

분말사출성형한 W-15wt%Cu 나노복합분말의 초기소결거동

윤의식 · 유지훈 · 이재성
한양대학교 금속재료공학과

Initial Sintering Behaviour of the Powder Injection Molded W-15wt%Cu Nanocomposite Powder

Eui-Sik Yoon, Ji-Hun Yu and Jai-Sung Lee
Department of Metallurgy and Materials Science,
Hanyang University, Ansan, 425-791 Korea
(Received September 18, 1998)

ABSTRACT The initial sintering behaviour of the powder injection molded (PIMed) W-15wt%Cu nanocomposite powder was investigated. The W-Cu nanocomposite powder was produced by the mechano-chemical process consisting of high energy ball-milling and hydrogen reduction of W blue powder-CuO mixture. Solid state sintering of the powder compacts was conducted at 1050°C for 2~10 hours in hydrogen atmosphere. The sintering behaviour was examined and discussed in terms of microstructural developments such as W-Cu aggregate formation, pore size distribution and W grain growth. The volume shrinkage of PIM specimen was slightly larger than that of PM(conventional PM specimen), being due to fast local densification in the PIM. Remarkable decrease of carbon and oxygen in the PIM enhanced local densification in the early stage of solid state sintering process with eliminating very fine pores less than 10 nm. In addition, such local densification in the PIM is presumably responsible for mitigating of W-grain growth in the initial stage.

1. 서 론

최근 많은 관심이 고출력 마이크로전자 부품에 쓰이는 방열재료인 W-10~15 wt%Cu 복합재료에 집중되고 있다.^{1,2)} 그 이유는 위 조성을 갖는 W-Cu 합금의 경우, 적절한 열팽창률(6~7 ppm/K)과 비교적 높은 열전도도(210~230 W/mK) 및 양호한 전자파 흡수성을 가질 뿐만 아니라, 가압용침법으로 제조되는 세라믹-금속계 복합재료에 비해 제조상 경제적인 이점이 있기 때문이다.³⁾ 그러나 10~15 wt%Cu의 낮은 액상 조성을 갖는 W-Cu 합금은 통상적인 용침법으로는 제조하기 어렵다. 이는 W 골격체의 기공이 용침후 완전치밀화를 보장하는 개기공(open pore)만으로 구성되지 않기 때문이다. 따라서 W-10~15 wt%Cu 합금은 소결공정으로 제조해야 하는데, 특히, 밀폐형 패키지(hermetic package)용 W-Cu 방열재료로 적용될 경우, 복잡한 형상의 효율적 성형가공을 위해 분말사

출성형기술이 요구된다. 그러나 이 공정에서는 탈지 후, 기공의 양이 50% 정도로 많이 잔류하기 때문에 소결시 등방수축과 완전치밀화를 꾀한다는 것은 매우 어려운 과제이다. 왜냐하면, W-Cu계는 상호불용성인 열역학적 특성으로 인해, 용해도를 갖는 액상소결계에서 일어나는 용해-재석출에 의한 치밀화를 기대할 수 없기 때문이다. 따라서, Ni, Co 와 같은 제3원소를 1wt% 이하로 소량 첨가하여 치밀화를 유도하는 활성소결방법이 제시된 바 있으나,^{4,7)} 이 경우 첨가되는 제3원소는 Cu 기지상과 고용체 또는 금속간화합물을 형성하여 열전도도의 저하를 초래한다.⁸⁾

이상의 문제를 해결하기 위해서는 W-Cu 분말의 입자미세화와 혼합도의 극대화가 요구되는데, 이러한 방편으로 W 및 Cu 산화물을 볼밀링으로 분쇄 혼합한 후 수소 환원함으로써 W-Cu 나노복합분말을 제조하는 mechano-chemical 공정이 연구 개발되었다.⁹⁻¹³⁾ 이렇게 제조된 W-Cu 복합분말은 30 nm 정도

