

## ErCo<sub>2</sub> Laves 화합물에서의 수소유기 비정질화에 관한 속도론적 연구

용 윤 중 · 이 재 영  
한국과학기술원 재료공학과

### A Kinetic Study on the Hydrogen-induced Amorphization in ErCo<sub>2</sub> Laves Compound

Yoon-Joong Yong and Jai-Young Lee

*Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology*

**Abstract** : The kinetic studies of the hydrogen induced amorphization in ErCo<sub>2</sub> Laves phase is observed by the internal standard method using X-ray diffraction intensities. The activation energy and rate constant exponent for the amorphization in ErCo<sub>2</sub> are found to be 26 kcal/mole and 0.78, respectively. From these results, it is believed that the mechanism of the hydrogen induced amorphization in ErCo<sub>2</sub> is related to the motion of Co atoms.

Though there are many similar physical properties between ErCo<sub>2</sub> and ErNi<sub>2</sub>, the activation energy for the amorphization in ErCo<sub>2</sub> is larger than that in ErNi<sub>2</sub> and the amorphization rate in ErCo<sub>2</sub> is slower. It is suggested that these differences of activation energy for the hydrogen induced amorphization and the amorphization rate between ErCo<sub>2</sub> and ErNi<sub>2</sub> is due to the occurrence of structural change on forming crystalline hydride.

### 1. 서 론

비정질 재료란 원자들의 배열이 장범위에 걸친 규칙성을 갖지 않는 합금을 뜻한다<sup>(1)</sup>. 이러한 비정질 재료는 결정질과는 다른 구조적 특성으로 인하여 물리적, 화학적, 전·자기적 그리고 기계적 성질에 있어서 독특한 성질을 나타낸다<sup>(2)</sup>.

비정질 재료는 그에 해당하는 결정질에 비해 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에 더 안정

한 결정상으로의 핵생성 및 성장을 억제하기 위해 제조시 열의 빠른 제거가 필요하다. 그러기 위해서 액상이나 기상으로부터의 증착 또는 냉각에 의한 비정질 제조 방법들이 연구되었는데, 빠른 냉각 속도를 요구하기 때문에 시편이 박판 또는 박막 형태가 되어야 하므로 시편의 형상에 많은 제약을 받게 된다. 하지만 실제로 비정질 재료를 사용하기 위해, bulk형태의 비정질재료의 제조가 필요하고, 이를 위한 연구의 일환으로써 고상반응(solid state

reaction)에 의한 연구가 시도되었다. 고상반응에 의한 비정질재료의 제조방법에는 이온 조사법<sup>(3,4)</sup>, 기계적 합금법<sup>(5)</sup>, 상호 확산법<sup>(6)</sup>, 자발적 유리화<sup>(7)</sup>, 수소화 반응법<sup>(8,9)</sup> 등이 있다.

이 중 수소화반응법에 의한 비정질화는 Yeh 등<sup>(8)</sup>에 의해 처음 연구되었으며, 여러 연구가들에 의해 많은 합금계에서 수소유기 비정질화가 가능함이 밝혀졌다(table 1참조). 하지만 아직까지 비정질화 기구는 자세히 밝혀지지 않았다. 비정질화

Table 1. Intermetallic compounds amenable to hydrogen induced amorphization

STRUCTURE	CONPOUNDS
C15 (FCC cubic)	RMn <sub>2</sub> (R=Gd) RFe <sub>2</sub> (R=Y,Ce,Sm,Gd,Tb,Dy,Ho,Er) RCO <sub>2</sub> (R=Ce,Pr,Nd,Gd,Tb,Dy,Ho,Er) RNi <sub>2</sub> (R=Y,La,Ce,Sm,Gd,Tb,Dy,Ho,Er)
C23 (orthorhombic)	R <sub>2</sub> Al(R=Y,Pr,Nd,Sm,Gd,Tb,Dy,Ho)
B8 <sub>2</sub> (hexagonal)	R <sub>2</sub> In(R=La,Ce,Nd,Sm,Gd,Tb,Dy,Ho,Er) Zr <sub>2</sub> Al
D0 <sub>19</sub> (hexagonal)	R <sub>3</sub> Ga(R=Nd,Sm) R <sub>3</sub> Al(R=La,Ce,Nd,Pr)
L1 <sub>2</sub> (FCC cubic)	R <sub>3</sub> In(R=Ce,Pr,Sm,Nd) Ar <sub>3</sub> Rh, Zr <sub>3</sub> Al, Zr <sub>3</sub> In
others	Zr <sub>2</sub> Pd, Zr <sub>30</sub> Pd <sub>20</sub>

기구는 활성화에너지와 밀접한 관련이 있고, 활성화에너지는 kinetics 연구를 통해 얻을 수 있다.

