

고에너지 전자빔 투사를 이용한 TiC, TiB₂ 및 VC/ 탄소강 표면합금화 연구

유정훈¹ · 신기삼^{1,2†} · 윤재홍^{1,2} · 이찬규^{1,2} · 허성강^{1,2} · 이재현^{1,2} · 오준철³ · 이성학³ · 어광준⁴

¹창원대학교 재료공학과

²창원대학교 금속재료공학과

³포항공과대학교 신소재공학과

⁴한국기계연구원 재료연구부

Study of Surface Alloying of TiC, TiB₂ and VC with Carbon Steel Using High Energy Electron Beam Irradiation

Junghoon Yoo¹, Keesam Shin^{1,2,†}, Jaehong Yoon^{1,2}, Changyu Lee^{1,2}, Sunggang Hur^{1,2},

Je Hyun Lee^{1,2}, Junchul Oh³, Sunghak Lee³ and Kwangjun Euh⁴

¹Dept. of Materials Science and Engineering,

²Dept. of Metallurgy and Materials Science, Changwon, 641-773

³Center for Advanced Aerospace Materials Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784

⁴Dept. of Materials Technology, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 641-010

(2002년 11월 23일 받음, 2002년 12월 9일 최종수정본 받음)

Abstract Surface alloying using TiC, TiB₂ and VC ceramic particles on carbon steel has been performed using high voltage electron beam. Each type of ceramic particles was mixed with flux of Al and MgF₂ in 1 to 4 ratio. The microstructures of the surface alloyed layers consisted of melted region, interface region, heat affected region and the unaffected matrix. The surface layer of the TiC surface alloyed had a cubed primary and a eutectic type of TiC. TiB₂ in surface layer of TiB₂ surface alloyed were incompletely melted with TiB₂ particles as observed before the alloying. On the surface layer of the VC surface alloyed, very well defined cell structure was observed with VC on the cell boundary. In addition, ~50 nm in diameter VC particles in high density were ubiquitous in the matrix. Those fine VC particles prominently improved the hardness and wear resistance of the surface layer of the VC surface alloyed.

Key words : Surface Alloying, High Energy Electron Beam, VC, TiB₂, TiC

1. 서 론

산업용 장비 및 부품의 수명은 표면물성에 크게 의존하므로 표면물성을 개선하고자 하는 많은 연구가 수행되어왔다. 특히, 내마모성이 요구되는 압연롤 등의 수명연장을 위한 많은 연구가 수행되어왔다.^{1~3)} 그러나, 전기도금, 질화처리, 표면확산처리 등 기존의 표면처리기술은 낮은 확산계수와 계면결합성으로 인해 적용의 한계가 있다. 한편, 레이저빔, 전자빔, 이온빔 등을 이용한 용해 표면개질처리법의 경우, 확산계수와 계면결합성은 우수하나 투입열량이 클수록 기조직을 열화시키는 경향이 있으므로, 용융층의 두께를 어느 정도 자유롭게 조절하는 것이 관건이다. 이러한 용융에 의한 표면개질기술 중 고에너지 전자빔을 이용하는 경우, 용융층의 두께조절은 물론, 고열효율, 고에너지밀도, 고속도 용융 및 대량생산을 위한 대기 중에서의 작업까지 가능하다는 장점을 갖고 있어 고에너지 전자빔에 의한 표면합금화에 적당한 미래의 기술로 기대되어 많은 연구가 진행되

고 있다.^{6~11)} 고에너지 전자빔을 이용한 표면합금화의 상용화를 위해서는 표면합금화에 적당한 세라믹 분말과 용제, 전류, 전압 등의 공정변수의 확립, 공정조건에 따른 미세조직의 변화 및 미세조직제어를 통한 물성의 제어 등에 관한 충분한 데이터의 확립이 요구된다. 본 연구에서는 내마모성의 향상을 위해 압연롤 등의 표면개질에 적용할 수 있는 공정변수의 확립과 데이터 확보를 위해 탄소강의 표면 위에 용제와 TiC, TiB₂, VC 등의 고융점의 세라믹분말^{12~14)} 혼합체를 분산한 후, 고에너지 전자빔으로 표면합금화를 행하고, 합금 재료에 따른 조직의 변화와 물성개선의 상관관계를 연구하였다.

