

## 전기 폭발법에 의해 제조된 나노 구리 분말의 크기와 분포에 미치는 조업 가스의 영향

이근희<sup>1</sup> · 이창규<sup>1\*</sup> · 김흥희<sup>1</sup> · Y. A. Kotov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국원자력연구소, 원자력재료기술개발부

<sup>2</sup>러시아 전기물리연구소

## Effect of Atmospheric Gas on the Size and Distribution of Cu Nano Powders Synthesized by Pulsed Wire Evaporation Method

Geun Hee Lee<sup>1</sup>, Chang Kyu Rhee<sup>1\*</sup>, Whung Whoe Kim<sup>1</sup> and Yuri. A. Kotov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Nuclear Material Technology Development, Korea Atomic Energy Research Institute,  
P.O. Box 105, Yusong-Gu, Daejeon, 305-600, Rep. Korea

<sup>2</sup>Institute of Electrophysics, Russian Academy of Science, Ural Division, Russia

(Received 2 April 2004 ; Accepted form 24 May 2004)

**Abstract** The possibility to decrease agglomeration of Cu nano powders and their separation during pulsed wire evaporation (PWE) process was investigated by controlling the working gas system, i.e., the design of the gas path, the type and pressure of the atmospheric gas. As a result, it was possible to choose the optimal design of the gas path providing large specific surface area and high degree of separation of the synthesized Cu nano powders. It was also shown that an Ar+10~50N<sub>2</sub> mixture can be used in production of Cu nano powders, which do not react with nitrogen.

**Keywords** : Atmospheric gas, Cu nano powder, Pulsed wire evaporation

### 1. 서 론

나노 금속 분말의 제조에 있어서 중요한 요소 중 하나는 균일하고 미세한 분말을 대량으로 제조하는 것이다<sup>1)</sup>. 이러한 요구 조건을 만족시킬 수 있는 나노 분말의 제조 방법 중 하나인 전기폭발법<sup>2)</sup>(Pulsed wire evaporation)의 경우 실험실 규모에서도 시간당 약 500g 이상의 나노 분말을 제조할 수 있는 매우 유용한 방법이라고 할 수 있다. 본 연구는 기존의 전기 폭발 장치(Pulsed Wire Evaporation equipment)를 이용한 금속 나노 분말 제조<sup>2)</sup>에 있어서 제조 공정 중 보다 응집이 적고 크기 분포가 균일한 나노 분말의 제조를 목적으로 하였다. 이를 위하여 조업 가스의 종류를 변화시키면서 동시에 챔버와 연결되어

있는 가스 공급 및 분급 시스템을 변경하여 이러한 요인들이 제조되는 나노 금속 분말의 크기와 분포에 미치는 영향을 고찰하였다. 전기폭발법에 의한 금속 분말의 제조 기술은 러시아<sup>2,3)</sup>, 미국<sup>4,5)</sup>, 독일<sup>6)</sup>, 중국<sup>7)</sup>, 한국<sup>8,9)</sup>, 일본<sup>10,11)</sup> 등 몇 개의 국가에서 소그룹으로 연구가 진행되어 왔으며, 대부분의 원천 기술은 러시아 전기 물리 연구소(Institute of Electrophysics)<sup>2,3)</sup>와 고전력 연구소(High Voltage Research Institute)<sup>12)</sup> 등이 보유하고 있다. 본 연구는 러시아 전기물리 연구소의 Kotov<sup>2,3)</sup> 그룹과 함께 그동안 전기폭발법으로 제조해 온 구리(Cu) 나노 분말에 대한 보다 향상된 결과들을 얻고자 시도한 노력의 일환이다. 본 연구와 같은 전기폭발법에 관련한 여러 변수 실험들은 세계적으로 아주 드문 상황이며, 지금까지는 대부분 분말의 제조

\*Corresponding author ; Changkyu Rhee, E-mail; chrhee@kaeri.re.kr

에 미치는 전기적인 변수들(인가전압, 인가에너지 등)을 변화시켜가면서 이러한 변수들이 제조되는 분말의 크기나 분포에 미치는 영향만을 조사해 왔다<sup>13)</sup>.

