

窒素이온 照射에 의한 티타늄질화물 合成 및 기계적 특성에 관한 研究

강태만, 박윤우, 한전건

성균관대학교 공과대학 금속공학과

The Study for Titanium Nitride Synthesis and its mechanical properties by Nitrogen Ion Irradiation

Tae M. Kang, Yoon W. Park, and Jeon G. Han

Dept. of Metallurgical Engineering

Sung Kyun Kwan University

Abstract

Titanium nitride(TiN) has been synthesized by nitrogen ion irradiation onto the Ti thin film deposited on STD11 and SKH9 tool materials. The effect of irradiation flux and substrate temperature on the formation behavior and mechanical properaties of TiN were investigated through X-ray diffraction analysis, hardness and pin-on-disc wear testings. Nitrogen ion irradiation onto arc evaporated Ti thin film produced TiN of <200> orientation at elevated temperature and thereby enhancing surface microhardness by 50% at maximum. Wear resistance was also improved by nitrogen irradiation at most process conditions. The enhancement of wear resistance appeared to be more effective for the nitrogen irradiated conditions at room temperature than at elevated temperature.

1. 서 론

1960년대 중반 이후 진공을 이용하여 불순물의 혼입을 방지하면서 우수한 특성을 가진 박막을 재조할 수 있는 플라즈마를 응용한 표면개질 방법에 대하여 많은 연구가 수행되고 있다.^{1,2)} 이때 박막재료로는 TiN 박막이 광범위하게 사용되고 있는데 그 이유는 다음과 같은 TiN의 특성 때문이다. TiN은 고용점(2950°C)이면서 1~10μm 두께에서도 경도가 높고 내마모성이 우수할 뿐만 아니라 마찰계수가 낮다. 또한 고온에서의 부식저항과 화학적 안정성 및 물리적 성질이 우수하며, 열

전도도가 높고 금(Au)과 유사한 황금색을 나타낸다. 따라서 내마모성이 요구되는 공구재료와 장식용 재료 그리고 전자재료에 널리 쓰이며, 최근에는 항공기용 재료에도 그 응용범위가 확대되어 가고 있다^{3~7)}.

TiN 박막의 제조방법에는 크게 화학증착법(CVD)과 물리증착법(PVD)이 있으며, 화학증착법은 퍼박성분을 함유한 증기가 모재 부근에서 반응하여 모재에 증착되는 방법으로 1000°C 이상의 높은 온도를 필요로 한다. 따라서 550°C 정도에서 tempering되는 고속도강 등의 경우는 큰 경도와 강도의 변화 및 변형 등이 발생할 수 있으므로

후처리를 필요로 하게 된다. 그러나 스퍼터링(sputtering) 및 이온 플레이팅(ion plating) 등의 물리증착법은 550°C 이하의 낮은 온도에서도 증착이 이루어지므로 고속도강 등의 TiN 피막증착에 널리 이용되고 있다⁸⁻¹⁰⁾.

근래에 와서는 이온빔을 이용한 DIB증착법(Dual Ion Beam Deposition), 이온빔혼합법(Ion Beam Mixing), 이온빔 조사법 등에 의해 TiN 등 화합물합성을 위한 연구가 많이 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ 이온빔조사에 의한 화합물합성법은 어떠한 재료에 증발법(Evaporation), 스퍼터링 그리고 이온플레이팅법 등을 이용하여 금속피막을 증착시킨 후 이온주입장치를 이용하여 질소 등의 이온을 조사, 원하는 피막을 합성시키는 방법으로서 다른 물리증착법에 비하여 우수한 접착력을 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 이온빔조사법을 이용하여 TiN피막을 합성시킬 경우 질소이온의 조사량과 전류밀도 그리고 모재의 온도가 TiN피막의 특성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다^{7,15-18)}.

본 연구에서는 공구 및 금형의 내마모성을 향상시키기 위한 정밀 표면처리 연구의 일환으로 공구강(STD11, SKH9)에 Titanium을 아크 이온 플레이팅을 이용하여 증착시킨 후 질소이온을 조사하여 Titanium 질화물의 형성여부와 그에 따른 경도 및 내마모성 변화에 대해 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 공구강인 SKH9과 STD11에 이온플레이팅법을 이용하여 Ti를 각각 2분, 3분 그리고 5분간 증착시킨 후 질소이온을 조사하였다. 이온조사시 질소이온의 에너지와 전류밀도는 각각 80 keV, 44μA/cm²으로 일정하게 유지하였으며 조사량과 조사전 모재의 초기온도를 변수로 택하였다.

2. 1. 시편제작

본 실험에 사용된 소재는 공구강인 SKH9와 STD11으로 이들의 화학조성은 표 1과 같다. 또 입온도는 STD11의 경우는 200~490°C이며 SKH9의 경우는 530~560°C 정도이다. 각각의 소재를 미세연마제로 연마한후 트리클로로에틸렌 C₂H₃Cl 액에서 초음파세척을 실시하여 오염물질 및 산화물층을 제거하였다. 이 시편을 아크 이온플레이팅법에 의해 SKH9의 경우에는 2분과 5분간 그리고 STD11의 경우에는 2분과 3분간 각각 Ti를 증착시켜 주었다. Ti 증착층의 두께는 SKH9의 경우 약 0.25μm 및 0.65μm 그리고 STD11의 경우에는 약 0.2μm와 0.4μm임을 주사전자현미경(SEM) 관찰로 알 수 있었다.

