

초 미세조직 $Al_{81}Si_{19}$ 합금분말 압출재의 미세조직과 기계적 성질에 미치는 압출온도의 영향

이태행 · 홍순직*

천안공업대학 신소재 열공정학과, *충남대학교 급속응고 신소재연구소

The Effect of Extrusion Temperatures on Microstructures and Mechanical Properties of Ultra-Fine Structured and Extruded $Al_{81}Si_{19}$ Alloys

Tae-Haeng Lee and Soon-Jik Hong*

Dept. of Advanced Materials Chonan National Technical College,
275 Buda-dong, Chonan, Chungnam 330-717, Korea

*Rapidly Solidified Materials Research Center(RASOM), Chungnam National University,
Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 16 July 2003 ; Accepted form 7 September 2003)

Abstract The effect of extrusion temperature on the microstructure and mechanical properties was studied in gas atomized $Al_{81}Si_{19}$ alloy powders and their extruded bars using SEM, tensile testing and wear testing. The Si particle size of He-gas atomized powder was about 200–800 nm. Each microstructure of the extruded bars with extrusion temperature (400, 450 and 500°C) showed a homogeneous distribution of primary Si and eutectic Si particles embedded in the Al matrix and the particle size varied from 0.1 to 5.5 μm . With increasing extrusion temperature from 400°C to 500°C, the ultimate tensile strength (UTS) decreased from 282 to 236 MPa at 300 K and the specific wear increased at all sliding speeds due to the coarse microstructure. The fracture behavior of failure in tension testing and wear testing was also studied. The UTS of extrudate at 400°C higher than that of 500°C because more fine Si particles in Al matrix of extrudate at 400°C prevented crack to propagate.

Keywords : Al-Si alloy, He-Gas atomization, Extrusion, Wear resistance, Ultra-fine structure

1. 서 론

Al-Si 합금은 높은 고강도, 내열성, 내마모성, 낮은 열팽창계수 및 낮은 밀도 등의 우수한 기계적 성질을 나타내기 때문에 피스톤, 실린더 라이너, 컨벡팅로드, VTR 헤드드럼 등의 고강도 내마모성 경량소재로 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다^{1,2)}. 과공정 Al-Si 합금은 기존의 용해주조법으로 제조하면 정출하는 초정 Si 입자가 조대화 되어 기계적 성질과 가공성이 저하되는 문제점이³⁾ 있기 때문에 1980년대 들어 급속응고기술을 이용한 분말야금법으로 연구가 진행되어 왔다⁴⁾. 가스분사법에 의한 분말야금법은 Al-Si 합금에서 Si의 고용도를 증가시키고, 미세한 초정

Si 입자를 알루미늄 기지 내에 균일하게 분산시킬 수 있기 때문에 기계적 성질을 향상시킬 수 있다. 또한 멜트스피닝법, 가스분사법 등 다양한 급속응고기술을 이용하여 초정 Si 입자를 미세화 시키고, 균일하게 분산시킬 뿐만 아니라 Fe, Cu, Cr, Zr, Mg과 같은 제 3 또는 4 원소를 첨가하여 상온 및 고온강도와 내열성을 갖는 과공정 Al-Si 합금을 경량소재로 개발하고자 하는 연구가 진행되고 있다⁵⁻⁷⁾.

최근 들어서는 나노/초미세 결정재료에 대한 연구가 큰 관심을 끌면서 많은 연구자들이 나노결정의 Al 합금을 개발하려는 노력이 계속되고 있다. 나노결정 재료는 결정립 크기가 아주 작으므로 결정립계 부근에 무질서하게 분포되어 있는 원자의 비율이 높고

따라서 결정립계의 면적이 큰 분율을 차지한다. 이러한 커다란 결정립계의 분율의 효과로 인하여 많은 물리적 성질이 영향을 받는다. 특히 기계적 성질 면에서는, 강도가 증가하고 내마모성이 좋아지는 효과가 있다. 최근에는 높은 냉각속도로 인하여 비정질과 나노결정을 형성하는 미세분말 압출재와 리본의 Al-Ni-Y(Mm) 합금에서 700 MPa 이상의 고강도를 갖는 알루미늄합금을 개발하였다⁸⁻¹⁰. 이러한 결과를 검토해 볼 때, 가스분무법을 Al-Si 합금에 적용하여 나노결정재료 또는 초미세조직을 형성하는 미세 합금분말 제조가 가능할 것으로 기대되며 이들 재료는 기존의 제조방법보다 기계적 특성이 우수할 것으로 기대된다.

