

마이크로 펄스 플라즈마 질화에 의해 생성된 금형 공구강의 표면층에 관한 연구 -공정 변수의 영향-

이재식 · 김한군* · 유용주

울산대학교 지역협력연구센터 기계부품 및 소재특성 평가 연구센터/첨단소재공학부
*부경대학교 공과대학 금속공학과

The Microstructures and Properties of Surface Layer on the Tool Steel Formed by Ion Nitriding -Effects of Process Parameter-

J. S. Lee, H.G. Kim* and Y. Z. You

RRC/ReMM. School of Mat. & Met. Eng., University of Ulsan

*Dept. of Metall. Eng., Pukyong National University

Abstract The effects of gas composition, pressure, temperature and time on the case thickness, hardness and nitride formation in the surface of tool steels(STD11 and STD61) have been studied by micro-pulse plasma nitriding. External compound layer and internal diffusion layer and the diffusion layer were observed in the nitrided case of tool steels. The relative amounts and kind of phases formed in the nitrided case changed with the change of nitriding conditions. Generally, only nitride phases such as $\gamma(\text{Fe}_4\text{N})$, $\epsilon(\text{Fe}_{2.3}\text{N})$, or $\text{Cr}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{N}_2$ phases were detected in the compound layer, while nitride and carbide phases such as ϵ -nitride($\text{Fe}_{2.3}\text{N}$), $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ or Fe_3C were detected in the diffusion layer by XRD analysis. The thickness of compound layer increased with the increase of nitrogen content in the gas composition. Maximum case depth was obtained at gas pressure of 200Pa.

(Received December 15, 2000)

Key words: Plasma nitriding, Micro-pulse plasma, Case hardening, Process-parameter

1. 서 론

플라즈마 질화법은 Egan에 의해 처음으로 고안되었으나, 아크 발생제어등 기술적인 문제로 인하여 실제 산업에 응용되지 못하다가 Berghaus등이 장치를 개발함으로써 1960년대 초부터 산업에 응용되기 시작하였다. 플라즈마 발생장치를 더욱 개발 보완한 마이크로 펄스 플라즈마 질화는 펄스질화에 비해 아크방전 방식에 더욱 효과적이며 보다 균질한 질화처리 및 정밀한 온도제어가 가능하다.

질화층은 일반적으로 화합물층과 확산층으로 구성되어 있으며, 화합물층과 확산층을 합친 경화깊이를 전경화층이라 한다. 가스질화[1]의 경우 화합물층 두께 및 조성의 제어가 어렵지만 플라즈마 질화[2~4]의 경우는 처리조건을 달리하므로서 질화층내의 화합물층 또는 확산층을 제어할 수 있다.

철강재료의 질화처리에서 얻어지는 표면경도는 재료중에 첨가된 합금원소의 종류나 그 양에 따라 결정된다. 일반적으로 Cr, Mo, Al, Si, W, Ti 및 V등은 질소와 결합하여 화합물을 만들기 쉬우며, 이러한 원소가 단수인 경우보다 복수인 경우에 생성된 질화물이 복잡하고 미세화되어 경도가 크게 향상된다. 특히 많은 철강재료에 첨가되고 있는 Cr은 질화처리에 있어서 효과적인 원소이다[5].

질화처리는 재질 및 사용용도에 따라 처리조건을 달리하여야 하며, 특히 질화층의 생성을 제어하는 인자중 가스조성 비율이 큰 영향을 미친다. 질화조건 중 가스의 조성을 잘못 선정하면 소위 말하는 갈매기상과 같은 거대한 질화물이 석출되며[6,7], 금형에 석출된 거대질화물은 표면바리 및 균열의 원인이 된다. 플라즈마 질화처리된 강의 표면은 수~수십 μm 의 화합물층으로 덮혀 있으며, 이와 같은 화합물층은 기지를 구성하고 있는

철 및 강중에 함유된 합금원소들이 질화물로 되기 때문이다.

플라즈마 질화에 사용되는 가스는 일반적으로 N₂-H₂, NH₃-H₂ 및 N₂-NH₃-H₂ 혼합가스 그리고 연질화처리시는 이런 가스계에 CH₄, C₃H₈이나 CO등의 가스가 소량첨가되어 사용되고 있다. 그러므로, 플라즈마 질화처리의 경우 이러한 여러 가스의 조성비율을 변화시키므로서 질화층 특히 화합물층의 생성을 쉽게 제어할 수 있다.

그리고 합금강의 표면은 견고한 산화피막이 존재하므로 종래의 질화처리법으로는 표면경화에 어려움이 있었으나 글로우 방전을 이용한 플라즈마 질화처리법의 경우 스퍼터링 효과[2]에 의해 산화피막층이 제거됨으로서 질소의 표면침투 및 확산이 용이하게 되어 질화가 가능하게 되었다. 이러한 Cr 등을 함유하고 있는 금형용공구강인 STD11과 STD61을 이용한 금형의 통상적인 금형 열처리 방법으로는 대부분 Q/T처리후 연마하여 사용하며, 수명을 연장하기 위하여 질화처리, PVD, CVD 방법들이 응용되고 있다. 그러나 금형은 생산도구로서 그 중요성이 매우 크고 부품제조 원가의 상당부분을 차지하며, 또 제작기간이 비교적 길기 때문에 최적의 강종을 선택하여 오래동안 사용할 수 있도록 가공하여야 한다. 금형은 그 사용온도에 따라 냉간금형, 온간금형, 열간금형 등으로 나눌 수 있으며, 그 요구되는 성질도 제각기 다르다. 대표적인 냉간금형재료는 STD11강이, 열간금형재료는 STD61강이 주로 사용되며, 따라서 이들 재료의 수명연장 방법에 대한 연구의 필요성이 증대되고 있다.

