즈마 이온질화 특성

3.2.1. 질화처리된 Fe 나노분말 소결체의 미세구조

그림 5는 나노결정립 구조의 Fe 소결체를 플라즈마 이온 질화한 후 이에 대한 미세조직 및 상분석 결과이다. 그림 5(a)에서 보는 바와 같이 질화처리 시편의 단면에서 관찰된 질화층은 약 12 μm의 두께를 가지며, XRD 분석 결과 그림 5(d)에서 나타난 바와 같이, 표면은 γ'-Fe₄N 상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 특히 질화층과 모재인 Fe 소결체간의 계면은 균열이나 기공이 존재하지 않는 건전한 구조를 유지하였다(그림 5(b)). 특히, 그림 5(c)에서 보는 바와 같이 질화반응 열처리 과정에서 모재인 Fe 소결체의 입자성장이 약 2 μm 크기로 진행되었으며, 표면에 청에 의해 일부 미세기공이 부식되어 확장되었음을 알 수 있었다. 여기서 흥미로운 것은 모든 결정입계가 편평한 구조를 나타내어 기계적으로 안정한 평형상태의 미세구조를 형성하는 것으로 나타났다.

일반적으로 플라즈마 이온질화에 의한 질화과정은 먼저 플라즈마 상태에서 이온화된 질소이온이 음극인 대상재료의 표면에 가속적으로 충돌하면서 Fe 원자와 반응하여 FeN을 형성한 다음, 열역학적으로 불안정한 FeN이 순차적으로 공정조건에 따라 ε-Fe_{2.3}N 또는 γ'-Fe₄N 상으로 변태하여 화합물층을 형성하고, 아울러 이 때 분해된 질소의 일부가 모재안으로 확산하여 질화층을 형성하는 과정으로 진행된다[2]. Fe-N 상태도를 살펴보면[12], γ'-Fe₄N상과 ε-Fe_{2.3}N상의 생성여부는 질소의 함유량에 영향을 받으며, 플라즈마 공정 중 질소 가스 분압에 따라 그 상이 결정된다[2]. 따라서 표면에 γ'-Fe₄N 상을 형성시키기 위해 공정조건이 최적화된 본 질화공정에서 Fe 나노분말 소결체 또한 표면에 γ'-Fe₄N상의 단상을 갖는 질화층이 건전하게 생성됨을 알 수 있었다. 다만 이러한 모재 표면에 질화층을 생성하는데 있어서 고려되어야 할 부분은 ε-Fe_{2.3}N 상과 γ'-Fe₄N 상이 혼합된 화합물층이 질화층으로 형성될 경우,

Table 1. The surface hardening of iron metals by plasma ion nitriding

Sample preparation condition	Thickness of nitriding layer	surface phase	Hardness	Reference
Sintering (700°C)	-	α -Fe	176 H _v	This study
Plasma nitriding	12 μ m	γ' -Fe ₄ N	365 H _v	
Hot pressing (1200°C)	-	α -Fe	125 H _v	[2]
Plasma nitriding	5-20 μ m	γ' -Fe ₄ N	433 H _v	
		γ' -Fe ₄ N + ϵ -Fe _{2.3} N	540 H _v	
Casting	-	α -Fe	153 H _v	[13]
Plasma nitriding	4 μ m	γ' -Fe ₄ N + ϵ -Fe _{2.3} N	393 H _v	
Casting	-	α -Fe	130 H _v	[14]
Plasma nitriding	20 μ m	γ' -Fe ₄ N + ϵ -Fe _{2.3} N	450-570 H _v	
Casting	-	α -Fe	150 H _v	[15]
Plasma nitriding	3 μ m	γ' -Fe ₄ N	310 H _v	
Plasma nitriding	-	γ' -Fe ₄ N	313 H _v	[16]

두 상의 계면에서 결합력이 취약하며, 서로 다른 열팽창계수를 가지므로 미세균열이 발생하기 쉽고, 외부의 충격에 대한 저항력이 약해지게 되므로 혼합층 보다는 사용목적에 따라 단상을 형성시키는 것이 실제 응용에 있어 유리하다[2].