## 2. 실험방법

### 2.1. 가스 공급 장치

전기폭발법은 전기 폭발에 의해 형성된 금속 증기가 연속적으로 공급되는 조업 가스에 의해 응축되면서 분말을 형성하는 일종의 가스 증발 응축법(Gas condensation method)이라 할 수 있다. 따라서 연속적으로 장치 내에 가스를 공급해야 하며 이를 위한 제조 장비는 그림 1(a)의 개략도에서 보는 바와 같다. 분말 포집을 위한 직경 40 mm의 사이클론(cyclone, 13(그림內 번호))을 포함하여 2~3개의 사이클론(12,

13)이 직렬로 배열되어 있으며, 끝 단에 여과를 위한 전기 필터(electrical filter, 14)가 장착되어 있다<sup>8)</sup>. 본 연구에서 사용한 전기폭발 장치 사진을 그림 1(b)에 나타내었다. 본 연구에서는 가스 공급(16) 및 분급 장치(12-14)의 변경을 통해 가스 채널의 공기 역학적 저항을 감소시키고 그 결과 전기 폭발에 의해 팽창하는 분말의 냉각 속도와 팽창률을 증가시키고자 하였다. 이를 위하여 300 mm 직경의 사이클론을 폭발 챔버에 직접 장착하여 가스와 폭발 생성물이 보다 자유롭게 팽창할 수 있도록 하였다. 변경된 네 종류의 시스템 디자인을 표 1에 요약하였다. 디자인 1은 기존의 장치를 나타낸다. 디자인 2에서는 40 mm 사이클론 대신 80 mm 사이클론으로 교체하였다. 공기 역학적인 저항은 가스가 흘러가는 관의 단면적에 반비례하므로 직경을 두배로 증가시키면 공기 역학적 저항은 약 1/4로 줄어드는 효과가 있다. 한편 4가지 디자인은 모두 동일한 폭발 챔버, 트랩(trap), 전기 필터, 팬(fan)을 포함하며, 각각의 요소는 그림 1에서 보는 바와 같이 챔버, 트랩, 전기 필터, 팬 순으로 직렬 연결되어 있다.

가스 공급 장치 디자인에 따른 영향을 고찰하기 위하여 나노 구리(Cu) 분말을 대기압보다 약간 높은  $1.2 \times 10^5$  Pa의 질소 분위기 하에서 제조하였으며, 이를 위하여 직경 0.4 mm, 길이 88 mm의 구리 도선을 이용하였다. 폭발은 0.77Hz로 총 2770회 수행하였다. 폭발에 관한 자세한 실험 조건은 이전의 문헌에 제시한 바<sup>8)</sup>와 동일하다.

### 2.2. 공급 가스의 종류와 압력

이전 연구<sup>14)</sup>에서 언급된 바와 같이 질소 화합물을 형성하지 않는 나노 금속 분말을 제조하는 경우 폭

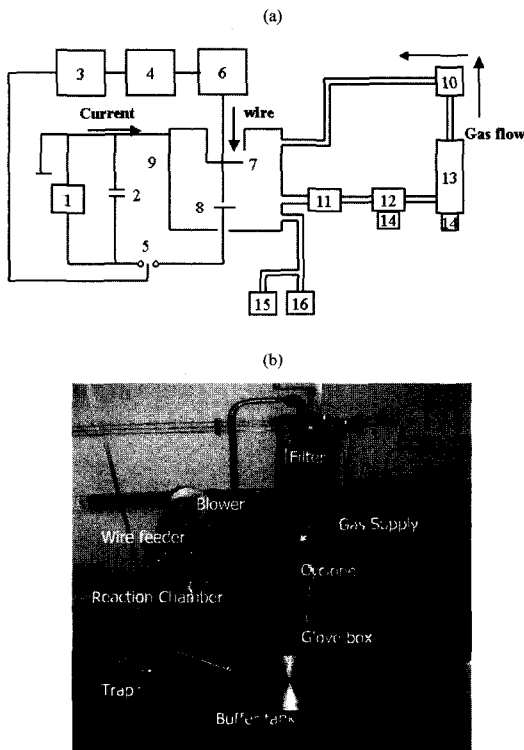


Fig. 1. (a) Schematic diagram of Pulsed wire evaporation system 1) power supply, 2) capacitor battery, 3) trigger pulse, 4) control unit, 5) triggered switch, 6) wire feed unit, 7) exploding wire, 8) high voltage electrode, 9) explosion chamber 10) fan, 11) separator, 12) cyclone, 13) electrical filter, 14) hopper, 15) vacuum system, 16) gas supply system and (b) Photograph of Pulsed wire evaporation system.

Table 1. The designs of the working gas system.