이상과 같은 관점에서 본 연구에서는 마이크로 펄스 플라즈마 질화처리장치를 이용하여 냉간공구강인 STD 11강과 열간공구강인 STD61강의 마이크로 펄스 플라즈마 질화에 미치는 공정변수의 영향 및 제반특성을 규명하고 플라즈마 질화처리를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 시편은 금형공구강인 STD11강 및 STD61강으로서, 20φ × 40 mm 크기의 환봉형태로 가공하여 사용하였다. STD11강은 1070°C, STD61강은 1020°C에서 60분간 유지한 후 공랭하고, 이어서 500°C에서 60분간 유지 후 공랭한 다음 템퍼링하였으며, 같은 방

Table 1. Micro-pulse plasma nitriding conditions.

Treatment		Sputtering	Nitriding
Parameters			
Gas(%)	Ar	8	-
	H ₂	92	80, 60, 40
	N ₂	-	19, 39, 59
	CH ₄	-	1
Pressure(Pa)		70	100, 200, 300
Voltage(V)		820	540 - 600
Current(A)		3-4	2 - 3
Pulse time(μs)		200	150 - 400
Pause time(μs)		80 - 100	80
Holding time(hr)		0.5	1, 3, 5, 7, 10
Temperature(°C)		450 - 540	460, 490, 520, 550

Table 2. Condition of the XRD measurement.

Target/Filter	Cu-Kα/Ni
Voltage/current	30kV/15mA
Scan speed	5°/min
Scanning angle range	10° - 100°

법으로 2회 반복하여 실시하였다. 본 실험에 사용된 PDT장치는 마이크로 펄스 플라즈마 장치(RüBiG, PN 50/80, Austria)를 사용하였다. 질화처리하는 시간, 온도, 압력 및 가스비율 등의 변수를 Table 1과 같은 조건으로 실시하였다. 각 실험 조건에서 처리된 시편은 경도 측정, SEM, EPMA, XRD 분석을 실시하였으며 Table 2와 같은 조건으로 X선 회절분석을(Rigaku, D/Max-1B) 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 질화시간의 영향

STD11강과 STD61강을 490°C에서 질화처리하였을 경우 처리시간에 따른 경도변화를 Fig. 1 및 Fig. 2에 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 표면경도는 처리시간에 관계없이 최대 Hv1350에서 Hv1300정도로 비슷하지만, 처리시간이 길어짐에 따라 확산층은 깊어지거나 표면경도는 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 처리시간이 길어짐에 따라 초기에 형성되었던 미세한 질화물들이 조대화되어 기지의 격자변형이 완화[8] 되었기 때문이다.

또한, 확산층은 높은 경도를 유지하다가 경화층의 깊

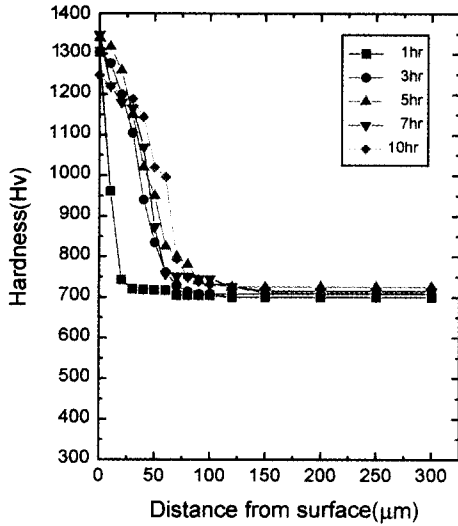


Fig. 1. Effect of nitriding time on hardness profiles of STD11 steel plasma nitrided at 490°C.

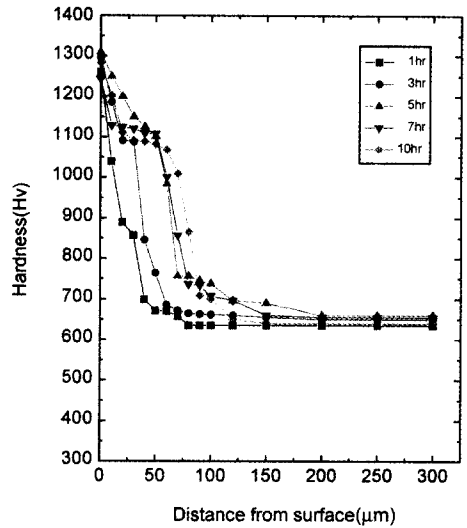


Fig. 2. Effect of nitriding time on hardness profiles of STD61 steel plasma nitrided at 490°C.

이에 따라 급격히 감소함을 알 수 있는데 이는 표면층에는 질소 농도가 높아 많은 질화물을 형성하나 내부로 들어감에 따라 확산된 질소량의 감소로 질화물을 잘 형성하지 못하기 때문에 경도값이 급격히 감소한 것으로 사료된다.