이에 본 연구에서는 냉각속도가 우수한 헬륨가스를 이용한 급속응고 가스분무법을 $Al_{81}Si_{19}$ 합금에 적용하여 초미세조직을 갖는 Al-Si 합금분말을 제조하고, 열간 압출법으로 (압출온도: 400, 450, 500°C) 성형하여 이들 급속응고 분말 및 압출재의 미세조직과 기계적 특성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 $Al_{81}Si_{19}$ 합금분말은 상업용으로 사용되고 있는 각 성분의 순 급속을 대기 중에서 용융시켰으며, 용융된 용탕은 3 mm의 오리피스를 통과시킨 후 헬륨 가스를 분사하여 제조하였다. 헬륨가스는 냉각율을 증가시키고, 분말의 산화를 방지하기 위해서 사용하였다. 가스분사로 제조된 분말의 분급은 체를 이용한 기계적 분급법을 이용하였으며, 분급된 분말 25 μm 이하(-44 mesh)의 분말을 본 연구에 사용하였다.

가스분사법으로 제조된 25 μm 이하의 분말은 순동 캔(외경 23 mm, 내경 20 mm)에 주입하여 75% 이상의 밀도로 냉간압분 성형되었으며, 냉간압분 성형체는 400°C에서 10^{-3} torr로 1시간 동안 탈가스를 행하였다. 탈가스 처리 후 밀봉된 성형체는 수평형 압출기를 이용하여 2.5 mm/s의 램 속도로, 10 : 1의 압출비로 각각 400, 450, 그리고 500°C의 압출온도에서 열간압출을 하였다.

가스분사된 분말과 압출재의 미세조직 관찰은 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometers)가 장착된 주사전자현미경(SEM, JSM 5410)을 이용하였으며, Si 입자의 크기는 SEM 5000배의 4.5×3.5 cm

크기의 사진을 이용하여 수작업으로 측정하였으며 사진이 선명한 관제로 정확한 측정이 가능하였다. 분말과 압출재의 결정구조는 30 kV, 50 mA로 Cu K α 타겟이 부착된 X선 회절분석기를 이용하여 분석하였다. 압출재의 인장강도는 인스트롱을 이용하여 5.0×10^{-4} s의 변형속도로 측정하였다. 마모시험은 Ohgoshi 형 건식 마모시험기를 사용하였으며, 상대재는 원통형의 S45C 탄소공구강의 소둔 열처리재를 정밀가공한 것으로 지름이 30 mm인 것을 사용하였다. 마모시험은 하중 2.1 Kg, 거리를 100 m로 고정하고, 속도를 0.5에서 3.6 m/s까지 변화시키면서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 급속응고된 $Al_{81}Si_{19}$ 합금분말과 압출재의 미세조직

헬륨가스로 분사된 $Al_{81}Si_{19}$ 분말의 크기는 수 마이크로에서 수 십 마이크로까지 다양한 크기의 분포를 나타냈다. 헬륨가스로 분사된 분말의 평균입자 크기는 20~25 μm 이며, 이 크기는 질소가스로 분사된 분말의 평균입자 80~100 μm 보다 작은 크기이다. 또한 헬륨가스로 제조된 분말에서는 질소가스로 제조된 분말에서 쉽게 관찰되는 위성형 분말이나 침상형의 분말은 관찰되지 않았다.

그림 1은 25 μm 이하의 크기를 갖는 $Al_{81}Si_{19}$ 분말의 단면조직을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 분말의 단면조직은 약 200~800 nm의 크기를 갖는 미세한 입자들이 Al 기지에 균일하게 분포하고 있다.

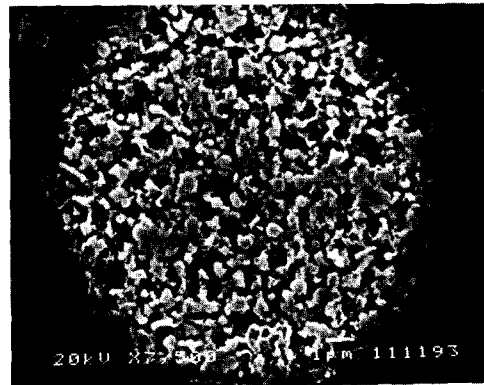


Fig. 1. Cross sectional microstructure of gas atomized $Al_{81}Si_{19}$ alloy powders (<25 μm).

X선 회절시험 결과 가스 분사된 조대한 Al-Si 합금분말은 fcc-Al, 초정 Si 그리고 공정 Si, 3개의 상으로 구성되어 있으며, 초정 Si(판상)과 공정 Si(침상) 형상도 쉽게 구별된다. 그러나 미세한 $Al_{81}Si_{19}$ 합금분말($<25\mu m$)의 단면 조직은 높은 냉각속도로 인한 조직의 미세화로 인하여 주조조직이나 조대한 분말에서 쉽게 구별되는 초정 Si와 공정 Si의 입자구별이 어려웠다. 그러나 조대한 분말($75\sim 90\mu m$)에서는 $4.5\mu m$ 의 초정 Si이 관찰되었으며, 초정 Si와 공정 Si도 쉽게 구별되었다.