Gas system design	Devices Used			Connection
	300-mm $\phi$ cyclone	80-mm $\phi$ cyclone	40-mm $\phi$ cyclone	
No. 1	×	○	○	Series
No. 2	○	○	×	Series
No. 3	×	○	×	-
No. 4	○	×	×	-

×; not used, ○; used, -; not necessary.

발 챔버내 분위기 가스로 아르곤(Ar)을 사용하는 것보다 질소(N<sub>2</sub>)를 사용하는 것이 바람직하다. 이것은 아크 방전(Arc discharge)을 잘 일으키지 않는 정도인 전기 강도(electric strength)에 있어서 질소가 아르곤보다 4배 높고, 또한 밀도가 1.4배 정도 높기 때문에 전기 폭발시 폭발을 위해 금속 도선에 주입되는 에너지가 주위의 가스로 방전(discharge)되는 양이 훨씬 적고 효과적으로 도선에 공급될 수 있기 때문이다. 그 결과 아르곤의 경우 약 4기압(4×10<sup>5</sup>Pa) 하에서 얻을 수 있는 높은 과열도(Super heat,  $k = W/W_s$ , W; 주입에너지, W<sub>s</sub>; 금속의 승화에너지, 과열도가 높다는 것은 그만큼 주입 전기에너지가 효과적으로 금속 도선의 폭발 에너지로 작용할 수 있다는 것을 의미함.)를 질소의 경우 대기압에서도 얻을 수 있다. 이전의 실험<sup>14)</sup>에서는 질소 분위기에서 제조된 분말의 비표면적이 아르곤 분위기에서 제조된 것보다 약 18-50% 더 넓은 것으로 나타났다. 이것은 과열도에 비례하여 비표면적이 증가하기 때문이다<sup>14)</sup>. 한편 위와 같은 전기 방전의 발생 및 에너지 효율의 측면이 아닌 이미 어느 정도의 방전이 발생한 경우 이온화된 가스에 의한 금속 증기의 핵생성 측면에서는 두 기체의 역할이 달라지게 된다. 즉 질소는 이온화되기 위하여 아르곤보다 높은 에너지가 필요하다. 이것은 이원자 분자인 질소의 분해를 위해 분자당 9.75eV의 에너지가 필요하며, 이온화를 위해 14.5eV가 필요한 반면, 아르곤은 단원자 기체이므로 이온화 에너지만 필요하며 이 때 에너지는 15.7eV이기 때문이다. 만약 같은 에너지가 주위 가스로 전달되어 가스 이온화가 발생하는 경우 가스 이온은 금속 기체의 응축을 증가시키는 역할을 하므로<sup>15)</sup> 인가되는 에너지에 의해 발생하는 이온 기체의 농도는 아르곤의 경우가 질소보다 높게 되며, 따라서 보다 쉽게 금속 기체의 응축이 발생할 수 있으므로 아르곤 분위기의 경우가 결과적으로 제조되는 분말의 크기를 작게 할 수 있을 것으로 기대한다. 따라서 아르곤과 질소 각각의 장점을 동시에 이용하여 제조 분말의 크기를 더 줄여줄 수 있는 가능성을 확인하는 것이 필요하였다. 이를 위하여 아르곤과 질소의 혼합 가스를 이용하고 이들 가스의 부피비에 따라 제조되는 분말 크기의 변화를 관찰하고자 하였다. 앞에서 설명한 바와 같이 가스의 전기 강도가 낮은 경우 금

속 도선으로 주입된 에너지는 금속의 증발에 사용되지 못하고 많은 에너지가 주위 가스의 방전(arc discharge)으로 소진된다. 예를 들어 아르곤 분위기의 1.2×10<sup>5</sup>Pa 압력 하에서 폭발시키면 캐패시터(capacitor bank)에 저장되었던 30-40%의 에너지만이 방전이 발생하기 전에 도선에 주입되게 된다<sup>14)</sup>. 따라서 본 연구에서는 구리 나노 분말을 제조하는데 있어서 대기압 하에서의 아르곤, 질소, 아르곤-질소 혼합 가스를 이용하여 아르곤을 분위기 가스로 사용할 수 있는 가능성 및 보다 나은 분말의 미세화를 모색하였다. 이 실험을 위해 표 1의 Design 4 장비를 이용하였고, 이 때 가스 압력은 대기압(1.2×10<sup>5</sup>Pa) 또는 4 기압(4×10<sup>5</sup>Pa)이었다.

