

## AISI 304 스테인리스강에 코팅된 Ti/TiN Film의 부식거동

최 한 철\* · 박 지 윤 · 김 관 휴

\*광양대학 제철금속과, 전남대학교 금속공학과

### Corrosion Behavior of Ti/TiN Film Coated on AISI 304 Stainless Steel

Han-Cheol Choe\*, Ji-Yoon Park and Kwan-Hyu Kim

\* Dept. of Met. Eng. Kwangyang College, Kwangyang, Chonnam 545-800, Korea

Dept. of Met. Eng., Chonnam Nat. Univ., Kwangju 500-757, Korea

Effects of the Ti content and the presence of Ti underlayer on the corrosion behaviors of TiN coated AISI 304 stainless steel have been studied. The stainless steel containing 0.1~1.0 wt% Ti were melted with a vacuum furnace and heat treated at 1050°C for 1hr for solutionization. The specimens were coated with Ti and TiN with thickness of 1 $\mu$ m and 2 $\mu$ m respectively by electron-beam physical vapour deposition(EB-PVD) method. The microstructures and phase analysis were conducted by using SEM and WDS.

The coated films showed fine columnar structure. The corrosion potential obtained from the anodic polarization curves measured in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution increased in proportion to the Ti content of substrate and was much higher in the specimen coated with Ti underlayer compared to the specimen without Ti underlayer.

The potential-time and the current-time curves which were obtained in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1M HCl solution showed that both the increase in Ti content and the presence of Ti underlayer increased the potential and decreased the current density resulting in a dense passive film and a suppress of pit formation respectively.

**Keywords :** corrosion behavior, Ti/TiN film coating, electron-beam physical vapor deposition, columnar structure.

### 1. 서 론

오스테나이트계 스테인리스강은 우수한 내식성과 기계적 성질을 가지고 있어 현재 원자력발전소의 열교환기, 화학공장의 내식장비 및 식품가공기기의 중요한 부품을 비롯하여 각종 산업의 설비재료로 이용되고 있으나 고온에서 장시간 사용될 경우 석출 탄화물의 형성으로 내식성이 저하되므로 이의 보안을 위해 합금원소첨가, 표면처리 등 여러 가지 개선

책이 모색되어 왔다. 그 중에서 보호피막으로 많이 응용되는 TiN은 용점과 경도가 높고 화학적 성질이 안정하여 경질보호피막재료로 널리 사용되고 있다.<sup>1-7)</sup>

최근에는 모재와 TiN 박막 사이에 내식성이 우수한 Al, Cr, Ti 등의 중간층을 형성시켜 강의 내식성을 향상시키는 연구들이 진행중인데 그중 Ti는 TiN 박막의 결정구조를 개선하고 접착성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 또한 Ti는 표준환원전위

$E^0$ 가  $-1.63V$ 의 활성금속으로서 산화물을 형성<sup>7-9)</sup>하려는 경향이 매우 강해 표면에 흡착된 산소 또는 전해액내의 산소와 결합하여 산화피막( $TiO_2$ )을 형성하고 이로 인한 부피팽창으로 TiN 박막의 결합부위를 막아 내식성을 향상<sup>4,10-12)</sup>시키는 것으로 보고되어 있다. 하지만 내식성이 우수한 금속을 중간층으로 사용할지라도 박막의 미세결함<sup>3-7)</sup>으로 인해 강을 완벽하게 보호하지 못하기 때문에 모재의 내식성을 향상시키는 것 역시 중요하다. Y. Missiani<sup>12)</sup>는 공구용 탄소강과 304 스테인리스강에 TiN, Ti/TiN 코팅층을 형성시켜 비교, 관찰한 결과 스테인리스강에 Ti/TiN을 코팅한 경우가 훨씬 우수한 내식성을 나타내어 Ti 중간층 뿐만 아니라 모재의 조성이 코팅층의 내식성에 큰 영향을 미친다고 하였다. 이와같이 모재의 내식성이 코팅층의 부식특성에 큰 영향을 미치지만 모재내에서 Ti함량이 변화되었을 때 TiN, Ti/TiN 코팅층이 스테인리스강의 부식특성에 미치는 영향에 대해서는 거의 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 304 스테인리스강의 탄화물 석출을 억제하고 강의 부동태화를 촉진시키기 위해 Ti를 0.1~1.0 wt% 범위로 첨가하고 EB-PVD법으로 TiN 단층박막과 Ti/TiN 다층박막을 형성시킨 후 표면특성을 조사함으로써 모재의 Ti함량이 부식거동에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시료준비 및 증착공정