질소이온 조사는 원자력연구소의 고전류 이온주입기(High Current Ion Implanter)를 이용하여 실시하였다. 이온주입시 질소이온의 에너지는 80keV로, 그리고 이온빔 전류밀도는 44μA/cm²로 일정하게 하였으며, 시편면에 수직인 방향으로 조사량을 달리하여 질소이온을 조사하였다. 또한 모재의 초기온도가 경도, 내마모성 등 기계적 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 시편의 초기온도를 각각 상온, 200°C, 400°C로 변화시켜 질소이온을 조사하였다. 이온플레이팅한 Ti증착층의 두께와 질소이온의 조사조건을 표 2에 나타내었다.

한편 이온조사시 모재원자와 주입원자의 충돌로 에너지전달이 발생하게 되는데 이때 일부 에너지는 열에너지로 전달되어 모재의 온도를 상승시키게 된다. 따라서 냉각장치가 설비되어 있지 않을 경우 모재의 온도는 초기보다 높아지게 되는데 본 실험의 경우 그림 1과 같은 온도상승곡선을 얻을 수 있었다. 모재의 초기온도가 상온일 경우 모재의 온도는 약 400°C까지 급격히 증가하다가 그 이후에는 약 410°C까지 완만한 온도상승이 일어난다. 모재의 초기온도가 200°C일 경우에는 이온조사 시간이 약 50분이 될 때 모재의 온도가

Table 1. Chemical compositions of SKH9 and STD11 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V	Ni	Fe
SKH9	0.8-0.9	≤0.4	≤0.4	≤0.03	≤0.03	3.8-4.5	4.5-5.5	5.5-6.7	1.6-2.2	0	balance
STD11	1.4-1.5	≤0.4	≤0.6	≤0.03	≤0.03	11.0-13.0	0.8-1.2	0	0.2-0.5	≤0.5	balance

Table 2. The condition of the Nitrogen ion irradiation.

Substrate	Ti film thickness (μm)	Ion energy (keV)	Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Dose (#/ cm^2)	Temperature ($^\circ\text{C}$)
SKH9	0.25	80	44	1×10^{18}	Room temp. 200 400
				2×10^{17}	200
	0.65	80	44	1×10^{18}	Room temp. 200 400
				2×10^{17}	200
SKH11	0.25	80	44	1×10^{18}	Room temp. 200 400
				1×10^{18}	Room temp. 200 400

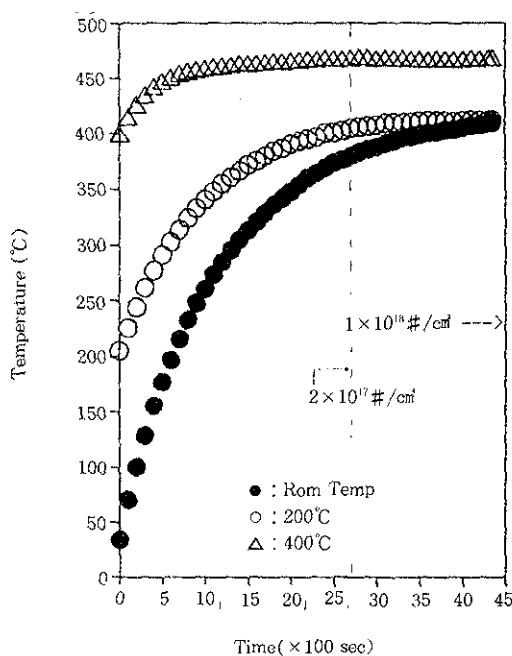


Fig. 1. Surface temperature change during nitrogen ion irradiation.

400°C에 이르게 되며 그 후 온도상승은 거의 일어나지 않고 이온주입이 끝날 때까지 410°C내외를 유지한다. 그러나 모재의 초기온도가 400°C일

때에는 이온주입 초기 약 10분간 급격한 온도 상승이 일어나며 그 후 약 460°C로 모재의 온도는 거의 일정하게 유지되며 온도상승은 일어나지 않게 된다.

2. 2. X-선 회절(XRD) 분석

질소 이온을 조사한 Ti증착층의 질화물 형성여부를 관찰하기 위하여 Rigaku Rotaflux 기종의 Low Angle Method를 이용하여 XRD(X-ray Diffraction)분석을 실시 하였다. 입사각은 3°로 하였으며 CuKa 선을 이용하였다.

2. 3. 기계적 특성 분석

질소이온 조사량에 따른 표면의 경도변화를 알아보기 위하여 Micro-Knoop 미소경도기 (Mitutoyo MVK-G2 Hardness Tester)를 이용하여 경도를 측정 분석하였다. 하중은 5~100g의 여러 하중하에서 측정하여 입자의 침투 깊이에 따른 경도변화를 알아보자 하였다. pin-on-disc형 내마모성 시험장치를 이용하여 내마모 시험을 실시하였으며 pin은 알루미나볼을 사용하였고 200g 하중 하에서 약 12cm/s의 마모 속도로 2시간 동안 무윤활 마모시험을 실시하였다. 또한 마모후 마모

거동을 분석하기 위하여 광학 현미경을 이용, 마모 트랙을 관찰 하였으며 Mitutoyo surfester를 이용하여 마모트랙의 표면 조도변화를 측정 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. XRD 분석