### 2.3. 제조 분말의 분급

전기폭발법으로 제조된 분말은 넓은 크기 분포(size distribution)를 나타내므로 분말의 제조 후 필요한 크기를 따로 얻을 수 있게 하기 위한 적절한 분급이 필요하다. 전기 폭발 후 여러 개의 분급기를 이용하여 각각의 크기로 분급을 하는 것이 가능하며, 본 연구에서는 주로 가스의 정상흐름(steady-state flow)을 위하여 장착한 직경 40, 80, 300 mm의 사이클론을 동시에 분급기로서 이용하였다. 각각의 사이클론에서 얻어진 분말은 BET(Brunauer-Emmett-Teller, BEL sorp mini one system)를 이용하여 질소 흡착법으로 비표면적을 측정하였다.

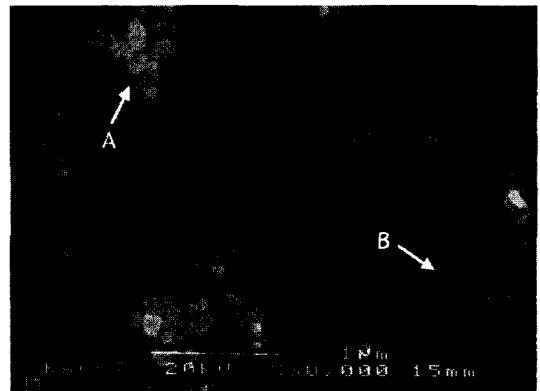


Fig. 2. Scanning electron micrographs of Cu nanopowders synthesized by PWE method in 1.2×10<sup>5</sup> Pa of N<sub>2</sub> atmosphere. Some agglomerated particles were shown(A, B).

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. 가스 공급 장치의 영향

본 전기 폭발법을 통하여 제조된 나노 구리 분말의 형상을 관찰한 SEM 사진을 그림 2에 나타내었다. 이것은 디자인 1을 이용한 후 80 mm의 사이클론에서 얻은 분말을 관찰한 것이다. 분말은 부분 부분 응집된 형태를 이루고 있으며(A, B) 평균 약 100~120 nm 정도의 직경을 갖는 구형이었다. 사이클론의 직경을 40 mm에서 80 mm, 300 mm로 교체한 결과 공기 역학적인 저항이 단면적에 반비례하여 감소하므로써 분말들의 분산이 보다 향상된 결과를 보였다. 가스 흐름 저항은 디자인 1이 가장 크고, 디자인 4가 가장 작다. 이것은 큰 직경의 사이클론이 작은 공기 저항을 나타내고, 연결되어 있는 장치의 수가 적을수록 저항이 작아지기 때문이다.

가스 공급 장치의 디자인에 따른 제조 분말의 평균 비표면적(specific surface area)  $S_{ave}$ 을 비교하였다. 질량에 대한 평균 비표면적  $S_{ave}$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$S_{ave} = \frac{S_{c1}m_{c1} + S_{c2}m_{c2} + S_fm_f}{m_{c1} + m_{c2} + m_f} \quad (1)$$

여기서  $S_1, S_2, \dots, S_f$ 와  $m_1, m_2, \dots, m_f$ 은 각 분급기(사이클론)에 포집된 분말들의 비표면적과 질량을 나타낸다. 같은 조건에서 수회의 실험을 수행한 뒤 분말의 평균 비표면적을 측정하였다. 가스 공급 장치 디자인에 따른 분말 비표면적의 과열(super heat)에 대한 의존성을 그림 3에 도시하였다. 그림 3

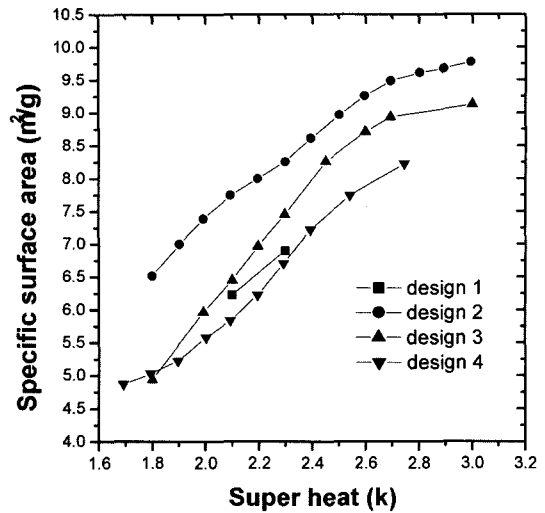


Fig. 3. The specific surface area(SSA) varies with the superheat in different designs. Working gas is N<sub>2</sub> which pressure was 1.2×10<sup>5</sup> Pa.