본 연구에 사용한 시편의 화학적조성은 Table 1과 같으며 AISI 304 스테인리스강을 기본조성으로 하고 여기에 Ti를 0.1~1.0 wt%의 범위로 첨가하여 진공유도로서 용해하고 금형에 주입하여 잉곳을 제작한 후 다시  $1100^\circ C$ 로 가열하여 열간압연하였다. 제조된 시편은 균질화를 위해  $1050^\circ C$ 의 고순도 Ar가스 분위기에서 1시간동안 용체화처리 후 수랭하였고 증착작업과 부식시험에 용이하도록 약 13 mm의 disk 형태로 절단하여  $1\mu m$ 의 알루미늄나분말로 습식연마하였으며 각각 에탄올과 아세톤에서 약 30분 동안 초음파 세척하였다.

Table 1. Chemical composition of samples

Alloy	Cr	Ni	Mn	Si	C	Ti	P	S	Fe
1	19.03	9.46	1.74	0.854	0.070	0.094	0.032	0.017	
4	19.09	9.21	1.73	0.871	0.070	0.423	0.031	0.031	bal.
7	19.00	9.24	1.76	1.010	0.070	0.710	0.030	0.030	
9	18.93	9.27	1.76	1.030	0.074	0.921	0.032	0.032	

본 연구에서는 Telemark사의 TT-3 electron gun을 사용하여 Ti와 Ti/TiN 층을 각각 증착하였으며 작업 전에 증착챔버의 압력이  $3 \times 10^{-1}$  torr가 되도록 Ar gas를 유입하고  $-600V$ 의 전압과 100 mA의 전류로 20분 동안 pre-sputtering을 하였다. 그 후 텅스텐 필라멘트에서 방출된 열전자를 4.5 KV의 전압으로 가속하고 Ti는 80 mA, TiN은 100 mA의 방사전류로 수냉식 구리 도가니에 장입된 증발원에 집속하여 증발시켰다. 증착용 기관의 온도는 약  $350^\circ C$ 로 유지하였으며 챔버 내의 최종 압력은 Ti 증착시  $1 \times 10^{-5}$  torr이하의 진공도를 유지하였고 TiN 증착시에는  $5 \times 10^{-4}$  torr의  $N_2$ 분위기하에서 실험을 수행하였다. 시편의 표면처리조건은 Table 2와 같으며 소재에 Ti가 0.71% 함유된 시편은 SS7, 동일 시편에 TiN 단일층을 코팅한 경우는 TiN7, 또 Ti와 TiN을 이중층으로 코팅한 시편은 TiTiN7과 같이 소재의 Ti함량과 처리조건에 따라 시편번호를 부여 하였다.

Table 2. Samples and their coating treatment conditions

Sample	Ti(wt%)	Condition of Coating
SS1	0.09	Non-Coated
SS4	0.42	Non-Coated
SS7	0.71	Non-Coated
SS9	0.92	Non-Coated
TiN1	0.09	TiN Coating
TiN4	0.42	TiN Coating
TiN7	0.71	TiN Coating
TiN9	0.92	TiN Coating
TiTiN1	0.09	Ti/TiN doublelayer Coating
TiTiN4	0.42	Ti/TiN doublelayer Coating
TiTiN7	0.71	Ti/TiN doublelayer Coating
TiTiN9	0.92	Ti/TiN doublelayer Coating

2.2 미세조직관찰 및 부식시험

증착부의 조직과 성분은 SEM, WDS 및 XRD (x-ray diffraction)를 통하여 조사하였고 전기화학적 부식시험은 EG&G사의 273A potentiostat을 사용하여 수행하였다. 실험에 사용된 전해액은 실험이 시작되기 60분전부터 실험종료 때까지 아르곤 가스를 유입시켜 cell 내에 잔류하는 용존산소를 충분히 제거하고 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE : saturated calomel electrode), 보조전극은 고밀도 탄소전극, 시험전극은 코팅된 시편을 사용하였다. 스테인리스강에 Ti/TiN 코팅한 시편의 Ti 중간층과 모재 내의 Ti 함유량이 부식특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해액에서 동전위실험(potentiodynamic test)을 행하였으며 전위 주사속도는 60 mV/min, 전해액의 온도는 25 °C로 하였다. 또 분극곡선상의 정확한 부식전위와 전류밀도를 알기위해 Tafel 외삽법을 통하여 상대비교하였다. 그리고 코팅층의 핏트 생성과 성장을 조사하기 위해 300 mV의 일정전위에서 0.1M HCl +