상기와 같은 조건으로 질화처리한 시편의 조직사진을 Fig. 3과 Fig. 4에서 나타내었고 처리시간에 따른 경화 깊이를 Fig. 5에 나타내었다.

사진과 그림에서 보는 바와 같이 처리시간이 길어짐에

따라 STD11과 STD61강에서 공히 5시간까지는 질화층의 두께는 뚜렷이 증가하였으나 그 이후는 시간이 경과하여도 질화층의 생성에 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이러한 현상은 질화층의 두께는 시간의 제곱근에 비례하기 때문이며, 이것은 많은 연구자들에 의해 받아들여지고 있다[15,16]. 그리고 동일처리시간에서 STD61강의 경화층이 STD11강의 경화층보다 더 깊은 것을 알 수 있다.

이와같이, STD11강보다 STD61강의 경화층이 더 깊

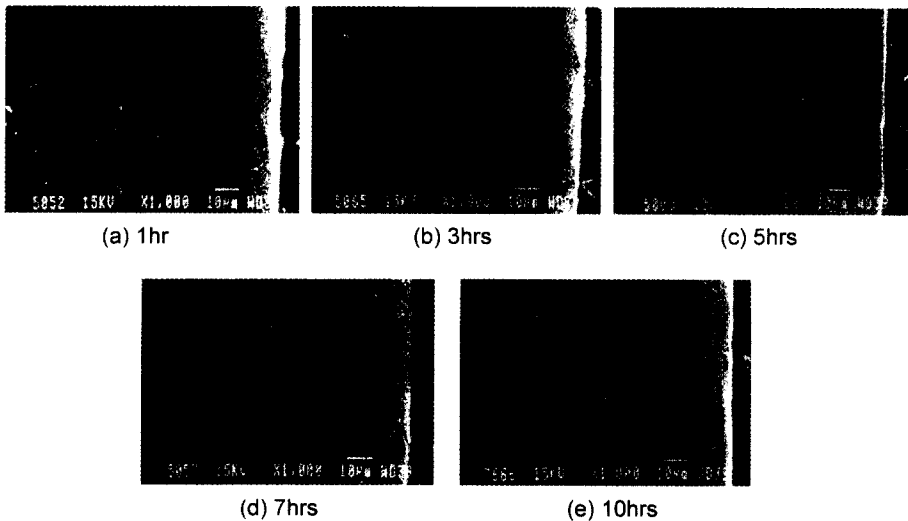


Fig. 3. Cross sectional view of STD11 steel plasma nitrided at 490°C; (a) 1hr (b) 3hrs (c) 5hrs (d) 7hrs (e) 10hrs.

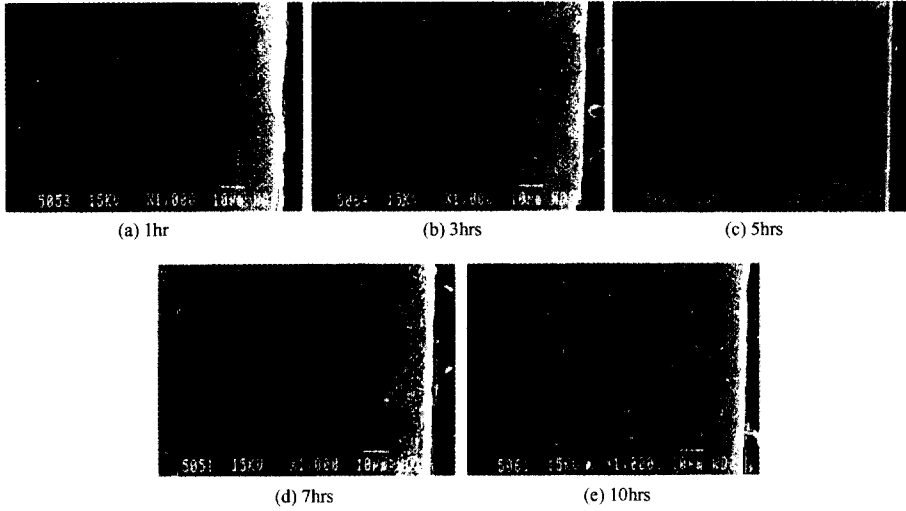


Fig. 4. Cross sectional view of STD61 steel plasma nitrided at 490°C; (a) 1hr (b) 3hrs (c) 5hrs (d) 7hrs (e) 10hrs.

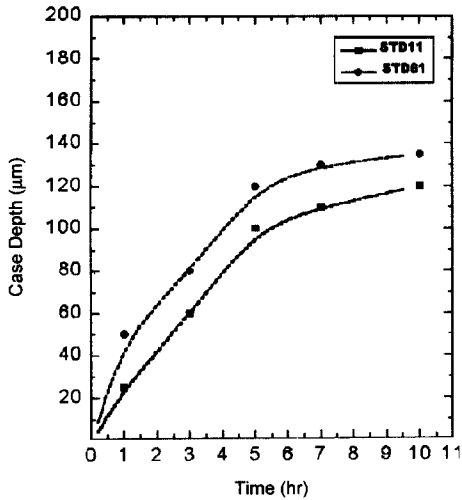


Fig. 5. Effect of nitriding time on case depth of STD11 and STD61 steels plasma nitrided at 490°C.