질소이온 조사후 Ti 증착층에서 질화물 형성 여부를 관찰하기 위하여 XRD(X-Ray Diffraction)분석을 실시하였다. 그림 2는 SKH9에 Ti를 0.65 μm증착 시킨 후 질소이온을 조사한 시편의 XRD 분석 결과로 모든 조건에서 α -Fe와 Ti질화물/(TiN(200))의 회절 peak이 검출 되었다. 그러나 그외의 다른 시편에서는 질소이온 조사조건에 따라 Ti질화물의 peak이 검출되기도 하나 겹출 되지 않는 경우가 있었다. 이는 그림 2에서 관찰되듯이 회절 peak의 폭이 전반적으로 넓게 나타나는데 이는 질소이온 주입시 Ti 증착층에서 혼합과정(Mixing)이 발생, 결정이 파괴되는데 기인한 것으로서^{5,23)} TiN외의 다른 Ti질화물도 형성이 될 것으로 생각되나 이와 같은 현상으로 인해 다른 질화물을 검출되지 않는 것으로 사료된다.

3. 2. 경 도

그림 3은 질소 이온을 주입하지 않은 모재 STD11, SKH9와 Ti증착후 질소이온을 주입한 시편의 경도치를 각각의 시험하중에 대해 질소이온 조사 초기온도에 따라 나타낸 것으로 SKH9에 Ti를 0.25 μm 증착 시킨 후 질소이온을 조사한 시편의 경우 낮은 시험하중에서 오히려 모재 SKH9 보다 낮은 경도치를 나타내나 전반적으로 Ti를 증착 시킨 후 질소이온을 조사하였을 경우에 경도값은 상승하는 것으로 나타났다. 이는 질소이온 조사에 의한 공공 및 전위등의 결합 발생과 앞서 XRD 분석결과에서 관찰한 바와 같이 질화물 형성에 따른 것이다.

200°C의 초기온도에서 질소이온을 주입하였을 경우가 다른 이온주입조건에 비해 모든 하중에 대해 보다 높은 경도향상치를 보였으며, 특히 SKH9에 Ti를 0.65 μm로 증착시킨후 200°C의 초기온도로 질소이온을 주입하였을 경우에는 질소이온을 주

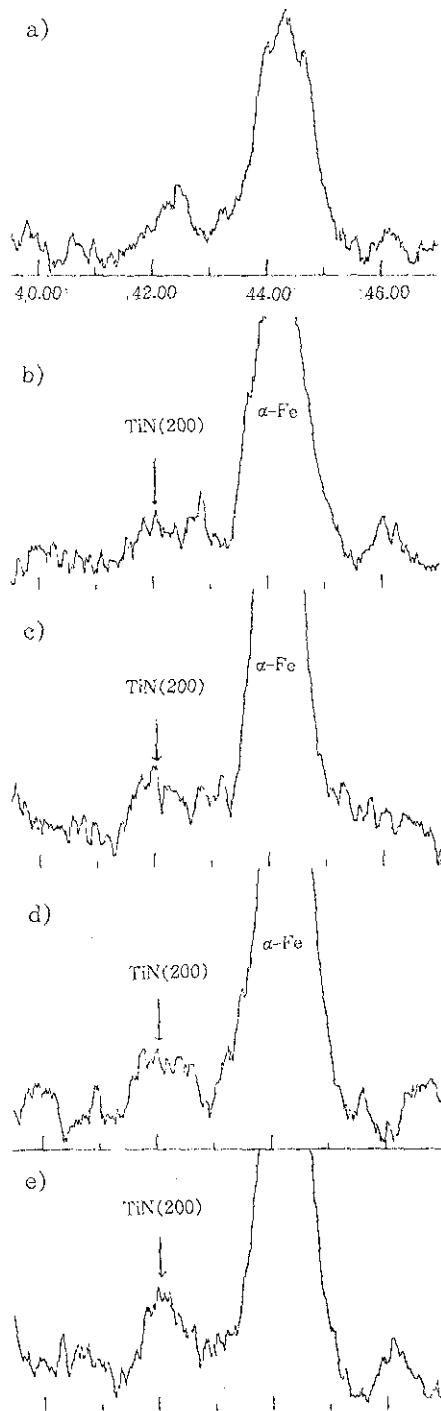


Fig. 2. XRD patterns of nitrogen ion irradiated 0.65 μm Ti/SKH9.

- a) Substrate
- b) Room temp., $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$
- c) 200°C, $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$
- d) 400°C, $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$
- e) 200°C, $2 \times 10^{17} \text{ #}/\text{cm}^2$