0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합용액을 사용하여 정전위시험(potentiostatic test)과 1.0 mA/cm<sup>2</sup>의 일정전류밀도에서 정전류시험(galvanostatic test)을 행하였고 부식시험이 끝난 시편은 SEM을 사용하여 morphology를 관찰하였다. 부식반응중 각 성분들의 용출량은 600 ml의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해액에서 양극분극시험을 수행한 후 전해액을 일정량 채취하여 ICP분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 1은 코팅층의 단면부를 SEM과 WDS로 관찰한 사진으로 TiN은 2~3 μm, Ti는 약 1 μm 두께로 증착되었으며 시편마다 증착두께에 약간의 차이를 보이는데 이는 증발재의 양, 도가니 내의 증발재 위치, 그리고 국부적으로 주사된 전자빔 등에 의해 영향 받았기 때문<sup>13)</sup>으로 생각된다. 또한 사진에서 보면 증착부는 미세한 주상정 조직을 형성하고 있

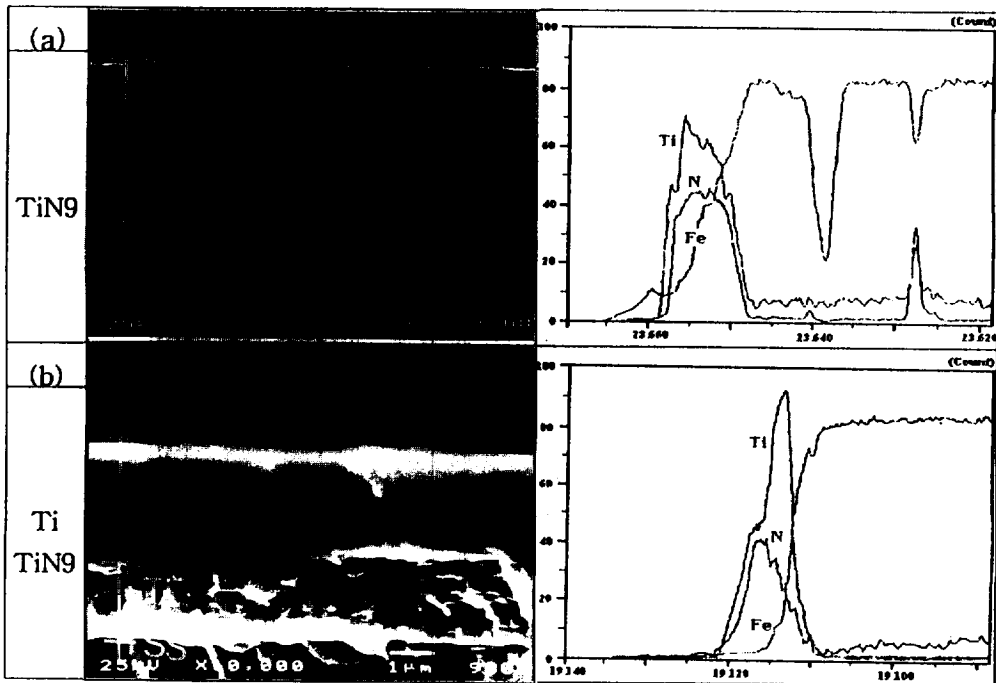


Fig. 1. SEM fractographs and WDS analysis for TiN9(a) and Ti/TiN9(b) samples

으나 Ti를 중간층으로 형성시킨 것에 비해 현미경 조직상으로 차이는 나타나지 않았다. 한편 WDS로 조성분석 결과 Ti와 N이 약간의 조성비차이를 보이며 Ti와 N이 약 6~7 $\mu$ m의 두께까지 검출되는데 이는 고온(350 $^{\circ}$ C)에서의 증착 도중 진행되는 확산<sup>3)</sup>에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 2는 증착부의 결정구조를 조사하기 위한 XRD 회절패턴으로 모든 시편에서 TiN 피크가 나타나고 있어 균일하게 증착되었음을 알 수 있다. 그러나 TiN 단일박막과 Ti/TiN 다층박막을 비교해 보면 피크가 약간의 차이를 보이는데 단층박막에서는 TiN(111) 피크가 주로 성장하지만 Ti/TiN의 경우 TiN(111) 피크의 강도는 상대적으로 감소하는 반면 TiN(200)과 TiN(220)의 피크가 성장하는 것을 알 수 있는데 기존의 연구자들<sup>3,12-13)</sup>에 따르면 후자의 경우가 더 균일하고 치밀한 결정조직을 이루는 것으로 보고되어 있다.

