

## 고품질 마그네슘주조부품의 제조공정

김정민<sup>†</sup>

한밭대학교 신소재공학부

### Manufacturing Process for High Quality Mg Cast Parts

Jeong-Min Kim<sup>†</sup>

Div. of Advanced Materials, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

#### 1. 서 론

에너지 및 환경 문제가 전 세계적으로 주목을 받게 됨에 따라 경량소재부품에 대한 수요가 점차 증가하고 있으며, 이에 따라 구조용 금속재료로서는 사실상 가장 가벼운 마그네슘에 대한 관심도 함께 높아지는 추세이다. 구조용 마그네슘 부품을 제조하는 방법으로는 주조공정이 압도적으로 많이 사용되고 있으며, 그 중에서도 생산성과 비용측면에서 우수한 다이캐스팅(die-casting)이 주류를 이루고 있다. 하지만 다이캐스팅의 경우 많은 개선노력에도 불구하고 수축, 용탕내 가스, 혼입가스 등으로 인한 기공(porosity)이 많이 발생하기 때문에 기계적 성질이 비교적 낮은 뿐만 아니라 주조 후 열처리가 불가능한 단점이 있다.

최근 들어, 이와 같은 다이캐스팅의 단점을 극복하기 위한 여러 가지 개선 주조 공정들, 즉 진공다이캐스팅(vacuum die-casting), 레오캐스팅 방식의 반고상 다이캐스팅(rheo-diecasting), 저압주조(low pressure die-casting) 등에 대한 연구개발과 실제 적용이 꾸준히 증가하는 추세이며, 이에 대한 특징, 장·단점 및 최근의 연구개발 내용 등에 대하여 간략히 소개하고자 한다.

#### 2. 진공다이캐스팅

다이캐스팅 공정에서 발생하는 기공(porosity)을 원인별로 나누어 보면 금속의 수축, 공정 중 가스의 혼입, 운환제의 분해, 응고 중 가스발생 등으로 크게 분류할 수 있다[1]. 진공다이캐스팅의 경우 금속을 사출할 때 금형 내 빈 공간을 진공으로 만들어 줌으로써 기공발생의 2가지 원인, 즉 공정 중 가스의 혼입과 운환제의 분해에 대한 문제를 제거하였으며, 진공 시스템의 종류 및 범위 등에 따라 여러 형태로 발전하여왔다. Table 1에서는 감압 개시시기 및 종료시기에 따라 대표적인 진공다이캐스팅을 분류한 것으로 감압개시, 즉 진공이 부과되는 시점이 급탕이 완료된 후인 경우와 급탕과 동시에 진공이 부과되는 경우로 크게 나눌 수 있다. 전자의 것을 편의 상 폰다

렉스(Fondarex Co.), 후자의 경우를 바큐랄(VACURALTM) 형태라 칭한다.

현재 널리 사용되는 진공 시스템인 폰다렉스(Fondarex Co.) 형태는 새로운 다이캐스팅장비를 구축하지 않고 기존의 장비에 연결하여 사용하기 때문에 약간의 초기 투자비용 이외에는 큰 틀의 변화가 요구되지 않는다는 장점이 있다. 진공다이캐스팅에서는 진공을 부과할 때 용탕이 진공펌프로 유입되는 것을 방지하기 위하여 중요한 개폐밸브(shut-off valve)라는 것을 사용하는데, 크게 정적(static)인 것과 동적(dynamic)인 것으로 분류된다.