그림 2(a), (b), (c)는 가스 분사된 $Al_{81}Si_{19}$ 합금분말을 400, 450 그리고 500°C에서 압출한 압출재의 단면조직(압출방향과 평행한 단면)을 주사전자 현미경으로 관찰한 조직사진이다. 압출재의 조직은 초기 분말의 미세한 조직(그림 1)과 압출공정의 소성변형

에 의해서 미세한 Si 입자들이 Al 기지에 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다.

균일하게 분포한 입자들의 평균 크기는 400°C에서 압출된 압출재는 약 $0.56\mu m$ 크기를 나타냈으며, 온도가 450°C와 500°C로 증가함에 따라 입자들은 약 $1\mu m$ 과 $1.5\mu m$ 로 각각 성장하였다. 과공정 Al-Si 합금에서 초정 Si는 순수한 Si으로 그 분율, 모양 및 크기에 따라 기계적 성질에 큰 영향을 미치기 때문에 Si 입자의 제어가 중요하다. 자세한 입자크기 분포는 그림 3에 나타났다. 압출온도가 증가함에 따라 Si 입자들이 성장 하는 것은 온도가 증가함에 따라 확산에 의하여 초정 및 공정 Si 성장한 것으로 사료된다. 이와 같은 원인은 입자들의 형상을 관찰해 보면 쉽게 알 수 있다. 400°C에서 압출된 압출재의 경우는 구형의 형상을 나타내고 있으나, 압출온도가 증

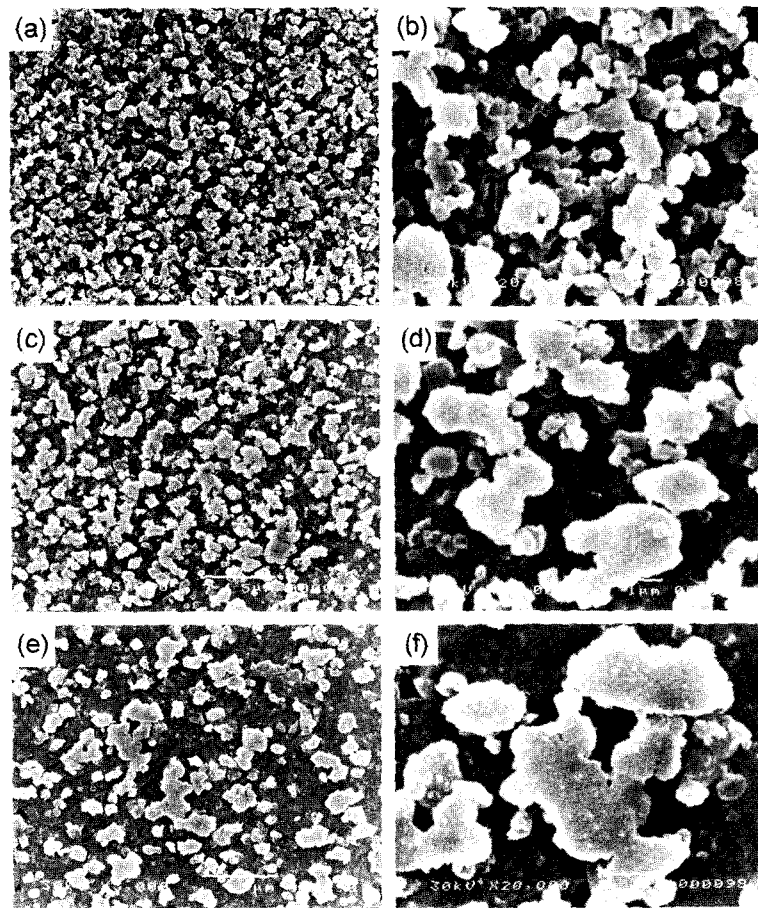


Fig. 2. Scanning electron micrographs of longitudinal sections of as extruded $Al_{81}-Si_{19}$ at % alloy bars with different extrusion temperature: (a) and (d) 400°C, (b) and (e) 450°C, (c) and (f) 500°C.