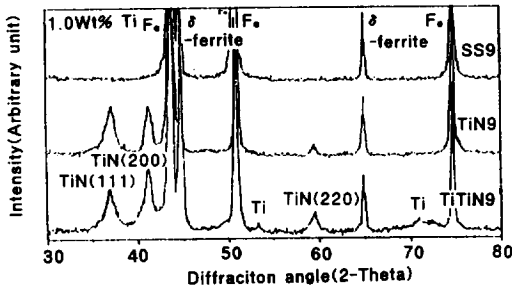


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiN coated 304 stainless steels.

3.2 부식특성

Fig. 3과 4는 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 TiN과 Ti/TiN 코팅층의 부식거동을 알아보기 위해 측정 한 양극분극곡선으로 Ti를 중간층으로 코팅한 경우의 시편이 TiN 단일박막에 비해 부식전위가 약 200~230 mV까지 상승하며 부동태전류밀도가 감소하는 경향을 나타내 더욱 우수한 내식성을 나타낼 수 있다. 또한 모재의 Ti함유량에 따라 부식전위가 전반적으로 약 50 mV 이상 높아지는 경향을 보여주는데 특히 TiN9의 경우 단층박막이지만 Ti가 0.1 wt% 함유된 TiTiN1과 거의 비슷한 부식전위이고 부동태전류 밀도는 TiTiN4보다도 낮은

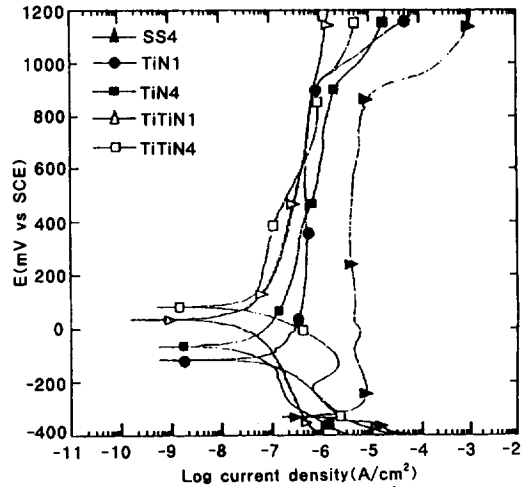


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves for SS4, TiN1, Ti/TiN1 and Ti/TiN4 coated samples in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25 $^{\circ}$ C.

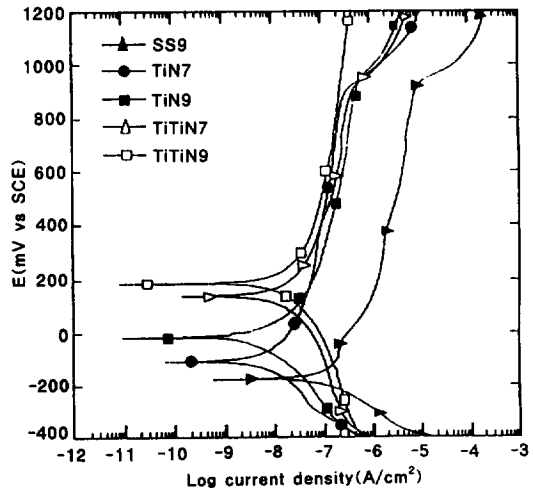


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves for SS9, TiN7, Ti/TiN7 and Ti/TiN9 coated samples in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25 $^{\circ}$ C.