정적인 진공 개폐밸브는 움직이는 부분이 없이 용탕이 단순히 냉각됨으로써 유동을 멈추게 하는 것으로 보통 지그재그의 좁은 통로를 갖는 칠 블록(chill block)을 사용한다(Fig. 1참조). 용탕이 금형 내부의 빈 공간을 채운 후 칠 블록을 통과하면서 응고가 완료되어 밸브가 닫히는 형태이기 때문에 시스템이 간단하고 제작 및 유지비용이 적게 든다. 하지만 몇 가지 단점도 있는데, 칠 블록의 좁은 통로에 이물질이 쌓이거나 하면 금형내부를 진공으로 해주는 효율이 급격히 저하되는 것과 또한 정상적인 상태라도 금형내부의 공기나 가스를 진공펌프로 흡입하는데 비교적 높은 저항이 걸린다는 점이다. 동적인 진공 개폐밸브를 사용하면 훨씬 큰 통로를 통해 금형내부의 공기나 가스를 배출시킬 수 있기 때문에 효율이 우수하며, 밸브의 형태와 개폐방식에 따라 여러 가지 종류가 개발되어 사용되고 있다.

Table 1에서 나타낸 MFT (minimum fill time)법을 참고로 간단히 설명하면, 이 제조법은 독일의 BDW사에서 개발한 공정으로서 T6열처리가 가능한 고품질의 부품이 가능한 제조방법으로 알려져 있다. MFT법의 특징은 진공밸브를 적용하는 동시에 비교적 큰 플런저와 게이트를 사용하여 금형내부의 빈 공간을 단시간에 충전할 수 있도록 설계되어 있다는 점이다. MFT법은 일반적인 다이캐스팅에 비하여 훨씬 고품질의 부품을 제조할 수 있지만 여전히 몇 가지 문제점을 가지고 있는데, 즉 레이드( Ladle)의 사용에 따른 산화물의 발생과 수분을 함유한 이형제의 사용으로 인한 결함발생 등이 있다. 히타치금속에

<sup>†</sup>E-mail : jmk7475@hanbat.ac.kr

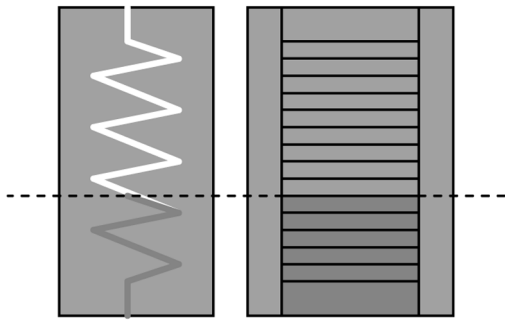


Fig. 1. 정적인 진공개폐방식에 사용되는 칠(chill) 블록의 예.

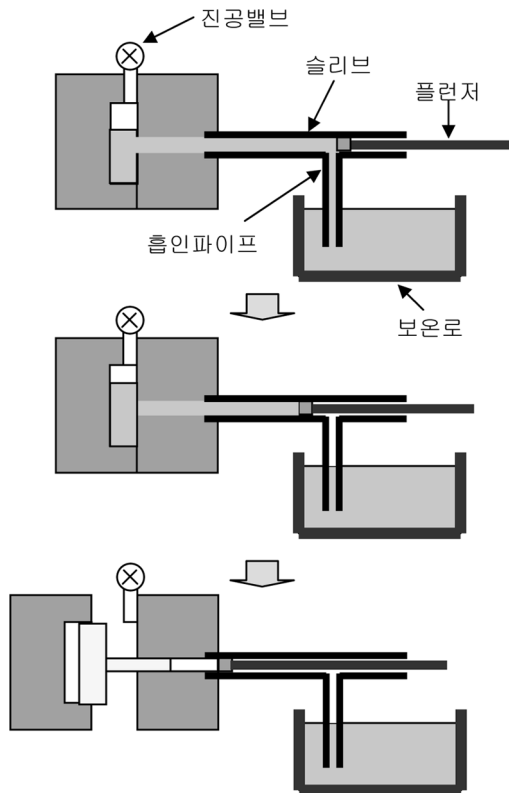


Fig. 2. 진공흡인 방식 다이캐스팅 제조공정.