2. 실험 방법

표면합금화 시편제조를 위해 본 연구에서 사용한 고전압 전자빔 가속기는 러시아 Novosibirisk 소재 Budker 핵물리 연구소(Budker Institute of Nuclear Physics)의 ELV-6 전자빔 가속기^{15,16)}를 사용하여 1.4MeV의 전압,

† E-mail: keesam@sarim.changwon.ac.kr

Table 1. Properties of the particles alloyed

	melting point (°C)	hardness (HV)	density (g/cm ³)	structure
TiC	3200	3000~3200	4.93	FCC
TiB ₂	3225 ± 20	~2600	4.52	HCP
VC	2699 ± 50	2400~3000	5.48	FCC

22mA의 전류 및 2.45cm/sec의 속도로 전자빔을 시편 표면에 주사하여 표면을 용융시킨 후 self-quenching시켜 표면합금화 시편을 제작하였다.

사용한 분말은 내마모성, 내열성, 내부식성이 우수한 TiC, TiB₂, VC이고, 각각의 분말과 용제 Al+MgF₂(1:4) 70wt%를 건식혼합한 후 기지위에 도포한 뒤, 가압하여 분말을 치밀화시킨 후 전자빔을 투사하였다. MgF₂의 용점과 밀도는 각각 1248°C와 3.148g/cm³이다.

본 연구에서 사용한 기지 탄소강 관재의 크기는 100×50×10mm³이고, 조성은 Fe-0.06C- 0.25Si- 1.2Mn- 0.004P- 0.003S- 0.02Al- 0.05Nb- 0.05Ti- 0.003V- 0.01Ni- 0.01Mo- 0.01Cr(wt%)이며, 세라믹 합금 분말의 물성은 Table 1과 같다.

결정구조 분석을 위하여, X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하였고, 미세조직 관찰 및 국소영역의 성분분석을 위하여 광학현미경 및 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM), 에너지분산분광분석기 등을 사용하였고, 미세 석출물과 결정구조 분석을 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 관찰을 하였고 경도 값은 Vickers microhardness tester를 이용하여 구하였다. 내마모성 시험은 금힘마모 시험인 dry sand/rubber-wheel abrasion test 방법¹⁷⁾을 사용하여 마모감량을 측정하고, 마모 시험면과 단면을 SEM으로 관찰하였다.

광학과 SEM의 예칭은 3% nital, TEM 전해연마는 빙초산 95%, 과염소산 5%, 14°C, ~30mA의 조건에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절 분석

X-선 회절분석은 시편의 표면합금화 층을 10×15×1.5mm³ 크기로 절단하여 표면합금화한 면을 연마한 후, Cu K α X-선을 이용하여, 주사간격은 0.01°로 회절분석을 행하였다.

XRD 분석결과, 본 연구에서 제조한 세 종류의 표면합금화 시편 모두 기지는 BCC 결정구조를 가지며, 격자상수는 2.86Å인 α -Fe이고, 표면합금화 층에서는 합금분말과 기지의 상이 관찰되었다.(Fig. 1). TiC 표면합금화 층의 경우 TiC는 FCC 구조이며, 격자상수 4.33Å, TiB₂ 표면합금화 층의 TiB₂는 HCP 구조로 a축은 3.03Å, c축은 3.22Å로 일반적으로 알려진 격자상수와 대체로 잘 일치하였다.¹⁸⁾

VC 표면합금화 층에서의 VC는 FCC 구조를 가지며 격

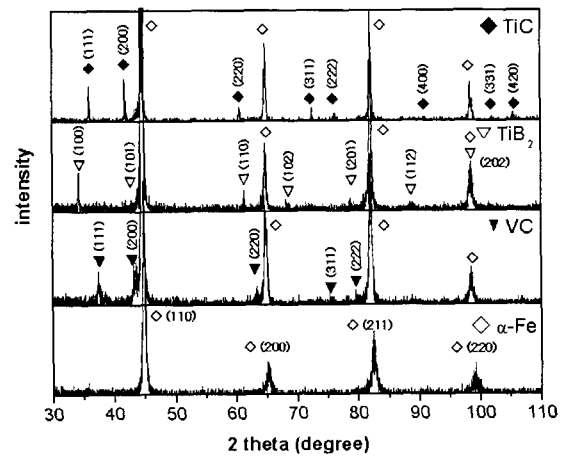


Fig. 1. X-ray spectra of the alloyed melted regions.

자상수는 4.16Å으로 나타났는데, 이는 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드의 VC의 격자상수인 4.30Å보다 작은 것으로 VC 석출물이 VC_{1-x}의 비화학양론적 조성을 가지는 것으로 판단된다. 이는 기지의 저탄소함량과 관련이 있는 것으로 보인다.

3.2. 미세조직 관찰

3.2.1 광학현미경 조직관찰

Fig. 2는 VC 표면합금화 시편의 광학현미경 조직사진으로 TiC 및 TiB₂ 표면합금화 시편에서도 이와 유사한 조직으로 나타났는데, 제조된 시편 모두 기공이 거의 관찰되지 않았고, 표면으로부터 표면합금화층(melted region), 열영향부(Heat Affected Zone, HAZ), 기지로 크게 세 부분으로 나눌 수 있었다. 표면합금화 층의 기지조직은 페라이트이며, 열영향부의 기지조직은 상부의 마르텐사이트 층과 하부의 페라이트와 약간의 펄라이트 층의 두층으로 구분되었다. 열영향부 아래에 표면합금화이전의 기지조직이 그대로 존재하는 것으로 나타났다.

