

질소이온 주입에 의한 STD 11 강의 내마모 특성변화에 관한 연구

한전건 · 송 건* · 박진영

성균관대학교 금속공학과, *수원전문대학교 금형실제과
(1994년 11월 19일 접수)

The study on the change of wear resistance of STD11 steel by nitrogen implantation

Jeon G. Han, Keun Song* and Jin Y. Park

Department of Metallurgical Engineering, Sung Kyun Kwan University

*Department of Die and Mold Design, Suwon Industrial Colledge

(Received November 19, 1994)

요 약 - 산업용 주요 냉간금형 소재인 STD 11 강에 질소이온주입하여 이온주입조건에 따른 질화물 형성거동, 경도 및 내마모성 변화에 관해 연구하였다. XRD분석결과 90 keV에너지로 5×10^{17} ions/cm² 조사량 이상에서 Fe₂N형태의 질화물이 형성되었으며, 3×10^{16} ions/cm²에서 1×10^{18} ions/cm² 범위의 모든 조사량에서 경도 및 내마모성 향상효과를 얻었다. Al₂O₃와의 ball-on-disc마모거동 분석결과 STD 11 모재는 응착마모와 산화마모의 혼합형태로 마모되는 반면 질소이온주입한 경우 산화마모 경향이 강하게 나타났다.

Abstract - The changes of hardness and wear resistance as well as Fe nitride formation behavior have been studied for nitrogen implanted STD 11 steel which is one of major industrial mold material. The nitride formation of Fe₂N has been observed above total dose of 5×10^{17} ions/cm² at 90 keV from XRD analysis. The hardness and wear resistance were enhanced by nitrogen implantation at all implantation conditions of 3×10^{16} ions/cm² to 1×10^{18} ions/cm². The wear of unimplanted STD11 steel with respect to Al₂O₃ ball was found to occur both by adhesive and oxidation wear behaviors while oxidation wear was dominant for nitrogen implanted STD 11 steel.

1. 서 론

이온주입 기술은 가스(gas)또는 금속을 이온화시켜 50 keV~200 keV의 에너지로 가속시켜 소재표면에 물리적으로 침투시켜 소재의 표면경화를 시키는 방법이다. 이 방법은 60년대 후반 반도체에 불순물을 doping하는 방법으로 응용된 이후 반도체 생산에 광범위하게 사용되어져 왔으며[1] 80년대 이후 비반도체 분야에서도 이 기술이 적용되어 금속, 세라믹, 폴리머 등[2,3] 다양한 소재의 표면개질(surface modification)에 이용되고 있다.

이온주입 기술은 이온 주입후 치수공차의 불변, 저

온공정을 통한 내부조직의 불변, 고진공 공정으로 인한 표면산화의 억제, 정확한 공정조절의 용이, 그리고 비평형 공정이어서 주입원소와 고용도의 제한을 받지 않는것 등의 여러가지 장점을 지니고 있어 초정밀 표면 경화방법으로 각광받고 있다. 특히, 질소이온 주입의 경우에는 공구재내의 Fe, Cr 등의 원소와 질소이온이 미세한 경질의 질화물을 형성함에 의한 경화, 이온주입에 의한 소재표면에서의 결합생성에 의한 경화, 표면압축잔류응력으로 인한 경화 등의 경화기구가 있는 것으로 보고되고 있다. 또한, 복합 이온주입의 경우 TiC, TiN 등의 화합물 형성을 유도함으로써 효과적인 경화를 얻을수 있다고 보고되고 있다[4,5].

Terwagne 등[6]은 순철에 질소이온 주입시 온도 및 조사량이 증가할수록 주입깊이 및 농도가 증가하며, Fe₂N 석출물량이 증가한다고 보고하였으며, Fujihana 등[7]은 경도치가 조사량이 증가함에 따라 감소하는 반면 모재온도가 증가함에 따라 증가한다고 보고하고 있다. 이러한 이온주입 효과에 의해 여러가지 공구재 및 금형재료의 마찰 및 내마모성이 효과적으로 향상된다는 많은 연구보고가 있다[4-11].

Diniel 등[11]의 연구에 따르면 공구강에 질소이온을 주입하는 경우 내마모성이 약 25%~63%정도 증가하며, Dimigen 등[8]은 질소이온 주입에 의해 4140강 및 초경합금의 내마모성이 각각 70% 및 50%정도 향상된다고 보고하고 있다. 그러나, 현재까지 이온 주입에 의한 조직, 경도 및 내마모성 등 표면특성 변화에 대한 많은 연구에도 불구하고 이온 주입조건 및 재료별로 연구결과들에 있어 많은 차이를 보이고 있다.