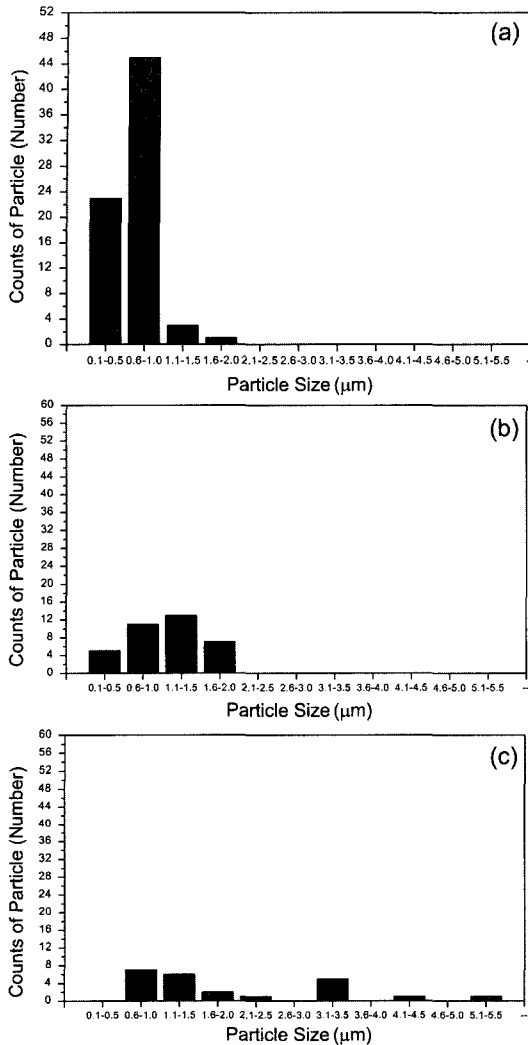


Fig. 3. Particle size distribution of extruded Al₈₁Si₁₉ alloy bars with different extrusion temperature: (a) 400°C, (b) 450°C and 500°C.

가함에 따라 확산에 의하여 불규칙한 형상으로 변화하였다(그림 2(d), (e), (f)). 또한 일반적으로 조대한 분말에서 쉽게 나타나는 압출재의 방향성은 조직의 미세화로 인하여 쉽게 구별하기가 어려웠다.

그림 3은 압출온도 변화에 따른 압출재의 단면조직에서 관찰된 Si 입자들의 크기 분포를 나타내고 있다. 각 시료의 입자크기는 약 0.1~5.5 μm의 매우 넓은 분포를 나타내지만 특별한 크기에서는 많은 수자를 나타내기도 하였다.

전반적으로 낮은 압출온도에서 미세한 입자들이 많이 분포하고 있으며 압출온도가 증가할 수록 조대한

Table 1. Room temperature mechanical properties of extruded Al₈₁Si₁₉ alloy with different extrusion temperature

Extrusion temperature (°C)	UTS (MPa)	Elongation (%)
400	282	14.6
450	256	15.1
500	236	15.2

입자의 수가 증가하고 있음을 알 수 있다. 세 시료 모두 같은 함량의 Si를 포함하고 있는 것을 고려해 볼 때, 입자의 크기다 다른 것은 각 합금에서 입자의 수 밀도(number density)가 다르다는 것을 의미한다. 사진을 이용하여 정확한 수 밀도(number density)를 측정할 수는 없었지만, 같은 배율의 측정범위에서 정확하게 입자크기를 측정하므로써 수 밀도의 경향을 예측할 수 있다. 압출온도가 증가할 수록 입자가 성장하여 작은 입자의 수도 감소하였으며 전체적인 입자들의 수도 감소하였다. 이와 같이 압출온도에 따라 입자의 크기와 분포가 다르다는 것은 각 압출재의 기계적 성질에 다른 영향을 미칠 것으로 기대된다.

3.2. Al₈₁Si₁₉ 압출재의 기계적 특성

표 1은 10:1의 압출비로 400, 450 그리고 500°C에서 압출한 Al₈₁Si₁₉ 합금 압출재의 상온 인장강도와 연신율을 나타내고 있다. 인장강도는 압출온도가 400, 450 그리고 500°C로 증가함에 따라 감소하였으며, 연신율은 증가하였다. Al-Si 합금의 강도에 영향을 미치는 인자로써는 α-Al, 초정 Si, 그리고 공정조직을 들 수 있으나, 그 중에서도 초정 Si의 영향이 매우 크게 작용 한다. 특히, Al-Si 2원계 합금에서는 3원계 합금에서 보다 그 영향이 더 크게 나타난다. 인장 시험 결과에서와 같이 압출온도가 증가함에 따라 입자성장으로 인하여 인장강도 값이 감소하였으나 변화의 폭은 크게 나타나지 않았다. 이와 같은 원인은 높은 냉각효과에 의한 초기 분말의 미세조직 형성으로 압출 온도를 증가시켰음에도 불구하고 입자들이 크게 성장하지 않았고 또한 입자들이 균일하게 분포하기 때문으로 사료된다. 이 결과는 제 3원소의 첨가 없이 높은 성형온도에서 우수한 인장강도를 나타내는 Al-Si 합금을 제조할 수 있다는 것을 나타낸다. 미세한 분말에서 높은 인장강도를 나타내는 것은 25 μm의 미세한 분말에서 형성하고 있는 초미세 조직 때문이다.