의 미세한 입자와 높은 혼합도를 가지고 있어, 제 3원소의 첨가 없이 1150°C 까지 승온소결만으로 완전치밀화된 균질한 미세구조를 얻을 수 있다.¹¹⁾ 또한 W-20 wt%Cu 나노복합분말을 분말사출성형(PIM) 하였을 때 균질한 미세구조와 완전치밀화를 이룸으로서,¹⁴⁾ PIM 제품으로의 응용가능성을 제시하였다. 그러나 W-Cu 나노복합분말의 우수한 특성이 10~15 wt% 같이 Cu함량이 낮은 합금계에서도 유지될 수 있는지 의문이다. 최근 결과¹⁵⁾에 따르면 분말사출성형한 W-15 wt%Cu 나노복합분말을 빠르게 승온하여 1250°C에서 액상소결하는 경우 완전치밀화에 도달하였다. 그러나 승온속도가 낮은 경우, 고상소결단계를 거치면서 분말야금법으로 제조한 시편에 비해 미세구조가 불균일한 시편이 얻어졌다. 이는 W 입자표면의 잔류산화물이 결합제 잔류성분인 탄소와 반응하여 제거되면서 금속입자간 접촉률 증가로 인해 촉진된 W-W 소결이 W 골격체를 형성시켜 Cu 액상유동을 방해했기 때문이다.^{6,16)} 한편, 고상소결이 잔류불순물에 의해 영향을 받는다는 사실만 밝혀졌을 뿐, 잔류불순물 영향에 의해 소결거동이 어떻게 변하는지에 대해서는 보고된 바 없다. 이와 같이 W-Cu 합금제조시 고상소결단계는 후속되는 액상소결에 영향을 준다는 점에서 고상소결거동에 대한 정확한 이해가 소결공정을 결정함에 있어 매우 중요하다.

본 연구에서는 분말사출성형한 W-15 wt%Cu 나노복합분말의 초기 소결단계에서의 고상소결과정을 수축이방성, 미세구조, 기공분포변화, 입도변화의 관점에서 조사하고, 또한 결합제 잔류불순물인 탄소 및 산소의 함량을 측정하여 W-Cu 고상소결거동에 미치는 불순물의 영향을 조사하였다. 아울러, 이 결과들을 토대로 W-15 wt%Cu 나노복합분말을 분말사출성형 기술에 적용함에 있어 최적화된 공정설계 개념을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

W-15 wt%Cu 나노복합분말은 W blue powder(30 μm, WO_{2.95})와 Cu 산화물(4 μm, CuO)의 혼합산화물을 attritor에서 1시간 동안 불밀링한 후 2단계(200°C/1시간, 800°C/1시간) 수소 환원하는 과정으로 제조하였다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 그림 1은 이러한 방법으로 제조한 W-Cu 복합분말의 형상을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와

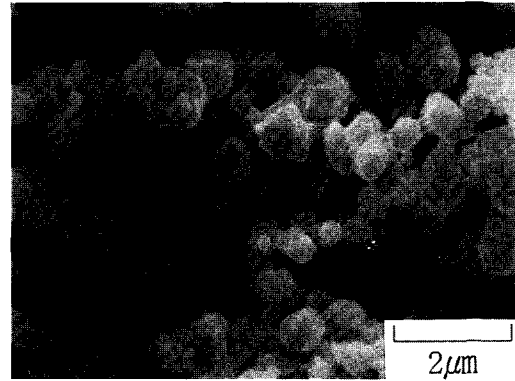


Fig. 1. SEM micrograph of W-15wt%Cu nanocomposite powder.

같이 300~500 nm 크기의 응집체 형태를 갖는 W-Cu 복합분말들이 관찰되며, 이들은 30~50 nm 크기의 W와 Cu 입자로 구성되어 있음이 조성 및 입도 분석 결과에 의해 확인되었다.^{12,13)}