따라서 본 연구에서는 국내 냉간성형 및 프레스 가공의 주요 금형재료 사용되고 있는 STD 11강의 내마모성 향상을 위한 정밀 표면 처리 공정의 일환으로 질소이온 주입법을 이용하여 이온 조사량 및 조사각도를 변수로 연구하였으며, XRD를 이용하여 경도향상에 질화물이 미치는 영향을 분석하고 ball-on-disc형태의 마모 시험기를 이용하여 내마모 특성을 분석 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 준비

질소 이온 주입에 사용한 시편은 두께 7 mm, 직경 50 mm의 disc형 STD 11강을 이용하였으며, 이온 주

Table 1. Chemical composition of STD 11 steel(wt.%)

Element	Cr	C	V	Mo	Fe
wt.%	11.50	1.55	0.90	0.80	85.25

Table 2. Nitrogen implantation conditions for STD 11 steel

Energy(keV)	90	90	90	90	90			
Total dose(ions/cm ²)	3×10 ¹⁶	7×10 ¹⁶	2×10 ¹⁷	5×10 ¹⁷	1×10 ¹⁸			
Incident angle	0°	0°	0°	20°	45°	75°	0°	0°

입하기 전에 시편을 담금질 및 템퍼링 처리하여 경도값이 HRC 58 이상이 되게한 후 연마하여 표면조도값이 Ra=0.01 μm가 되게 하였다. 시편의 화학적 조성은 Table 1에 나타내었고, 질소 이온 주입조건은 Table 2에 나타낸 바와 같다.

2.2. 질소 이온 주입한 시편의 물성 분석

질소 이온 주입에 의한 소재 표면의 물성 변화를 분석하기 위해 GXRD(Glancing Angle X-ray Diffraction)방법을 이용하여 질소이온 조사량의 증가에 따른 회절 peak의 변화를 분석하고, 이에 따른 경도변화와의 관계를 측정 분석하였다. 경도 시험은 Knoop hardness tester를 이용하여 10 g~100 g 하중으로 측정하였으며, 각 조건당 10회 이상의 시험을 하여 그 평균값을 경도값으로 취하였다.

2.3. 마모시험

질소 이온 주입에 의한 강의 마모특성 변화를 평가하기 위해 ball-on-disc형태의 마모 시험기를 이용하였다. 상대 재료는 직경 6 mm의 Al₂O₃ 구를 사용하였으며, 대기중에서 무윤활 조건으로 실험을 행하였다. 마모시험동안의 마찰력의 변화를 변형 하중 측정기로 읽어서 X-Y 기록계에 연속적으로 기록하여 마찰계수를 구하였으며 마모시험이 끝난 후 마모입자 및 마모표면에 대한 분석을 실시하였다.

마모시험은 이온 조사량 및 조사각도의 변화에 따라 마찰속도, 하중을 변화시켜 실험하였으며 각 실험에

Table 3. Ball on disc wear conditions for unimplanted and nitrogen implanted STD 11 steel

LOAD	50 g~300 g
SPEED	0.04 m/sec~0.2 m/sec
SLIDING DISTANCE	300 m~1933 m
ENVIRONMENT	dry contact, air, room temperature

대한 조건은 Table 3에 나타낸 바와 같다. 또한, 마모량은 마모시험후 마모흔적의 형상을 profilermeter로 측정된 후 Habig이론[12]에 의한 식으로써 마모부피를 계산하였고, 마모부피를 가한 하중 및 총 마찰거리로 나눈 값을 마모율로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질소 이온 주입에 의한 표면 특성 변화

재료의 마모특성은 상대운동을 하는 표면과 부표면(subsurface)의 특성에 의해 크게 영향을 받게 되므로 질소 이온 주입에 의한 표면층의 물성변화를 우선적으로 측정하였으며 이들을 토대로 하여 시료의 마모 특성 및 마모기구를 고찰하였다.

Fig. 1은 질소 이온 조사량에 따른 XRD 분석의 결과를 나타낸 것으로 STD 11 모재의 경우에는 질화물이 XRD분석 결과 형성되어 있지 않으나, 5×10^{17} ions/cm²의 조사량에서 Fe₂N형태의 질화물이 형성되기 시작한다. 조사량을 계속 증가시켜 1×10^{18} ions/cm²의 조사량이 되면 Fe-Nitride의 형성이 XRD peak에 두드러지게 나타난다.