형성된 표면합금화 층의 두께는 TiC 시편의 경우 1.74 ± 0.1mm, TiB₂의 경우 1.8 ± 0.3mm, VC는 1.63 ± 0.1mm로 세 시편 모두 비슷하나, TiC, VC 시편의 표면층 두께는 아주 균일한 반면, TiB₂ 시편의 경우, 비교적 불균일한 것으로 나타났다. 이는 전자빔 투사 조건(전류, 주사속도), 용제의 종류와 분량 등이 같은 조건에서는 거의 비슷한 표면층 두께를 가지지만, 표면합금화 층의 두께의 균일정도는 도포한 용제 및 합금화 분말의 종류와 특성에 따라 영향을 받을 것인데, TiB₂의 경우 본 연구에서의 세가지 세라믹 분말중 용융점 가장 높아, 이로 인한 불균일 용융 또는 저유동성 등과 관련이 있는것으로 사료된다.

Fig. 3의 광학현미경조직에서 나타난 것처럼, 표면합금화 층과 기지사이의 계면부에서 계면부 직상부는 self-quenching시 열전달 방향에 의해 20μm정도의 얇은 두께로 일방향으로 성장한 응고셀 조직이 관찰되었으며, 계면부 직하는 마르텐사이트가 형성되었다(Fig. 3(b), (d), (f)). 본 연구에서의 전반적인 표면합금화 영역의 조직은 마르텐사이트가 거의 형성되지 않은 상태로 계면부 아래에만 약간