분말사출성형에 사용된 결합제는 파라핀 왁스(PW), 비스 왁스(BW), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 스테아린산(SA)으로 조성은 무게비로 30PE-45PW-15BW-10SA 이었다. 혼합은 impeller형 혼합기를 사용하여 분말과 결합제의 부피분율을 40:60으로 하여 125°C에서 행하였으며, 사출성형은 12.5 MPa의 압력과 110°C의 온도에서 간단한 10 mmφ 크기의 원통형으로 하였다. 결합제는 wicking과 열분해법으로 수소분위기 하에서 그림 2의 4단계 등온열처리 공정을 거쳐 제거함으로써 분말사출성형 시편(PIM)을 준비하였다. 또한, 혼합에 사용된 W-15 wt%Cu 나노복합분말을 탈지성형체의 밀도와 최대한 가깝게 12.5 MPa의 압력에서 성형한 후, 그림 2의 열처리를 하여 비교 시편

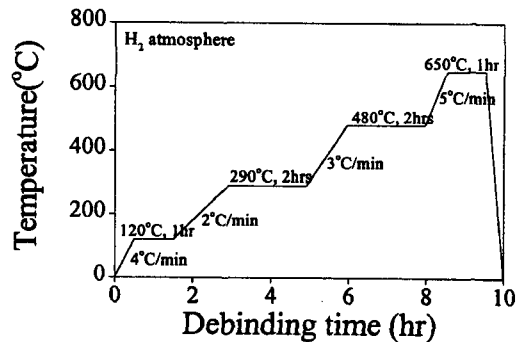


Fig. 2. Schematic diagram of debinding process.

을 준비하였다. 이후로는 이 시편을 PIM 시편과 구별하여 PM 시편이라고 약칭한다. 결합제 제거열처리 후에 PIM(brown part)과 PM 시편의 직경은 1 cm였고, 높이는 각각 0.25 cm, 0.26 cm였으며, 상대밀도는 각각 36%, 40%이었다.

소결은 1250°C와 고상소결온도인 1050°C에서 2, 5, 10시간 동안 행하였고, 각 시편의 직경과 높이로부터 소결밀도를 측정하였다. 복합분말과 소결시편의 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경(scanning electron microscope)으로 관찰하였다. 탈지성형체의 소결시 치수변화의 균일도를 결정하는 수축이방성은 각 시편의 직경과 높이의 치수변화비($\Delta D/D_0/\Delta H/H_0$)를 토대로 조사하였다. 소결진행에 따라 100 nm 이하 크기의 응집체 내부의 미세기공의 분포변화는 BET(Quantachrome사, Autosorb-1)를 이용하여 질소의 탈착등온선을 측정해 BJH법¹⁷⁾으로 계산하였고, 0.5~20 μm 크기의 응집체간 조대기공은 광학현미경으로 관찰한 미세구조에 대해 영상분석으로 조사하였다. 탄소와 산소의 함량변화는 적외선 흡수법과 불활성기체 용해법을 사용하여 분석하였고, 소결시간에 따른 W 입도변화를 조사하기 위해 X선 주피크의 반가폭을 측정한 후 Scherrer 식¹⁸⁾에 대입해 W의 입도를 구하였다. 이 때, mechano-chemical 공정으로 제조되는 W 및 Cu 분말의 변형 및 이에 따른 입도변화는 무시하였다.

3. 결과 및 고찰

W-15 wt%Cu 나노복합분말이 성공적으로 사출성형 되어야만 결합제 제거, 소결까지 일련의 과정을 지나면서 뒤틀림이 없이 성형체의 외형이 건전하게 유지되고 완전치밀화, 균일한 형상 그리고 건전한 미세구조를 얻을 수 있다. 그림 3은 W-15 wt%Cu 나노

복합분말의 (a) granule(분말과 결합제의 혼합체), (b) 사출성형체, (c) 탈지성형체 그리고 (d) 승온속도 30 °C/min으로 1250°C까지 승온한 소결체의 사진이다. 사출성형된 성형체는 결합제 제거공정 후 뒤틀림이나 함몰 없이 건전한 형상을 유지하였고 승온속도 30°C/min으로 비교적 빠르게 1250°C까지 승온하여 소결한 후에도 표면에 깨짐이나 결함이 없었다.