서는 MFT법의 이러한 문제를 해결하기 위하여 HIVAC공정을 개발하였으며, 이 공정에서는 레이들 대신 전자펌프를 사용하여 다이캐스팅 슬리브 하부 주입구로 용탕을 공급하고 분말형태의 이형재를 사용하고 있다.

진공다이캐스팅의 또 다른 형태로는 진공흡인방식이 있는데 즉 바큐랄(VACURAL™)이란 명칭으로 잘 알려진 공정이다. Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 금형 내부의 빈 공간을 채우는 방식에 있어서 다른 진공다이캐스팅공정에서는 일반 다이캐스팅 공정과 마찬가지로 플런저를 사용하지만 진공흡인방식에서는 진공을 직접 가하여 용탕이 빈 공간으로 흡인되면서 동시에 플런저를 사용해서 가압하는 특징을 가진다. 이러한 차이점으로 인하여 용탕의 초기 주입단계에서 발생하는 공기흡입을 원천적으로 제거하며, 상대적으로 높은 진공을 사용하기 때문에 금형

Table 1.. 진공다이캐스팅의 분류 및 대표적 공정 .

감압개시시기	감압종료시기	대표적 공정
급탕 종료 후 플런저 동작개시	충전완료까지 감압	Fondrex type
	고속사출시점 부근까지 감압	MFT HIVAC (Hitachi)
감압하면서 급탕 (플런저 동작 전)	고속사출시점 부근까지 감압	Vacural Type HIVAC-V (Hitachi)

Table 2. 알루미늄 주조합금의 인장성질에 미치는 진공의 효과 [2].

조성	진공시스템	강도(MPa)	연신율(%)	경도(HRF)
Al-5%Si	없음	196	3.9	73
	사용	209	4.5	74
Al-8%Si	없음	235	3.2	78
	사용	276	6.0	80
Al-18%Si	없음	225	2.0	90
	사용	249	2.2	100

에서의 용탕충전성이 향상되므로 주조부품이 더 고품질화 될 수 있다. 형태상으로는 수직형 및 수평형으로 나눌 수 있는데, 수직형은 수평형 장치에 비하여 금형설계상 자유도가 크고 제품불량률을 줄일 수 있으나 장비가격이 더 비싸고 관리가 어려운 문제도 있다.

진공흡인다이캐스팅은 고품질의 마그네슘주조부품을 제조하는 방법으로서 최근 들어 많은 관심을 받고 있으나 장비가 여전히 고가이고 기존의 다이캐스팅장치를 그대로 사용할 수 없다는 단점이 있다. 이에 따라 기존의 다이캐스팅장비를 진공흡인 방식으로 개량하려는 노력이 이루어져 왔는데, 용탕 공급 장치의 일부인 흡인파이프(suction pipe)부근의 개량이 핵심사항 중의 하나이다. 흡인파이프는 깨끗한 용탕이 지속적으로 통과하는 통로로서 용탕의 응고가 발생하지 않도록 일정온도 이상으로 유지되어야 하며, 용탕 보온로에서 매번 일정량의 용탕을 슬리브(sleeve)로 공급하는 것이 중요하다. 또한 마그네슘용탕의 경우 산화가 일어나기 쉽기 때문에 충분한 보호가스의 사용과 시스템관리를 통해 산화물의 발생이 일어나지 않도록 주의하여야 한다.

앞에서 이야기한 진공다이캐스팅 공정을 사용하면 기존의 다이캐스팅공정에서 발생하는 기공을 현저히 감소시킬 수 있다. 비록 알루미늄합금에 대한 결과(Table 2참조)이지만 진공시스템을 적용하면 제품의 기계적 성질을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 알 수 있다[2]. 그러나 기공발생의 원인 중에서 금속의 수축과 응고 중 가스발생은 여전히 존재하며, 만약 이것이 제품의 품질에 큰 영향을 미치는 경우라면 반고상 다이캐스팅 같은 다른 고품질 주조공정을 적용하는 것이 바람직하다.