이러한 질화물의 분산강화효과[13-14]로 인해 질화물의 형성량이 많을수록 Table 4에 나타낸 바와

같이 경도치 및 경도 향상율이 높게 나타났다. 아울러 Fe-Nitride와 Cr-Nitride의 peak가 XRD상에서 위치

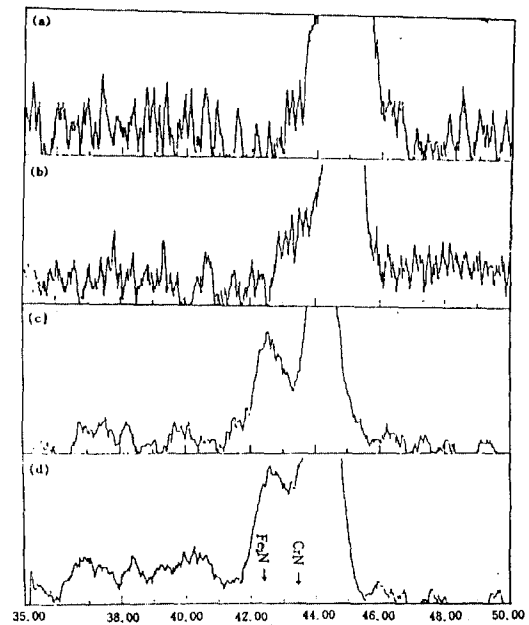


Fig. 1. XRD patterns of nitrogen implanted STD 11 steel at various ion irradiation dose.

- (a) substrate
- (b) 3×10^{16} ions/cm²
- (c) 5×10^{17} ions/cm²
- (d) 1×10^{18} ions/cm²

Table 4. The changes of hardness and hardness improvement ratio by nitrogen implantation at various irradiation dose

조사량(ions/cm ²)	하중		10 gf		50 gf		100 gf	
	경도(H _k)	향상율(%)	경도(H _k)	향상율(%)	경도(H _k)	향상율(%)	경도(H _k)	향상율(%)
substrate	257	—	586	—	643	—	643	—
3×10^{16}	283	10.1	659	12.5	693	7.8	693	7.8
7×10^{16}	309	20.2	643	9.7	697	8.4	697	8.4
2×10^{17}	310	20.6	760	29.7	731	13.7	731	13.7
5×10^{17}	300	16.7	713	21.7	764	18.8	764	18.8
1×10^{18}	271	5.4	614	4.8	673	4.7	673	4.7

Table 5. The changes of hardness and hardness improvement ratio by nitrogen implantation at various incident irradiation angle(90 keV, 2×10^{17} ions/cm²)

조사각도	하중		10 gf		50 gf		100 gf	
	경도(H _k)	향상율(%)	경도(H _k)	향상율(%)	경도(H _k)	향상율(%)	경도(H _k)	향상율(%)
substrate	257	—	586	—	643	—	643	—
0°	310	20.6	641	9.4	691	2.7	691	2.7
20°	300	16.7	604	3.1	673	4.7	673	4.7
45°	303	17.9	593	1.2	656	2.0	656	2.0
75°	286	11.3	593	1.2	643	0.0	643	0.0

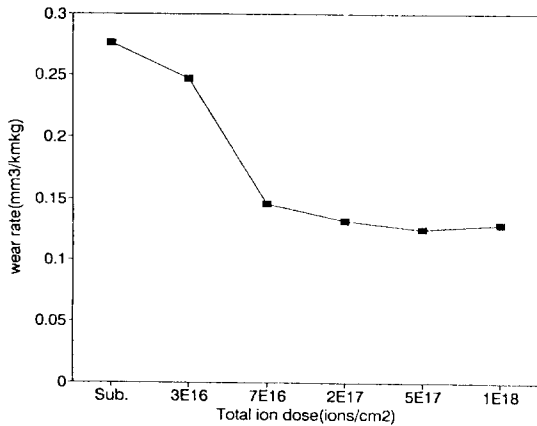


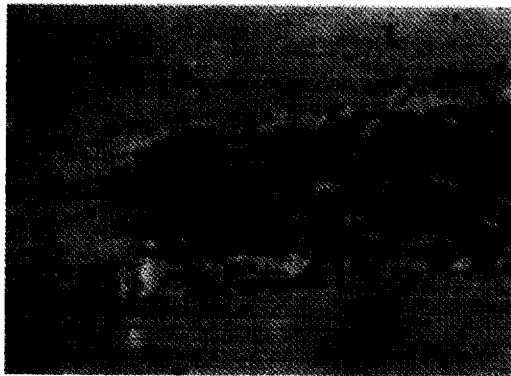
Fig. 2. Wear rate of nitrogen implanted STD11 steel at various ion irradiation dose. (sliding velocity: 0.16 m/s, applied load: 200 gf, sliding distance: 1.9 km)

의 차이가 거의 나타나지 않으므로 Fe-Nitride 뿐만 아니라 Cr-Nitride도 함께 형성된 것으로 예측된다.