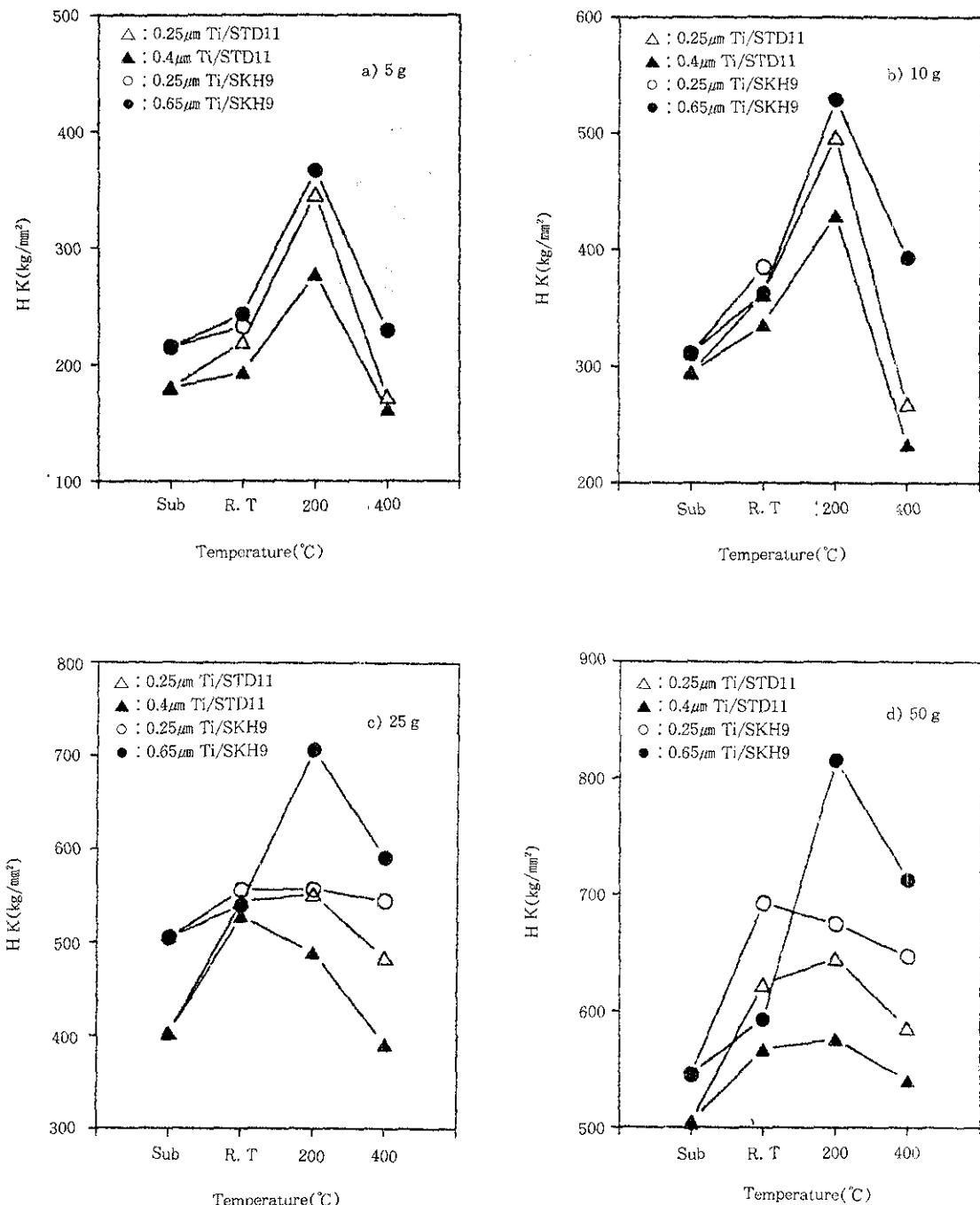


Fig. 3. Micro-Knoop hardness of STD11 and SKH9 implanted at various initial substrate temperature (Dose : $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$).

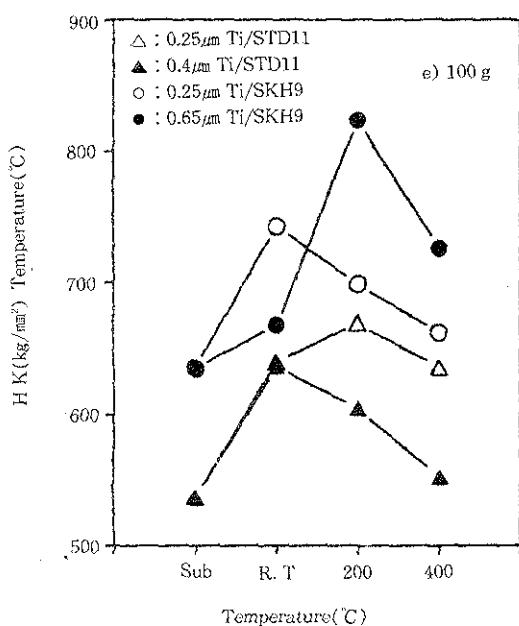


Fig. 3. Continued

입하지 않은 모재에 비해 최고 약 50%정도까지의 가장 높은 경도향상을 보였다. SKH9의 경우 $2 \times 10^{17} \text{#/cm}^2$ 조사량으로, 이온주입 초기온도를 200°C로 하여 질소이온을 주입하였을 때 200°C의 이온주입 초기온도에서 $1 \times 10^{18} \text{#/cm}^2$ 조사량으로 질소이온을 주입한 경우와 25g 이상의 시험하중에서 유사한 정도 향상치를 보였다. 그러나 400°C에서 질소이온을 주입하였을 경우에는 모재에 비해 경도가 최고 약 30%까지 상승하나 200°C에서 이온주입하였을 경우보다 낮은 경도향상을 보이는데 이는 이온주입 초기부터 높은 온도로 올려줌으로 해서 모재의 열화 및 이온조사에 의한 고밀도 전위생성 효과의 감소에 의해 나타나는 현상으로 판단된다¹⁴⁾.

