

## 메조스코픽 구조를 가지는 급냉응고 Al-Nd-(Cu,Ag)합금의 기계적 성질

고근우 · 김영환\* · 김한군

부경대학교 재료공학부  
 \*부산대학교 재료공학부

### Mechanical Properties in Rapidly Solidified Al-Nd-(Cu,Ag) Alloys with Mesoscopic Structure

Geun-Woo Koh, Yeong-Hwan Kim\* and Han-Goon Kim

Faculty of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739

\*Faculty of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

**ABSTRACT** In rapidly solidified  $Al_{92-x}Nd_8(Cu,Ag)_x$  ( $0 \leq X \leq 10at\%$ ) alloys, amorphous single phases were obtained in the ranges of  $0at\% \leq X \leq 4at\%$  for Al-Nd-Cu system and  $0at\% \leq X \leq 6at\%$  for Al-Nd-Ag system, respectively. Mesoscopic structures consisted of amorphous and crystalline phases were formed above solute ranges. It was founded that the mesoscopic structures were also formed near 1st exothermic peak on DSC curve by aging in amorphous single phase alloys. For example, amorphous  $Al_{92-x}Nd_8(Cu,Ag)_x$  ( $X=2.4at\%$ ) alloys containing nanoscale Al particles and compounds, i.e., mesoscopic structure, exhibited higher tensile fracture strength ( $\sigma_f$ ) than those of amorphous single phase alloys with the same composition. The  $\sigma_f$  showed a maximum value in the  $V_f$  ranges of 10~15%. The reason is presumed that the nanoscale precipitates which have higher mechanical strength compared with the amorphous phase with the same composition act as an effective resistance to shear deformation of the amorphous matrix.

**key words** : mesoscopic structures, rapid solidification, nanoscale precipitates

#### 1. 서론

신물질의 제조에 대한 연구는 박막, 미립자 및 cluster 생성에 의한 미세화의 방향으로 진행하여 나노스케일까지 진전되고 있다. 차세대 재료의 제조를 위한 연구는 물질 또는 재료의 구조를 의도적, 계통적으로 조합하는 방식으로 진행되어야 할 것이다. 즉, 단일물질로부터 재료 그 자체나 재료 조직을 시스템화, 디바이스화하는 것이다. 여기서 스케일의 면에서 보면 나노스케일의 물질요소를 조합하여 서브마이크로미터 스케일(submicrometer

scale)의 재료까지 제조하는 소위 "메조스코픽(mesoscopic)"재료의 창조가 바람직하다. 이렇게 함으로써 종래와 같은 미시적인 방향에만 진전하는 것이 아니라 매크로적인 재료에 적용함으로써 새로운 실용적인 기능을 나타내게 한다.

메조스코픽 구조재란 직경이 수nm ~ 수십nm 인 결정상을 주된 상으로 하고, 이와 같은 미세조직을 갖게 됨으로써 똑같은 조성의 평형상이나 비정질 단상에서는 얻을 수 없는 우수한 특성을 나타내는 물질을 의미한다. 따라서 메조조직의 결정

립경을 고려해 볼 때, 메조 구조재를 용액으로부터 통상의 응고법으로 얻는 것은 매우 곤란하며, 과냉각 액체로부터의 결정상의 핵생성과 성장을 억제하는 방법<sup>1)</sup> 및 일단 비정질상을 제조한 후 비정질상의 결정화 반응을 억제하는 방법<sup>2)</sup>으로 제조할 수 있다. 후자의 방법은 연속가열처리나 등온시효 처리에 의해서 비정질상으로부터 결정의 핵생성과 성장을 용이하게 제어할 수 있는 잇점을 가지고 있기 때문에 메조조직의 강화기구 및 그 조성의 존성 등을 비교하는데 유리한 방법이 될 수 있다.