3.2.2. 플라즈마 질화처리에 따른 Fe 나노분말 소결체의 경도값 변화

표 1은 본 연구에서 제조된 Fe 나노분말 소결체의 미세 경도값과 타 연구자에 의해 수행되어진 순수 Fe 재료의 경도값을 비교하여 나타낸 결과이다. 표에서 확인할 수 있듯이 Fe 나노분말 소결체는 질화처리 전 176 H_v의 경도값을 나타내었고, 이러한 경도값은 마이크론 크기의 순수한 Fe 분말을 이용하여 제조된 소결체의 125 H_v[2] 보다 약 40% 높게 나타났다. 또한 casting 공법으로 제조되어 plate 형태로 가공된 순수 Fe 시편의 130-150 H_v 보다 17-35% 높은 값을 갖는 것으로 확인되었다. 이러한 질화 전 각 시편의 경도값 차이는 재료의 강도를 결정하는 요소인 결정립 크기의 차이로 설명할 수 있다. 한편, 플라즈마 질화처리 후 Fe 나노분말 소결체 표면 경도값은 최초 경도값의 약 2배 향상된 365 H_v로 나타났으며, 표 1의 선행연구결과들 또한 질화처리를 통해 그 값을 향상시킬 수 있었다. C.Z. Chen 등[13]에 따르면 Fe를 모재로 질화층 형성 후 마모실험을 진행한 결과, 표면경도값이 약 170 H_v부터 310 H_v로 증가할수록 내마모 특성 또한 향상된다고 보고하였으며, W.P. Tong 등[8]은 나노결정립을 갖는 Fe 모재를 이용하여 질화처리할 경우, 표면경도 향상에 따라 마이크론 크기의 결정립을 갖는 Fe 재료에 비하여 내마모 특성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다.

일반적으로 플라즈마 질화처리 후 소결체의 경도값은

모재의 경도, 질화층 내부의 미시기공(micropore) 존재 여부, 질화층의 조성 등에 의존하여 그 값이 결정된다[2]. 이 중 모재의 고유특성에 해당하는 모재의 경도값을 제외하고, 질화 후 소결체 경도값을 결정하는데 가장 크게 작용하는 인자는 질화층의 조성으로써 고경도의 성질을 갖는 ϵ -Fe_{2.3}N상의 존재 여부이다[2]. 표 1에서도 이러한 경향을 관찰할 수 있는데 질화층에 γ' -Fe₄N 상만을 가지고 있는 표면보다는 γ' -Fe₄N 상과 ϵ -Fe_{2.3}N상이 혼재되어 있는 질화층의 경도값이 더 높게 나타남에 따라 화합물층 상 성분에 따라 최종 질화된 재료의 경도값이 결정되었다. 따라서 본 연구에서 제조된 Fe 나노분말 소결체는 최초 나노결정립에 의해 모재 자체는 기존 Fe 재료에 비해 고경도 특성을 나타내었으나 질화처리 후에는 질화층의 조성에 따라 경도특성이 기존 Fe 재료보다 낮게 확인되었다. 이러한 경도값의 개선은 추후 표면질화층에 ϵ -Fe_{2.3}N상을 형성시킴으로써 가능할 것으로 판단되나 표면질화층의 혼합상 형성은 오히려 사용목적에 따라 부품의 한계점으로 작용할 수 있는 가능성이 존재하기에 질화공정의 변수 조절을 통해 재료의 최종 사용목적 별 최적화가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

순수 Fe 나노분말의 응집체를 이용하여 입계구조 조절을 통해 저온소결에서 균일한 미세조직을 갖는 완전치밀체를 제조하고, 이어 플라즈마 이온질화처리를 통해 표면 경도를 향상시키기 위한 가능성을 조사한 결과, 다음과 결론을 얻었다.