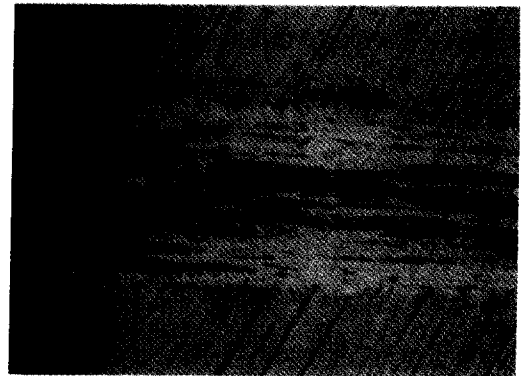
Table 5는 90 keV에너지로 2×10^{17} ions/cm² 조사량으로 이온주입한 경우의 경도치와 향상율을 나타내었다. 이 경우 시편과 수직인 각도(0°)로 조사시 가장 높은 경도를 나타내고 있으며, 각도가 커질수록 경도측정시 하중이 증가하면 향상율이 저하하는 경향을 보여 주었다. 이는 이온조사각도가 증가할수록 고체표면으로 침투하는 이온의 깊이가 감소하게 되는 동시에 조직변화 체적이 표면부근에 집중됨에 따른 결과에 기인된 것으로 판단된다.

3.2. 질소 이온 주입에 의한 마모특성 변화

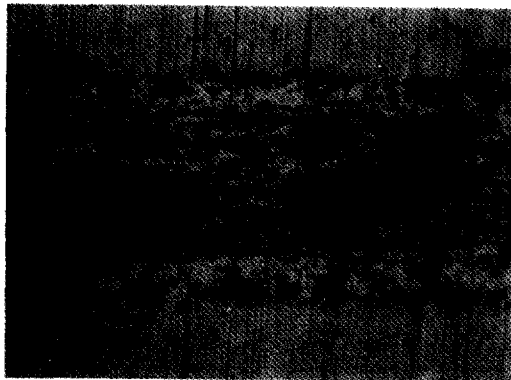
Fig. 2는 이온조사량의 변화에 따른 마모율의 변화를 보여주는 것으로 마찰속도에 관계없이 질소 이온



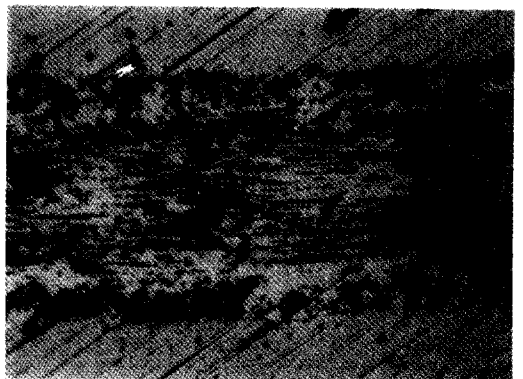
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. Optical micrographs of wear track after wear test as a function of sliding velocity. (applied load: 200 gf, sliding distance: 0.3 km)
 (a) dose 7×10^{16} ions/cm², 0.04 m/s
 (b) dose 7×10^{16} ions/cm², 0.08 m/s
 (c) dose 7×10^{16} ions/cm², 0.12 m/s
 (d) dose 7×10^{16} ions/cm², 0.16 m/s