### 3. 반고상 다이캐스팅

반고상 주조란 고체와 액체가 혼합되어 있는 이른바 슬러리(slurry)상태의 금속을 금형사이의 빈 공간에 충전하여 주조부품을 제조하는 방법으로 슬러리의 준비방식에 따라 여러 가지 명칭으로 개발되어 사용되고 있다. 슬러리 상태의 금속은 이미

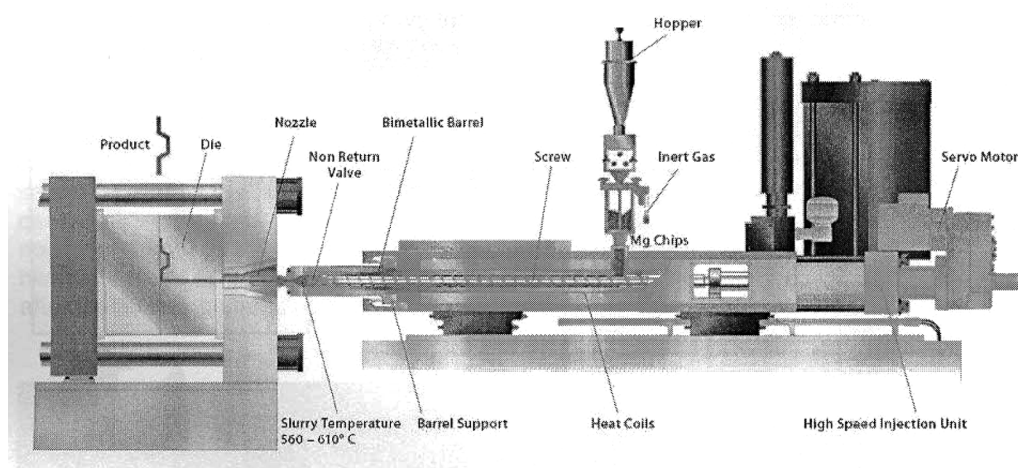


Fig. 3. 틱소몰딩 장비의 모습[3].

고체를 포함하고 있으므로 당연히 응고 후의 수축량이 작으며, 금형 내부를 조용히 충전형태로 충전하는 특성을 가짐으로써 혼입가스 등의 문제점이 최소화된다. 따라서 반고상 주조로 제조되는 마그네슘부품의 품질은 일반적인 다이캐스팅에 비하여 우수하지만 생산성, 제조원가 측면에서 불리하기 때문에 경쟁력이 점차 감소해왔던 것이 사실이다.

최근 들어 반고상 주조가 갖는 고유의 장점을 도모하면서 동시에 생산성, 제조비 면에서도 경쟁력을 갖출 수 있는 새로운 반고상 주조공정들이 개발, 보급되고 있으며, 지금까지 가장 실용화에 성공한 공정으로는 틱소몰딩(thixo-molding)을 꼽을 수 있다[3]. 본 공정의 대표적인 장점으로는 사이클 시간이 단축되어 생산원가를 낮출 수 있다는 것과 마그네슘 용탕의 보호가스로 이용되는 SF<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> 등 환경유해가스의 사용이 불필요하다는 것이다. 마그네슘 틱소몰딩 장치는 플라스틱 사출장치와 매우 유사하며, 단지 플라스틱 펠렛 대신에 마그네슘 칩(chip)을 사용하는 것이 다르다. Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 장입된 마그네슘 칩은 회전하는 스크루(screw)에 의하여 이동하면서 적절한 슬러리 상태로 변화하게 되며, 사출될 때까지 아르곤 가스 분위기에 놓이게 된다. 마그네슘 틱소몰딩 공정은 박육, 정밀 전자부품의 제조공정으로는 이미 확립된 기술이며, 각종 자동차 부품의 제조공정으로서 활발한 적용이 이루어지고 있다.