알루미늄계 비정질합금의 경우 고강도, 고인성 뿐만 아니라 명료한 유리전이현상을 나타내는 합금계<sup>3)</sup>의 개발이 이루어졌으나 결점으로서 값비싼 다량의 희토류금속을 포함하고 있기 때문에 실용적인 면에서는 용도가 제한되고 있다. 이들 비정질합금을 분쇄 또는 가스분무법 등에 의해 분말상 재료로 만든 것을 고온프레스, 온간압출 등으로 고화성형하여서 벌크재로 사용하는 경우 가공압력으로 인하여 온도가 상승함으로써 비정질상이 소멸되는 것이 문제가 되었다. 그러나 1991년 희토류금속 함유량이 적고 알루미늄함유량이 약 90at% 이상인 고 알루미늄 조성구역의 Al-RE(Rare Earth metal, 희토류금속)계 2원 합금 또는 Al-RE-TM(Transition Metal, 전이금속)계 3원 합금에서 비정질상에 약 10 nm 전후의 초미세립자가 분산한 메조복합조직합금의 경우 비정질 단상상태보다도 약 50%이상이나 경도, 인장강도 등의 기계적 특성이 향상된다는 사실이 보고되었다<sup>4)</sup>. 이러한 메조복합조직은 비정질 단상합금에 비해서 고온에서 우수한 성형성<sup>5),6)</sup> 및 높은 고온강도<sup>7),8)</sup>를 나타내는 등 실용재료로서의 우수한 특성을 가지고 있다.

메조구조재의 연구는 현재 세계적인 관심 속에 전기, 전자 소재분야 등에 응용되고 있는 연자성 재료를 중심으로 뿔납용 박막재, 전해 양극재, 고속기계부품 등 각종 첨단 과학 분야로의 응용을 위한 기초 연구가 진행중이다.

본 연구는 Al-Nd-(Cu,Ag)합금을 대상으로 하여 급냉응고시의 비정질 단상 및 메조조직을 형성하

는 조성범위와 열처리를 통한 메조조직 형성과 기계적 성질의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용하는 시료는  $Al_{100-x}Nd_x(Cu,Ag)_x$  ( $0 \leq x \leq 10at\%$ )의 조성을 가진다. 모합금은 순금속(순도 99.9% 이상)을 사용하였고, 초음파 세척한 것을 목표조성으로 평량한 후 진공아크용해로를 이용하여 Ar 분위기 중에서 용해하여 모합금을 제조하였다. 이 때 아크 용해에 의한 합금의 편석을 제거하기 위하여 응고금속을 5회 이상 뒤집어 용해하였다. 급냉응고 리본재는 단롤형 멜트스피닝 장치로 제조하였고, 이 때 롤의 재질은 동으로서 회전 속도는 37~42m/s를 유지하였다. 제조된 급냉응고재의 폭은 1.26~1.417mm, 두께는 11~18 $\mu$ m였다. 급냉응고재에서 생성상은 X선회절장치(X Ray Diffractometer, XRD)를 이용하여 판별하였다. 비정질 단상이 얻어진 일부 합금에서 메조조직이 형성될 것으로 예상되는 합금조성을 선택하여 실리콘 유육조를 이용하여 423~503K의 온도범위에서 20K의 온도간격으로 60초 동안 시효처리를 행하였다. 급냉응고재 및 메조복합재의 열적성질을 조사하기 위해서 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 사용하여 350K~850K의 온도범위에서 승온속도 0.33K/s로 가열하였다. 기계적 성질은 인스트론형 인장시험기를 사용하여 변형률 속도  $1.67 \times 10^{-3}/s$ 로 인장시험을 행하였다. 인장시험 후의 파단면 관찰은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 사용하여 관찰하였고, 미세조직은 시료를 25%질산과 75%메탄올 혼합용액에서 전해연마하여 박막화시킨 후 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 사용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