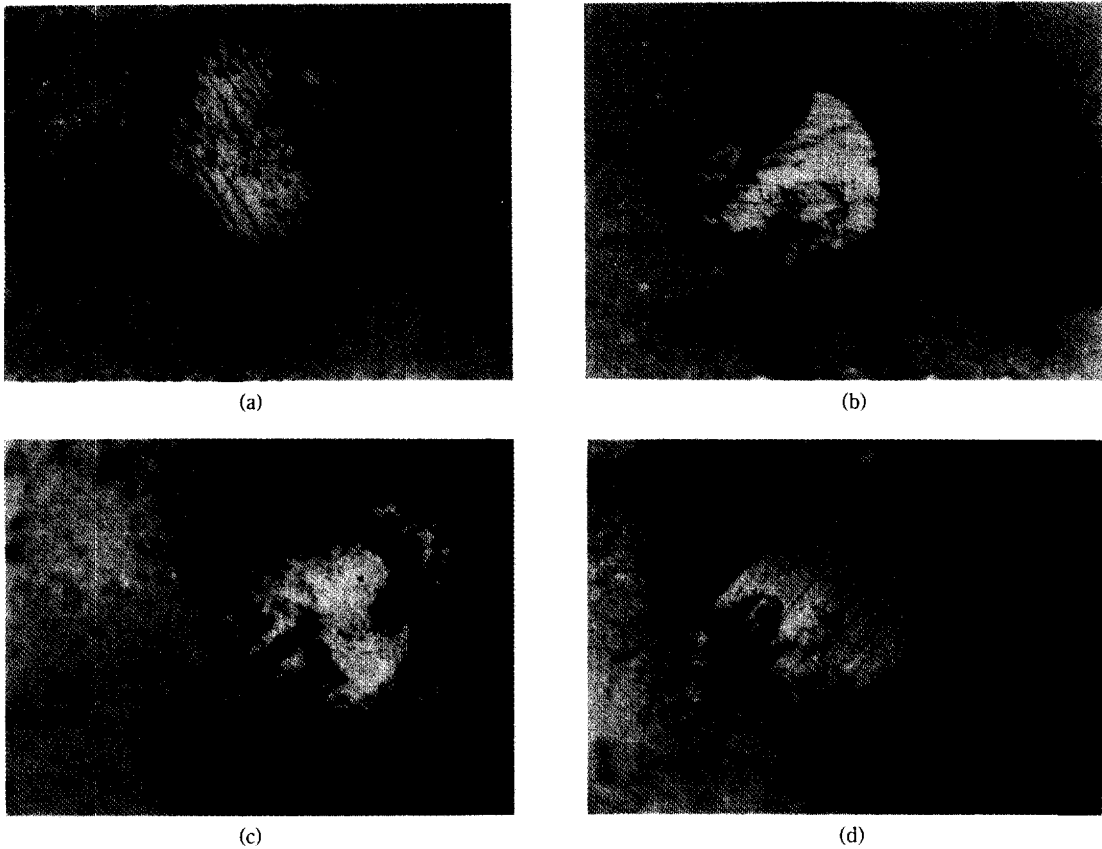


Fig. 4. Optical micrographs of tested ball after wear test as a function of sliding velocity. (applied load: 200 gf, sliding distance: 0.3 km)

(a) dose 7×10^{16} ions/cm², 0.04 m/s

(b) dose 7×10^{16} ions/cm², 0.08 m/s

(c) dose 7×10^{16} ions/cm², 0.12 m/s

(d) dose 7×10^{16} ions/cm², 0.16 m/s

주입한 시편의 내마모성이 모재의 내마모성보다 우수하게 나타나고 있으며, 조사량이 증가함에 따라 내마모성이 증가하는 것으로 나타나고 있다. 또한 조사량이 2×10^{17} ions/cm² 이상의 조건에서 표면경도 및 내마모성 향상효과가 두드러지게 나타나고 있는데 이는 질소 이온 주입에 의한 표면개질에 있어 내마모성 등 표면성질을 향상시키기 위해서는 어떤 임계값이 있음을 암시하는 것으로 적어도 2×10^{17} ions/cm² 이상의 조사량이 조사되어야만 내마모성의 효율적인 향상을 기대할 수 있다는 타 연구결과와도 유사한 경향을 나타내고 있다[8-15].

또한 Fig. 3은 질소 이온 주입한 시편의 마모 track을 나타낸 사진인데 매우 많은 산화피막과 응착된 부위가 관찰되고 있다.

이는 본 실험에서 사용한 금속표면-세라믹표면과의 상호접촉시 마모의 제현상은 우선적으로 금속에서 세라믹으로의 물질 전이가 이루어지며 이들 전이물질과 금속표면의 상대운동에 의해 마모가 가속되기 때문에 금속-세라믹의 마모가 아닌 금속-금속 동종간의 마모현상으로 나타나게 된다. 이는 Fig. 4에 보여지는 바와 같이 구에 부착된 금속의 형상에서도 확인되고 있다. 따라서 응착현상이 우선적으로 발생하게 되지만 시편의 경도값이 매우 높아 응착부위의 응착력이 시료의 전단력에 비해 상대적으로 낮게 되기 때문에 응착마모가 주가 되지 못하고 응착마모와 산화마모가 동시에 발생하게 된다. 이렇게 응착마모와 산화마모의 혼합마모 형태로 마모가 진행되기 때문에 질소 이온 주입에 의한 경도값의 상승이 시료의 전

