

고분해능 전자현미경을 이용한 Mg-6 wt%Zn-1 wt%Y 합금의 석출거동에 관한 연구

백상열 · 이갑호[†] · 김택수*

충남대학교 공과대학 나노공학부

*한국생산기술연구원 신소재본부

HRTEM Study of Precipitation Behavior in Mg-6 wt%Zn-1 wt%Y Alloy

Sang Yeol Baek, Kap Ho Lee[†] and Taek Soo Kim*

Division of Nano Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology(KITECH), Techno-Park Songdo, Yeosu, Incheon 406-130, Korea

(2008년 6월 20일 접수 : 2008년 7월 4일 최종수정 : 2008년 7월 7일 채택)

Abstract The precipitation behavior in Mg-6 wt%Zn-1 wt%Y alloy annealed at different temperatures of 200°C and 400°C has been characterized by high resolution transmission electron microscope. When the alloy is annealed at 200°C for 6 hr, the plate- and the rod-shaped β_2' phases are precipitated in the matrix. The orientation relationship of plate-shaped precipitates with the matrix exhibits a $[11\bar{2}0]_{\beta_2'} \parallel [10\bar{1}0]_{\text{Mg}}$, $(0001)_{\beta_2'} \parallel (0001)_{\text{Mg}}$. While the rod-shaped precipitates have two kinds of the orientation relationships with the matrix, i.e. $[11\bar{2}0]_{\beta_2'} \parallel [0001]_{\text{Mg}}$, $(0001)_{\beta_2'} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Mg}}$ and $[11\bar{2}0]_{\beta_2'} \parallel [0001]_{\text{Mg}}$, $(\bar{1}106)_{\beta_2'} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Mg}}$. With increasing annealing time at 200°C the β_1' phases are also precipitated in the matrix and the orientation relationship exhibits a $[010]_{\beta_1'} \parallel [0001]_{\text{Mg}}$, $(603)_{\beta_1'} \parallel (01\bar{1}0)_{\text{Mg}}$ between the β_1' precipitate and the matrix. The icosahedral phases are precipitated in the alloy annealed at 400°C and exhibit a $[I2]_I \parallel [0001]_{\text{Mg}}$ relationship with the matrix.

Key words Mg-Zn-Y alloy, precipitation, orientation relationship, high resolution transmission electron microscopy.

1. 서 론

Mg-Al 및 Mg-Zn 계에 기초를 둔 대부분의 마그네슘 합금은 시효경화형 합금으로 알려져 있다. Mg계 합금에서 가장 기대되는 강화기구는 석출상들을 기지내에 미세하게 분산시키는 방법으로, 석출상들의 종류는 합금조성 및 시효온도에 따라서 달라지며 기지와 석출상들 사이의 방위관계는 합금의 기계적 특성을 결정하는 중요한 인자 중 하나이다.^{1,2)}

Mg-Zn 및 Mg-Zn-RE 합금계(RE: 희토류 원소)에서, β_1' , β_2' 및 Icosahedral 준결정상(I-상)은 중요한 강화상들로 잘 알려져 있다.³⁻⁸⁾ MgZn' 상이라고도 불리는 준안정상 β_1' 은 α -Mg 기지의 $[0001]$ 방향을 따라서 장축을 갖는 봉상 형태로 석출하며, 준안정상 β_2' 은 (0001) 면 상에 형성된다.⁹⁻¹¹⁾ 두 석출상의 구조는 모두 육방정계에 속하며($a=0.520$ nm, $c=0.857$ nm) Laves 상인 MgZn₂ 구조

와 동일한 것으로 보고되었다.¹²⁾ MgZn₂ 구조를 갖는 상은 기지와 $[0001]_{\beta_1'} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Mg}}$, $(11\bar{2}0)_{\beta_1'} \parallel (0001)_{\text{Mg}}$ 방위관계가 보고되어 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 그러나 최근, Gao와 Nie¹⁶⁾는 Mg-8 wt%Zn 합금의 200°C 등온시효에서 β_1' 상이 Mg₄Zn₇ 상과 유사한 단사정(monoclinic) 구조($a=0.520$ nm, $b=0.524$ nm, $c=1.428$ nm, $\beta=102.5^\circ$, space group C2/m)¹⁷⁾를 갖고 봉상으로 석출하는 것을 관찰하였으며, 기지와 방위관계는 $[010]_{\beta_1'} \parallel [0001]_{\text{Mg}}$, $(603)_{\beta_1'} \parallel (0110)_{\text{Mg}}$ 임을 확인 하였다. 단사정 구조를 갖는 상의 석출은 250°C에서 열처리한 Mg₉₇Zn_{2.5}Y_{0.5} 합금에서도 관찰되며, 기지와 방위관계는 β_1' 상의 $[010]$ 방향과 Mg 기지의 $[0001]$ 방향이 평행하면서 $(603)_{\beta_1'} \parallel (01\bar{1}0)_{\text{Mg}}$, $(\bar{2}01)_{\beta_1'} \parallel (2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{Mg}}$, $(200)_{\beta_1'} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Mg}}$ 및 $(202)_{\beta_1'} \parallel (\bar{1}100)_{\text{Mg}}$ 관계가 존재한다고 보고하였다.¹⁸⁾