은 것은 질화억제원소인 C를 STD11강에서 더 많이 함유하고 있어 M_3C 및 M_7C_3 등의 탄화물 존재로 인한 질화물생성이 어렵기 때문[8]인 것으로 생각된다. 또한, STD11강이 전반적으로 경화층이 얇은 것은 STD11강에는 Cr, Mo, V과 같은 질화물 형성원소가 많이 함유되어 있어 확산되어 온 질소원자가 우선적으로 이들 원소와 질화물을 형성하는 데에 소모되어 내부로 확산해 들어갈 수 있는 질소의 농도가 낮기 때문인 것[9]으로 사료되며, 이러한 사실로 미루어 볼 때 STD 계열에서는 합금원소의 양이 증가할수록 경화깊이는 작아짐을 알

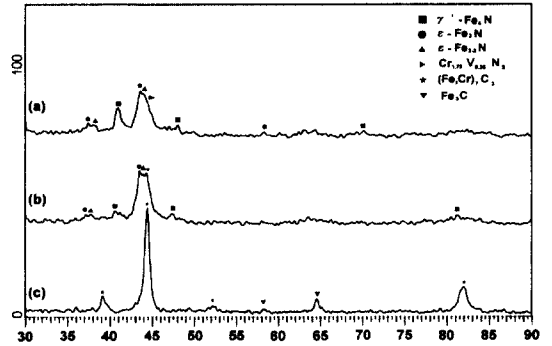


Fig. 6. X-ray diffraction patterns from the surface of plasma nitrided STD11 steel at 490°C for 5 hours; (a) surface (b) diffusion layer (c) substrate.

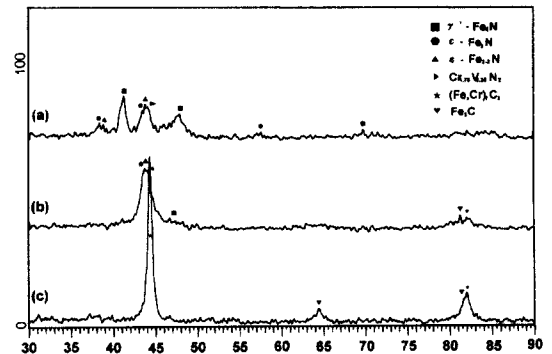


Fig. 7. X-ray diffraction patterns from the surface of plasma nitrided STD61 steel at 490°C for 5 hours; (a) surface (b) diffusion layer (c) substrate.

수 있다.

한편 490°C에서 5시간 질화처리한 STD11강과 STD61강의 표면층 XRD 및 EPMA 분석 결과를 Fig. 6~Fig. 9에 나타내었다. XRD결과에서 보는 바와 같이, STD11강과 STD61강 공히 표면에는 γ -Fe₄N과 ϵ -Fe_{2,3}N 및 Cr_{1.75}V_{0.25}N₂의 복합질화물이, 확산층에는 ϵ -Fe₂N 및 ϵ -Fe_{2,3}N 질화물이 생성되었으며, 모재에서는 Q/T처리에서 생성된 (Cr,Fe)₇C₃ 및 Fe₃C의 탄화물이 존재함을 알 수 있다. 또한, EPMA 결과는 표면에서 내부로 150 μ m지점까지 주요원소들의 선분석을 실시한 것으로 그림에서 보는 바와 같이, 질화층내의 Fe양이 감소하는 지점에서 N과 Cr, V등은 증가하며 이것은 복합질화물이 검출된 XRD 결과와도 잘 일치하였다.

상기의 결과로부터 질화처리시간은 질화층의 형성에 많은 영향을 미치며 경화깊이는 초기에는 빠른 속도로 증가하지만 5시간 이후에는 포물선적으로 성장하며, 이것은 曹根匠[10]등의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

3.2. 질화온도의 영향

처리시간 5시간, 노내압력 200Pa의 조건에서 질화온도를 460, 490, 520°C 및 550°C로 변화시켜 질화처리한 STD11강 및 STD61강의 경도 및 조직사진에 의해 측정된 경화깊이를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 질화층의 두께는 STD11강의 경우 460, 490, 520°C 및 550°C에서 각각 약 40, 100, 110 및 145 μ m이었고, STD61강은 각각 약 80, 120, 140 및

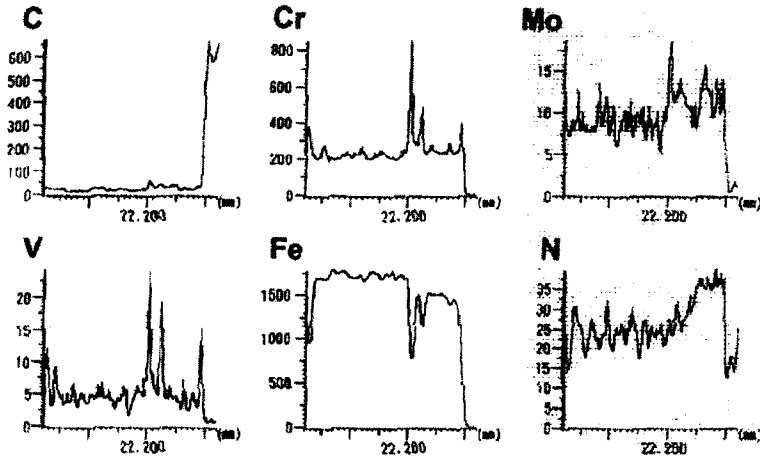


Fig. 8. EPMA line profiles across of STD11 steel plasma nitrided at 490°C for 5 hours.