자세한 인장시험 결과를 분석하기 위하여 인장시험이 끝난 시험편의 파단면과 시험편을 인장방향과 평행한 방향으로 절단하고, 연마하여 부식시킨 후 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 그림 4는 주사전자

현미경으로 관찰한 인장시험편의 파단면을 나타내고 있다. 인장시험편의 저배율 파단면으로는 정확한 파괴원인을 관찰할 수는 없었지만 400°C(사진 4(a))에서 압출된 압출재 시험편 파단면의 테두리에서(화살표) 내부 보다는 취성의 경향을 나타냈으며, 압출온도가 450°C 그리고 500°C로 증가함에 따라 이와 같

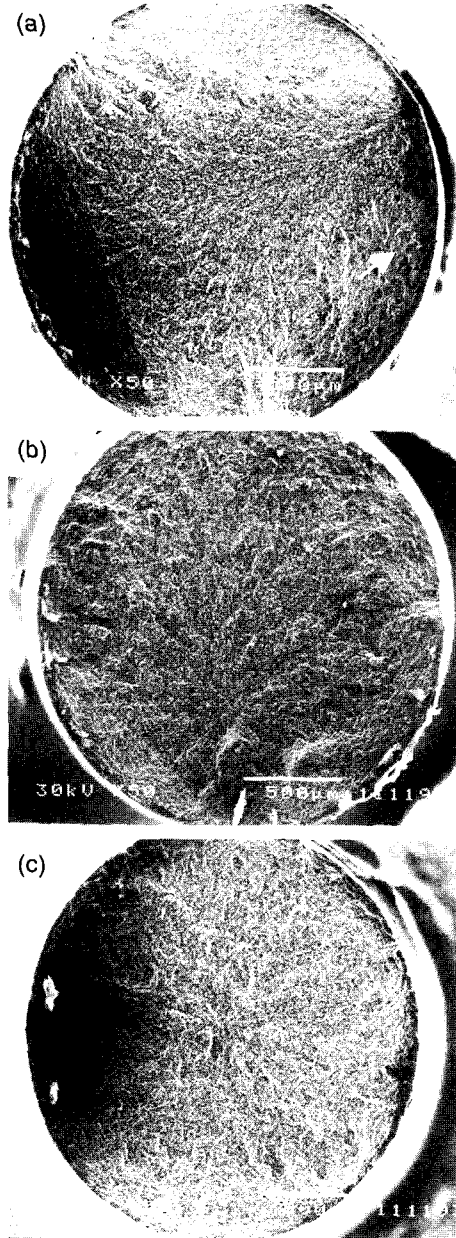


Fig. 4. Scanning electron micrographs showing the tensile fracture surface of extruded $Al_{81}Si_{19}$ alloy bars with different extrusion temperatures: (a) 400°C, (b) 450°C and 500°C.

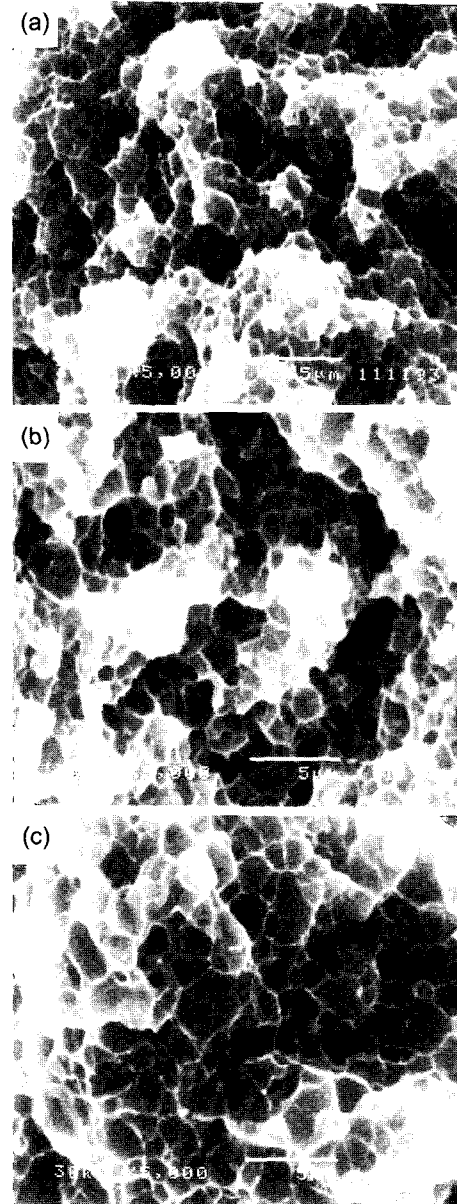


Fig. 5. High magnification tensile fracture surfaces of extruded $Al_{81}Si_{19}$ alloy bars with different extrusion temperatures: (a) 400°C, (b) 450°C and 500°C.