한편, 육방정 구조를 갖는 β_2' 상은 봉상 또는 디스크 형태로 석출하며, 기지와 석출상과는 몇몇 방위관계가 보고되어 있다.^{11,13,19)} 가장 일반적으로 관찰되는 방위관계는 $[11\bar{2}0]_{\beta_2'} \parallel [10\bar{1}0]_{\text{Mg}}$, $(000\bar{1})_{\beta_2'} \parallel (0001)_{\text{Mg}}$ 으로 알려져 있으나, 장시간 열처리(과시효)한 경우에는 β_2' 상의 $(000\bar{1})_{\beta_2'}$ 면

[†]Corresponding author

E-Mail : kapho@cnu.ac.kr (K. H. Lee)

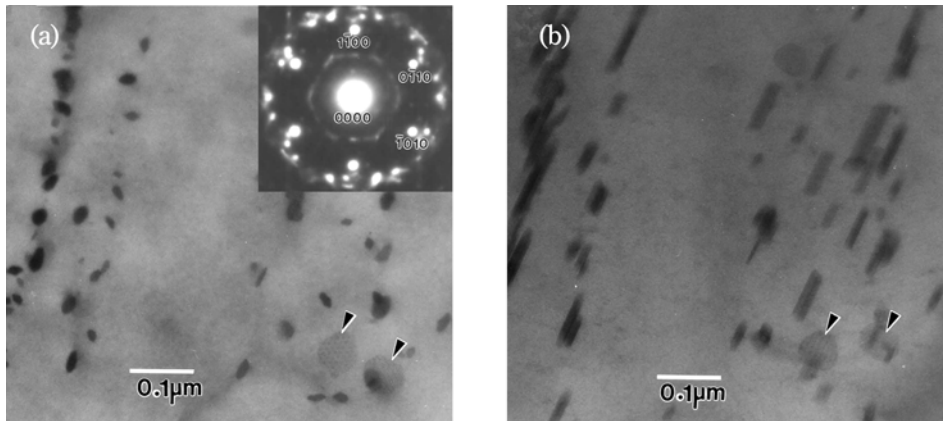


Fig. 1. TEM micrographs showing plate- and rod-shaped precipitates in sample annealed for 2 h at 200°C. The electron beam was parallel to $[0001]_{Mg}$ axis(a) and was slightly tilted from $[0001]_{Mg}$ axis(b).

이 Mg 기지의 $(0001)_{Mg}$ 면과 평행하면서 기지의 $[10\bar{1}0]_{Mg}$ 방향이 석출상의 $[11\bar{2}0]_{\beta'}$ 방향과 3.01° , -5.21° 및 -18.9° 의 방위차를 갖는 방위관계도 보고된다. 200°C에서 1000 시간 동안 열처리한 Mg-Zn합금에서는 $[11\bar{2}0]_{\beta'}$ 에 $[0001]_{Mg}$, $(1\bar{1}06)_{\beta'}$ 에 $(\bar{1}010)_{Mg}$ 방위관계를 갖는 석출상도 관찰된다.¹⁶⁾

Mg-Zn-Y 합금에서 관찰되는 I-상은 Mg_3Zn_6Y 의 화학조성을 가지며, 일반적으로 응고시 공정조직으로 존재하나, 고온시효과정에서도 석출되는 것으로 보고되어 있다.¹⁹⁾ I-상은 Mg 기지와 특정한 방위관계를 갖지 않는 것으로 알려져 있으나, Bac 등⁷⁾은 열간 압연된 Mg-Zn-Y 합금에서 I-상의 2-중 정대축(2 fold zone axis; $[I2]_I$)이 Mg 기지의 $[0001]_{Mg}$ 방향과 평행하고 I-상의 2중-대칭축과 5중-대칭축(5 fold symmetry axis)이 기지의 $\{1010\}$ 면과 약 2° 의 방위차를 갖는 I-상을 관찰하였다.

Mg-Zn-Y계 합금에서 석출되는 강화상들은 크기가 매우 작기 때문에 X-선회절 및 통상적인 전자현미경 관찰로서는 해석하기가 어렵다. 본 논문에서는 Mg-6 wt%Zn-1 wt%Y합금의 시효과정에서 석출하는 β'_1 , β'_2 및 I-상의 구조적 특성 및 방위관계를 고분해능 전자현미경상을 관찰하였으며, 관찰된 미세영역에 대한 FFT (Fast Fourier Transformation)방법을 이용하여 해석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 Mg-6 wt%Zn-1 wt% 합금은 일본 히다찌 메탈(주)에서 구입한 것으로 판재형태로 압연을 하였다. 합금을 적당한 크기로 자른 후 석영관에 진공 봉입하여 550°C에서 2시간 동안 용체화처리를 한 다음 급냉하였다. 용체화처리된 시편은 석출상들의 거동을 조사하기 위하여 실리콘 오일 또는 석영관 속에 진공 봉입하여 200°C 및 400°C에서 각각 시효처리를 하였다. 전자현미경 관찰용 시편은 연마포를 이용하여 약 0.2 mm의