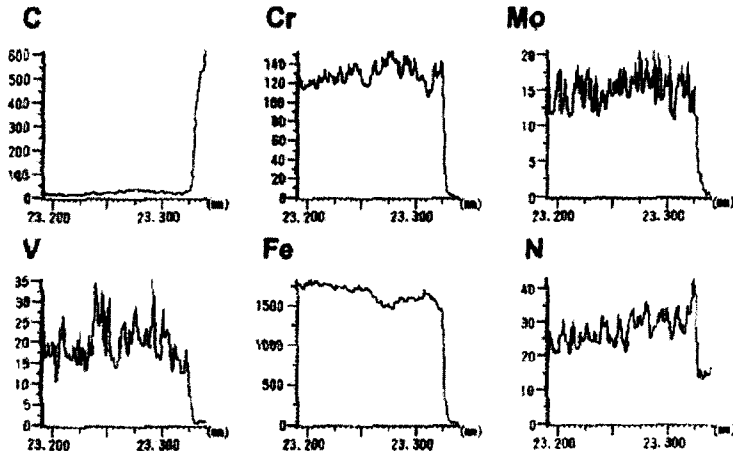


Fig. 9. EPMA line profiles of STD61 steel plasma nitrided at 490°C for 5 hours.

165 μm 로서 처리온도가 증가함에 따라 두 강종 모두 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다. Fig. 11은 460°C-550°C의 온도에서 5시간 동안 질화처리한 시편에 대한 XRD 분석결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, 두 강종 공히 전 온도 구간에서 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 과 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 상이 공존하였으나, 온도가 증가함에 따라 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 상의 피크가 높아지고 있음을 볼 수 있으며, 이와 같은 사실은 Sun등[11]의 실험결과와도 잘 일치하고 있다.

3.3 가스압력의 영향

처리시간 5시간, 온도 490°C에서 노내 압력을 100~300Pa로 변화시켜 질화처리한 시편의 압력에 따른 경화깊이의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 경화깊이는 압력에 큰 영향을 받지 않으나

200pa 일 때 최대의 경화깊이를 나타내고 있으나, 압력이 300Pa 로 높아지면 경화깊이가 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 플라즈마 질화처리시 가스압력이 최적조건보다 낮으면 음극표면에서 분리되는 철원자의 평균자유행로(mean free path)가 길어져 플라즈마내에서 질화물을 형성할 기회가 적게 되어 질화층이 성장하지 못하며[12], 반면에 압력이 높으면 음극표면에서 분리되는 철원자의 평균자유행로가 짧아져 질화가스가 이온화될 확률이 적어지므로 질화물이 강의 표면에 흡착되는 양이 적게되고, 따라서 확산될 수 있는 질소가 부족하게 되어 질화층의 두께가 감소되는 것으로 생각된다. 그러므로 질화처리에서 압력은 처리물의 형상에 따라 적절히 변화시켜야 한다.

Fig. 13은 압력변화에 따른 STD11강 및 STD61강에

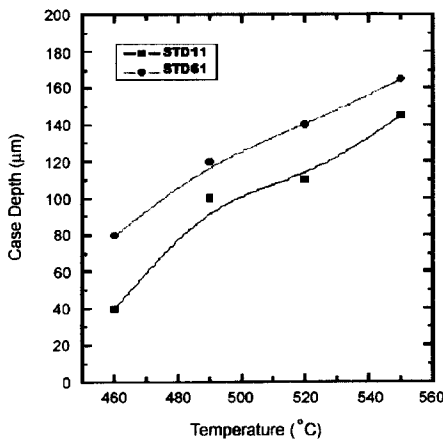


Fig. 10. Case depth of STD11 and STD61 steels plasma nitrided at various temperature for 5hours.

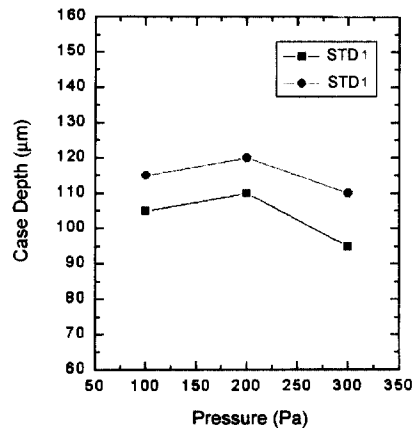


Fig. 12. Effect of gas pressure on case depth of plasma nitrided STD11 and STD61 steels.

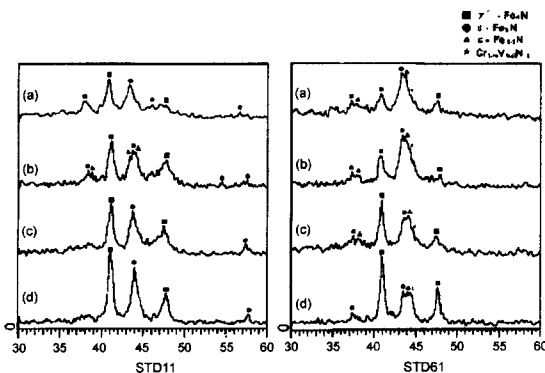


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of STD11 and STD61 steels plasma nitrided at various temperature for 5 hours; (a) 460°C (b) 490°C (c) 520°C (d) 550°C.