은 경향은 감소하였다.

또한 파괴인성이 있는 재료에서 주로 나타내는 ridge들이 400°C에서 압출된 압출재의 파단면 보다는 450°C와 500°C에서 압출된 압출재에서 많이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 인장시험의 연신율 변화 결과와 잘 일치하고 있다.

그림 5는 인장시험편의 고배율 주사전자현미경 조직 사진을 보여주고 있다.

압출온도가 400°C에서 500°C로 증가함에 따라 입자성장을 쉽게 관찰할 수 있으며, 주조재나 조대한 분말의 압출재에서 관찰되는 초정 Si의 크랙은 관찰

되지 않았다. 이와 같은 이유는 압출재의 입자가 미세한 관계로 초정 Si 입자들의 균열/파괴는 관찰되지 않은 것으로 사료된다.

그림 6은 400°C[(a)와 (b)], 450°C[(c)와 (d)], 그리고 500°C[(e)와 (f)]에서 압출된 $Al_{81}Si_{19}$ 압출재의 인장시험 후, 인장시험편을 인장방향으로 절단하여 관찰한 미세조직 사진이다.

400°C에서 압출된 압출재의 파단면에서는 Si 입자 경계를 따라 파괴가 진행되었으며, 인장 시험편 안쪽에서는 화살표로 표시한 것과 같이 미세한 균열들이 관찰되었다(그림 6(a)). 이와 같은 균열들은 주로 Al

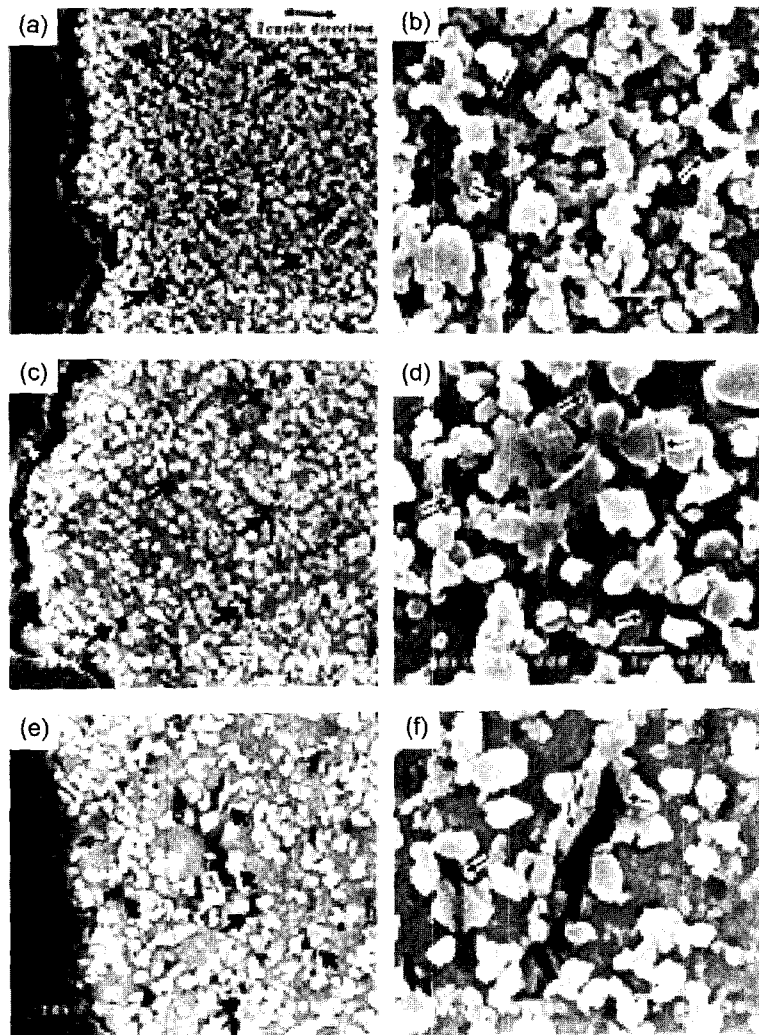


Fig. 6. Cross sectional microstructure of tensile tested samples extruded at different extrusion temperatures: (a) and (b) 400°C, (c) and (d) 450°C, (e) and (f) 500°C.