3. 3. 내마모 특성

사진 1과 3은 200g 하중하에서 세라믹볼을 이용하여 2시간 동안 비윤활 마모시험을 실시한 후 마모 track을 광학현미경으로 관찰한 사진으로 모든 시편에서 산화와 응착에 의한 마모가 복합적으로 발생한 것을 관찰하였으며, 질소이온을 조사한 경우에는 산화마모는 줄어들고 응착마모가 보

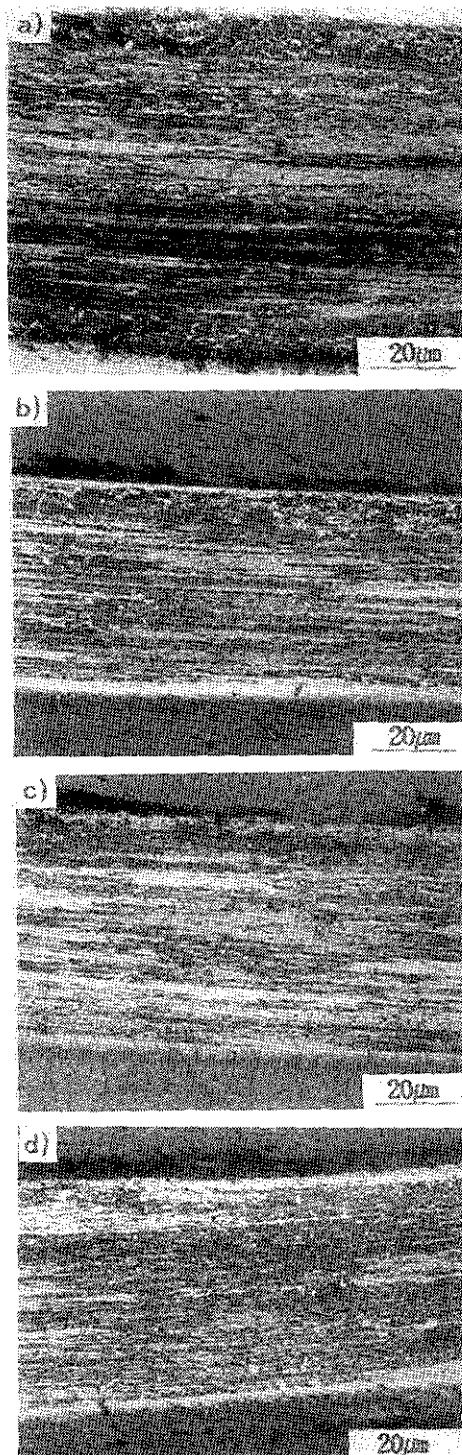


Photo. 1. Photographs of the wear track of STD11 and nitrogen ion irradiated 0.4μm Ti/STD 11.
 a) Substrate b) Room temp., $1 \times 10^{18} \text{#/cm}^2$
 c) $200^\circ\text{C}, 1 \times 10^{18} \text{#/cm}^2$ d) $400^\circ\text{C}, 1 \times 10^{18} \text{#/cm}^2$

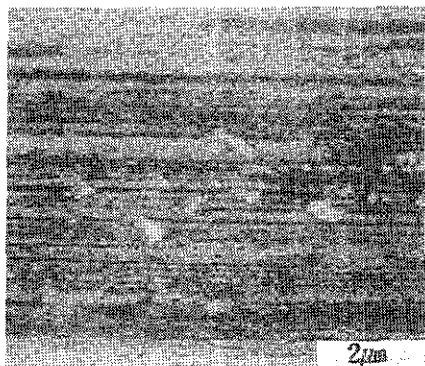


Photo. 2. Photograghs of the wear track of the nitrogen ion irradiated $0.4\mu\text{m}$ Ti/STD11 (Room temp., $1 \times 10^{18} \#/\text{cm}^2$).

반응하여 표면에서 산화가 일어나게 된다.²⁴⁾ 사진 2에서 모재가 STD11인 경우 마모 track상에서 박편들이 떨어져 나간 것이 관찰되는데 이는 산화피막이 마모응력에 의해 표면으로 부터 떨어져 나간 것으로 관찰되었다.

한편 사진 1와 3에서 질소이온을 조사하지 않은 모재에 비해 Ti를 증착한 후 질소이온을 주입하게 되면 마모의 깊이가 감소하게 되는 것을 관찰할 수 있는데 이는 이온주입 하였을 경우 경도가 상승하여 불과 마찰표면과의 접촉면적이 감소하는데 기인한 것으로서 결과적으로 마모량의 감소를 가져오게 된다.