또 하나의 유망한 반고상 주조공정으로는 레오캐스팅 방식의 반고상 다이캐스팅(Rheo-diecasting)을 들 수 있다[4]. 이 반고상 다이캐스팅에서는 슬러리의 제조방법으로서 레오캐스팅(Rheocasting)을 사용하는 데, 즉 금속을 액체 상태에서 고-액체의 공존영역으로 냉각시키면서 금속의 반고상 슬러리를 준비하는 방식이다. 틱소몰딩 같은 제조방법과는 다르게 특별한 원소재가 필요 없이 마그네슘용탕을 가지고 직접 슬러리를 제조하기 때문에 경제적으로 한층 더 유리하며, 일단 슬러리가 준비되면 생산성이 높은 기존의 다이캐스팅장비(cold chamber die-casting)를 그대로 사용하여 부품을 제조하게 된다. Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 슬러리 제조 장치는 통(barrel)속에 회전하는 2개의 스크루(screw)가 장착되어 있는 구조를 가지며,

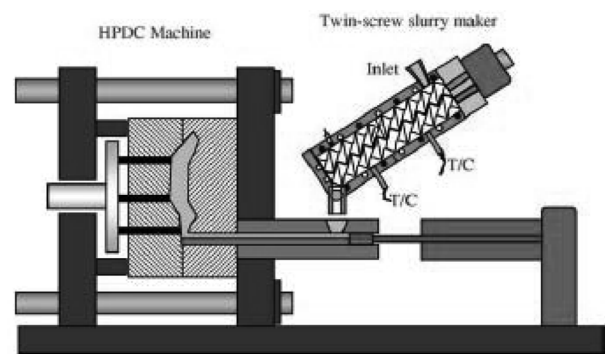


Fig. 4. 브루넬대학에서 개발한 레오다이캐스팅 제조공정[4].

스크루들이 서로 잘 맞물려 회전하면서 슬러리가 사이에 남지 않고 통과되도록 정교하게 설계되어 있다. 슬러리 제조 장치를 통과하는 용탕은 높은 전단응력과 난류조건하에서 점차 우수한 특성을 갖는 슬러리 상태로 변화하게 되며, 배치(batch)방식으로 매 20~30초 마다 슬러리를 생산한다. 슬러리 제조 장치와 용탕 보온로에서는 마그네슘의 산화를 방지하기 위하여 N<sub>2</sub>+0.4Vol.%SF<sub>6</sub> 혼합가스가 사용된다.

최적화된 레오캐스팅 방식의 반고상 다이캐스팅공정을 이용하여 제조한 시편의 미세조직과 기계적 성질을 조사한 결과, 기공은 거의 발견되지 않았으며 시편전체에 걸쳐 미세하고 균일한 조직이 관찰되었다. 또한 일반적인 다이캐스팅 시편에 비하여 주조상태에서의 강도와 연성이 모두 우수한 것으로 나타났으며(AZ91D기준으로 인장강도 248 MPa, 연신율 7.4%), 기계적 성질을 더욱 향상시키기 위하여 열처리도 적용할 수 있었다(AZ91D기준 T4처리 후 인장강도 230 MPa, 연신율 10.7%; T6처리 후 인장강도 255 MPa, 연신율 6.4%).