기이나 Si 입자 경계에서 관찰되었다(그림 6(b)). 압출온도가 450°C로 증가함에 따라 인장시험편 안쪽에서는 더 많은 균열이 관찰되었으며, 균열의 폭도 증가하는 것을 관찰할 수 있다(그림 6(c)). 고배율의 사진(그림 6(d))에서는 400°C 압출재와는 달리 Si 입계 뿐만 아니라 Si 균열이 관찰되었다. 또한 압출온도가 500°C로 증가함에 따라 더 많은 균열이 관찰되었으며, 균열들의 길이와 폭도 함께 크게 증가하면서 Al 기지와 Si 입자 모두 심한 파괴가 일어난 것을 관찰할 수 있다(그림 6(e)와 (f)). Al-Si 합금의 파괴는 Si 입자와 밀접한 관계가 있으며, 특히 Si 입자의 크기에 따라 영향을 받는다. 일반적으로 조대한 분말의 Al-Si 합금의 파괴는 초정 Si의 균열과 Al 기지와 초정 Si의 균열 그리고 미세 기공형성 순으로 진행된다. 그러나 미세한 분말의 압출재에서는 이와 다른 경향을 보이고 있다. 400°C의 압출재에서 볼 수 있는 것과 같이 대부분의 균열이 주로 Al 기지나 Si 입자와 기지 사이에서 균열이 관찰되었으며, Si 입자의 파괴는 관찰되지 않았다. 그러나 압출온도가 증가함에 따라 조대한 Si 입자에서 파괴가 관찰되고 더 높은 온도에서는 조대한 입자뿐만 아니라 미세한 Si 입자의 파괴가 관찰되었다. 400°C에서 압출된 압출재는 미세한 Si 입자를 형성하여 이들 입자들이 균열의 성장을 방해하므로 500°C의 압출재 보다 더 높은 인장강도 값을 나타냈다.

그림 7은 400, 450 그리고 500°C에서 압출한 Al₈₁Si₁₉ 압출재의 마모시험결과를 보여주고 있다. 400, 450 그리고 500°C에서 압출된 압출재 모두 마모속도가 증가함에 따라 비마모 값이 증가하였다. 이

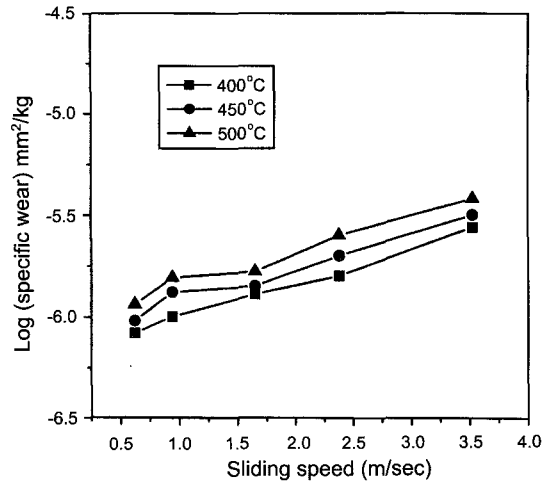


Fig. 7. Variation of specific wear of Al₈₁Si₁₉ alloy extruded at different temperature as a function of sliding speed (Load : 2.1 Kg, Distance : 100 m).

와 같이 마모속도가 증가함에 따라 내마모성이 나빠지는 이유는 마모속도가 증가함에 따라 재료와 상대재의 접촉이 심해지면서 발생하는 열로 인하여 변형층이 증가하면서 마모량이 증가하는 것으로 사료된다. 또한 압출온도가 감소함에 따라 비마모 특성이 좋아졌는데 이는 초정 및 공정 Si 입자와 밀접한 관계가 있으며, 이들 입자와 마모에 관한 모식도를 그림 8에 나타냈다.

Al-Si 합금에서 내마모 특성을 좌우 하는 인자는 매우 강한 초정 Si 입자로 보고되고 있으며, 이들 입자의 크기나 분포를 조절하는 것은 매우 중요하다. 그림 3에 나타난 것과 같이 세 시료 모두 같은 함량의

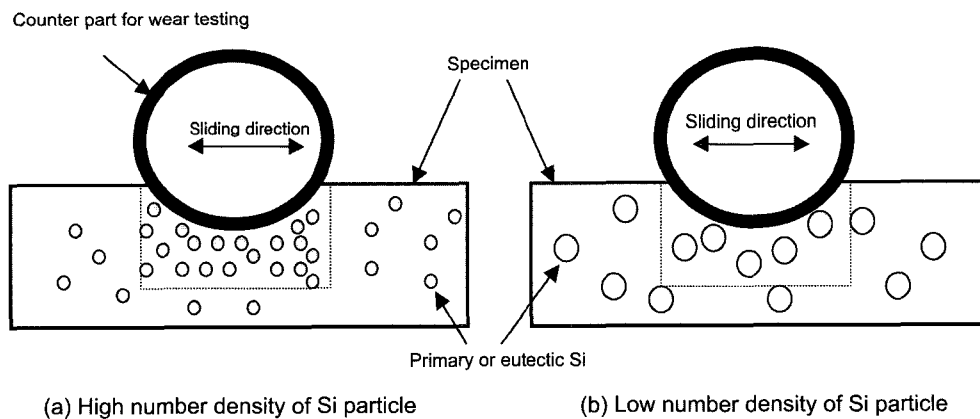


Fig. 8. Schematic diagram of wear behavior in Al₈₁Si₁₉ alloy with Si particle size.