값을 나타내는 것으로부터 Ti/TiN 이중층 뿐만 아니라 모재의 Ti함량이 부식거동에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3과 4의 양극분극곡선을 Tafel 외삽법을 사용하여 나타낸 Fig. 5에서 부식전류밀도( $I_{corr}$ )는 SS1을 제외하고는 대부분의 시편에서 큰 차이를 보이지 않지만 부식전위는 모재의 Ti 함량증가에 따

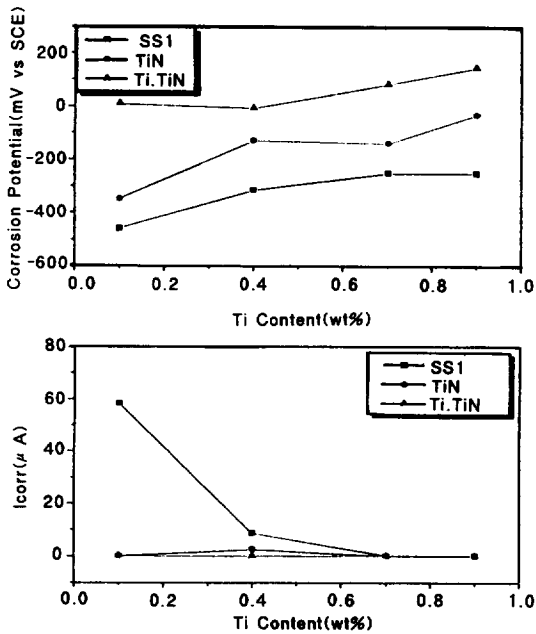


Fig. 5. Corrosion potential and current density of the TiN coated 304 stainless steels as a function of Ti content in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C.

라 점차 상승하는 경향을 보인다. 특히 Ti/TiN 형태로 증착된 시편이 TiN 단일층때 보다 훨씬 높은 부식전위를 가져 Ti 중간층과 모재의 Ti 함량이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서의 부동태화에 큰 역할을 하고 있음을 확인시켜준다.

Table 3은 부식시험 후의 전해액을 채취하여 용출성분을 ICP 분석한 결과로 모재의 Ti 함량이 증

Table 3. ICP results of TiN coated samples after corrosion test in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C

Samples	Element(ppm)			
	Ti	Fe	Cr	Ni
TiN1	0.032	0.937	0.301	11.7
TiN4	0.030	1.160	0.894	55.4
TiN7	0.037	0.900	0.470	0.033
TiN9	0.046	0.234	0.759	0.012
TiTiN1	0.022	0.668	0.029	7.260
TiTiN4	0.032	0.718	0.290	0.050
TiTiN7	0.037	0.382	0.005	0.005
TiTiN9	0.031	0.120	0.008	0.016

가하거나 Ti를 중간층으로 코팅한 시편은 SS의 주 성분인 Fe, Cr, Ni의 용출량이 대단히 감소하였음을 볼 수 있으며 특히 모재내에 Ti를 상대적으로 많이 함유하고 있는 TiN9와 TiTiN7의 경우 Fe의 용출량이 다른 시편에 비해 감소하는 경향을 보여 Fig. 3과 4의 양극분극곡선의 결과와 일치함을 나타낸다.

부식시험 후 시료의 표면을 SEM으로 촬영한 Fig. 6에서 보면 304SS의 경우 심한 입체부식이 관찰되며 TiN, Ti/TiN 코팅한 경우 역시 약간의 부식이 관찰되는데 이는 앞에서 언급한 결함부위로 전해액이 침투해 모재의 부식을 가속화시켰기 때문으로 생각되고 모재에 Ti가 0.9wt% 함유된 시편의 경우 TiN1이나 TiTiN1과 비교할 때 부식이 상당히 줄어 들고있어 모재의 부동태화를 촉진하여 코팅층의 내식성을 향상시키는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 부동태피막의 안정성을 조사하기 위하여 스테인리스강의 부동태전이 영역에 해당되는 1.0 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 모재 내에 Ti가 각각 0.1wt%와 0.9 wt% 함유된 시편만을 선택하여 Cl<sup>-</sup>을 첨가한 황산용액에서 측정한 전위-시간 곡선이다. 여기에서 보면 Ti가 중간층으로 코팅된 시편이 전반적으로 높은 부식전위를 보일 뿐만 아니라 0.9 wt%Ti가 함유된 시편이 0.1 wt%Ti 함유시편보다 단층박막의 경우 약 50 mV, 다층박막의 경우 약 80 mV 정도 높은 부식전위를 나타내 양극분극곡선의 것과 일치하는 결과이다. 이는 Ti가 도금된 경우는 부식전위가 낮더라도 표면에서 쉽게 용출 또는 산화되어 부동태피막을 형성하지만 TiN이 코팅된 경우는 치밀한 도금피막을 형성함으로써 용출이 거의 없기 때문이며 또한 Cl<sup>-</sup>은 금속표면의 부동태피막을 파괴하여 치명적인 공식을 유발하지만 Ti는 표면에서 TiO<sub>2</sub>등과 같은 치밀한 부동태피막을 형성하고 미세조직 관찰에서 알 수 있었던 바와 같이 Ti를 중간층으로 코팅후 TiN을 코팅하면 TiN(200)과 TiN(220)의 피크가 성장하여 치밀한 코팅막을 얻을 수 있으므로 Cl<sup>-</sup>의 침투를 강하게 저지하는<sup>3,15)</sup> 두가지의 효과가 동시에 작용하여 Ti/TiN이 TiN단일층보다 더 우수한 내식성을 보이는 것으로 생각되며 모재의 부동태화가 코팅층의 내식성에 큰 영향을 미친다는 기존의 보고<sup>16)</sup>와도 잘 일치함을