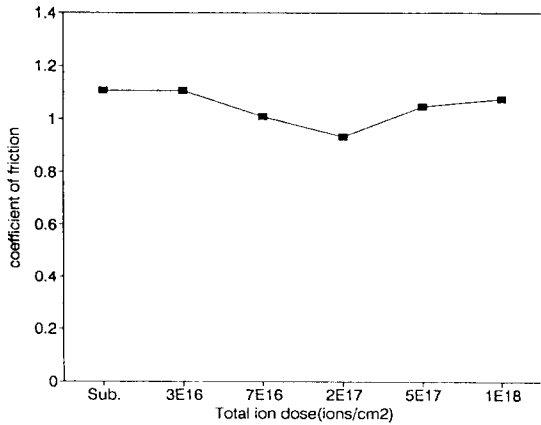


Fig. 5. Variation of friction coefficient as a function of total nitrogen ion dose. (sliding velocity: 0.16 m/s, applied load: 200 gf, sliding distance: 1.9 km)

단응력을 더욱 커지게 하고, 질소 이온 주입시 형성되는 질화물이 금속끼리의 응착을 방해하기 때문에 산화마모가 촉진되는 쪽으로 이행하게 된다. 이때 형성되는 산화피막은 접촉계면에서의 응착을 저지하게 되므로 마모율의 감소와 함께 마찰계수값도 감소시킨다. 이러한 마찰계수의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

그러나 초기 마모에 있어서는 질소 이온 주입한 것의 마찰계수가 조금 크게 나타나고 있는데 이는 마모의 초기에는 미세돌기들의 기계적인 맞물림과 이온 주입에 의해 강화된 미세돌기의 변형 및 파괴에 필요한 에너지가 더 크기 때문에 초기 마찰계수의 값이 약간 크게 나타나고 있는 것으로 생각된다. 질소 이온 주입하지 않은 시편의 경우 마모깊이는 수 μm 에 이르고 있으며 질소 이온 주입한 것의 마모깊이도 원래 질소가 침투한 깊이보다도 매우 깊게 나타나고 있다. 그럼에도 불구하고 이들이 내마모성의 향상을 보여주고 있는 것은 마모가 진행되는 동안 표면쪽에 있던 질소들이 마찰시 발생하는 열에 의한 표면온도의 상승 때문에 확산속도의 증가 및 고용도의 증진, 그리고 질소와 전위 및 공공의 상호작용에 의해 모재 속으로 침투하여 들어가 원래 질소 침투 깊이의 100배 정도까지의 깊이로 침투하여 가기 때문인 것으로 보고되고 있다[16].

Fig. 6는 하중변화에 따른 마모율의 변화를 나타낸

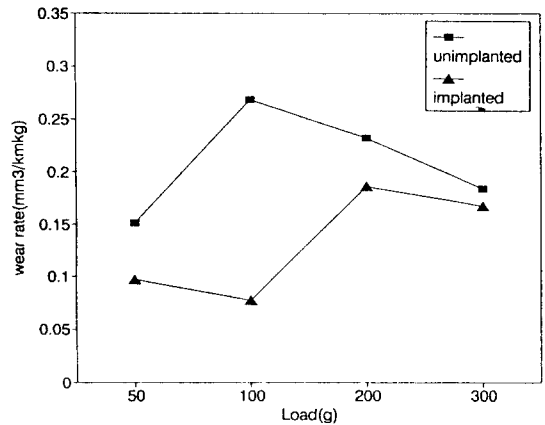


Fig. 6. Wear rate change of nitrogen implanted STD11 steel as a function of applied load. (sliding velocity: 0.16 m/s, sliding distance: 0.37 km)

것으로 실험한 모든 하중의 조건하에서 시험하중이 증가할수록 질소 이온 주입에 의한 내마모성향상의 효과는 감소하는 것으로 나타나고 있다. 이같은 결과는 질소 이온 주입에 의한 내마모성 향상의 효과는 주로 질소의 고용강화와 질화물의 형성에 의한 강화, 전위밀도나 공공 등 내부결함의 증가 및 고착에 의한 강화 등에 기인하는 표면경도의 상승에 의한 것과 표면의 화학적 특성(특히 산화특성)의 변화에 기인한다고 할 수 있으며, 질소 이온 주입에 의한 경도 상승의 효과는 시험하중이 낮을수록 그 효과가 크게 나타나고 있다. 이는 질소 이온 주입시 질소가 침투하는 두께가 0.2 μm 이내로 매우 얇기 때문에 시험하중이 커지면 질소 이온 주입의 영향이 미치지 못하는 모재의 영향을 받게 되어 경도값의 상승효과가 낮아지는 것으로 생각되며, Knoop경도의 측정결과에 의하면 2×10^{17} ions/cm²의 조사량인 경우 200 g 이상의 하중에서는 질소 이온 주입에 의한 경도상승의 효과는 없는 것으로 보고되고 있다[17].