그림 4는 고상소결온도인 1050°C에서 소결시간에 따른 W-15 wt%Cu 나노복합분말의 소결거동((a) 상대밀도, (b) 수축이방성)을 보여준다. 흥미로운 것은 소결전 PIM 시편의 성형밀도가 PM 시편보다 4% 낮았음에도 불구하고, 2시간 소결후 PIM과 PM 시편의

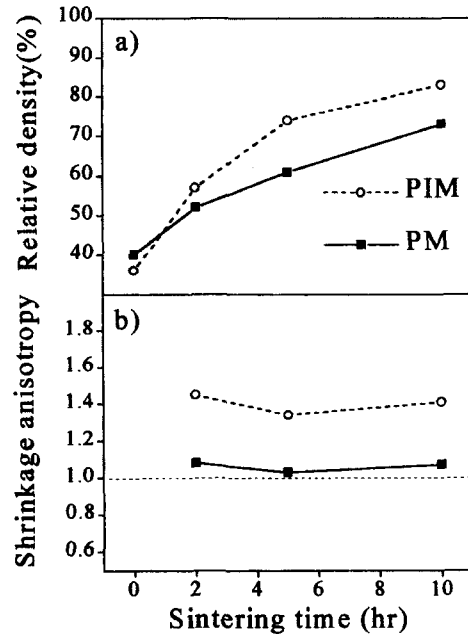


Fig. 4. Shrinkage behaviors ((a) volume shrinkage, (b) shrinkage anisotropy) of W-15 wt%Cu nanocomposite powder during sintering at 1050 °C.

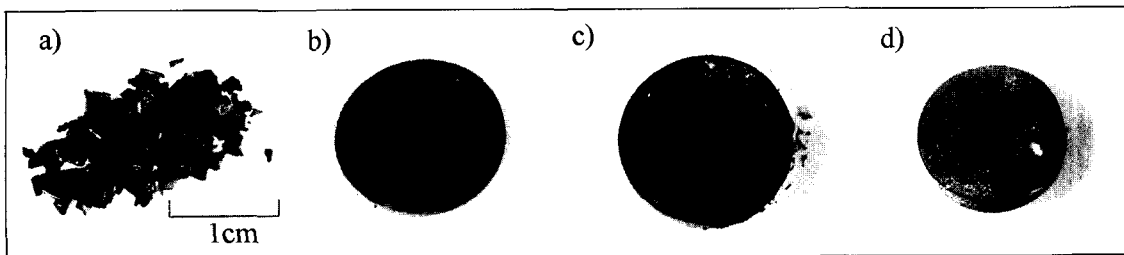


Fig. 3. Photographs of (a) granule powders, (b) PIM part, (c) brown part after debinding, and (d) sintered part.

상대밀도는 각각 57%, 52%로 PIM 시편이 PM 시편보다 급격한 밀도증가를 보였다는 점이다. 10시간 소결 후 PIM 시편과 PM 시편의 상대밀도는 각각 83%, 73%로 증가하여 PIM 시편이 PM 시편에 비해 고상소결과정에서 빠른 치밀화거동을 보이고 있다. 한편, 소결시 수반되는 수축이방성 결과를 그림 4(b)에 나타내었는데, 그림에서와 같이 소결시간이 증가함에

따라 PM 시편은 $\Delta D/D_0/\Delta H/H_0$ 값이 1에 가깝게 유지되어 비교적 균일한 수축거동을 보인 반면 PIM 시편은 1.34~1.45으로 직경방향의 수축이 상대적으로 크게 나타났다. 이러한 결과는 균일한 수축거동($\Delta D/D_0/\Delta H/H_0=1$)을 나타낸 액상소결 실험결과¹⁵⁾와는 다른데, 이는 PIM 시편의 결합제 제거시 성형체의 분말구조 및 기공구조의 변화 그리고 탄소와 같은 결합제 잔류물 등에 영향을 받은 것으로 생각된다.