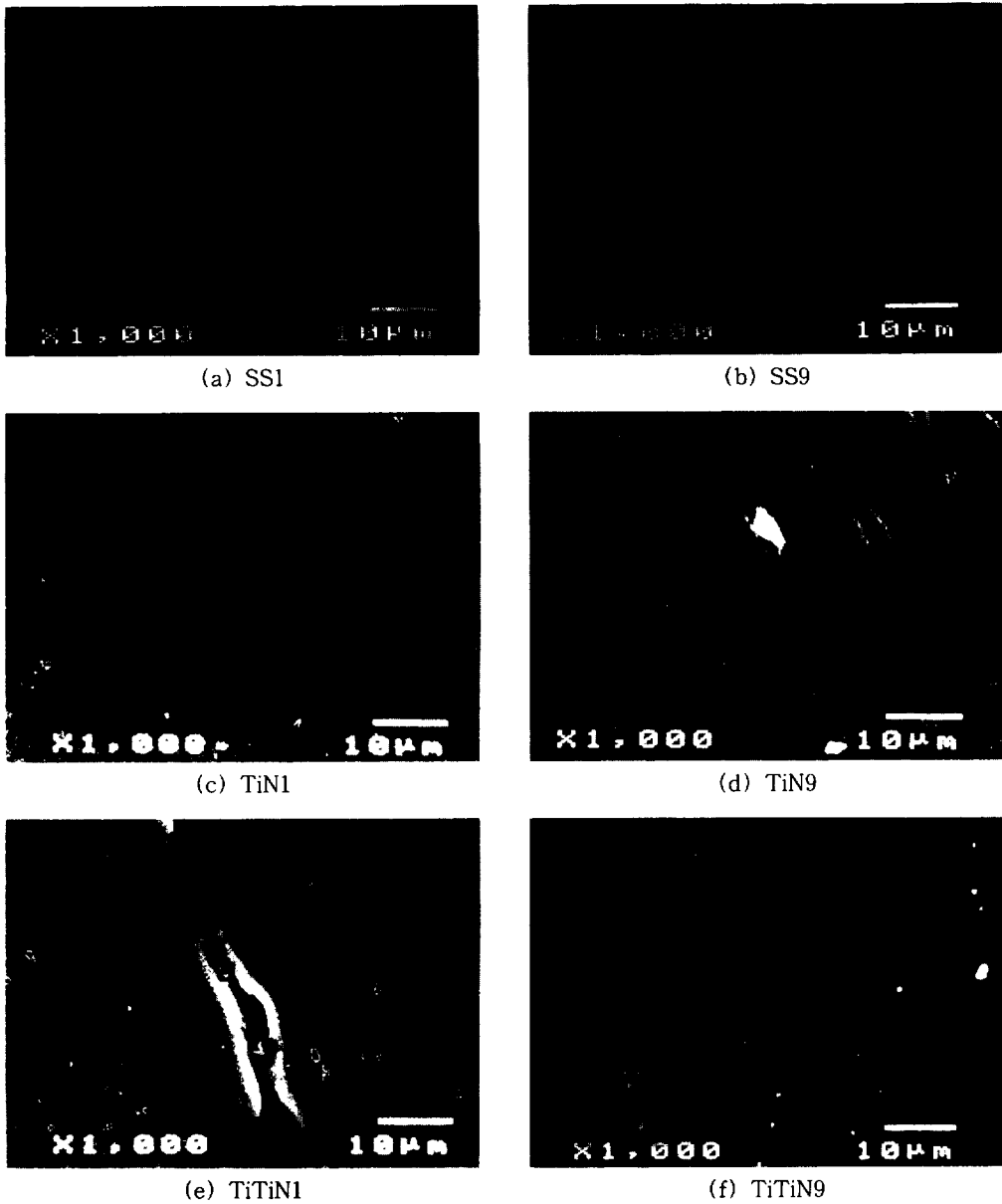


Fig. 6. SEM micrographs showing corrosion behavior of TiN, Ti/TiN coated samples and 304 stainless steels after potentiodynamic test in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C.