희토류금속(RE)인 Nd는 La계 원소로서 이미 개

발된 Al-RE-TM계 비정질합금에서 RE원소는 대부분 La계 원소들이고, 그 중 Nd은 Al과 약 8at%에서 공정점을 형성하여 Al의 용점을 크게 낮추며, Al과 강한 결합력을 유지하여 비정질 형성에 유리한 액상구조를 가지고 있다<sup>9)</sup>고 알려져 있다. 이러한 결과 Al-Nd 2원계 합금에서 액체급냉법인 단롤형 멜트스피닝법에 의한 비정질 형성의 조성범위는 8~12at%Nd로 보고되고 있으며 4at%Nd이하에서는 (Al + 금속간화합물)상, 6at%Nd에서는 (Al + 비정질)상의 2상 혼합조직, 14at%Nd 이상에서는 (Al + 금속간화합물)상이 나타난다<sup>9)</sup>고 보고되고 있다.

본 연구에서는 위의 결과를 토대로 Al-Nd 2원합금계에 Al대신에 Cu 또는 Ag를 첨가한  $Al_{92-x}Nd_8(Cu,Ag)_x$  ( $0 \leq X \leq 10at\%$ ) 합금계를 대상으로 비정질상 및 메조조직의 형성범위와 조직, 열적, 기계적 특성을 조사하였다.

생성상은 XRD 분석으로부터 Al-Nd-Cu합금계에서는 4at%Cu까지, Al-Nd-Ag합금계의 경우는 6at%Ag까지 비정질 단상이 얻어 졌으며, 그 이상의 조성에서는 비정질상과 결정상으로 이루어진 2상 혼합재가 형성됨을 알 수 있었다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 파단인장강도( $\sigma_f$ )는 Fig. 1에 표시된 바와 같이 비정질 단상이 얻어질 수 있

는 최대용질농도인 4at%Cu에서 630MPa, 6at%Ag에서 573MPa이 얻어지고 그 이상의 조성에서는 감소하였다. 그러나 이 조성범위에서의 2상 혼합재도 매우 큰 강도를 나타내는 것은 흥미롭다.

시차주사열분석장치(DSC)를 이용하여 각 시료의 열량변화 과정을 측정한 결과 2개의 발열피어

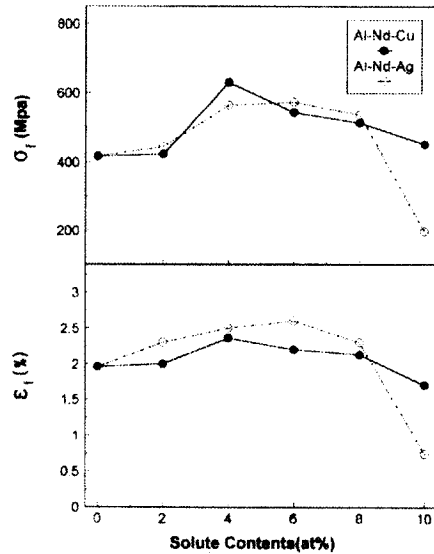


Fig. 1. Tensile fracture strength( $\sigma_f$ ) and fracture elongation( $\epsilon_f$ ) of rapidly solidified  $Al_{92-x}Nd_8(Cu,Ag)_x$  ( $0 \leq X \leq 10at\%$ ) alloys as a function of solute contents.

Table 1. XRD results for melt-spun  $Al_{92-x}Nd_8(Cu,Ag)_x$  ( $X=0 \sim 10at\%$ ) alloy systems