한편 두 시편의 다른 양상의 소결거동에 대한 미세구조적 발달과정을 주사전자현미경과 광학현미경으로 관찰하여 그림 5에 나타내었다. 소결전과 2시간 소결한 시편에 대해서는 파면을 관찰하였다. 소결전의 미세구조 (a, b)에서는 PIM 시편과 PM 시편의 차이점이 없는 반면, 소결이 진행됨에 따라 국부적 치밀화로 형성된 W-Cu 응집체 구조가 서로 접촉, 조대해지면서 거시적 치밀화를 이루는 전형적인 W-Cu 고상소결거동¹⁹⁾을 나타내었다. 특히, PIM 시편의 경우, 빠른 치밀화(그림 4(a))를 보인 2시간 소결시편의 미세구조(그림 5(c, d))를 보면 PM 시편에 비해 더 조대해진 W-Cu 응집체를 관찰할 수 있다. 이러한 국부적인 치밀화를 주도하는 W-Cu 응집체의 고상소결과정을 응집체 내부의 미세기공분포 변화를 측정하여 분석하였다.

그림 6은 BET로 분석한 100 nm 이하의 응집체 내부의 기공분포이고, 그림 7은 미세구조의 영상분석으로 측정한 0.5~20 μm 크기의 W-Cu 응집체간의 기공분포이다. BET 분석결과에 따르면 PIM 시편의 경우 2시간 소결후 응집체 내부의 10 nm 이하의 기공은 소멸

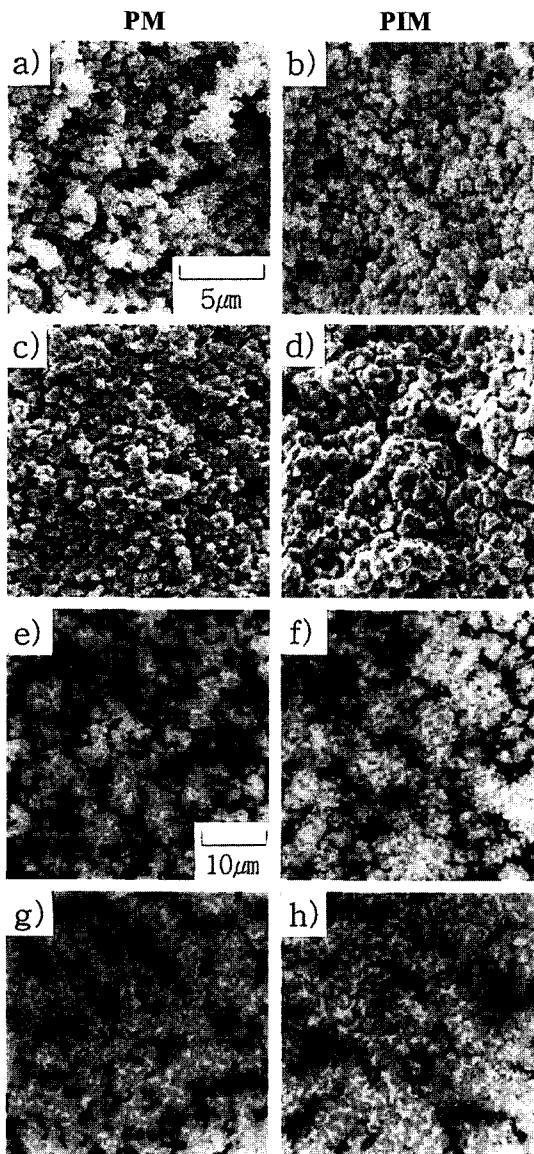


Fig. 5. SEM and OM micrographs of the W-15wt% Cu nanocomposite powder (a, b) before and after sintering at 1050 °C for (c, d) 2, (e, f) 5 and (g, h) 10 hrs.

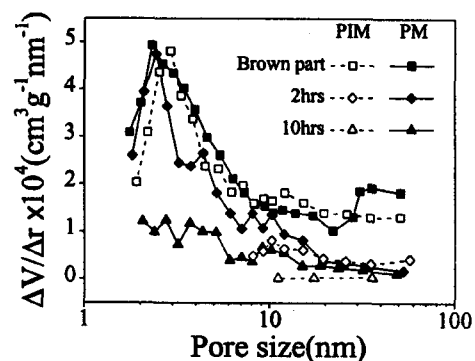


Fig. 6. Pore size distribution curves obtained by the nitrogen desorption isotherm method for W-15 wt% Cu nanocomposite powder during sintering at 1050 °C.