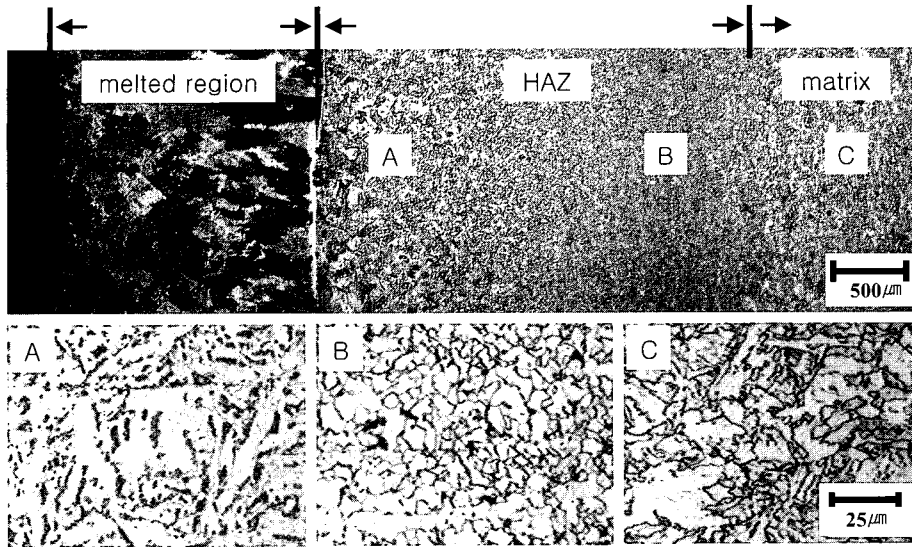


Fig. 2. Optical micrographs of VC surface alloy

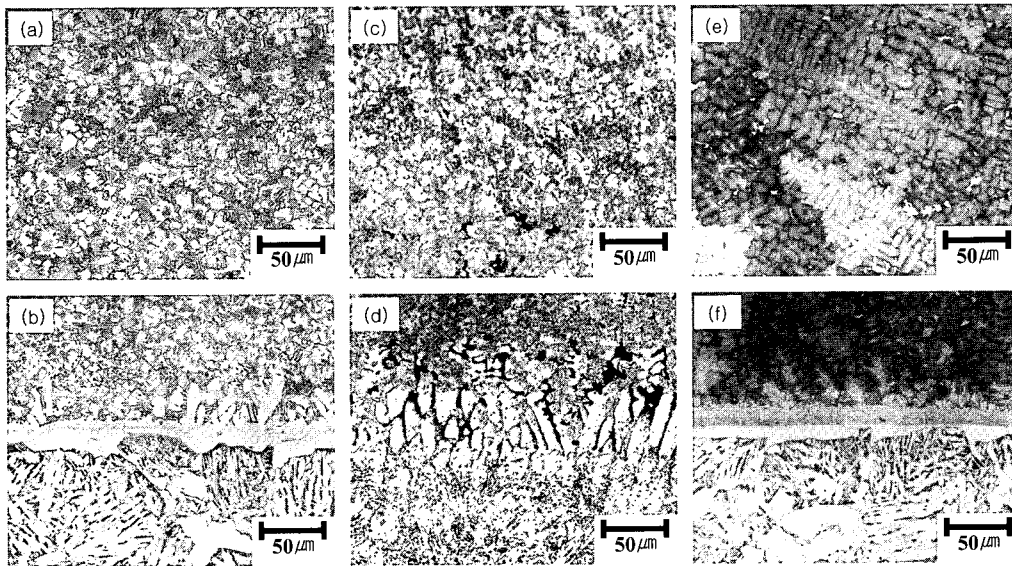


Fig. 3. Optical micrographs of the surface alloys(melted and interface layers); (a,b) TiC, (c, d) TiB₂, (e,f) VC surface layer.

형성된 것으로 나타났는데, 이는 기지조직의 탄소 함량이 비교적 적은 것에 기인하는 것으로 판단된다. TiC와 VC 표면합금층의 계면부는 30μm 정도의 두께를 가지는 탄소 공핍 층이 관찰되었으나, TiB₂ 표면합금화 시편의 경우 계면부는 확실히 구분되지만 탄소 공핍층인 띠모양의 페라이트 층은 관찰되지 않고 응고셀모양의 넓은 영역의 페라이트가 형성된 것으로 나타났는데, 이는 TiC나 VC분말을 이용한 표면합금화에 비해 TiB₂ 표면합금화의 경우 표면합금화 영역의 총 탄소량이 비교적 적은 것과 관계가 있는 것으로 사료된다.

TiC와 TiB₂의 표면합금화 층에 비해 VC의 표면합금화 층에서는 응고셀 조직이 뚜렷하게 나타났다(Fig. 3(e)). 이로부터, VC 표면합금화의 경우 VC의 용융점이 낮아 표

면합금화시 비교적 완전용융 및 용해가 일어나고 후속적인 응고에 의해 용질원자의 재배열이 있었던 것으로 판단 할 수 있다.

3.2.2 SEM 및 TEM 조직관찰

Fig. 4는 표면합금의 SEM조직 사진으로 TiC 표면합금화 층에서는 정육면체 형태의 크기 5~10μm의 초정 TiC가 1-4개씩 군집을 이루어 시편 전체에 비교적 고르게 분포되어 있고(Fig. 4(a)), 두 가지 형태의 초정 TiC와 공정 조직은 얇은 판상 형태의 미세 석출물로 기지 전체에 고르게 분포하였다(Fig. 4(a), (b)). TiB₂ 표면합금화 층의 경우는 TiB₂의 분포형상에 따라 다시 2개의 층으로 구분할 수 있는데, 표면에 가까운 층에서는 TiB₂ 입자들이 충분히 용융되지 않은 상태로 고밀도로 기지 전체에 고르게 되어있으

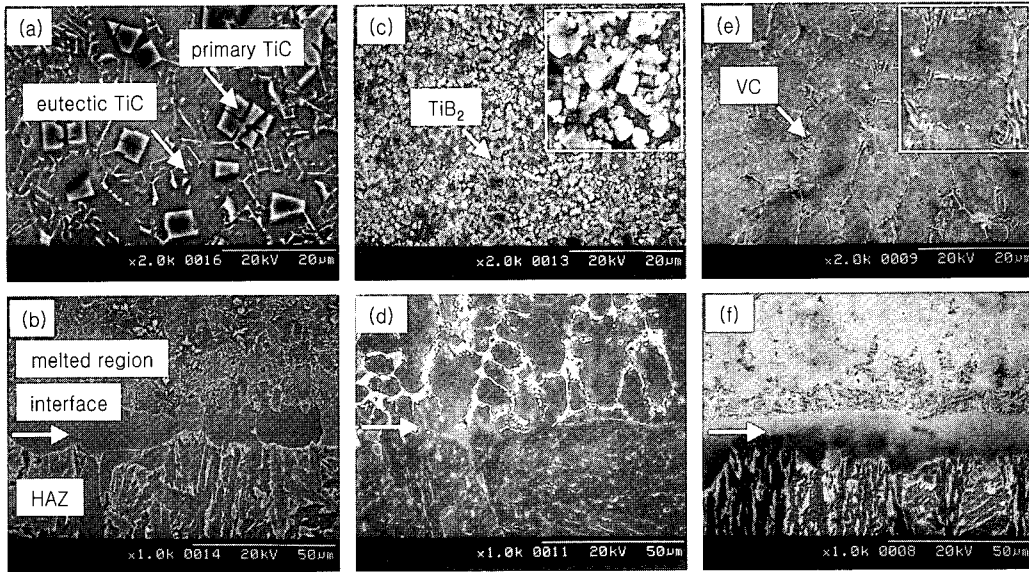


Fig. 4. SEM micrographs of the surface alloys (melted and interface layers); (a,b) TiC, (c, d) TiB₂, (e,f) VC surface layer.