그림 4와 5는 마모시험 후 마모 track의 조도를 측정한 결과로서 질소 이온을 주입하지 않은 모재에 비해 이온주입을 하였을 경우가 보다 얇은 마모깊이를 나타내었다. 일반적으로 Ti 증착 후 질소 이온을 주입하여 줄으로써 마모 깊이는 감소함을 알 수 있으며, 상온에서 $1 \times 10^{18} \#/\text{cm}^2$ 의 조사량으로 질소이온을 주입했을 경우 다른 조건으로 질소 이온을 주입 하였을 때 보다 훨씬 얇은 마모 깊이를 나타낼 수 있다. 또한 200°C 의 초기온도에서 $1 \times 10^{18} \#/\text{cm}^2$ 의 조사량으로 질소이온을 주입하였을 경우와 200°C 초기온도에서 $2 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$ 의 조사량으로 질소이온을 주입하였을 경우 마모깊이가 비슷하게 나타남을 알 수 있다. 이때의 마모깊이는 마모량과 관계가 있으며 마모 깊이가 작을 수록 마모량이 적다. 그림 6은 Habig 이론²⁵⁾을 이용하여 마모량을 측정한 결과로 상온에서 질소이온 조사시 약 4배의 마모량감

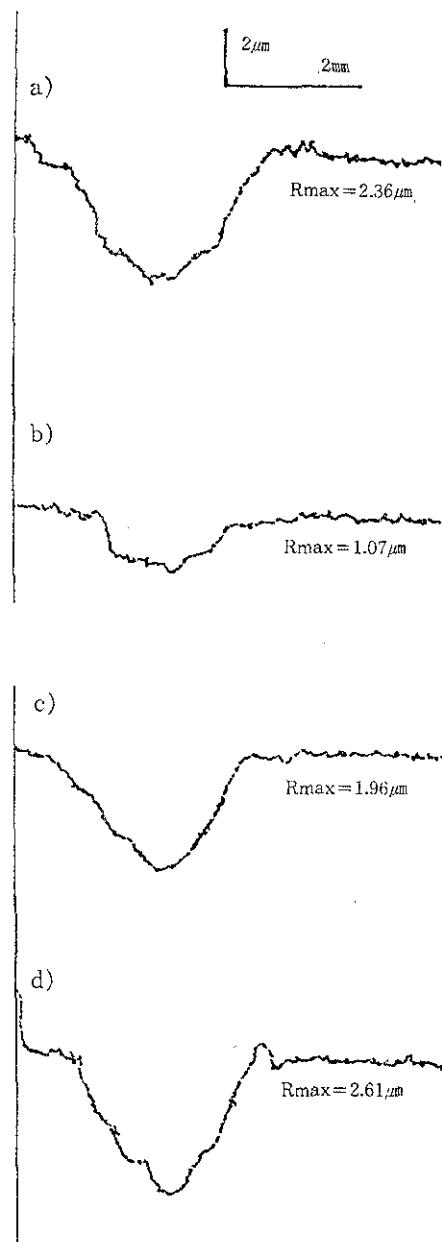


Fig. 4. Roughness profiles of the wear tracks of STD11 and ion irradiated $0.4\mu\text{m}$ Ti/STD11.

- a) Substrate
- b) Room temp., $1 \times 10^{18} \#/\text{cm}^2$
- c) 200°C , $1 \times 10^{18} \#/\text{cm}^2$
- d) 400°C , $1 \times 10^{18} \#/\text{cm}^2$

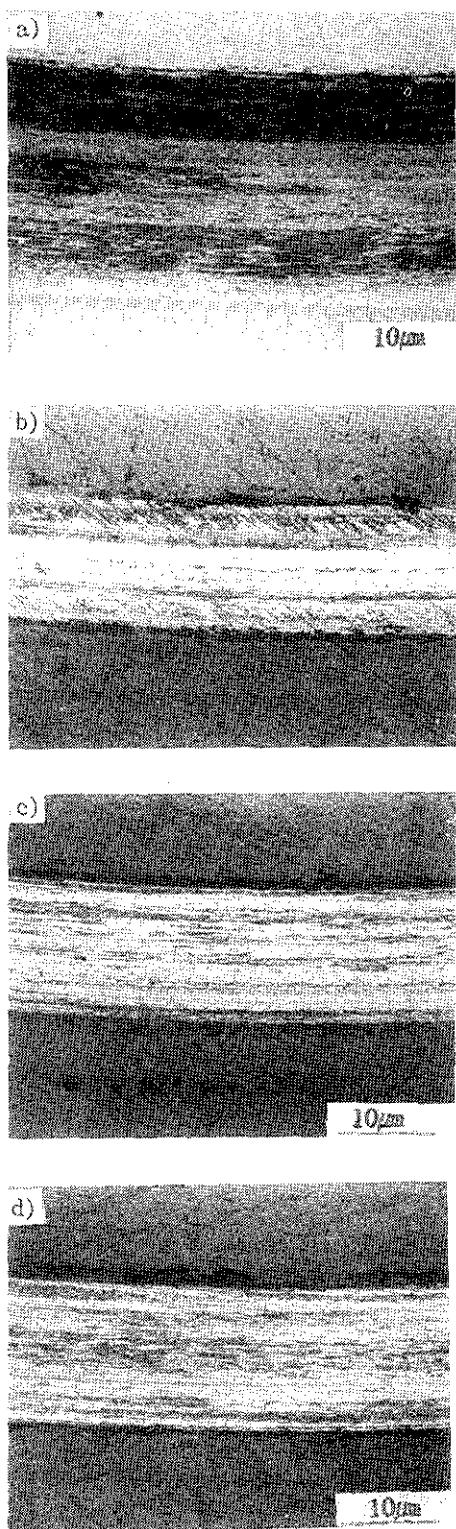


Photo. 3. Photographs of the wear track of SKH9 and ion irradiated $0.65\mu\text{m}$ Ti/SKH9.