에 나타난 바와 같이 디자인 2의 경우 가장 높은 비표면적 값을 나타내므로 제조 분말의 응집 억제 측면에서 현재까지 고려한 네 가지의 디자인 중 가장 바람직한 것으로 사료된다. 디자인 2는 모든 과열 범위에서 가장 넓은 비표면적을 나타내고 있다. 300 mm의 사이클론을 80 mm 사이클론에 직렬 연결했을 때 팽창시 폭발물의 밀도가 급격하게 감소하면서 냉각 속도를 증가시킨 것으로 사료된다. 하지만 디자인 4와 같이 300 mm의 사이클론만을 이용하는 경우 입자 냉각이 불충분해지고 그 결과 전기 필터에 응집되는 현상이 발생한 것으로 보인다.

Table 2. Specific surface areas, total yield, and weight percentage of each parts, i.e., trap, cyclone, and filter, of Cu nano powders synthesized by PWE method in N<sub>2</sub> and Ar atmosphere were summarized. Design 1 was used. Cu wire was 0.4 mm in diameter and 88 mm long. The pressure was 1.2×10<sup>5</sup> Pa. Explosion frequency was 0.77 Hz and the total number of explosions was 2770.

Gas	K (W/Ws)	Yield, %	$S_{ave}$ , m <sup>2</sup> /g	Weight fraction, %/S, m <sup>2</sup> /g		
				trap	cyclone	filter
N <sub>2</sub>	2.3	90.6	6.77	12.5/5.1	34.6/5.35	52.9/8.1
	2.3	91.5	6.82	11.8/5.3	38/5.85	50.2/7.92
Ar	0.9	91	6.15	7/3.2	29/3.54	64/7.66
	0.9	89	6.3	9/3.3	27/3.4	63/8.1

3.2. 가스의 종류와 압력이 분말의 특성에 미치는 영향

질소와 아르곤 분위기에서 제조된 나노 구리 분말의 비표면적, 수율 등에 관한 특성 평가 결과를 표 2에 요약하였다. 아르곤을 사용하는 경우 도선의 과

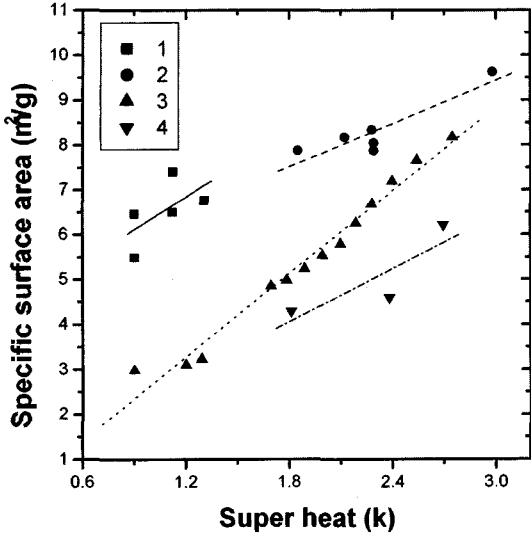


Fig. 4. The specific surface areas (SSA) varies with the superheat in different gaseous composition. The working design was No. 4. The number notations mean like as follows, (1) Ar ( $1.2 \times 10^5$ ), (2) Ar+10% N<sub>2</sub> ( $1.2 \times 10^5$  Pa), (3) N<sub>2</sub> ( $1.2 \times 10^5$  Pa), and (4) Ar ( $4 \times 10^5$  Pa).

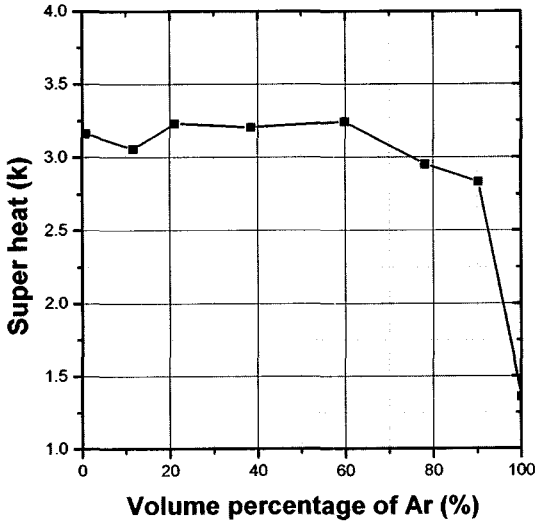


Fig. 5. Superheat varies with volume concentration of argon in mixture of Ar and N<sub>2</sub> when the total pressure was  $1.2 \times 10^5$  Pa.