Yeh와 Johnson<sup>(10)</sup>은 X-선 회절 강도 측정으로부터 Zr<sub>3</sub>Rh에서의 비정질화 속도를 조사하여 비정질화 기구는 수소원자의 이동과는 관련이 없다고 보고하였다. 그러나 Zr<sub>3</sub>Rh은 화합물대로 수소를 흡수하자마자 glass transition이 일어난다. 그러므로 표면을 통한 수소의 투과가 중요하게 된다. 하지만 Yeh와 Johnson은 표면문제를 제거하지 못했고 그들이 구한 활성화에너지는 표면을 통한 수소의 투과와 관련된 에너지도 포함된다.

그러므로 수소유기 비정질화의 kinetics 연구를 위해서는 표면을 통한 수소의 투과에 대한 문제가 없는 화합물을 선택하는 것이 중요하다. Masumoto<sup>(11)</sup>는 C15 Laves phase 금속간 화합물은 평형 농도까지 수소흡수 후 점차적으로 비정질로 변태된다고 보고했다. 즉 이러한 화합물은 수소의 표면투과 문제가 없고 비정질화 kinetics 연구에 적절하다.

정 우인 등<sup>(12)</sup>은 X-선 회절 강도를 이용한 internal standard method를 사용하여 C15 Laves phase(MgCu<sub>2</sub> type) ErNi<sub>2</sub>의 수소유기비정질화의 kinetics 연구를 하였다. 이 때 비정질화의 활성화 에너지와 속도상수지수는 각각 17kcal/mole과 0.5로 나타났고 비정질화 기구는 Ni원자의 이동에 따른 격자뒤틀림과 관련있다고 보고하였다. 또한 ErNi<sub>2</sub>는 수소주입후 결정상 수소화합물을 형성할 때 cubic에서 tetragonal 구조로의 결정구조변화가 일어남이 보고되었다. 김 용규 등<sup>(9)</sup>의 보고에 의하면 ErCo<sub>2</sub>계에서는 수소흡수후 결정상 수소화합물을 형성할 때도 수소흡수전의 cubic 구조가 유지됨을 알 수 있다. 즉 Co와 Ni 그리고 ErCo<sub>2</sub>와 ErNi<sub>2</sub>는 원자변경, bulk, modulus, heat of formation 등 여러가지 물리적 성질이 비슷함에도 불구하고 ErCo<sub>2</sub>의 경우에는 수소흡수후 구조가 유지되지만 ErNi<sub>2</sub>의 경우는 그 구조가 바뀐다.

본 연구에서는 kinetics 연구가 되어있지 않은 Laves phase ErCo<sub>2</sub> 화합물을 택하여 kinetic 연구를 행하고 활성화에너지를 구하였다. 이를 바탕으로 수소유기 비정질화의 기구에 대해서 살펴보았다. 그리고 ErCo<sub>2</sub>와 ErNi<sub>2</sub>에서의 수소유기비정질화의 활성화에너지와 비정질화 속도의 차이를 결정상 수소화합물 형성시 구조변화의 유무와 관련지어 알아보았다.

## 2. 실험방법

실험에 사용한 ErCo<sub>2</sub> 시편은 고순도의 pure element를 진공에서 arc 용해해서 제조하였다. 균질

화를 위해 진공 밀봉후 1000°C에서 54시간 동안 열처리를 하였다. 이러한 시편을 44μm 이하의 분말로 분쇄해서 사용하였다. 수소주입은 Fig. 1과 같은 Sievert's type 장치를 하였다. 수소주입압력은 50기압, 주입온도는 255°C-300°C, 주입시간은 1-48시간으로 하였고 온도를 일정하게 유지하기 위해 반응관 이외의 부분은 수조내에 설치하였다.