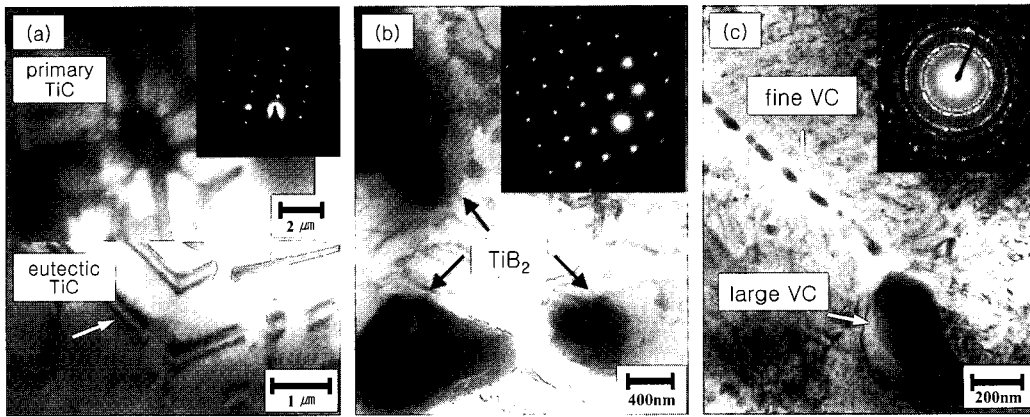


Fig. 5. TEM image of surface layer; (a) TiC surface layer, (b) TiB₂ surface layer. (c) VC surface layer

며, 광학현미경에서 관찰된 바와 같이 계면부 직상에서는 페라이트 기지가 일방향으로 성장한 응고셀의 형태로, 직하에서는 마르텐사이트 형태로 관찰되었는데, 계면부 직상의 응고셀은 너비가 약 90 μm 정도였고, 셀 경계에 구형의 한가지 크기 (~ 2 μm)의 TiB₂가 고밀도로 분포하였다 (Fig. 4 (c), (d)). 이는 전자빔 투사시 TiB₂가 용융기지내에 고르게 용융·분포되지 못하고 있다가, 응고시 셀경계로 편석된 것으로 판단된다. VC 분말의 경우 응고셀 조직을 갖고, 셀 경계를 따라 형성된 길쭉한 모양의 석출물이 존재하는데, 이들의 길이는 0.5~5 μm 정도로 다양하고, 두께는 500nm (Fig. 4 (e), (f)) 정도였다. 이러한 셀경계에 존재하는 석출물은 용융기지에 고용되었던, VC가 응고시 셀 경계에 나타난 것으로 판단된다.

TEM 관찰에서는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 표면합금층의 미세조직은 각각의 SEM 조직사진과 유사하였다. TiC의 TEM 회절패턴 분석은 두 가지 형태의 석출물 모두 동일 결정구조로 격자상수 ~4.32 \AA 정도로 XRD의 결과

와 일치하였다 (Fig. 1, Fig. 5(a)). TiB₂ 표면합금층의 경우 TEM 관찰 (Fig. 5(b)) 에서도 SEM 조직분석에서 나타난 바와 같이, 표면합금층에 존재하는 TiB₂의 분말의 입자가 대략 ~2 μm 로 단일 크기이고, 합금층의 두께가 불균일하며, 미세 석출상이 관찰되지 않고, 계면부의 셀경계에 TiB₂ 입자의 편석 등이 나타났는데, 이로부터 TiB₂ 표면합금층에 있어서 고에너지전자빔의 주사에 의해 TiB₂의 완전 용융이 일어나지 않은 것으로 판단할 수 있다. 실제로 TiB₂의 용융점은 3220 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 사용한 분말 중에서 가장 높으며, 낮은 밀도로 인해 용융 탄소강과 가장 혼합되기 어려운 조건이다.