열도는 2배 이상 낮아졌지만 제조된 분말의 비표면적은 약 9% 정도만 감소하는 결과를 보였다. 제조 수율은 큰 변화가 없었으며 필터 쪽에서의 수율은 오히려 23% 정도 증가하였다. 사이클론에서의 크기별 분급도 보다 향상되었다. 그림 4는 각각 다른 과열에서 아르곤과 질소 분위기 하에서 제조된 분말의 전체 비표면적을 도시한 것이다. 과열도  $k = 0.9 \sim 1.3$  구간에서 질소분위기 하에서 제조된 분말의 비표면적은 아르곤을 이용한 경우보다 50% 정도 작았다. 일반적으로 분말의 비표면적은 과열(super heat, k)에 비례한다<sup>14)</sup>. 낮은 전기 강도(electric strength)를 갖는 아르곤의 경우 대기압 하에서는 도선으로의 에너지 주입이 용이하지 않다. 따라서  $1.2 \times 10^5$  Pa의 아르곤 분위기에서 분말을 제조하는 경우 과열을 1.3 이상으로 만드는 것이 불가능하였다. 보다 높은 과열도를 얻기 위해서는 아르곤-질소 혼합 가스를 이용해야 했으며 혼합 가스의 경우에도 전체 압력은  $1.2 \times 10^5$  Pa로 동일하도록 하였다. 그림 5에 나타난 바와 같이 약 10%의 질소 가스 혼합에 의하여 순수 아르곤을 사용한 경우보다 과열을 약 2배 이상 증가시킬 수 있었으며 약 50% 혼합비에서 순수 질소를 사용하는 경우와 동일한 과열이 얻어졌음을 알 수 있다.

구리 분말의 제조에 있어서 90% 아르곤+10%질소 혼합 가스의  $1.2 \times 10^5$  Pa 압력하에서 과열은 약 2.8이었다. 분말의 제조 과정 중에는 2.3까지 감소하였다. 전체 분말의 비표면적은  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었는데 이것은 순수 질소를 이용하여 과열도 2.3에서 제조한 분말보다 약 20% 정도 향상된 비표면적 값이다. 이러한 비표면적의 증가는 앞서 언급한 바와 같이 전기적 강도 측면에서 질소 가스를 이용함에 따라 보다 높은 과열도를 얻게 하고, 동시에 아르곤 가스의 이용에 의해 보다 많은 가스 이온들이 존재할 수 있게 됨에 따라 금속 증기 응축이 증가하여 작은 크기의 분말 제조가 가능했기 때문으로 사료된다. 따라서 본 실험에서 얻어진 결과는 전기 폭발에 의해 나노 금속 분말을 제조함에 있어서 대기압의 아르곤-질소 혼합가스를 사용하는 것이 순수 기체만을 사용하는 것보다 바람직함을 나타내고 있는 것이다. 이런 혼합가스는 높은 비표면적 값을 갖는 구리분말 뿐만 아니라 질소와 반응하지 않는 다른 금속 분말의 제조에도 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

**Table 3. Separation factors for the designs of the working gas system. A separation factor is defined as the ratio of specific surface area of powders gathered in filter and that in each cyclone.**

Gas system design	300-mm cyclone	80-mm cyclone	40-mm cyclone
No. 1	-	1.56	1.72
No. 2	2.82	1.72	-
No. 3	-	1.95	-
No. 4	1.5	-	-