1) 산화물 수소환원공정으로 제조한 평균 150 nm 크기의 Fe 나노분말로 구성된 응집체(5-20 μ m)는 습식밀링으

로 인해 그 크기와 분포가 0.5-5 μm 로 조절되었으며, 46% 이론밀도를 갖는 성형체는 성형시 내부의 기공이 1 μm 이하의 정규분포의 균일한 기공분포를 갖는 것으로 나타났다.

2) 균일 기공분포를 갖는 성형체는 700°C에서 1h의 저온소결조건에서도 평균 770 nm 크기의 결정립을 갖는 균일한 미세구조와 완전치밀화를 이루는 우수한 소결특성을 나타내었다. 이러한 결과는 응집분말성형체내의 조대한 기공을 최소화하였고, 특히, 나노결정입계에 비해 높은 확산경로로 작용하는 나노 및 응집분말입계 모두 저온소결 치밀화에 기여했기 때문이다.

3) 플라즈마 질화처리된 소결체 표면은 평균 12 μm 두께의 $\gamma\text{-Fe}_3\text{N}$ 상으로 형성되었다. 또한 질화처리로 인해 Fe 소결체 모재는 결정립이 약 2 μm 로 성장하였다. 이러한 모재의 경도는 176 H_v를 나타내어 기존의 Fe 소재보다 높았으며, 질화층의 경도는 평균 365 H_v 정도로 모재에 비해 약 2배 이상 증가하였다.

4) 순수한 Fe 소결체의 이러한 표면질화처리 결과로부터, 탄소나 합금원소 첨가 없이 입자미세화 효과만으로도 기존의 합금소결강 부품에 비해 우수한 내마모 소결부품을 설계, 제조할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] Metals Handbook. 9th ed., American Society for Metals., 7 (1984) 67-153.
- [2] J. Y. Son, S. B. Kim, Y. M. Kim and Y. W. Park: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **40**(5) (2002) 499.
- [3] S. H. Choa, S. K. Kim and J. S. Park: Journal of KSTLE, **12**(4) (1996) 60.
- [4] M. B. Karais and A. M. Staines: Heat Treatment of Metals, (1989) 79-82.
- [5] W. K. You, S. S. Jung and J. S. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **15**(4) (2008) 271 (Korean).
- [6] J. S. Lee, H. G. Kang and Y. S. Kang: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-2008, (2008) 5-15.
- [7] B. D. Cullity and S. R. Stock: Elements of X-Ray Diffraction, Prentice-Hall, Inc., (2001) 170.
- [8] W. P. Tong, J. Sun, L. Zuo, J. C. He and J. Lu: Wear, **271** (2011) 653.
- [9] B. D. Cullity: Element for metal powder and powder metallurgy, Metal Powder Industries Federation, NJ., (1992) 42.
- [10] J. S. Lee, B. H. Cha and Y. S. Kang: Adv. Eng. Mater., **7**(6) (2005) 467.
- [11] R. M. German: Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc., (1996) 120.
- [12] W. F. Gale and T. C. Totemeier: Smithells Metals Reference Book, Elsevier Inc, (2004) 11-286.
- [13] C. Z. Chen, X. H. Shi, P. C. Zhang, B. Bai, Y. X. Leng and N. Huang: Solid State Ionics, **179** (2008) 971.
- [14] E. J. Miola, S. D. de Souza and M. Olzon-Dionysio: Surface and Coatings Technology, **167** (2003) 33.
- [15] E. J. Niola, S. D. de Souza, P. A. P. Nascente, M. Olzon-Dionysio, C.A. Olivieri and D. Spinelli: J. Vac. Sci. Technol. A., **18**(6) (2000) 2733.
- [16] M. Sahara, T. Sato, S. Ito and K. Akashi: Materials Chemistry and Physics, **54** (1998) 123.

이 논문을 지난 30여 년간 한국분말야금학회 발전 및 기술개발에 큰 업적을 남기신 울산대학교 권영순 교수님의 정년을 기념하여 헌정합니다.