VC 표면합금층의 경우 TEM 조직사진 Fig. 5(c)에 나타난 바와 같이, TEM 관찰을 통해 셀경계를 따라 길게 늘어진 형태의 조대한 VC와 주변에 VC 고갈층이 존재하고, SEM에서는 관찰되지 않았던 ~50nm 이하의 미세 구형 VC가 기지에 고밀도로 존재하는 것이 확인되었는데, 조대한 VC는 초정 석출물이고, 미세 VC는 응고후에 기지에서

의 고농도의 용질원자들이 응고후 냉각시에 석출한 것으로 판단된다. 이는 VC분말이 비교적 완전히 용융된 후 일부는 응고시 셀경계에 VC로 석출하고, 나머지는 빠른 응고속도로 인한 고-액 계면의 빠른 이동으로 인해, 용질원자 즉 V와 C이 고상내에 entrap 되었다가 응고후의 계속된 냉각시 입내에 VC로 고르게 석출된 것으로 판단된다. 즉, VC의 분말이 잘 용융하였고, 용융기지금속과 잘 혼합되었음을 알 수 있다.

3.3. 경도 및 내마모 시험

Vickers microhardness tester를 사용하여 500g의 하중으로 dwell time 10sec로 표면, 계면, 기지층의 경도를 0.5mm 간격으로 측정하였다. 경도는 표면합금화 층에서 가장 높게 나타났고, 계면층에서 급격히 낮아지는 형태를 보였다(Fig. 6). 표면합금화 층의 미세경도는 TiC와 TiB₂ 분말을 사용한 경우 255정도로 기지와 비교하여 약간 증가하였다. 경도는 VC표면합금화 시편을 제외하면 대체로 크게 증가하지 않았다. 이는 도포한 세라믹 분말의 경도는 높지만, 기지가 약한 페라이트 조직이라는 것에 영향을 받아 크게 증가하지는 않은 것으로 판단된다. 그러나 VC경우 표면합금화 층에 마르텐사이트, 퍼얼라이트 조직이 관찰되지 않았고, 약한 페라이트 기지조직임에도 불구하고 500경도로 기지보다 2~2.5배 정도 높게 나타났다.

표면합금화 층의 내마모성 시험은 각각의 시편을 25×50×10mm³으로 절단하고, 표면을 연마한 후 dry sand/rubber wheel abrasion test 방법을 사용하여 하중 20kg, 휠의 크기 Ø228mm, 회전속도 200rpm, 마모거리 200m로

시험하였다. 사용한 모래의 크기는 500~800µm 정도였으며, 시험 결과를 Table 2에 마모감량의 형태로 나타내었다. 마모시험 후 시편의 표면과 마모시험 방향의 단면을

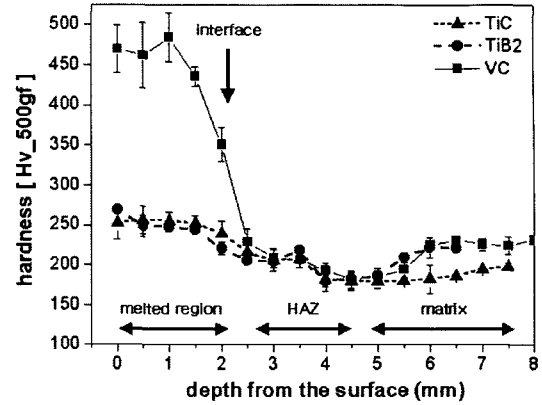


Fig. 6. Vickers microhardness test (load 500g).

Table 2. Result of wear test

	wear loss(mg)	wear resistance (1/wear loss(g))	relative to matrix
matrix	780	1.2	1
TiC	600	1.6	1.33
TiB ₂	670	1.4	1.16
VC	500	2	1.6