Composition		Structure	Precipitates
$Al_{92}Nd_8$		amorphous	-
Cu systems	$Al_{90}Nd_8Cu_2$	amorphous	-
	$Al_{88}Nd_8Cu_4$	amorphous	-
	$Al_{86}Nd_8Cu_6$	amorphous + crystals	unknown
	$Al_{84}Nd_8Cu_8$	amorphous + crystals	unknown
	$Al_{82}Nd_8Cu_{10}$	amorphous + crystals	unknown, $Al_3NdCu_2$ , $Al_2Nd$ , $Al_2Cu$
Ag systems	$Al_{90}Nd_8Ag_2$	amorphous	-
	$Al_{88}Nd_8Ag_4$	amorphous	-
	$Al_{86}Nd_8Ag_6$	amorphous	-
	$Al_{84}Nd_8Ag_8$	amorphous + crystals	Al, $AlNd_3$ , $Nd_{14}Ag_5$
	$Al_{82}Nd_8Ag_{10}$	amorphous + crystals	Al, $AlNd_3$ , $Nd_{14}Ag_5$

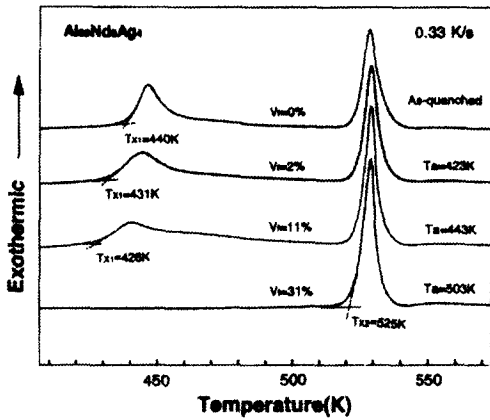


Fig. 2. DSC curves of Al<sub>88</sub>Nd<sub>8</sub>Ag<sub>4</sub> ribbon with an amorphous single phase or coexistence crystalline phase.

크가 나타나고 이들의 온도간격이 넓으면서 낮은 온도범위에서 제 1 피이크가 완만한 형태를 보이는 2~4at%Cu, 2~4at%Ag 합금을 선택하여 이 온도구역에서 열처리하여 비정질상과 결정상으로 이루어진 메조복합조직을 제조하기로 하였다. Fig. 2는 비정질 Al<sub>88</sub>Nd<sub>8</sub>Ag<sub>4</sub> 합금의 시효온도에 따른 열량곡선의 변화를 나타낸다. 시효온도는 열분석곡선의 제 1 피이크의 발열개시온도(T<sub>X1</sub>)를 시작으로 20K 간격으로 설정하였다. X선회절 결과 Fig. 2의 제 1 피이크는 Table 2에 나타난 바와 같이 금속간 화합물(AlNd<sub>3</sub>, Nd<sub>14</sub>Ag<sub>51</sub>)의 석출에 의한 발열 피이크임을 알 수 있었다.

시효온도(T<sub>a</sub>)의 상승과 함께 제 1 피이크의 크기와 온도는 조금씩 감소하면서 저온쪽으로 이동하는데 반해, 제 2 피이크는 크기가 변하지 않고

Table 2. XRD results for amorphous Al<sub>92</sub>-XNd<sub>8</sub>(Cu,Ag)X (X = 0,2,4at%) alloys aged at TP1 for 60sec

Composition	TP1(K)	Precipitates
Al <sub>92</sub> Nd <sub>8</sub>	478.8	Al, AlNd
Al <sub>90</sub> Nd <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub>	475.4	Al
Al <sub>88</sub> Nd <sub>8</sub> Cu <sub>4</sub>	470.4	Al
Al <sub>90</sub> Nd <sub>8</sub> Ag <sub>2</sub>	459.9	Al
Al <sub>88</sub> Nd <sub>8</sub> Ag <sub>4</sub>	446.8	Nd <sub>14</sub> Ag <sub>51</sub> , AlNd <sub>3</sub>