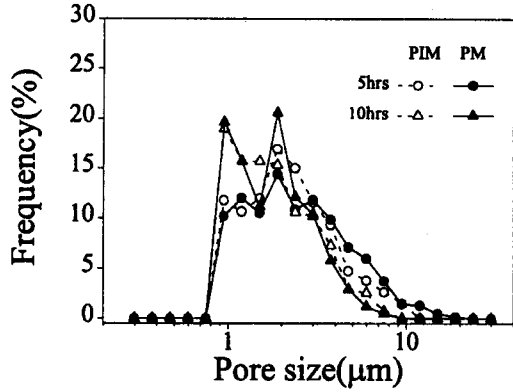


Fig. 7. Inter-aggregate pore size distribution curves obtained by intercept chord length measurement for micrographs for W-15wt%Cu nanocomposite powder during sintering at 1050 °C.

하고 10~100 nm 크기의 기공은 $\sim 1.3 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{nm}$ 에서 $\sim 0.5 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{nm}$ 로 감소한 반면, PM 시편에서는 3~7 nm 기공이 $\sim 1.0 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{nm}$ 로, 그리고 10~100 nm 기공은 $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{nm}$ 이하로 감소하였다. 따라서 PIM 시편에서 10 nm 이하의 기공이 더 크게 감소했음을 알 수 있다. 그림 7의 응집체간 조대 기공 분포의 경우, 두 시편 모두 10시간 소결 후 4 μm 이상 크기의 기공비율은 감소한 반면, 1~2 μm 크기 기공의 비율은 증가하는 경향을 보였다. 그중, 4~8 μm 크기의 기공을 보면, PIM 시편은 치밀화가 더 많이 일어났기 때문에 5시간 소결 후 PM 시편에 비해 기공량이 적었다. 그러나 10시간 소결 후 PIM 시편에 비해 PM 시편의 기공량이 더 많이 감소하여, 두 시편에서 기공분포의 차이는 없었다.

이상의 미세구조와 기공분포 분석결과들을 종합하면, PIM 시편의 경우, 응집체 내부에 존재하는 10 nm 이하의 미세기공이 급격히 감소함으로써 수반되는 응집체의 국부적 치밀화가 전체적으로 고상소결을 촉진했음을 알 수 있다. 이러한 PIM 시편의 소결 거동에 대한 가능한 원인으로 결합제 제거공정 후에 잔류하는 탄소와 같은 불순물원소의 영향을 들 수 있다. 잔류 탄소는 수소분위기에 입자표면에 남아있는 잔류 산화물을 효과적으로 환원시키는데,^{23,24)} 이러한 탄소의 환원에 의한 잔류산화물제거는 W-Cu 나노복합분말의 고상소결을 촉진시켰다.

그림 8은 소결시간에 따른 탄소(그림 8(a)) 및 산소(그림 8(b))의 농도변화를 나타내고 있다. 소결전 산

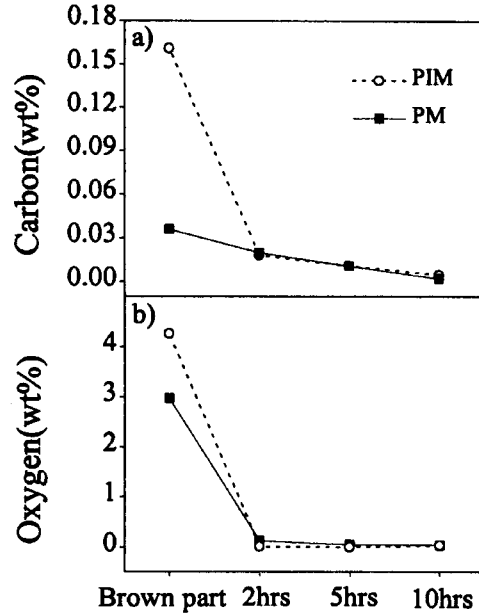


Fig. 8. Variations of (a) carbon and (b) oxygen contents during sintering at 1050°C.