Si를 첨가하였는데 Si 입자의 크기가 다르다는 것은 Si 입자들의 수 밀도(number density)가 다르다는 것을 의미한다. 이와 같은 결과를 고려해 볼 때, 본 연구 사용된 Ohgoshi 전식마모 시험기는 지름 30 mm의 원통형 상대재를 사용하였기 때문에 많은 영역에서 상대재와 시료 간의 접촉이 이루어지면서 마모가 진행된다. 400°C에서 압출된 압출재에서는 마모 저항이 강한 Si 입자들이 미세하고, 균일하게 분포하고 있어서 상대재와 접촉하는 Si 입자들의 비표면적이(그림 8(a)) 넓어져서 내마모성 향상에 기여할 것이다. 그러나 압출온도가 500°C로 증가함에 따라 확산에 의하여 미세한 Si 입자들이 조대화 됨으로써 그림 2에서 보는 것과 같이 기지조직이 많이 노출되고, 상대재와 접촉하는 Si 입자들의 비표면적이 작아져서 내마모성이 떨어지는 것으로 사료된다. 이와 같은 원인 이외에도 낮은 압출온도에서 내마모성이 향상된 것은 입자 미세화에 의한 기지합금의 강도 증가가 내마모성 향상에 기여한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 냉각속도가 우수한 헬륨가스를 이용한 급속응고 가스분무법을 $Al_{81}Si_{19}$ 합금에 적용하여 합금분말을 제조하고, 열간 압출법으로(압출온도: 400, 450, 500°C) 성형하여 이들 급속응고 분말 및 압출재의 미세조직과 기계적 특성에 관하여 고찰하였다.

헬륨가스 분사법으로 제조된 $Al_{81}Si_{19}$ 합금분말의 형상은 전반적으로 구형이었으며, 평균 크기는 20~25 μm 를 나타냈다. 분말의 단면조직에서는 Si 입자의 크기가 200~800 nm 범위로 미세하고, 균일하게 Al 기지 금속에 분포하고 있었다. 압출온도(400, 450 그리고 500°C) 변화에 따른 압출재의 단면 조직에서는 Si 입자 크기가 약 0.1~5.5 μm 의 넓은 분포를 나타냈으며, 압출온도가 감소함에 따라 미세한 입자들의

수가 증가하였다. 인장강도는 압출온도가 400, 450, 500°C로 증가함에 따라 282, 256 그리고 236 MPa로 감소하였으며, 연신율은 14.6, 15.1, 15.2 %로 증가하였다. 400°C에서 압출된 압출재에서 가장 우수한 인장강도 값을 나타내는 것은 입자미세화에 의한 Si 입자들의 균열성장을 방해하였기 때문이며, 이들 인장강도 값은 조대한 분말의(45~106 μm) 인장강도 값보다 우수한 값을 나타냈다. 비마모값은 400, 450, 그리고 500°C에서 압출된 압출재 모두 마모속도가 증가함에 따라 증가하였으며, 400°C에서 압출된 압출재가 입자미세화에 의한 Si 입자의 비표면적 증가로 인하여 모든 마모속도에서 우수한 내마모성을 나타냈다.

참고 문헌

1. N. Amzno, Y. Odani, Y. Dakeda and K. Akechi : Metal Powder Report, (1983) 186.
2. T. Hirano, F. Ohmi, S. Horie, F. Kiyota and T. Fujita : Rapidly Solidified Mater., (Proc. of Int. Conf.) (1985) 327.
3. H. Yamagata and T. Koike : J. Jan. Inst. of Light Met., **48** (1998) 52.
4. T. Hirano and T. Fujita : Light Metal, **37** (1987) 670.
5. Y. S. Choi, H. Y. Ra : J. Kor. Inst. Met. & Mater., Vol. 34, **4** (1996) 457.
6. S. J. Hong, T. S. Kim, W. T. Kim and B. S. Chun : Mater. Sci. Eng., **A226-228** (1997) 878.
7. T. S. Kim and B. S. Chun : J. Kor. Inst. Met & Mater., Vol. 40, No. 8 (2002) 873.
8. Y. Kawamura, A. Inoue, K. Sasamori and T. Masumoto : Scripta Met., **29** (1993) 275.
9. Y. Kawamura, A. Inoue, K. Sasamori and T. Masumoto : Mater. Trans., **JIM 34** (1993) 969.
10. S. J. Hong, T. S. Kim, H. S. Kim, W. T. Kim and B. S. Chun : Mater. Sci. Eng., **A271** (1999) 469.
11. V. K. Kanth, B. N. P. Bai and S. K. Biswas: Scripta Met., **24** (1990) 267.