온도도 그대로 유지되고 있다. 이와 같은 발열 피이크의 변화를 이용하여 비정질 단상에서 결정화 과정중 발생하는 총 발열량에 대한 부분결정화된 비정질상이 가열중 발생하는 총발열량의 비율로부터, 석출상의 체적율(V<sub>i</sub>)을 계산할 수 있다.  
즉,

$$V_i = (\Delta H_{T,Am} - \Delta H_{T,P}) / \Delta H_{T,Am}$$

$\Delta H_{T,Am}$  : 비정질 단상이 결정화 과정중 방출하는 총 엔탈피

$\Delta H_{T,P}$  : 부분결정화된 비정질상이 결정화 과정중 방출하는 총 엔탈피

이렇게하여 구한 V<sub>i</sub>는 급냉응고된 상태에서 V<sub>i</sub>=0%에서 503K 시효재의 V<sub>i</sub>=31%까지 변하고 있다. 이러한 결과로부터 비정질 단상합금을 결정화 온도 부근에서 시효처리함으로써 비정질 단상에 저온석출상이 분산된 복합조직체의 제조가 가능함을 알 수 있다. 이 복합조직체는 다음의 Fig. 6에서 설명되는 바와 같이 나노사이즈의 미세한 화합물입자가 분산된 메조구조재임이 밝혀졌다.

Fig. 3은 4at%Ag 시효재의 X-ray 회절결과를 나타낸다. 시효온도가 상승함에 따라서 비정질 → 비정질 + 화합물 → 비정질 + Al + 화합물의 순서로 결정화가 진행됨을 알 수 있다. Fig. 3에 표시된 바와 같이 각 피이크는 Al과 금속간화합물(AlNd<sub>3</sub>, Nd<sub>14</sub>Ag<sub>51</sub>)임이 확인되었다. 각 피이크는 회절강도의 높이가 낮고 폭이 좁은 형태를 보이고 있는데 이러한 결과는 생성상이 미세한 크기를 가진

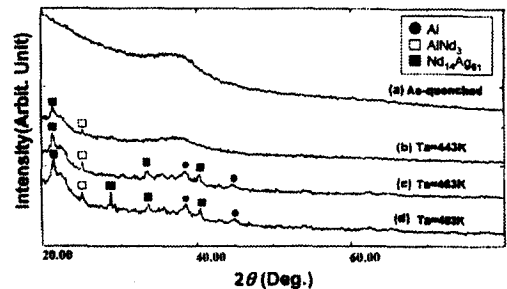


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of an Al<sub>88</sub>Nd<sub>8</sub>Ag<sub>4</sub> ribbon ; (a) as-quenched, aged at (b)443K, (c)463K and (d)483K.

다는 것을 시사한다. Al의 격자상수는 0.4058nm로 순수 Al상(0.40496nm)보다 조금 더 큰 데, 이러한 이유는 Al에 비해 큰 원자반경을 가지는 Nd가

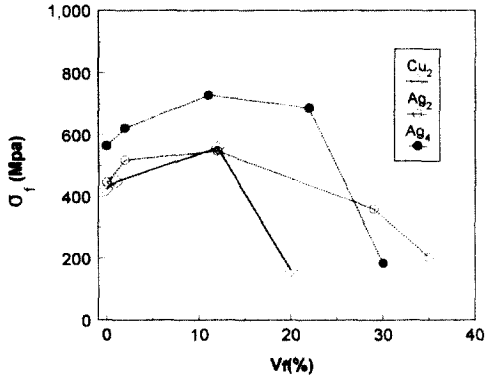


Fig. 4.  $\sigma_f$  as a function of volume fraction ( $V_f$ ) for  $Al_{90}Nd_8Cu_2$ ,  $Al_{90}Nd_8Ag_2$ ,  $Al_{88}Nd_8Ag_4$  alloys aged at various temperatures.