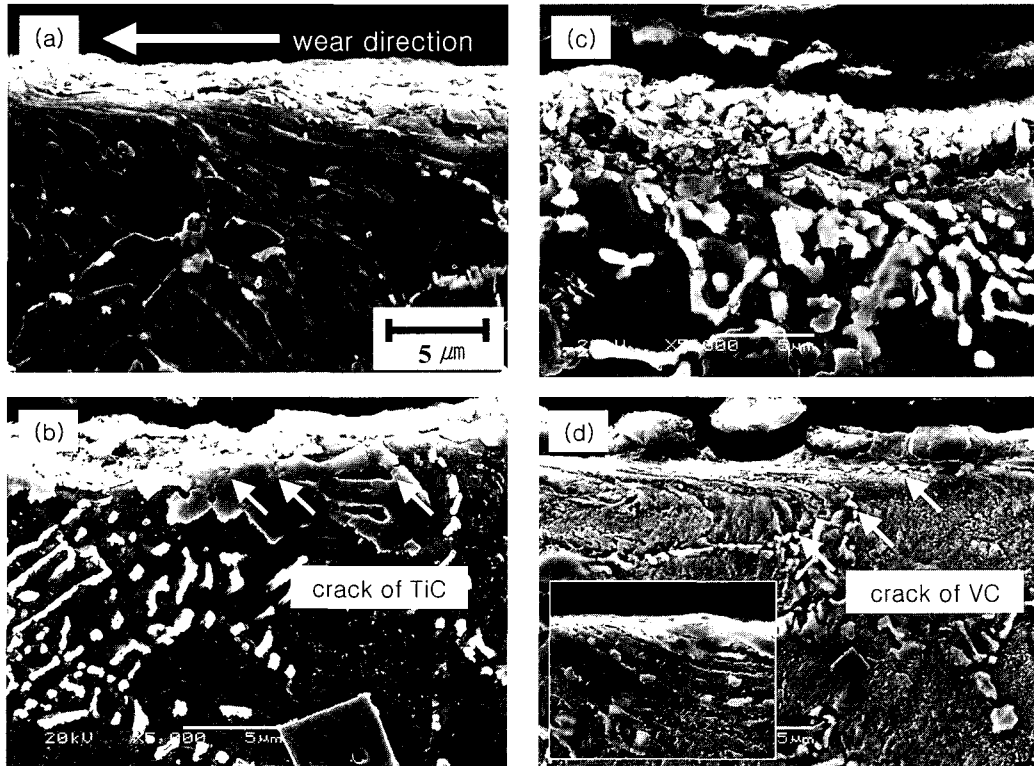


Fig. 7. SEM micrographs of the surface alloyed specimen after wear test; a) matrix, b) TiC, c) TiB₂ and d) VC

SEM으로 관찰하였다.

Table 2는 마모시험 결과로 마모감량은 VC표면합금의 경우가 가장 작았고, TiC, TiB₂의 순으로 나타났다. 마모시편의 단면 SEM사진에서 기지의 마모양상은 마모방향으로 변형된 것으로 나타났다(Fig. 7(a)). TiC 표면합금화의 경우 5~10 μ m 크기의 큰 TiC 입자가 존재하여 기지의 변형은 적었으나, TiC 입자들이 존재하지 않는 기지부분에서는 비교적 큰 변형이 관찰되었다. 마모면 근처의 조대 TiC 석출물에서 미세 균열이 관찰되었으며, 기지와 석출물 사이에 계면분리현상도 관찰되었다(Fig. 7(b)). TiB₂ 표면합금화의 경우는 TiB₂ 입자와 기지사이에서 계면이 분리되어 TiB₂ 입자가 떨어져 나가는 것이 관찰되었다(Fig. 7(b)). VC 표면합금화의 경우(Fig. 7(d))에도 TiC 표면합금에서와 같이, 입계에 존재하는 길쭉한 VC 석출물과 기지의 계면을 따라 파괴가 주로 발생하며, 기지의 변형 또한 관찰되었다. 이로 미루어 TiC, VC표면합금화의 경우 마모형태는 마모시 약한 페라이트 기지에 변형이 생기고, 이때 석출물과 기지사이에서 계면의 분리가 시작되며, 기지의 변형이 계속되면 기지에서 분리된 정도가 높은 석출물이 견디지 못하고, 절단되어 기지와 함께 변형되는 것으로 나타났다. TiB₂ 표면합금화의 경우 Fig. 4(c)의 SEM 사진에서 보듯이 기지가 적으며, 대부분의 석출물들이 ~2 μ m의 구형 TiB₂입자로 존재해서 마모형태도 기지의 변형보다는 기지와 석출물의 계면분리 현상이 더 크게 작용하는 것으로 나타났다.

경도시험과 마모시험 결과에서 VC표면합금의 경우에 가장 높은 경도 값과 가장 낮은 마모감량을 보이는데, 이것은 표면합금화 층에 균일하게 나타나는 ~50nm 크기의 미세 VC 입자(Fig. 5(c)) 때문으로 판단된다. 미세 석출물이 관찰되지 않는 TiC, TiB₂ 표면합금화 시편에서의 경도와 내마모성 향상은 미세 석출물이 존재하는 VC 표면합금화 시편보다 낮았다. 그러나, 전반적인 내마모성의 향상은 미미하였는데, 이는 기지의 탄소함량이 적어 기지조직의 마르텐사이트화가 거의 일어나지 않은 것에 기인하며, 이로서 석출물의 종류, 크기, 분량 뿐만 아니라 기지의 조직도 내마모성질에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. 따라서 합금화에 사용한 탄소강 기지에서의 탄소의 함량을 높여 기지조직 전체를 마르텐사이트화하므로써, 보다 현저한 내마모성의 향상을 이룰 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

고에너지 전자빔을 이용하여 탄소강의 표면에 용제와 1) TiC, 2) TiB₂, 3) VC의 혼합체를 각각 고르게 분포한 후, 고에너지 전자빔을 사용하여 이를 기지와 함께 용융함으로써 표면합금화를 행한 후, 표면합금화를 위해 사용한 세라믹 분말에 따른 표면합금화 층의 조직과 물성을 연구하여 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1) 표면합금화에 의하여, 세 합금 모두 기지조직위에 열영향부, 계면부, 표면합금화부가 형성되었고, TiC 표면합금의 경우, 초정 TiC는 다각형, 공정 TiC는 판상의 형태를 띠며, TiB₂의 경우, 혼합도포층의 부분용융이 일어난 것으

로 나타났다. VC의 표면합금화 부의 조직은 주로 셀조직이 잘 발달하였으며, 셀경계부에 탄화물이 분포하였다.