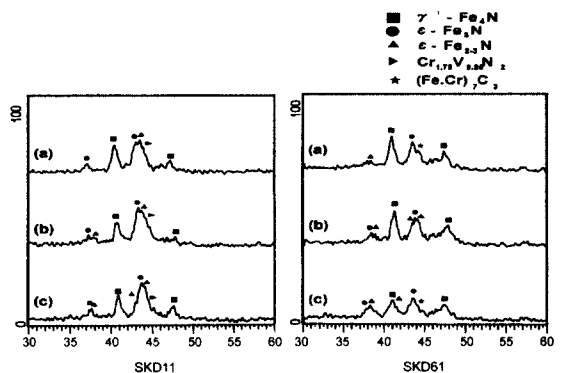


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of STD11 and STD61 steels plasma nitrided at various pressure; (a) 100Pa (b) 200Pa (c) 300Pa.

대한 질화층의 X선 회절 분석결과를 나타낸 것이다. SKD11강의 경우는 그림에서 보는 바와 같이 주요 생성상으로 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 이 생성되었으며, 그밖에 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 과 $\text{Cr}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{N}_2$ 등의 질화물이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 STD11강과 같이 강력한 질화물 형성원소인 Cr성분을 많이 함유한 강에서는 질소와 Cr간의 반응으로 Cr질화물이 형성되고 질소는 표면부에 고정되어 농도가 상승하여 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 이 주요 생성상으로 형성[13]되면서 확산되는 질소의 농도가 적어져서 확산층의 두께도 감소시키는 결과를 초래한다. 그리고 STD61강의 경우는 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 이 주요 생성상으로 생성되었고, 압력이 100, 300Pa에서는 기지에 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 의 탄화물이 존재하였으나, 200Pa의 경우에는 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 의 주요 생성상에 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 이 혼합상으로 존재하고 있다.

3.4. 가스조성의 영향

질화온도 490°C, 처리시간 5시간, 압력을 200Pa로 일정하게 하고 $\text{H}_2:\text{N}_2$ 비율을 80:20, 60:40 및 40:60으로 변화시켜 질화처리하였을 경우 확산층과 화합물층의 두께변화를 Fig. 14에 나타내었으며, 이들 시편의 SEM 조직사진을 Fig. 15에 나타내었다.

사진과 그림에서 N_2 가스량이 증가할수록 STD11강과 STD61강 공히 화합물층의 두께는 거의 직선적으로 증가하나, 반면에 확산층은 질소의 농도 증가에 따라 큰

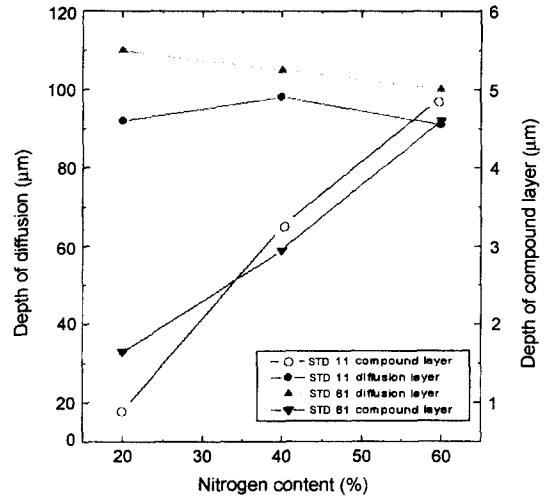


Fig. 14. Effect of nitrogen content in plasma gas on the nitrided case depth of STD11 and STD61 steel plasma nitrided at 490°C for 5 hours.

변화를 보이고 있지 않는다. 이와 같이 확산층에 변화가 없는 것은 반응가스중의 질소의 농도가 증가하여도 질화층 내에서의 질소의 확산속도에는 큰 영향을 미치지 않기 때문이다. 그러나 반응가스중 질소농도 증가에 따라 화합물층이 증가하는 것은 가스중에 존재하는 질소가 많으므로 표면부에서 철 및 질화물 형성 원소들과 질화물을 형성하기가 용이하고 따라서 표면에 질화