### 3.3. 분말의 분급

표 1에 제시된 여러 가지 디자인에 대하여 폭발 제조물이 얼마나 잘 분리되는나의 관점으로 판단해 보았다. 이것은 사이클론 내에 남아 있는 분말의 비표면적과 사이클론 밖으로 나간 후 필터부에서 포집된 분말들의 비표면적의 비로 평가된 것이다. 이 비율을 분리 요인(separation factor)이라고 명명하였다. 즉 분리 요인 값이 커질수록 분말의 분급이 더욱 잘 된 것이라고 할 수 있다. 표 3은 각각의 분위기 가스 시스템에서의 분리 요인을 정리한 것이다. 표 3의 비어있는 칸은 주어진 디자인에서 그 크기의 사이클론이 사용되지 않았음을 의미한다. 이 표에서 보는 바와 같이 디자인 2가 가장 분급이 잘 되어 가장 높은 분리요인 값을 나타내고 있다. 여기서 3개의 분급은 2개의 사이클론과 한 개의 필터에서 나온 것이다. 디자인 1에서도 3개의 분급이 이루어졌으나 디자인 2보다 좋지 못한 결과가 나왔다. 이것은 큰 크기의 사이클론을 사용함으로써 보다 균일하고 미세한 분말의 제조를 가능하게 하고 이를 통해 보다 효과적으로 분급이 가능해졌기 때문이다. 디자인 3과 4에서는 한 개의 사이클론을 이용하였으므로 사이클론과 필터만의 분급을 하게 한 것이며, 3.1절에 언급한 바와 같이 한 개의 사이클론만을 사용한 경우 큰 사이클론을 사용할 때 냉각속도가 불충분하여 필터에서 분말의 응집이 발생하므로 분급의 측면에서도 바람직하지 못했다. 80 mm의 사이클론을 사용한 경우 분리요인은 가스 시스템 채널의 저항이 감소할수록 증가하며, 디자인 3에서 가장 높은 값을 나타내었다.

## 결 론

본 연구에서 나온 결과를 근거로 실험실 규모의 전기폭발에 의한 나노 금속 분말의 제조에 있어서 가스 공급 및 분급 시스템의 정적 조건을 결정할 수 있었다. 즉 300 mm와 80 mm의 사이클론을 직렬로 연결한 디자인 2를 이용할 때 가장 넓은 비표면적의 보다 미세한 나노 구리 분말을 제조할 수 있었고, 동시에 가장 분급 효과가 우수하였음을 확인하였다. 한편 전기 폭발 시 보다 미세하고 균일한 나노 금속 분말을 제조하기 위하여 분위기 가스로 90%(~50%) Ar+10%(~50%) N<sub>2</sub> 혼합 가스를 사용하는 것이 순수 기체만을 사용하는 경우보다 에너지 주입 효율 및 금속 가스의 응축의 측면에서 보다 바람직함을 확인하였다.

## 후 기

본 연구는 산업자원부 차세대 나노복합재 사업과 과학기술부의 21세기 프론티어 사업인 차세대 소재 성형 기술개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

## References

1. R. M. German: *Powder metallurgy science*, Metal powder industries federation, New Jersey, USA (1994) 150-152, 177-183.
2. Y. A. Kotov and O. M. Samatov: *NanoStructured Materials*, **12** (1999) 119.
3. E. I. Azarkevich, Y. A. Kotov, and V. S. Sedoi: *J. Tech. Phys.*, **45** (1975) 175.
4. F. Tepper: Argonide company, <http://www.argonide.com/overview.html> (2003).
5. R. L. Johnson and B. Siegel: *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1968) 24.
6. R. Bome, B. Kempf, and A. Weisenburger: *Production of metal submicron- and nano-powders by explosion of wires*. PARTEC 2001 - Internat. Congress for Particle Technology (2001).
7. S. Dong, G. Zou, and H. Yang: *Scripta mater.*, **44** (2001) 17.
8. G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee, and W. W. Kim: *J. Ind. Eng. Chem.*, **9** (2003) 71.
9. Y. H. Jung, J. S. Kim, Y. S. Kwon, J. S. Kim, and G. H. Rim: *J. Kor. Pow. Met. Ins.*, **9(2)** (2002) 73.
10. T. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 1073.

11. W. Jiang, and K.Yatsui: *IEEE Trans.Plasma Sci.*, **26** (1998) 1498.
12. Science-technique report No.72045750 in BHTULS, Tomsk, HVRI (1973) 110.
13. Yu. A. Kotov, C. K. Rhee, I. V. Beketov: *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **15-16** (2003) 343.
14. N. H. Lee: *M. S thesis*, Department of Metals and Materials Science and engineering, Chosun University, Korea (2002) 32.
15. G. Viera, S. N. Sharma, J. J. Andujar, R. Q. Zhang, J. Costa, and E. Bertran: *Vacuum*, **52** (1999) 183.