Al에 고용되어있기 때문으로 생각된다. Fig. 4에 2at%Cu, 2at%Ag, 4at%Ag를 첨가한 합금에서 결정상의 체적율에 따른 인장강도의 변화를 나타낸다. 각각의 합금계에서 체적율 10~15%정도까지 인장강도가 최고값을 나타낸 후 감소하고 있음을 알 수 있다. 4at%Ag합금은 비정질 단상상태의 573 MPa에서 443K 시효재의 경우 최대인장강도인 720MPa를 나타내었다. 즉, 비정질 단상상태보다도 미세결정상을 비정질 모상에 생성시킴으로써 약 30% 정도의 강화가 가능함을 알 수 있다. 이 때 4at%Ag 합금이 2at%Ag 보다도 훨씬 높은 수준의 강도값을 유지하고 있는데, 이것은 Table 2에 나타낸 바와 같이 시효처리에 의해서 제 1피이크의 온도구역에서 2at%Ag는 Al만이 생성되는데 비해서 4at%Ag는 화합물도 함께 생성됨으로써 Al보다 단단한 화합물의 생성에 따른 분산강화 효과가 부

Fig. 5. TEM images of the  $Al_{88}Nd_8Ag_4$  ribbon ; (a)amorphous, aged at (b)443K, (c)463K and (d)483K for 60sec.

가되기 때문이라고 생각된다. Fig. 5는 4at%Ag 비정질합금을 시효처리한 것을 TEM을 이용하여 관찰한 결과이다. Fig. 5 (a)에서 알 수 있는 바와 같이 급냉응고재는 명시야상에서 어떠한 결정의 흔적도 관찰되지 않고 전자회절도형상에서도 diffuse halo만이 나타남으로써 비정질 단상상태임을 확인

하였다. 최대인장강도를 보인 443K 시효재의 경우 XRD 결과에서 예측한대로 석출상이 10~20nm 정도의 미세한 결정립이 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다. 463K 시효재의 경우 443K 시효재에 비해 석출물의 체적율은 더욱 더 증가하고 입자 사이의 간격은 줄어들면서 입자의 크기는 비슷한 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 4at%Ag합금의 시효재에서 인장시험후의 파단면을 SEM을 이용하여 조사한 결과이다. 비정질 단상의 파단면은 파단면의 대부분을 차지하는 평활영역(smooth region)과 파단 최후의 불균일 변형(단열적 온도상승)에 의한 점성유동에 의해 발생하는 약간의 맥상모양(vein pattern)으로 이루어진, 비정질합금의 전형적인 파단면형상을 보여주고 있다. 그러나 인장강도가 최대치를 나타내는  $V_f = 11\%$ 인 443K 시효재의 경우에는 평활한 영역이 감소하는 대신 맥상의 영역이 증가하여 점성유동의 경향이 강해졌음을 나타낸다. 이와 같은 점성유동의 증대는 어떤 적정한  $V_f$ 에서 석출입자가 비정질 모상의 전단 슬립변형을 억제함으로써 초래된 국부적인 단열효과의 상승에 기인한다<sup>2)</sup>고 생각되고 있다. 시효온도가 더욱 증가하여 이 적정  $V_f$ 을 넘게 되면 약간의 맥상영역과 더불어 조개껍질 모양이 혼재하는 파단면 형상으로 변화한다. 이것은 비정질 모상의 취성이 증가하고 있음을 나타내는데, 이 취화에 대한 원인은 다음과 같이 설명될 수 있다. 나노스케일의 입자가 석출하게 되면 이 석출입자는 연질이고 연속적인 비정질 모상중에 존재하는 단단하고 불연속적인 제 2상으로 간주할 수 있게 된다. 이 때 단단한 석출입자는 파괴의 핵생성 장소로서 작용하게 되므로 그 체적율이 증가함에 따라서 입자들 주위에 많은 공동이 생성된다. 이 때 석출상의 체적율이 증가하게 되면 내부 스트레인의 증가로 인하여 비정질 모상은 취화하게 되고, 이 때 생성된 공동은 쉽게 성장하게 되므로 파괴가 일어나기 쉽게 된다. 그러므로 어떤 적정량 이상의 석출물이 존재하게 되면 오히려 비정질 모상을 취약하게 하는 것으로 생각된다.