상으로부터 나온 회절선의 강도와 표준시료로부터 나온 회절선의 강도를 비교하여 측정하고자 하는 상의 양을 정량적으로 측정하는 방법이다. 이 때 측정하고자 하는 상으로부터 나온 회절선의 강도를  $I_c$ 라 하고 표준시료로부터 나온 회절선의 강도를  $I_s$ 라 하면 다음식이 성립된다.

$$C_c = K(I_c/I_s) \quad (1)$$

여기서  $C_c$ 는 결정상의 fraction이고  $K$ 는 비례상수이다. 식 (1)로부터 비정질상의 fraction,  $C_{am}$ 은 다음과 같다.

$$C_{am} = 1 - C_c = 1 - K(I_c/I_s) \quad (2)$$

시편내에 비정질상이 전혀 없을 때  $C_c = 1$ ,  $C_{am} = 0$  이므로 식(1)로부터

$$1/K = (I_c/I_s)_{pure} \quad (3)$$

그러므로 식(2)를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C_{am} = 1 - \frac{(I_c/I_s)}{(I_c/I_s)_{pure}} \quad (4)$$

본 연구에서는 식(4)를 이용하여 비정질상의 fraction을 측정하였다. 혼합시료는 수소화 반응된 시편과 표준시료로써 44μm이하의 Ni powder를 10 : 1(질량비)로 섞어서 사용하였다.  $(I_c/I_s)$  값은 Fig. 2에서 보듯이 수소화 반응된 sample의 (311) 회절선의 강도와 Ni (111) 회절선의 강도를 비교하여 구하였다.  $(I_c/I_s)_{pure}$ 의 값은 수소화 반응직후의 시편은 완전히 결정상이므로 이 때의 회절선의 강도를 비교하여 계산하였다.

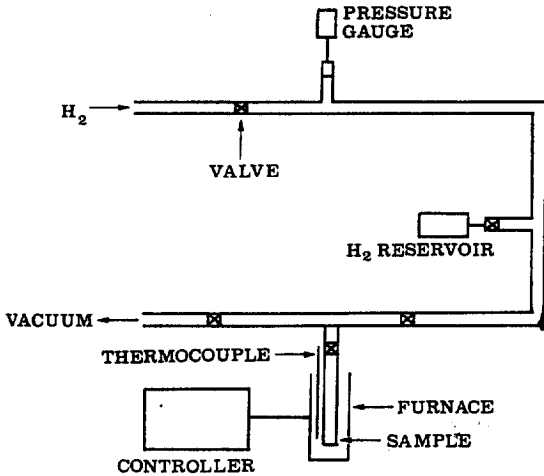


Fig. 1 Schematic illustration of the hydrogenation apparatus

Arc용해로 제조된 시편의 구조확이과 수소흡수에 따른 상변화를 알아보기 위해 Rigaku사의 X-ray diffractometer를 사용하였다. 그리고 수소를 흡수한 시편의 비정질상을 확인하기 위해 JEOL사의 JEM 200 CS를 사용하였다.

실험에서 사용한 시편은 분말형태이고 수소흡수로 인한 strain으로 균열이 생기기 때문에 kinetics 연구로는 X-ray 방법만이 가능하다. 본 연구에서는 internal standard method를 사용하였다<sup>(13)</sup>. 이 방법은 측정하고자 하는 시편과 표준시료를 일정한 비만큼 섞은 후, 측정하고자 하는

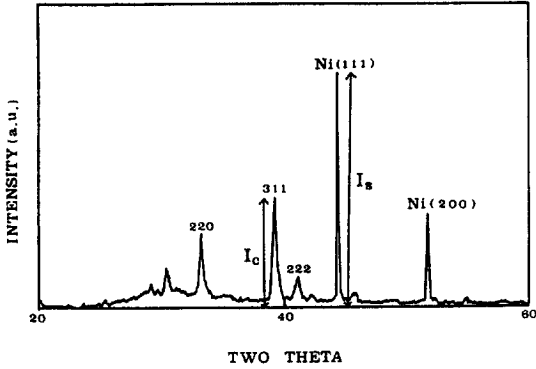


Fig. 2 The representative XRD pattern of the hydrogenated sample which contain amorphous, crystalline phase and standard material(Ni)