#### 4. 저압주조

또 다른 고품질 마그네슘주조부품의 제조방법으로는 저압주조(low pressure die-casting)공정을 꼽을 수 있다. 저압주조장비

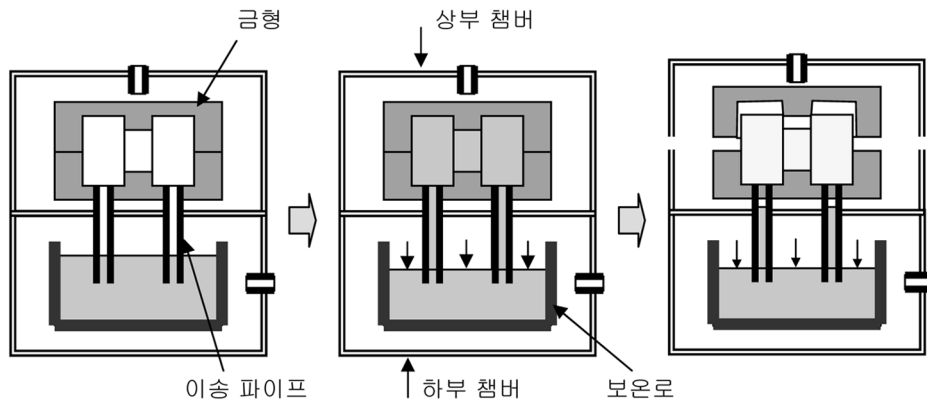


Fig. 5. 마그네슘의 저압주조 공정.

에서 가장 아래에 위치한 용탕 보온로는 가압상태에 놓여 있으며 그 상부에 연결되어 있는 급탕파이프를 통해 용탕을 위로 이송하도록 되어있다. 공급된 용탕은 장비의 위쪽에 위치한 금형 내부의 빈 공간을 채우게 되고 이때 장비의 종류에 따라 금형외부의 압력을 높이는 경우가 있는데, 이러면 가압상태에서 응고가 끝나게 된다. 응고완료 후에는 하부 보온로 부분의 압력을 낮추어 급탕파이프 등에 남아있는 용탕이 중력에 의하여 보온로로 돌아가는 방식이다(Fig. 5참조).

저압주조는 알루미늄에서는 범용화된 제조방법으로서 널리 사용되고 있지만 마그네슘에서는 아직 별로 적용되고 있지 않다. 특히, 국내에서는 아직 연구개발 단계에 머물고 있는데, 이에 비해 호주 등 마그네슘관련 기술 선진국에서는 저압주조공정으로 마그네슘 휠을 생산하는 등 상용화가 진행되고 있다. 저압주조의 장점으로는 먼저 고품질 주조부품의 제조에 적합하다는 것을 들 수 있는데, 중력과 반대방향으로 용탕을 급탕하면서 가압조건을 변화시켜 주입속도를 제어할 수 있어 층류형태로 금형 충전이 이루어지고 또한 보온로의 중심부에 위치한 가장 깨끗한 용탕이 사용되므로 산화물이나 불순물의 혼입이 적게 발생하기 때문이다. 다른 장점으로는 중자를 필요로 하는 복잡한 형태나 얇은 부위를 갖는 주조부품의 제조에 적합하다는 것으로서 가압력의 변화와 시기를 적절히 조절함으로써 충분한 급탕능력을 부여할 수 있기 때문이며, 이외에도 투입 용탕대비 제품의 회수율이 높다는 장점이 있다.

저압주조방법으로 마그네슘합금부품을 제조할 경우 기계적 성질 중에서 연신율이 매우 우수한 것으로 알려져 있는데[5-7], Table 3에서는 저압주조시편에 대한 전형적인 인장성질을 동일 두께의 중력주조 및 고압다이캐스팅시편의 것과 비교하여 보여 주고 있다. 저압주조시편의 강도가 중력주조보다는 높고 고압다이캐스팅보다는 낮은 것은 냉각속도 차이에 기인한 것으로 보이며, 연신율이 가장 우수한 이유는 수축공, 기공 등 주조결함 감소 때문인 것으로 생각된다.

기존의 저압주조 장비를 개량하여 문제점을 해결하고 제품의 물성을 더욱 개선하려는 실용화노력과 마그네슘부품에 적용하려는 노력이 국내외에서 이루어지고 있으며, 장비의 개량과 더불어 공정변수, 즉 가압력, 공정단계별 시간, 금형 및 용탕 온도

Table 3. 여러 가지 주조공정으로 제조한 AM50 합금시편의 기계적 성질의 비교 (유사두께시편, 저압주조 LPDC, 중력금형주조 GPMC, 고압주조 HPDC) [5].