Fig. 6. SEM images of rapidly solidified  $\text{Al}_{88}\text{Nd}_8\text{Ag}_4$  alloy after tensile testing at (a) room temperature ( $V_f = 0$ ), aged at (b) 443K ( $V_f = 11$ ) and (c) 463K ( $V_f = 22$ ).

결국 어떤 적정 체적율에서 최대값을 나타낸 후 인장강도가 감소하는 것은 비정질 모상중의 석출물의 체적율이 증가하게 되면 석출상이 비정질 모상보다 단단하기 때문에 오히려 균열의 발생 및 결합을 촉진시키는데 기인한다고 생각된다.

이상의 결과를 정리하여 보면 비정질 단상이 얻어진 합금을 시효처리를 하여 메조구조의 복합재를 제조할 수 있고, 금속간 화합물이 석출한 경우에도 미세한 결정립과 적절한 체적율이 조합되었을 때 고강도와 연성이 동시에 얻어질 수 있다고 결론지을 수 있다.

#### 4. 결론

멜트스피닝 장치를 이용하여 제조한 급냉용고  $Al_{82-x}Nd_8(Cu,Ag)_x$  리본재에서 생성상을 분석하고, 적정 비정질 단상재를 시효처리한 조성에서의 메조구조재의 생성거동과 기계적 성질을 조사한 결과는 다음과 같다.

1)  $Al_{82-x}Nd_8(Cu,Ag)_x$  ( $X=0\sim 10at\%$ )합금에 있어서 비정질 단상의 형성범위는 Cu계의 경우 4at% 이하, Ag계의 경우 6at% 이하이며 그 이상의 용질농도에서는 (비정질 + 결정질)의 혼합조직 또는 (비정질 + Al + 금속간화합물)의 혼합조직이 생성됨을 알 수 있었다.

2)  $Al_{82-x}Nd_8(Cu,Ag)_x$  ( $X=2\sim 4at\%$ )합금을 열분석 곡선의 제 1 피크 온도범위에서 시효처리함으로써 비정질 모상중에 10~20nm 크기의 알루미늄 또는 금속간화합물이 균일하게 분산분포된 메조복합재를 제조할 수 있었다.

3)  $Al_{82-x}Nd_8(Cu,Ag)_x$  ( $X=0\sim 10at\%$ )합금에 있어서 4at%Cu이하와 6at%Ag이하인 비정질 단상합금의 경우 용질원소량이 증가함에 따라 파단인장강도가 증가하며, 4at%Cu일 때 630MPa, 6at%Ag일 때 573MPa의 인장강도가 얻어졌다.

4)  $Al_{82-x}Nd_8Ag_x$  ( $X=2,4at\%$ )합금의 시효재에서 석출상의 체적율에 따른 인장강도의 변화는 4at%Ag가 더 높은 수준을 나타내었다. 이것은 2at%Ag의 경우 Al상만이 생성되었는데 비해 4at%Ag는 금속간화합물도 함께 생성됨으로써 분산강화가 효과적으로 일어났기 때문이라고 생각된다. 결국 비정질 단상상태보다는 메조구조화함으로써 더욱더 강화할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 1997년도 교육부 신소재분야의 연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

- 1) A. Inoue : Mater. Sci. Eng., A179/A180 (1994) 112
- 2) Y. H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 31 (1990) 747
- 3) A. Inoue, K. Ohtera, T. Masumoto : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1796
- 4) Y. H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 32 (1991) 331
- 5) Y. H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 33 (1992) 487
- 6) 金榮煥, 金雨烈, 曹亨鎬, 井上明久, 增本健 : 대한금속학회지, 30 (1992) 1150
- 7) 최갑송, 김영환, 조현기 : 대한금속학회지, 35 (1995) 235
- 8) A. Inoue, Y. Horio, T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 33 (1992) 667
- 9) A. Inoue, T. Ochiai, Y. Horio, T. Masumoto : Mater. Sci. Eng., A179 (1994) 649