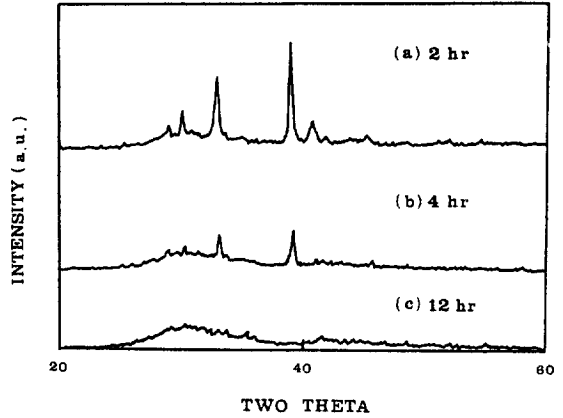


Fig. 4 XRD patterns of the sample hydrogenated at 50atm H<sub>2</sub> with various hydrogenation time.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 arc용해로 제조된 시편을 진공에서 열처리후 분말로 분쇄한 ErCo<sub>2</sub>의 X-ray 회절상이다. ErCo<sub>2</sub>는 격자상수가 7.154Å인 MgCu<sub>2</sub> type의 C15 Laves phase 단일상으로 나타났다. Fig. 4는 50기압, 285°C에서 수소화 반응시킬 때 반응시간에 따른

X-ray 회절상이다. Fig. 4(a)에서 보듯이 2시간 수소주입한 반응초기에는 결정상 수소화합물이 생성됨을 알 수 있고 격자상수가 7.612Å인 cubic 구조임을 알 수 있다. ErCo<sub>2</sub>는 결정상 수소화합물을 생성할 때, 수소주입전과 마찬가지로 cubic 구조를 유지하고 수소주입에 발 19%의 부피팽창이 일어남을 알 수 있었다. 그리고 반응시간이 길어짐에 따라 결정질 ErCo<sub>2</sub>H<sub>x</sub> 회절선의 강도가 줄어들고 broad maxima만 나타났다. 이러한 broad pattern이 비정질상에 의한 것인가를 확인하기 위해 투과전자현미경(TEM)으로 조사하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Bright-field image는 비정질상 특유의 mottled 구조를 나타내었고 electron diffraction pattern도 diffuse halo ring만 관찰되었다. 이러한 TEM 연구로부터 ErCo<sub>2</sub>는 수소화반응에 의해 비정질상으로 변태됨을 알 수 있다.

ErCo<sub>2</sub>에서 수소유기비정질화의 kinetics 연구를 위해 internal standard method를 사용하였다. Fig. 6은 여러가지 수소화반응 온도에서 반응시간에 따른 (I<sub>c</sub>(311)/I<sub>s</sub>(111))의 변화를 나타낸다. Fig. 6에서 볼수 있듯이 (I<sub>c</sub>(311)/I<sub>s</sub>(111))의 값은 시간에

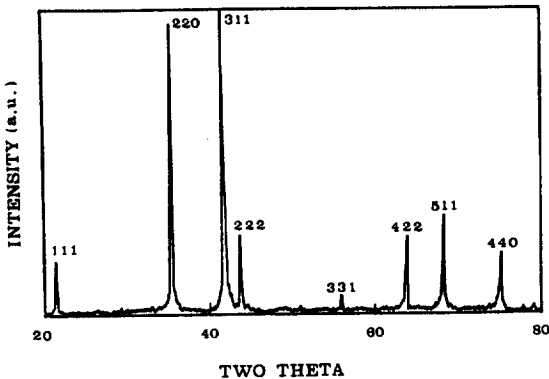


Fig. 3 XRD pattern of annealed ErCo<sub>2</sub> compound.