소의 농도는 PIM 시편과 PM 시편 각각 4.3 wt%와 3 wt%, 탄소 농도는 각각 0.16 wt%와 0.04 wt%였고, 2시간 소결 후 PIM 시편과 PM 시편의 탄소 및 산소 농도는 거의 같았다. 2시간 소결 후 농도를 보면 PIM 시편에서 산소량 감소와 함께 탄소량이 두드러지게 감소했다. 여기서 흥미로운 것은 PIM 시편이 PM 시편에 비해 더 많은 양의 탄소가 감소하면서, 동시에 그림 4(a)에서 같이 9%의 더 많은 밀도증가를 보였다는 점이다. 탄소는 강력한 환원제로서 소결 초기 단계에서 산화물 환원을 주도한다는 점에서 탄소 농도가 큰 PIM 시편의 경우 2시간 소결 후 빠른 치밀화를 유도했으리라 판단된다. 특히, 초기단계에서 진행되는 Cu 산화물 환원은 결과적으로 Cu 원자 확산과 함께 후속되는 W-Cu 응집체 형성을 활성화시킨 것으로 생각된다.

이러한 잔류불순물에 의한 Cu 원자 확산의 활성화는 W-Cu 합금의 고상소결 뿐만 아니라 소결과정에서 수반되는 입자성장에도 영향을 미친다. 그림 9는 소결시간에 따른 W 입도변화를 나타내고 있다. 2시간 소결 후 PM 시편의 W 입도는 25 nm에서 30 nm까지 증가한 반면, PIM 시편은 다소 억제되는 경향을 보였고, 이후에는 PM 시편보다 PIM 시편의 입자

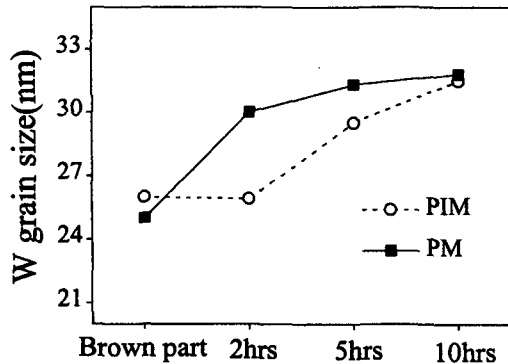


Fig. 9. Variation of W grain size in the W-15 wt%Cu nanocomposite powder during sintering at 1050 °C.

성장이 크게 나타났다. 기본적으로 W 입자성장은 W-W 소결에 기인한다¹¹⁾. 이것은 W-Cu 응집체에 의해 주도되는 W-Cu 고상소결과정에서도 마찬가지이다. 본 연구에서와 같이 Cu 조성이 15 wt%인 경우, W-W 입자의 접촉확률은 W-Cu 및 Cu-Cu 간의 접촉확률보다 높기 때문에 W-15 wt%의 고상소결은 국부적인 W 소결과 함께 이들을 network 구조로 연결하여 전체적인 수축을 일으키는 W-Cu 소결에 의해 주도된다. 따라서, 선행된 Cu 산화물 환원에 의해 Cu 상의 물질수송과정이 활성화되면, W-Cu 및 Cu-Cu 소결이 촉진되면서 W-W 입자간의 접촉은 낮아져 입자성장이 완화되는 것이라 생각된다.^{25,26)} 특히, W 입자가 극미세한 경우, W 소결과 함께, 급격한 입자성장이 일어난다.²⁷⁾ 그림 9에서와 같이 2시간 소결후 PIM 시편에서 W 입자성장이 다소 억제된 것은 잔류 탄소가 확산에 장애가 되는 잔류 산화물을 PM 시편보다 효과적으로 환원시켜 W-Cu 소결을 활성화시켰기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 분말사출성형한 W-15 wt%Cu 나노복합분말의 고상소결거동을 조사하였다. 특히, 나노 크기의 입자와 결합제 제거후 잔류하는 탄소와 같은 불순물의 역할을 검토하였다. 분말사출성형한 W-15 wt%Cu 나노복합분말은 고상소결 초기단계에서 분말성형한 것에 비해 상대적으로 더 많은 치밀화를 보였으나, 균일한 소결수축을 보인 PM 시편에 비해 높이보다 직경이 더 크게 수축하는 불균일한 거동을 보였