제조공정	항복강도(MPa)	최대강도(MPa)	연신율(%)
LPDC	57.5	193.8	9.1
GPMC [6]	53	173.4	8.1
HPDC [7]	102~122	132~215	0~5

등을 최적화함으로써 고품질부품을 개발하는 연구가 진행되고 있다. 보통 충전시간이 증가하면 주조 결정립이 조대화되기 때문에 인장성질이 저하하며, 가압시간이 증가하면 반대로 미세화되어 성질이 향상된다[5]. 개선 저압주조방법 중의 한 가지를 소개하면, 불가리아에서 60년대에 개발한 CPC (Counter Pressure Casting)공정이라는 것이 있다. 이것은 하부 용탕의 보온로 부분뿐만 아니라 금형이 위치한 상부 챔버(chamber)부에도 압력을 부과하는 방식인데, 상부에 비하여 하부 챔버의 압력을 더 높게 하면 그 차압에 의하여 용탕은 상부의 금형내부로 이동하게 되고 가압을 받는 상태로 응고하게 되는 시스템이다. 이 방식은 주조제품이 높은 압력 하에서 응고하기 때문에 금형과의 열전달이 촉진되어 냉각속도가 빠르며 수축공의 발생이 감소하는 장점이 있고, 필요에 따라 차압의 크기를 폭넓게 제어할 수 있다.

기존에 널리 사용되는 알루미늄용 저압주조장비의 상부 금형은 공기 중에 노출되어 있으나 최근 들어 상부를 밀폐 방식으로 하는 저압주조방식도 많이 개발되어 있다. 마그네슘의 경우 용탕의 산화성이 크기 때문에 공기 중에 노출되는 것을 최소화 하는 밀폐식이 적합하며, SF<sub>6</sub>를 포함한 보호가스 분위기 또는 밀폐가 충분하다면 Ar같은 불활성 분위기에서 주조공정을 수행한다. 또한 하부 용탕 보온로 부분을 감압하면 용탕의 탈가스 처리가 가능해 고품질의 주조제품을 제조할 수 있게 된다.

저압주조의 경우 다이캐스팅에 비하여 기공과 같은 주조결함을 줄일 수 있기 때문에 부품의 건전성이 확보될 수 있지만 통상적으로 응고속도가 느린 편이라 결정립이 조대화 되기 쉽다는 단점도 있다. 특히 마그네슘에 적용하여 좋은 효과를 얻기 위해서는 아직 경험과 기술이 부족하기 때문에 향후 장비와 공정에 대한 개선이 꾸준히 이루어져야 할 것으로 생각된다.

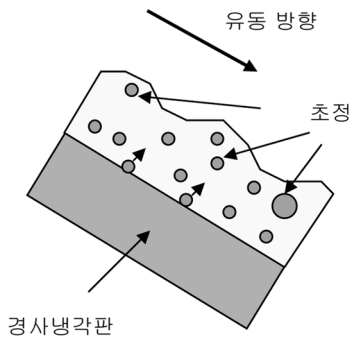


Fig. 6. 경사냉각판을 흘려가는 슬러리에서 일어나는 결정립 생성, 유리 및 이동 [9].

5. 기타 마그네슘 주조기술의 최근 동향

최근 연구가 진행되고 있는 마그네슘 주조기술 중에는 주조공정을 사용하여 다른 금속과의 복합부품을 제조하는 방법이 있다. 예전부터 엔진이나 기타 특수용도용 구조부품에서 경량고속과 주철(또는 강)을 복합화 함으로써 부품의 무게를 줄이면서도 충분한 강도, 내마모성, 내열성 등을 얻으려는 연구가 진행되어 왔으며, 이때 어떻게 이종 금속간의 접합이 잘 이루어지도록 하느냐가 가장 중요한 점으로 대두되어 왔다. 우수한 접합은 우선 계면에서 화학적 반응이 촉진되어야 하며 동시에 잘 제어되어야 하는데, 최근 강 인서트(insert)에 마그네슘 용탕을 주입하여 우수한 계면을 갖는 복합화 연구가 진행되며 있다[8]. 연강 인서트에 Mg-Al-Mn-Zn계 합금을 주조·접합한 경우 계면에서 화학반응이 일어난 것으로 조사되었으며 반응층은 주로 Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>상으로 이루어져 있는 것으로 확인되었다. 비록 많은 종류의 내열 마그네슘합금이 개발되었으나 제조원가, 주조성 등의 이유로 여전히 상용 마그네슘합금의 내열성에는 한계가 있으며, 따라서 주조에 의해 알루미늄과 마그네슘 복합구조를 갖는 내열부품(주로 엔진부품)을 개발하는 연구가 국내외적으로 진행 중에 있다.