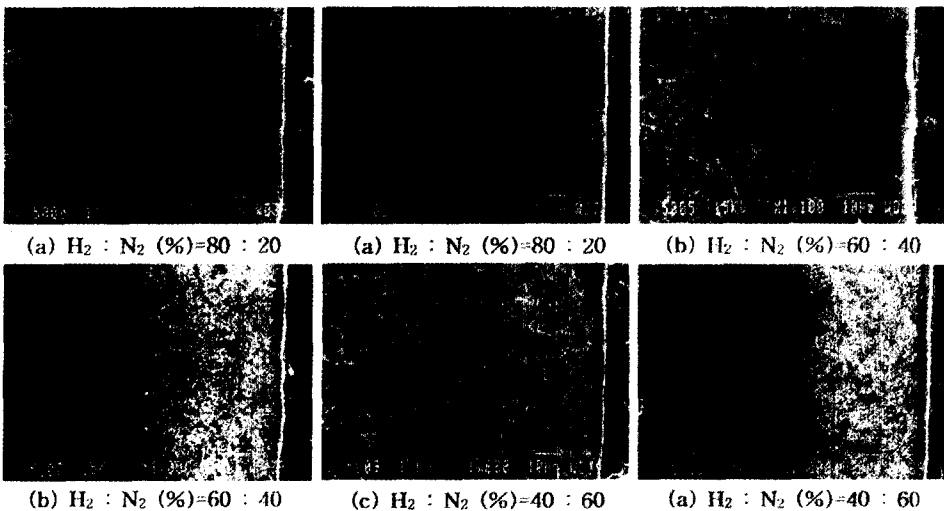


Fig. 15. Cross sectional view of STD11 and STD61 steels plasma nitrided at various gas ratio.

A: 화합물층 B: 확산층 C: 모재
(A) STD11 (B) STD61

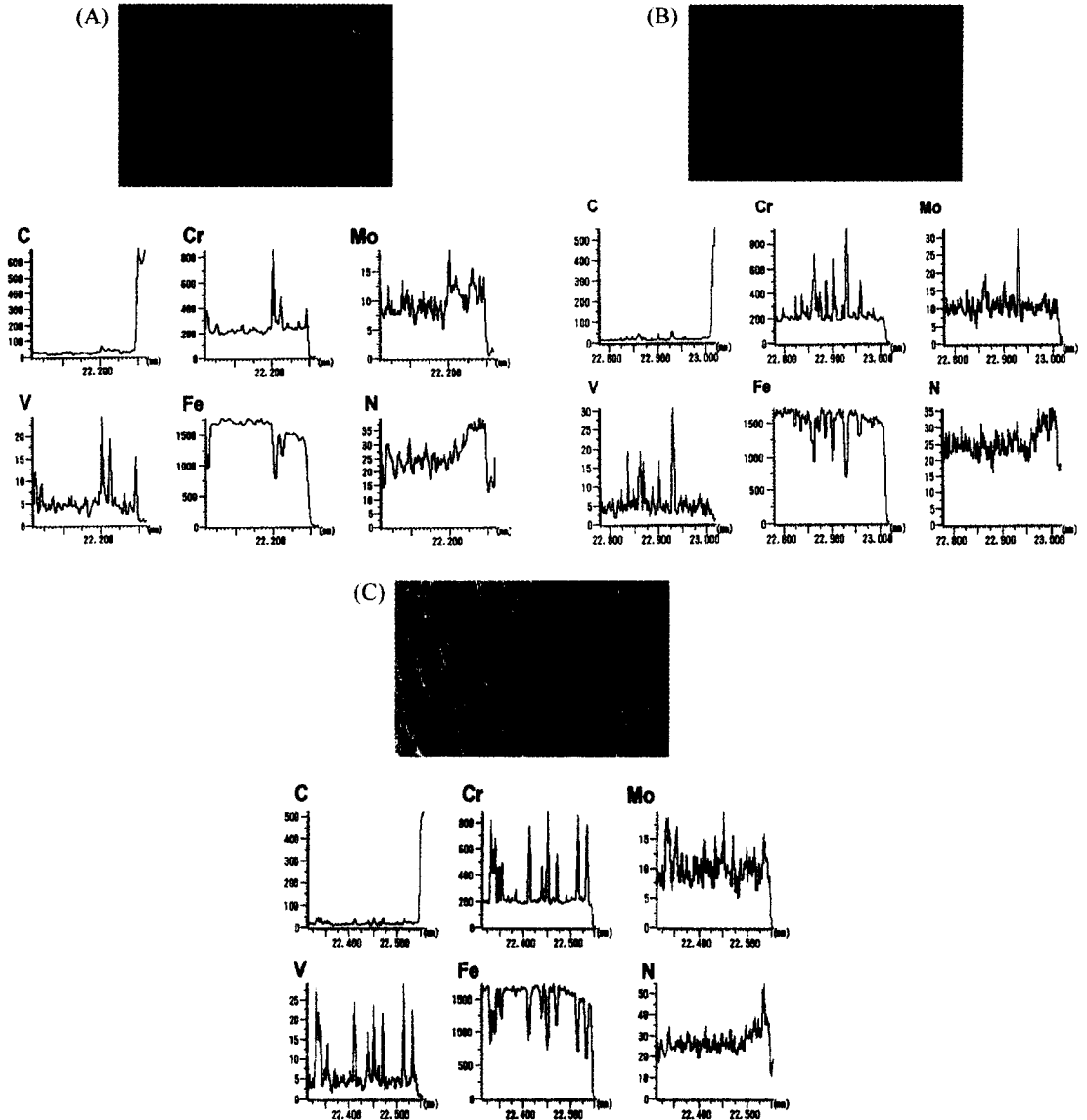


Fig. 16. EPMA line profiles of STD11 steel plasma nitrided at various gas ratio (A) $H_2 : N_2 = 80 : 20(\%)$, (B) $H_2 : N_2 = 60 : 40(\%)$, (C) $H_2 : N_2 = 40 : 60(\%)$.