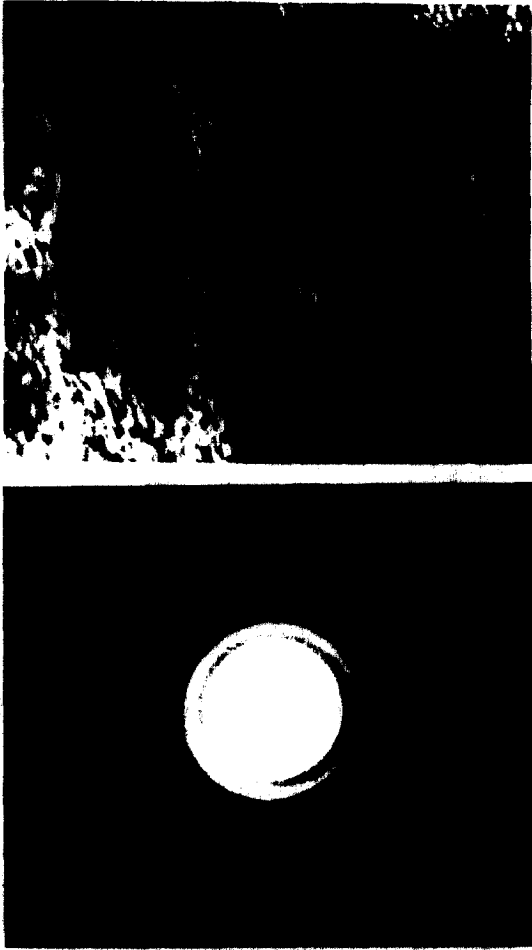


Fig. 5 Bright-field transmission electron micrograph and the corresponding electron diffraction pattern for  $\text{ErCo}_2$  reacted at  $300^\circ\text{C}$  for 48hr.

따라 지수적으로 감소하고 있으며 반응속도가 높아질수록 감소속도도 빨라짐을 알 수 있다. Fig. 6의 결과로부터 식(4)에 의해 생성된 비정질상의 fraction을 계산할 수 있다. Fig. 7은 이러한 계산 결과로써 비정질상의 fraction을 반응시간에 따라

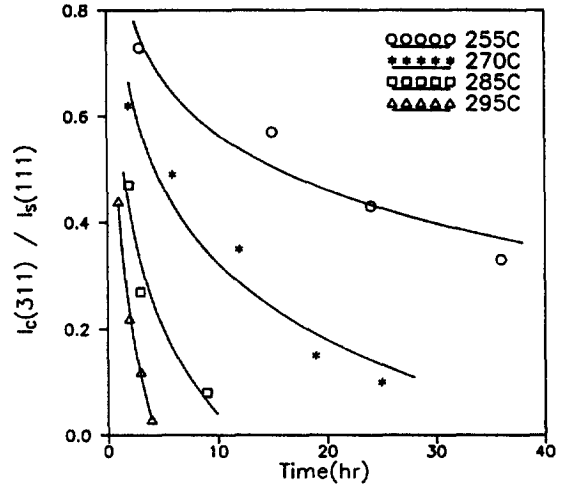


Fig. 6 The plot of  $(I_c(311)/I_s(111))$  vs. hydrogenation time.

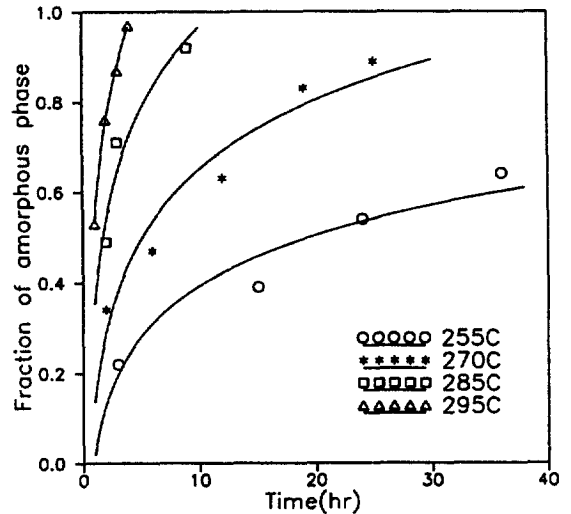


Fig. 7 the plot of the fraction of the amorphous phase in the sample vs. hydrogenation time.

나타낸 것이다. 수소화반응속도가 높아질수록 비정질상으로의 변태속도가 빨라짐을 알 수 있다.

즉 열적활성화 과정임을 알 수 있다. 이러한 과정이 핵생성 및 성장에 의한 것이라면 Johnson-Mehl-Avrami식으로 표현될 수 있다.

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (5)$$

여기서  $f$ 는 비정질로 변태된 fraction,  $k$ 는 속도상수,  $n$ 은 속도상수지수를 나타낸다. 식 (5)로부터 속도상수지수,  $n$ 은  $\ln \ln(1-f)$  vs.  $\ln(\text{time})$ 의 plot에서 기울기로써 구할 수 있다(Fig. 8). 이렇게 구한  $n$ 값은  $0.78 \pm 0.19$ 로 나타났으며 온도에 따라 거의 일정하였다 이론적으로 이런 값은 확산에 의한 입계에서의 성장을 의미한다.<sup>(14)</sup>