- a) Substrate
- b) Room temp., $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$
- c) 200°C , $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$
- d) 400°C , $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$

소가 일어남을 알 수 있다. 이상의 마모 track의 조도 측정결과 및 마모량 계산에서 처럼 상온에서 $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$ 의 조사량으로 질소이온을 조사하였을 경우 다른 조건에 비해 마모량이 현저히 감소한 결과는 이온주입시 초기온도를 상온으로 하여 주었을 때보다 200°C 와 400°C 로 해주었을 때 초기부터 높은 온도로 올려줌으로 해서 장시간 뜨임효과에 의해 모재의 연화에 의한 결과로 판단된다. 즉 Ti코팅 후 질소이온 조사에 의해 그림 3에 다 지배적으로 일어나는 것을 알 수 있다. 웅착마모는 연속되는 압축하중에 의해 마모방향으로 시편표면이 소성변형되어 표면과 밀착되면서 발생하게 된다. 산화는 마모시 마모시간이 증가함에 따라 불과의 마찰력으로 track부위에 열이 발생하게 되는데 이러한 열에 의해 대기중의 산소와 보여진 바와 같이 표면 미소경도는 모재에 비해 향상되었으나 그림4 및 5에 나타난 바와 같이 마모시험시 경화된 표면층이 코팅두께 $0.4 \sim 0.5\mu\text{m}$ 보다 짙게 마모가 진행됨에 따라 표면피막과 더불어 모재의 경도가 내마모성에 중요한 역할을 하게 된다. 그림1에 보여진 바와 같이 200°C 및 400°C 에서 $2 \times 10^{17} \text{ #}/\text{cm}^2$ 및 $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$ 로 질소이온조사시 조사시간은 약 2700sec 및 4500sec로 STD11 및 SKH9의 최종열처리 온도 200°C 이상으로 장시간 유지하게 되어 장시간 뜨임처리와 유사한 모재의 연화가 예상된다. 이러한 결과에 의

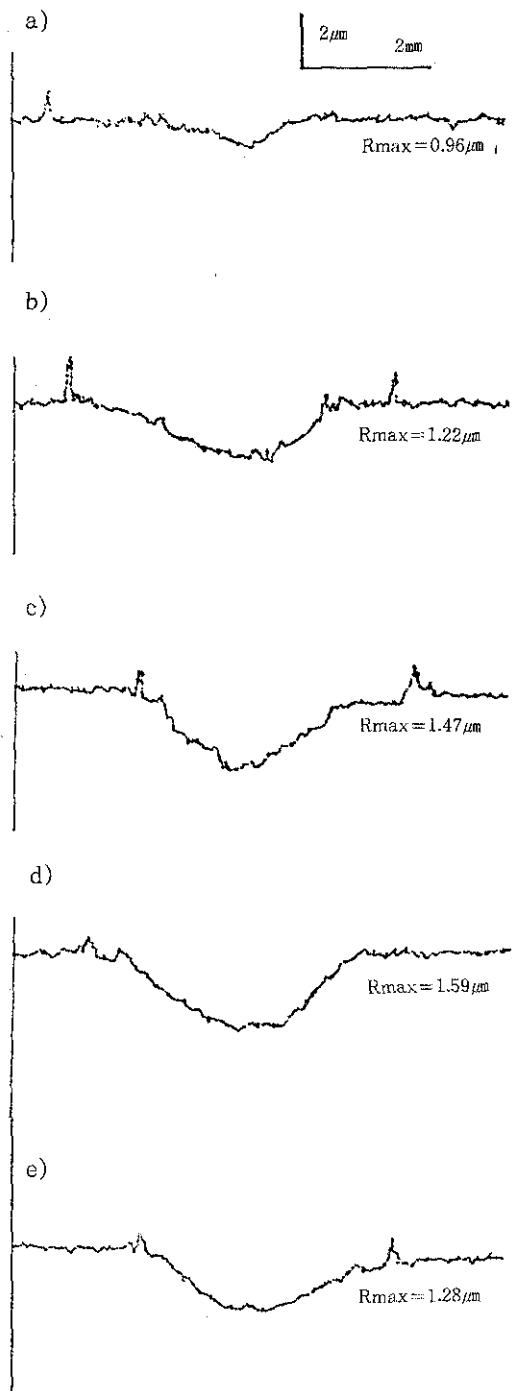


Fig. 5. Roughness profiles of the wear tracks of SKH9 and ion irradiated $0.65 \mu\text{m}$ Ti / SKH9.
 a) Substrate b) Room temp., $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$
 c) 200°C , $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$ d) 400°C , $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$