따라서 하중이 적을수록 상대적인 경도값의 상승 효과가 마찰표면에 있어서 응착마모보다는 산화마모의 비율을 크게하고 형성되는 산화피막은 내마모성 피막의 역할을 하기 때문에 전체적인 마모율의 감소를 가져오는 것으로 사료된다.

Fig. 7는 마찰속도의 변화에 따른 마모율의 변화를 나타낸 것이다. 하중의 영향에서와 마찬가지로 모든

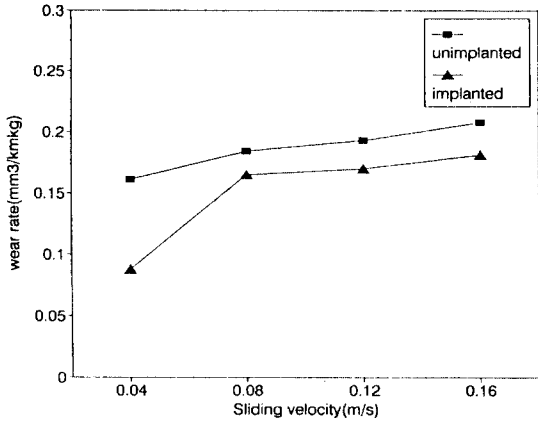


Fig. 7. Wear rate change of nitrogen implanted STD11 steel as a function of sliding velocity. (applied load: 200 gf, sliding distance: 0.3 km)

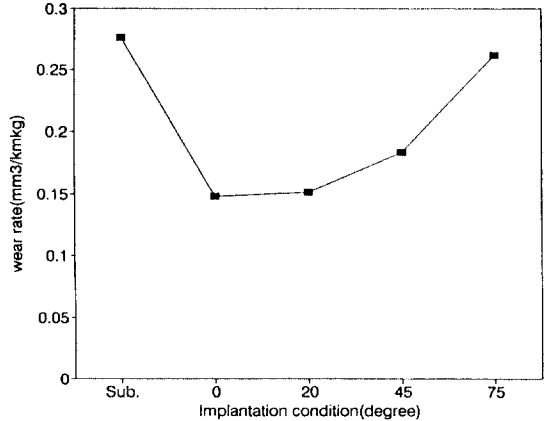


Fig. 8. Wear rate of nitrogen implanted STD11 steel as a function of incident beam angle. (sliding velocity: 0.16 m/s, applied load: 200 gf, sliding distance: 1.9 km)

시험조건에 있어서 질소 이온 주입한 시편의 내마모 성이 우수하게 나타나고 있다. 이들의 그림을 살펴 보면 마모율이 저하하는 현상은 마찰속도가 낮은 경우에 더욱 두드러지게 나타나고 있다. 이같은 결과는 마찰되는 두 계면사이에서의 마찰열의 발생은 마찰 속도, 하중, 마찰계수, 재료의 열전달 계수 등에 의존하는데 마찰속도의 증가에 따라 마찰열의 발생이 증가하게 되고 이들 마찰열의 증가는 접촉표면의 온도를 상승시키게 되므로 질소 이온 주입에 의한 강화효과중 침입형 고용강화와 질화물의 형성에 의한 강화효과가 온도의 상승에 따라 그 효과를 잃기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 마찰열에 의한 온도의 상승이 침입한 질소의 확산을 용이하게 하여 표면의 질소농도를 감소시키고 동시에 질화물의 분해를 야기시키기 때문인 것으로 생각된다[18].

이같은 결과는 앞서 언급한 바와같이 질소 이온 주입에 의한 경도 상승의 효과 및 표면의 화학적 특성변화에 기인하는 것으로 생각되지만 여기서 특히 주목할 것은 마찰속도가 0.04 m/s의 경우 내마모성 향상의 효과가 괄목할 만 하다는 것이다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 마찰속도의 변화가 접촉표면에 가져올 수 있는 가장 큰 변화는 표면온도의 상승이라 할 수 있으며 이 표면온도의 상승이 시편표면의 열화를 초래하기 때문인 것으로 생각된다.