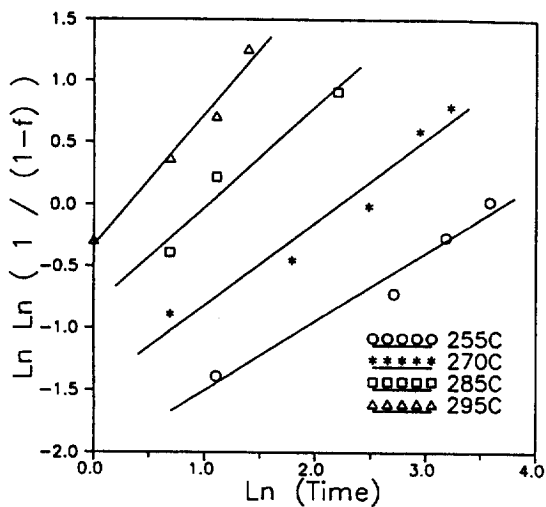


Fig. 8 The plot of  $\ln \ln (1/(1-f))$  vs.  $t$  (hydrogenation time).

Fig. 9는  $\ln(k)$  vs.  $1/T$ 의 plot이다. 속도상수  $k$ 가 Arrhenius식을 따른다면 다음과 같다.

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (6)$$

여기서  $k_0$ 는 pre-exponent term,  $Q$ 는 활성화에너지이다. Fig. 9의 기울기로부터 구한 활성화에너지,  $Q$ 는 26kcal/mole이었다. 이 값은  $\text{LaNi}_5$ 와 같은 수소화합물내에서 수소의 확산에 대한 활성화에너지(9kcal/mole)보다는 훨씬 큰 값이다.<sup>(15)</sup>

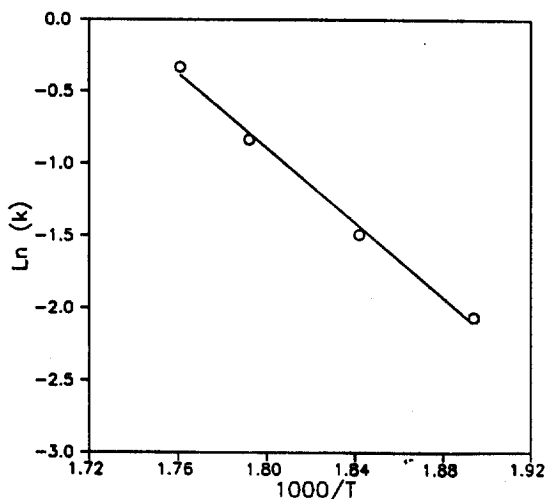


Fig. 9 The plot of  $l$  (rate constant) vs.  $1/T$ .

그러므로 수소유기 비정질화의 기구로써 수소의 확산은 배제할 수 있다. 즉 측정된 활성화에너지 (26kcal/mole)로부터 수소유기비정질화의 기구와 관련된 것은 Er 또는 Co 원자의 확산이다. 이러한 비정질화에는 단범위에 걸친 원자들의 이동만이 필요하다<sup>(16)</sup>. Er 원자의 크기는 Co 원자보다 크므로 확산이 더 어렵다. 그러므로 Er 원자가 이동할 수 있는 충분한 열에너지가 주어지면  $\text{ErCo}_2$  Laves phase는 수소화반응에 의해 안정한 상인  $\text{ErH}_2$ 와 Co로 분해가 된다.<sup>(9)</sup> 그러므로 Er 원자의 이동은 비정질화 기구와 큰 관련이 없는 것 같다.

Fig. 10은 희토류원소내에서 철이원소들의 침입형 확산시 필요한 활성화에너지를 원자간의 반경 비로 나타낸 것이다. 활성화에너지는 Dariel<sup>(17)</sup>의

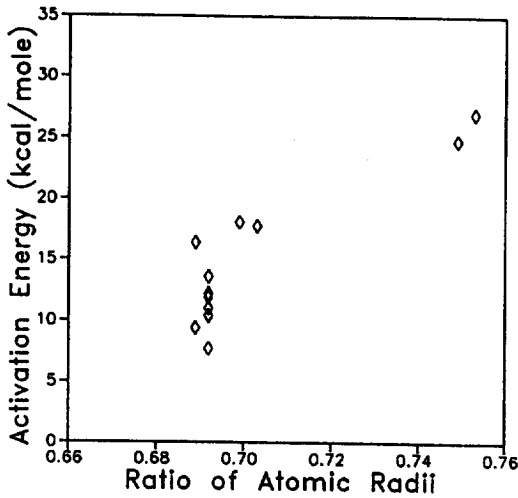


Fig. 10 The plot of the activation energy for the interstitial diffusion of transition metals in rare earth metals with the ratio of atomic sizes of transition metals to those of rare earth metals. The data are collected from Ref.[15] and the atomic sizes are Goldschmidt radii.