2) TiC와 TiB₂ 표면합금의 경우, 미세석출물은 거의 없고, 1~2 μ m 이상의 조대 석출물만이 관찰되는 반면, 기지내의 미세 VC입자들은 VC_{1-x}의 비화학양론적 조성의 FCC구조로 ~4.3Å의 격자상수를 갖으며, 초정 조대 VC 입자와 더불어 50 nm 이하의 미세한 구형의 탄화물이 고밀도로 존재하는 것으로 나타났다.

3) VC 표면합금을 제외하면, 표면합금화에 의해 내마모성의 향상은 미미하였는데, 이는 표면합금화에 사용된 탄소강의 저탄소함량으로 인해 표면합금화 후 급냉공시 마르텐사이트는 거의 형성되지 않고 전반적으로 페라이트조직이 형성된 것에 기인한다.

4) 내마모성은 VC 미세석출물이 기지내에 고르게 존재하는 VC표면합금의 경우 가장 큰 것으로 나타났으며, TiC, TiB₂의 순으로 나타났다. 표면합금화 시편 세 종류 모두, 마모의 양상은 전체적으로 약한 기지 페라이트상으로 인해 마모시 기지가 크게 변형되며, 이로인한 기지-석출물 계면의 분리로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 창원대학교 공작기계기술 연구센터와 2002년 창원대학교의 연구비 지원에 의한 것입니다. 본 연구에서의 투과전자현미경 분석은 日本九州大學 材料工學科의 Research Laboratory of HVEM (high voltage electron microscopy)의 전자현미경을 사용하였으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M.F. Ashby and K.E. Easterling, Acta Metall. **32**(11) p. 1935-48 (1984).
2. J.H. Abboud and D.R.F. West, Mater. Sci. Technol., **5** p. 725-28 (1989).
3. R. Backish, Industrial Heating p.26-30 (1985).
4. I.L. Pobel, Met. Sci. Heat Treatment, **32**(7-8) p.520-27 (1991).
5. K. MuraKami, A. Yoshimoto, T. Okamoto, Y. Miyamoto, Mater. Sci. Eng. **A160** p.137 (1993).
6. A.F. Baisman, S.B. Vasserma, M.G. Golkovskii, V.D. Kedo, and R.A. Salimov, Buker Institute of Nuclear Physics, Preprint No. 88-73, Novosibirsk, Russia p.5-31 (1988).
7. K. Euh, S. Lee, and K. Shin, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36** p.735 (1998).
8. D. Suh, S. Lee, Y. Koo, and H.C. Lee, Metall. Mater. Trans. A, **27A** p.3149 (1996).
9. D. Suh, S. Lee, and Y. Koo, Merall. Mater. Trans. A, **28A** p.637 (1997).
10. J.C. Oh, K. Euh, S. Lee, Y. Koo, and N. J. Kim, Scripta Mater., **39** p.1389 (1998).

11. S.H. Choo, S. Lee, S.J. Kwon, Metall. Mater. Trans. **A30** p.1211 (1999).
12. D.B. Miracle, H.A. Lipsitt, J. Am. Ceram. Soc. **66** (1983).
13. B.S. Terry and O.S. Chinyamakobvu, Mater. Sci. Technol., **8** p.491 (1992).
14. J.P. Riviere, S. Miguet, M. Cahoreau, J. Chaumont, and J. Delafond, Surf. Coat. Techn., **84** p.398 (1996).
15. A.F. Baisman, S.B. Vasserman, M.G. Golkovskii, V.D. Kedo and R.A. Salimov, Institute fo Nuclear Physics, Novosibirsk Preprint p.73 (1988).
16. Yu.I. Golubenko, M.E. Veis, N.K. Kuksanov, S.A. Kuksanov, B.M. Korabelnikov, and S.N. Fadeev, Buker Institute of Nuclear Physics, BudkerINP **97-7** p.1-28 (1997).
17. ASTM Standard Practice for Conducting Dry Asnd/ Rubber Wheel Abrasion Test, ASTM G65, ASTM, Philadelphia, PA.
18. JCPDS-International Center for Diffraction Data. PCPDFWIN (1997).