특히 본 실험에서 사용된 공구강의 경우 열처리시 이미 tempered martensite가 형성되고, 열처리시 형

성되는 Martensite는 Fe계 금속에서 가장 효과적인 강화기구가 되기 때문에 질소 이온 주입에 의한 강화효과는 Martensite형성에 의한 강화에 비해 상대적으로 적게 되며, 이들에 의한 강화효과는 표면 온도의 상승에 따라 감소되기 때문에 표면온도의 상승이 크지 않은 곳에서의 내마모성 향상효과만이 크게 나타나는 것으로 사료된다.

한편 Fig. 8은 질소 이온 주입시 조사각도의 변화에 따른 마모율의 변화를 나타낸 것으로 조사각의 각도가 증가할수록 마모성의 향상정도가 떨어지는데 이는 각도가 증가할수록 앞서 설명한 바와 같이 이온침투 깊이의 감소와 동시에 전위 등의 발생에 의한 표면 강화층이 표면 가까이에 집중된 결과로 판단된다.

4. 결 론

질소이온주입에 의한 STD 11 강의 표면특성 및 내마모저동변화를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) XRD분석 결과 STD 11 강에 질소이온 주입시 8×10^{16} ions/cm² 조사량 이상에서 질화물이 형성되기 시작하며 조사량의 증가에 따라 형성되는 nitride의 양이 증가하였다.

(2) 질소 이온 주입에 의한 STD 11 강의 표면경도는 이온조사량에 따라 5~28%까지 증가하였으며

이는 질화물 형성 및 질소이온에 의한 전위이동 억제에 의한 결과로 판단된다.

(3) 질소 이온 주입에 의해 모든 조건에서 내마모성은 향상되었으며, 특히 저속, 저하중에서 질소 이온 주입한 시편의 내마모성 향상효과가 우수하게 나타났다.

(4) STD 11 강에 질소 이온 주입하였을 경우 2×10^{17} ions/cm²의 조사량에서부터 내마모성의 급격한 향상효과를 나타내었다.

(5) STD 11 강과 Al₂O₃구의 조합으로 마모 시험을 행한 결과 주된 마모 기구는 응착마모와 산화 마모가 혼합된 형을 나타내고 있으나, 질소 이온주입을 행한 경우 산화 마모의 경향이 보다 강하게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 원자력연구소의 위탁연구비지원에 의해 수행된 결과로 이의 지원에 감사드리며, 아울러 본 연구수행에 많은 도움을 주신 원자력연구소 최병호 박사 및 서창석연구원에게 감사드립니다.

참고문헌

1. D. Stievenard and J. C. Bourgoin, *Ion implantation*

in Semiconductors (Trans Tech Pub, 1988).

2. P. D. Burnett and T. F. Page, *J. Mat. Sci.*, **19**, 3524 (1984).
3. T. Venkatesan, *Nucl. Inst. Meth.*, **B7**, 461 (1984).
4. P. Sioshasi and J. J. Au, *Mat. Sci. Eng.*, **69**, 161 (1985).
5. R. Hutching, *Mat. Sci. Eng.*, **69**, 129 (1985).
6. G. Terwagne and M. Piette, *Nucl. Inst. Meth.*, **B2**, 195 (1989).
7. T. Fujihana and Y. Okabe, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **128**, (1989).
8. H. Dimigen and K. Kobs, *Mat. Sci. Eng.*, **69**, 181 (1985).
9. A. Cavalleri and L. Guzman, *Scrip. Meta.*, **20**, 37 (1986).
10. H. Herman, *Nucl. Inst. Meth.*, **182**, 887 (1981).
11. L. O. Daniels and P. J. Wilbur, *Nucl. Inst. Meth.*, **B19**, 221 (1987).
12. K. H. Habig, *Wear*, **28**, 135 (1974).
13. 電氣製鋼研究會, 特殊鋼便覽, 2-87 (1969).
14. 日本學術振興會, 鐵鋼과 合金元素(上), 618.
15. N.E.W. Hartley, *Wear*, **34**, 429 (1975).
16. *Mat. Sci. Eng.*, **69**, 173 (1985).
17. T. Fujihana and K. Okitaka, *Mat. Sci. Eng.*, **69**, 211 (1985).
18. H. Banavon and J. Jousset, *Mat. Sci. Eng.*, **69**, 531 (1985).