data로부터 구하였고 원자반경은 Goldschmidt radii로 하였다<sup>(18)</sup>. Fig. 10으로부터 희토류원소내에서 천이원소들의 침입형 확산시 필요한 활성화 에너지는 약 5-30kcal/mole이다. 그러므로 비정질화의 활성화에너지가 26kcal/mole이라는 사실은 비정질화의 기구가 Co 원자의 확산과 밀접한 관련이 있다는 것을 의미한다.

비정질화를 일으키는 Co 원자의 이동의 구동력은 다음과 같다. 수소주입시 충분한 열에너지가 공급되면 수소화합물은 에너지적으로 안정한 상인 ErH<sub>2</sub>와 Co로 분해가 될 것이다. 하지만 충분한 열에너지가 공급되지 않으면 원자반경이 큰 Er 원자는 움직일 수 없고 Co 원자도 단범위에 걸쳐서만 이동할 수 있기 때문에 안정한 상으로 분해

되지 못하고 준안정한 비정질상으로 변태하는 것이다.

Co와 Ni은 원자반경 등 여러가지 물리적 성질이 비슷하다. 또한 ErCo<sub>2</sub>와 ErNi<sub>2</sub>도 bulk modulus, heat of formation 등이 유사하다(Table 2 참조).

Table 2. The modulus and the heat of formation on ErCo<sub>2</sub> and ErNi<sub>2</sub>

	bulk modulus (GPa)	heat of formation (kcal/mole)
ErCo <sub>2</sub>	135.8	-34.6
ErNi <sub>2</sub>	133.0	-47.9

이 때 bulk modulus값은 각 성분의 혼합물을 사용하여 구하였다. Laves상과 같이 금속결합을 하고 있는 closed packed 구조를 갖는 합금계의 탄성율을 실험값과 혼합물에 의해 계산한 값이 95% 범위 내에서 일치한다고 알려져 있다<sup>(19)</sup>. 또한 heat of formation은 Miedema model을 이용하여 구하였다. 그러나 수소유기 비정질화의 활성화에너지는 ErCo<sub>2</sub>의 경우 26kcal/mole로 측정되었고, ErNi<sub>2</sub>의 경우 17kcal/mole<sup>(12)</sup>로 보고되었다. 활성화에너지가 9kcal/mole만큼 차이가 난다.

Fig. 11은 50기압, 270°C에서 수소화 반응시간에 따른 ErCo<sub>2</sub>와 ErNi<sub>2</sub>의 비정질화 형성 분율을 나타낸다. Fig. 11로부터 ErNi<sub>2</sub>의 비정질화 속도가 ErCo<sub>2</sub>보다 훨씬 빠름을 알 수 있다. 즉 여러가지 성질이 유사함에도 불구하고 ErCo<sub>2</sub>와 ErNi<sub>2</sub>는 비정질상 형성시 활성화에너지와 비정질화 속도에서 큰 차이를 보이고 있다.

이러한 차이는 다음과 같이 설명되어질 수 있다. ErCo<sub>2</sub>는 수소흡수후 결정상 수소화합물을 형성할 때 cubic 구조를 유지하면서 비정질상으로 변태한다. 하지만 ErNi<sub>2</sub>는 수소흡입후 cubic에서 tetragonal로의 구조변화가 일어난 후 비정질상이 된다. 즉 ErNi<sub>2</sub>의 경우 이러한 구조변화로 인해 수소흡수때문에 축적된 strain energy를 방출하므로 sys-