보인다.

Fig. 8은 Ti 함량차이에 따른 pit의 핵생성과 성장을 알아보기 위하여 SS9, TiN1, TiN9, TiTiN1, TiTiN9시편들이 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 부동태영역인 300 mV의 전위로 일정하게 하여 측정된 전류

-시간곡선이다. 여기에서 보면 Ti/TiN 형태로 코팅된 시편이 가장 낮은 부동태 전류밀도를 나타내고 또한 시간의 경과에 따라 이러한 경향이 더욱 뚜렷해지며 모재내의 Ti 함량에 따라 부동태전류밀도가 감소하는 경향을 보여 Fig. 4의 결과와 일치한다.

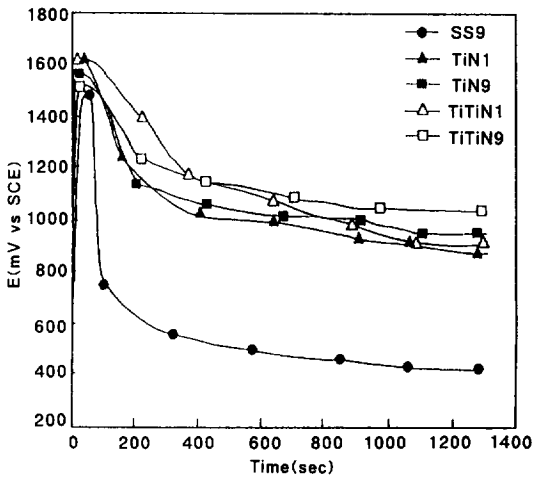


Fig. 7. Potential-time curves for SS9, TiN1, TiN9, TiTiN1, TiTiN9 in 0.1M HCl + 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C and at constant current density(1.0mA/cm<sup>2</sup>).

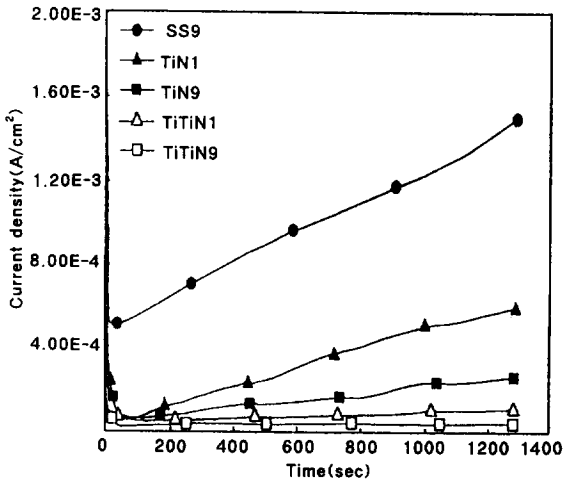


Fig. 8. Current-time curves for SS9, TiN1, TiN9, TiTiN1, TiTiN9 in 0.1M HCl + 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C and at constant potential(300mV).

Table 4는 Fig. 8의 전류-시간 곡선상에서 전류 밀도가 갑자기 증가하기 시작하는 부분까지를 공식이 발생하기 시작하는 시간, 즉 공식해생성유도시간(induction time)으로하고 그에 해당하는 전류밀도를 구하여 나타낸 것이다. TiN 단일층에서는 모재 내에 Ti가 0.1 wt% 함유되어 있을 경우의 공식유도 시간은 약 127초로 측정되었으나 Ti가 1.0 wt% 함유되어 있을 경우에는 312초로 길어진다. 특히

Table 4. Induction time and current density of the TiN coated 304 stainless steels after potentiostatic test in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1M HCl solution at 25°C and at constant potential(300 mV)