추가로 간단히 소개하고자 하는 것은 반고상 마그네슘 슬러브의 연속주조에 관한 것으로서 본 공정에서는 반고상 슬러리를 제조하기 위하여 경사냉각판이라는 것을 사용한다[9]. 마그네슘 용탕이 이 경사판을 통과하는 과정에서 냉각이 일어나게

되며 따라서 유동과 동시에 냉각판 표면에서 초정이 형성되게 된다. 이렇게 형성된 초정들은 유동하는 슬러리를 따라 곧 유리하게 되고 점차 성장하게 되면서 반고상 슬러리로 변화하게 된다(Fig. 6참조). 준비된 슬러리는 텀디쉬(tundish)에 일단 저장된 후 수냉 구리금형을 통해 연속주조공정이 진행되게 된다. 이렇게 제조한 잉곳은 필요한 양만큼 재가열하여 텍소캐스팅(thixo-casting)의 원소재로 사용하게 되는데, AZ91, AZ31 등의 반고상 잉곳이 제조되어 마그네슘 박판 부품이 성공적으로 성형되었다.

6. 결 론

지금 까지 마그네슘주조공정의 연구개발동향에 대하여 간단히 소개하였다. 마그네슘주조분야의 경우 근래에 많은 관심을 받아 오면서 국내외적으로 특히 중국에서의 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 하지만 실용화 측면에서는 당초 기대한 만큼의 진전이 없는 것도 사실인데, 기술선진국의 경우에도 한 가지 공정이 개발되어 실용화될 때까지 장시간이 소요되는 것을 생각할 때 어쩌면 당연한 것인지도 모르겠다. 이제는 연구소 위주의 기초연구단계에서 벗어나 관련 산업체들이 보다 적극적으로 참여하는 보다 실용적인 연구개발에 중점을 둬으로써 진정한 성과가 많이 나오기를 기대해 본다.

참 고 문 헌

- [1] E.J. Vinarcik: 'high integrity die casting process', John Wiley & Sons, Inc. (2003)
- [2] X.P. Niu, B.H. Hu, I. Pinwill, and H. Li: J. of Mater. Processing Tech. 105 (2000) 119-127.
- [3] HyMET System, HyMET brochure, Husky, Canada (2006)
- [4] Z. Fan: Materials Sci. & Eng. A 413-414 (2005) 72-78.
- [5] P. Fu, A.A. Luo, H. Jiang, L. Peng, Y. Yu, C. Zhai, and A.K. Sachdev: J. of Mater. Processing Tech. 205 (2008) 224-234.
- [6] H. Gao, G. Wu, and W. Ding: J. of Mater. Sci. 39 (2004) 6449-6456.
- [7] N.A. El-Mahallawy, M.A. Taha, E. Pokora, and F. Klein: J. of Mater. Processing Tech. 73 (1998) 125-138.
- [8] M. Sacerdote-Peronnet, E. Guiot, F. Bosselet, O. Dezellus, D. Rouby, and J.C. Viala: Materials Sci. & Eng. A 445-446 (2007) 296-301.
- [9] T. Motegi, E. Yano, N. Wada, and Y. Tamura: Materials Science Forum 419-422 (2003) 605-610.