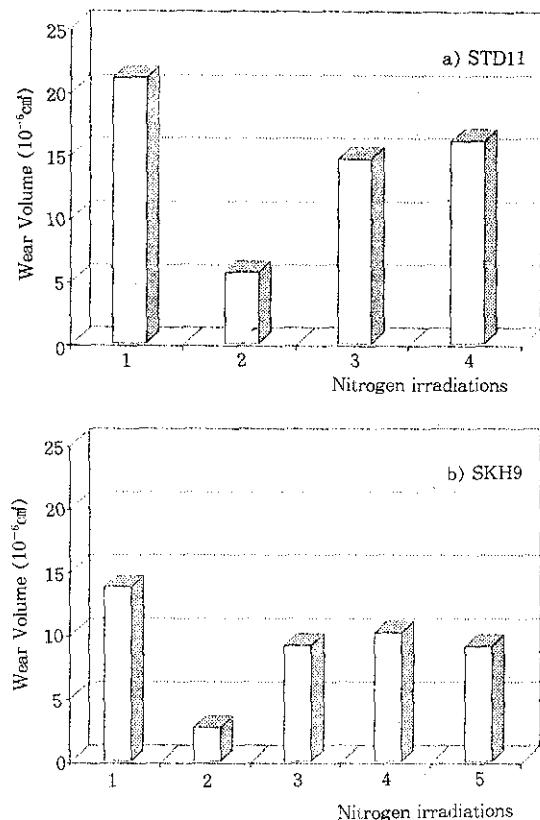


Fig. 6. Wear volume changes for STD11 and SKH9 irradiated at various nitrogen irradiation conditions after Ti deposition.

해 Ti코팅 후 200°C 이상에서 질소이온조사에 의해 TiN형성에 의한 코팅층의 경도는 향상되었으나 모재연화에 의해 내마모성 향상에는 효과적이지 못한 반면, 상온에서 질소이온조사한 경우에는 TiN형성은 미흡한 반면 이온조사에 따른 코팅층의 경화효과와 모재연화의 억제로 내마모성 향상에는 보다 효과적인 것으로 판단된다.

4. 결 론

공구강인 STD11과 SKH9에 Ti을 증착시킨 후 조사량과 이온주입전 모재의 온도를 달리하면서 질소이온을 조사하여 이상의 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) X-선 회절분석결과 200°C 이상의 보재온도로 Ti코팅층에 질소이온조사하는 경우 <200> 방위의 TiN이 형성된다.

2) 질소이온을 조사한 시편의 경도는 질소이온을 조사하지 않은 보재의 경도보다 향상되었으며 SKH9에 $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$ 과 $2 \times 10^{17} \text{ #}/\text{cm}^2$ dose로 초기온도 200°C에서 질소이온을 조사하였을 경우 약 50%의 최대 경도향상을 나타내었다.

3) 마모시험 후 마모 track을 광학현미경으로 관찰한 결과 마모는 산화와 응착에 의해 복합적으로 발생한 것으로 나타났으며 보재보다는 Ti코팅 후 질소이온을 조사하였을 경우 응착에 의한 마모가 보다 지배적으로 나타났다.

4) 마모량은 질소이온을 조사하였을 경우 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었으며 $1 \times 10^{18} \text{ #}/\text{cm}^2$ dose로 초기 보재온도를 상온으로 이온조사하였을 때 가장 높은 내마모성을 나타내었다.

후 기

본 연구는 원자력 연구소 위탁연구 과제의 일환으로 수행된 결과로 이의 지원에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- D. H. Boone : Material Science and Technology, Vol. 2 (1986) 220
- F. O. Sequeda : Journal of Metals, (1986) 55
- P. W. Hatto : Trans. IMF (1988) 5
- V. Murawa : Heat Treatment of Metals, 2 (1986) 49
- A. Armigliato, G. Garulli, S. Guerri, R. Lotti, and P. Ostoja : Appl. Phys. Lett. 41(5) (1982) 446
- F. Marchetti, M. Dapor, S. Girardi, F. Giacomozzi and A. Cavalleri Mater. Sci. and Engi. A115 (1989) 217
- A. Anttila, J. Raisanen, and J. Keinonen : Appl. Phys. Lett. 42(6) (1983) 498
- R. Buhl, H. K. Pulker and E. Moll : Thin Solid Films, 30 (1981) 265
- K. H. Kloos, E. Broszeit, H. M. Gabriel and H. J. Schroder : Thin Solid Films, 96 (1982) 67
- W. D. Munz, D. Hofmann and K. Hartig : Thin Solid Films, 96 (1982) 79
- H. Ito, Y. Yoshida, S. Yamaji, Y. Maeyama, T. Ina and Y. Minowa : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B39 (1989) 174
- M. Satou, K. Fujii and M. Kiuchi : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B39 (1989) 166
- G. Auneer, Y. F. Hsieh and K. R. Padmanabhan : Thin Solid Films, 107 (1983) 191
- I. Takano, S. Isobe, M. Takemoto and T. Baba : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B39/38 (1989) 688
- M. Behar, P. F. P. Fichtner, C. A. Olivier and F. C. Zawislak : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B15 (1986) 78
- E. Ma, B. X. Liu, X. Chen and H. D. Li : Thin Solid Films 147 (1987) 49
- R. Pratap and M. H. N. Beshai : Thin Solid Films 146 (197) L33
- T. Kunibe, K. Tagomori, T. Sumiya, N. Chida, M. Matsuura and Y. Sakurada : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B39 (1989) 170
- T. Spalvins, "Plasma Assisted Surface Coating/Modification Processes : An Emerging Technology" 1
- J. M. Poate, "Surface Modification and Alloying" edited by Plenum Press, New York (1983) 189
- J. S. Williams and J. M. Poate, "Ion Implantation and Beam Processing" edited by Academic Press (1984) 189
- R. F. Hochman, "Surface Modification by Ion Processes-An Emerging Technology" 1
- K. Okata, Y. Andoh and E. Kamijo : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B39 (1989) 178
- D. A. Rigney : Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 24 (1990) 799-803
- K. H. Habig : Wear, 28 (1974) 135