다. 한편, PIM 시편이 더 많은 치밀화를 보인 것은 초기에 10 nm 이하의 기공들이 PM 시편에 비해 더 크게 감소하면서 국부적 치밀화가 빠르게 진행됐기 때문이다. 결합제 제거후 잔류하는 탄소가 결과적으로 PIM 시편의 경우 W-Cu 고상소결을 촉진한 것으로 판단된다. W-Cu 소결에 의해 주도되는 국부적 치밀화는 초기의 W 입자성장둔화를 초래하였다. 이상의 분말사출성형한 W-15wt%Cu 나노복합분말의 고상소결을 조사한 결과 PIM 제품설계시 수축이방성을 고려한 mold 설계와 고상소결단계에서의 유지시간이 최소화된 액상소결공정이 요구된다.

감사의 글

본 연구는 재료계면공학연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원연구비에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. C. Williams: Ceramic Bulletin, **50** (1991) 714.
2. C. Zweben, *Journal of Metals*, **7** (1992) 15.
3. R. M. German, K. F. Hens and J. L. Johnson: Intern. J. Powder Metallurgy, **30** (1994) 205.
4. R. Miura, J. Sekikawa, M. Uchida, Y. Owaki, and J. Madarame: J. Japanese Soc. of Powder and Powder Metallurgy, **38** (1991) 801.
5. I. H. Moon and J. S. Lee: Powder Metallurgy, **22** (1979) 5.
6. *idem.*: Powder Metallurgy International, **9** (1977) 23.
7. J. L. Johnson and R. M. German: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, **4** (1993) 201.
8. T. W. Kirk, S. G. Caldwell and J. J. Oakes: *ibid.*, **9** (1992) 115.
9. J. S. Lee, T. G. Kang and T. H. Kim: J. Intern. Soc. for Hybrid Microelectronics-Korea, **1** (1994) 135.
10. T. H. Kim and J. S. Lee: Proc. of 1994 Powder Metallurgy World Congress, Paris, France **3** (1994) 1777.
11. J. S. Lee and T. H. Kim: Nanostructured Materials, **6** (1995) 691.
12. J. S. Lee, T. H. Kim and T. G. Kang: Proc. of 1994 Powder Metallurgy World Congress, Paris, France **2** (1994) 1502.
13. J. S. Lee and T. H. Kim: Solid State Phenomena, **25&26** (1992) 143.
14. I. H. Moon, M. K. Kang, J. S. Lee, J. K. Lee, and J. S. Kang: Proc. of 1994 Powder Metallurgy World Congress, Paris, France **3** (1994) 1807.
15. E. S. Yoon, J. H. Yu and J. S. Lee: Proc. of 1998

- Powder Metallurgy World Congress*, Granada, Spain, Oct. 18-22, **3** (1998) 57.
16. H. S. Cannon and F. V. Lenel: *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, Metallwerk Plansee, Reutte, (1953) 106.
17. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda: *J. Amer. Chem. Soc.*, **73** (1951) 73.
18. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co. (1978) 281.
19. J. S. Lee, W. A. Kaysser and G. Petzow: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, **15** (1985) 489.
20. R. M. Larsen and K. A. Thorsen: *Proc. of 1993 Powder Metallurgy World Congress*, Kyoto, Japan (1993) 377.
21. W. Yikun, L. Heyi, D. Yi, and L. Chuanxi: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, **3** (1992) 353.
22. T. Tunberg, L. Nyborg and C. X. Liu: *ibid.*, **2** (1992) 383.
23. H. Jinushi, H. Kyogoku and K. Shinohara: *ibid.*, **19** (1996) 63.
24. H. Zhang, R. M. German, K. F. Hens, and D. Lee, *Industrial Heating*, **57** (1990) 33.
25. J. S. Lee, T. H. Kim and K. H. Lee, *Material Science Forum*, **126** (1993) 396.
26. J. S. Lee, S. W. Park and S. W. Chung, *Defect and Diffusion Forum*, **143-147** (1997) 1577.
27. J. C. Kim and I. H. Moon: *Nanostructured Materials*, **10** (1998) 283.