물이 집적되기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 이유로 질소가스가 표면층에 높은 농도로 존재하는 것을 확인하기 위하여 EPMA를 이용하여 선분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 16에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, (a)와 (b)에서 질소는 표면으로부터 약 70 μm 까지 거의 일정하면서 넓게 분포되어 있으나, (c)에서는 약 25 μm 까지는 높게 분포되어 있으며 그 이후는 낮게 분포되어 있음을 볼 수 있다. 그리고 질소의 농도가 증가

할수록 Cr, Mo, V 등의 강력한 질화물 형성원소들과 질소와의 활발한 반응으로 인하여, 표면에 질소 농도가 증가되어 이들이 많이 검출되었으며, 이로 인하여 내부로 질소가 확산됨으로써 화합물층의 두께가 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 17에 플라즈마 질화처리한 STD11강과 STD61강의 XRD 분석결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 질소의 농도가 증가할수록 $\gamma-Fe_4N$ 이 감소하고 $\epsilon-$

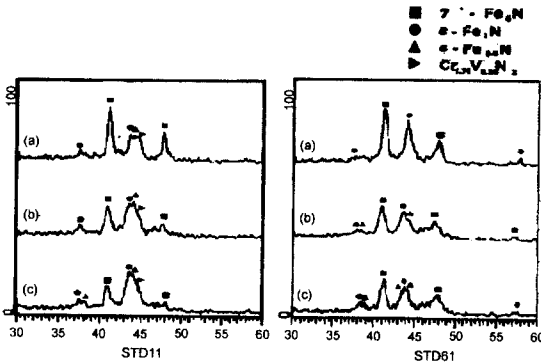


Fig. 17. X-ray diffraction patterns of STD11 and STD61 steels plasma nitrided at various ratios. (a) H₂ : N₂ = 80 : 20 (%), (b) H₂ : N₂ = 60 : 40 (%), (c) H₂ : N₂ = 40 : 60 (%)

Fe_{2.3}N상이 증가됨을 알 수 있다. 질화처리시 가스조성은 질화층의 형성에 상당한 영향을 미치며, 일정한 압력하에서 질소의 양이 증가할수록 반응할 수 있는 공급되는 질소의 양이 많아져 화합물층의 두께가 증가하게 된다.[14]

4. 결 론

냉간금형공구강인 STD11과 열간금형공구강인 STD61의 마이크로 펄스 플라즈마 질화처리시 여러 가지 공정 변수가 질화에 미치는 영향에 대하여 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 처리시간에 따른 질화층의 성장속도는 5시간까지는 거의 직선적으로 증가하였으며, 표면부 화합물층의 경도는 약 Hv1350으로서 처리시간에 관계없이 거의 일정하였다.
- 2) 처리압력은 시편의 형상이나 모양에 따라 조절할 필요가 있으나, 본 실험 조건에서는 200Pa에서 질화층의 경도와 경화깊이가 가장 양호하였으며, 가스조성에서 질소 양이 증가 할수록 화합물층의 두께는 거의 직선적으로 증가하였으나 확산층은 거의 일정하였다.
- 3) 질화처리한 시편의 XRD 분석결과, 처리조건을 달

리함에 따라 생성되는 상은 질화층의 표면부인 화합물층에는 γ-Fe₄N과 ε-Fe_{2.3}N이 주상으로 존재하고 Cr_{1.75}V_{0.25}N₂ 등의 복합질화물이 생성 되었으며, 확산층에는 ε-Fe_{2.3}N의 주상에 (Cr,Fe)₇C₃ 등의 탄화물이 그리고 모재에는 Q/T처리에서 생성되었던 (Cr,Fe)₇C₃ 및 Fe₃C의 탄화물 등이 존재하였다.

후 기

본 연구는 한국과학기술원 지정 울산대학교 지역협력 연구센터(기계부품 및 소재특성평가 연구센터)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. ASM Handbook 4(1991) 387.
2. U. S. Byon, G. H. Lee, K. S. Nam & S. C. Kwon: Bull of the Korea Inst. of Met. & Mater 5(4) (1994) 375.
3. K. ozbaysal, O. T. inal, A. D. Roming; Material sci. and Eng., 78(1986) 179.
4. 김성완, 김상권; 생산기술연구원보고서 (1996) 20.
5. イオン窒化研究會: イオブリズマ窒化法 (1982) 43.
6. 桑原美傳: 型技術 2(12) (1987) 69.
7. H. D. Chun: J. of the Korean Soc. for Heat Treatment 9(2) (1996) 130.
8. L. Seybolt: Trans. of the Met. Soc. AIME 773(1969) 769.
9. Y. H. Kim, M. J. Kim: J. of the Korean Soc. for Heat Treat., 7(4) (1994) 318.
10. 曹根匠, 增井清徳, 出水敬: 形技術, 2(12) (1987) 63.
11. Y. Sun, T. Bell: Materials science & Eng., A140 (1991) 419.
12. S. S. Chun: J. of the Kor. Ins. of Met. & Mat. 18(3) (1980). 195.
13. J. D; Haen etal: Surface and Coating Tech. 74-75 (1995) 405.
14. 윤재홍, 이상로, 변웅선: 표면공학(1996) 51-69.
15. M. Edamura, M. Mkimura, T. Kajikawa, K. Imai: J. of the Jap. Ins. of Metal, 43(1979) 1111.
16. P. C. Jindal: J. Vac. Sci. Tech., 3 (1978) 313.