	SS9	TiN1	TiN9	TiTiN1	TiTiN9
Induction time(sec) (N.M-not measured)	41	127	312	N.M	N.M
Current density(A) (at induction time)	$6.14 \times 10^{-4}$	$4.07 \times 10^{-5}$	$3.49 \times 10^{-5}$	N.M	N.M
Current density(A) (at 1300sec)	$1.52 \times 10^{-3}$	$5.84 \times 10^{-4}$	$3.28 \times 10^{-4}$	$6.10 \times 10^{-5}$	$3.14 \times 10^{-5}$

N.M : not-measured

Ti/TiN코팅층의 경우에는 본 실험범위내에서 측정되지 않을 정도로 공식유도시간이 길어지는 경향을 보인다. 또한 공식유도시간에서의 전류밀도는 모재에 Ti가 0.1 wt% 함유된 TiN1은  $4.07 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup>를 나타내나 0.9 wt%의 Ti를 함유한 TiN9의 경우  $3.49 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup>로 감소해 Ti 중간층 뿐만 아니라 모재의 Ti함량 역시 pit의 생성과 성장을 억제하는데 큰 역할을 하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

Ti가 0.1~1.0 wt% 함유된 304 스테인리스강 표면에 EB-PVD방법으로 TiN 단일층과 Ti/TiN 다층박막을 코팅하여 부식특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착부의 미세조직관찰 결과, 미세한 주상정조직을 이루고 있으며 XRD분석결과, TiN 단층박막은 (111) 피크가 성장하며 Ti/TiN 다층박막은 (200)과 (220) peak가 성장하여 치밀한 코팅막을 얻을 수 있다.

2. 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 부식거동을 확인한 결과, 모재의 Ti함량이 증가하거나 Ti가 모재와 TiN의 중간층으로 증착된 경우에 치밀한 코팅막의 형성으로 부식전위가 상승하여 우수한 내식성을 나타낸다.

3. 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1M HCl 혼합용액에서의 전위-시간시험결과, Ti를 중간층으로 증착시키거나 모재내의 Ti 함유량이 많아짐에 따라 전위가 시간이

경과함에 따라 전위가 높아져 치밀한 부동태피막을 형성하게 된다.

4. 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1M HCl 혼합용액에서의 전류-시간시험결과, Ti를 중간층으로 형성시키거나 모재의 Ti 함량이 많을때 공식의 발생이 지연되고 전류밀도가 감소하여 pit의 핵생성과 성장이 억제된다.

### References

1. E. C. Bain, R. H. Aborn and J. J. B. Rutherford, *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.*, **21**, 481 (1933).
2. S. O. Cha, H. C. Choe, K. H. Kim, *J. of the Korean Institute of Metals & Materials*, **36**, 138 (1998).
3. J. Y. Park, H. C. Choe, K. H. Kim, *J. of the Korean Institute of Metals & Materials*, **37**, 1087 (1999).
4. H. Melchoir, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5722 (1981).
5. S. Schiller, U. Heisig and S. Panzer, *Electron Beam Technology*, John Wiley and Sons, Inc. (Published by), (1982).
6. J. A. Thornton, *Ann. Rev. Sci.*, **7**, 239 (1977).
7. Y. K. Wang, X. Y. Li, X. L. Zwang, H. M. Han, *Surf. Coat. Technol.*, **81**, 159 (1996).
8. S. J. Bull, *Vacuum*, **43**, 517 (1992).
9. Milton Ohring, *The Material Science of Thin Films*, Academic Press, 552 (1991).
10. S. J. Bull, P. R. Chalker, C. F. Ayres and D. S. Rickerby, *Mat Sci Technol*, **A1**, 39, 71 (1991).
11. D. S. Rickerby, J. Bull, T. Robertson and A. Hendry, *Surf. Coat. Technol.*, **41**, 63 (1990).
12. Y. Massiani, A. Medjajed, P. Gravier and J. P. Crousier, *Thin Solid Films*, **217**, 37 (1992).
13. J. C. Knight and T. F. Page, *Thin Solid Films*, **193/194**, 431 (1990).
14. B. J. Tan, L. whan, S. L. Suib, F. S. Galasso, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**, 2196 (1991).
15. L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman and C. Nordling, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1835 (1969).
16. A. Delblanc Bauer, M. Herranen, H. Ljungcrantz, J. O. Carlsson, J. E. Sundgren, *Surf. Coat Technol.*, **91**, 208 (1997).
17. Vladimir Cihal, "Intergranular Corrosion of Steels and Alloys" Elsevier, NY, 138 (1984).