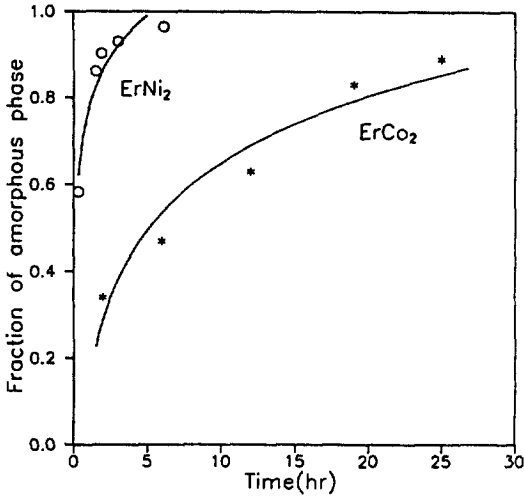


Fig. 11 The plot of the fraction of the amorphous phase in ErCo<sub>2</sub> hydrogenated at 50 atm H<sub>2</sub> and 270°C vs. hydrogenation time.

tem의 energy를 낮추고, 결정상에서 비정질상으로의 변태시 활성화에너지를 낮춘다. 그래서 ErNi<sub>2</sub>가 ErCo<sub>2</sub>보다 더 빠르게 비정질상으로 변태된다고 사료된다.

#### 4. 결 론

ErCo<sub>2</sub> Laves는 화합물의 kinetics 연구를 X-선 회절법을 이용한 internal standard method로 행하였다. 그 결과 다음의 결과를 얻었다.

1) 각각의 수소주입 압력과 온도에서 시간이 경과함에 따라 비정질상으로 변태되었으며 반응 온도가 높을수록 변태속도가 빨랐다. 즉 열적활성화 과정임을 알 수 있다.

2) ErCo<sub>2</sub> Laves phase에서 수소유기 비정질화의 활성화에너지와 속도 상수지수는 각각 26kcal/mole과 0.78로 나타났다. 비정질화 기구는 단 범위에 걸친 Co원자의 이동과 연관되었다고 여겨진다.

3) ErCo<sub>2</sub>는 ErNi<sub>2</sub>와는 달리 수소주입후 cubic 구조를 그대로 유지하기 때문에 수소유기 비정질화의 활성화에너지가 ErNi<sub>2</sub>일때 보다 더 큼을 알 수 있다. 또한 ErNi<sub>2</sub>의 비정질화 속도가 ErCo<sub>2</sub>일때 보다 더 빠르게 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. S.R. Elliot, "Physics of Amorphous Materials", 2nd edition, (Longman Scientific & Technical, Essex, 1990)
2. H. Beck and H.J. Guntherodt, "Topics in Applied Physics: vol.46, Glassy Metals I", eds, H.J. Guntherodt and H. Beck, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981), p.1
3. J. Koike, P.R. Okamoto, L.E. Rehn and M. Meshi, Metall, Trans., 21A(1990), 1799
4. T. Sakata, H. Mori and H. Fujita, Acta Metall Mater., 39(1991) 817
5. E. Hellstern and L. Schultz, J. Appl. Phys., 63 (1988) 1408
6. S.B. Newcomb and K.N. Tu, Appl. Phys. Lett., (1986) 1436
7. A. Blatter and M. von Allemen, Phys. Rev. Lett., 54(1985) 2103
8. X.L. Yeh, K. Samwer and W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 242
9. Y.G. Kim, U.I. Chung and J.Y. Lee, Acta Metall. Mater., 40(1992) 1497
10. X.L. Yeh and W.L. Johnson, Caltech Report 10870-570(1985)
11. T. Masumoto, Proc. Conf. Japan. Institute of Metals, p.219(1988)
12. U.I. Chung and J.Y. Lee, Acta Metall. Mater., 38 (1990) 811
13. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd edition, (Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1978), p.415



14. J.W. Christian, "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", 2nd edition, (Pergamon Press, Oxford, 1975), p.525
15. H. Züchner, T. Rauf and R. Hempelmann, J. Less-Common Met., 172-174(1991) 611
16. K. Samwer, "Hydrogen in Disordered and Amorphous Solids", eds. G. Bambakidis and R.C. Bowman Jr, (Plenum Press, New York, 1986), p.173
17. M.P. Dariel, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", eds. Gschneider, Jr. and L. Eyring, (North-Holland, Amsterdam, 1978), Vol.1, p.847
18. E.A. Brandes, "Smithells Metals Reference Book", (Butterworth, London, 1983)
19. L. Guillet and R. LeRoux, "Intermetallic Compounds", ed. J.H. Westbrook, (Wiley, New York, 1977), p.453
20. A.K. Niessen, F.R.de Boer, P.F.de Chatel, W.C. M. Mattens and A.R. Miedema, CALPHAD, 7 (1983) 51