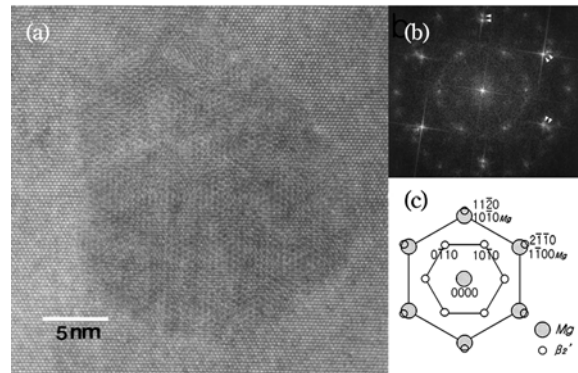


Fig. 2. (a): HREM image of the plate-shaped β'_1 precipitate observed in figure 1. (b): FFT pattern. (c): Schematic drawing of (b). The orientation relationship between the β'_1 precipitate and the matrix exhibits a $[11\bar{2}0]_{\beta'} \parallel [10\bar{1}0]_{Mg}$, $(0001)_{\beta'} \parallel (0001)_{Mg}$.

두께로 기계적 연마 후 twin jet 연마법을 이용하여 제작하였으며, 산화막을 제거하기 위하여 최종적으로 ion milling을 하였다. 전자현미경은 JEM 2010을 사용하여 고분해능상을 관찰하였으며, 관찰된 수십 nm의 크기를 갖는 석출상의 해석은 FFT (Fast Fourier Transform)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 550°C에서 2시간 동안 용체화처리를 한 후 200°C에서 6시간 열처리한 시편의 명시야상과 전자회절도형이다. (a)는 Mg의 $[0001]_{Mg}$ 입사에 의한 명시야상으로, 미세한 2종류의 석출상이 관찰된다. 하나는 화살표시한 바와 같이 최대 60 nm정도의 크기로 성장한 판상형의 석출상들로, 내부에는 Moire 줄무늬로 추측되는 격자줄무늬들이 관찰된다. 다른 하나는 마름모 또는 각

형의 형태를 갖고 10-20 nm의 크기로 성장한 석출물들이다. 대응되는 전자회절도형에는 Mg의 [0001]Mg 입사에 대응하는 기본격자반사 외에 석출상에 의한 복잡하고 특징적인 회절점들이 관찰된다. (b)는 (a)와 동일한 영역에 대하여 입사빔을 [0001]Mg로부터 약간 회전시켜 촬영한 상으로, (a)에서 화살표시한 판상형 석출상은 형태에서 변함이 없음을 알 수 있다. 그러나 마름모 또는 각형의 형태를 갖는 β' 석출상들은 전부 봉상형으로 관찰되며, 특정한 방향을 따라 성장해 있음을 볼 수 있다. 기지내에 석출한 판상형 석출상의 밀도는 봉상형의 석출상에 비하여 매우 낮다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 판상형으로 관찰되는 석출상의 [0001]Mg 입사에 의한 고분해능상(a)과 대응되는 FFT 도형(b) 및 FFT 도형의 모식도(c)이다. 고분해능상에는 20 nm의 크기를 갖는 석출상이 관찰되며, 석출상 내부에는 격자줄무늬들의 간격이 주기적으로 불일치를 이루고 있음을 볼 수 있다. (b)에는 Mg의 [0001]Mg 입사에 대응하는 기본격자반사들과 함께 육방격자를 갖는 β' 석출상의 [0001] β' 입사에 의한 규칙격자반사들이 관찰된다. Mg 기지와 석출상과의 방위관계는 (c)에 나타난 바와 같이 $[11\bar{2}0]\beta' \parallel [10\bar{1}0]_{\text{Mg}}$, $(0001)\beta' \parallel (0001)_{\text{Mg}}$ 관계임을 알 수 있다. 이와 같은 방위관계는 이전 연구자들의 결과와 일치한다.^{16,19)} Mg의 $10\bar{1}0$ 및 β' 상의 $11\bar{2}0$ 반사와 이들의 등가위치에 나타나는 반사들은 작은 면간거리의 차($d_{\text{Mg}} = 0.278$ nm, $d_{\beta'} = 0.262$ nm)에 의해 분리가 예측되며, FFT 도형에도 화살표시한 바와 같이 분명히 분리되어 관찰된다. Fig. 1의 판상형을 갖는 석출상에서 관찰된 Moire 줄무늬 또는 Fig. 2(a)의 고분해능상에 나타난 격자줄무늬들의 불일치는 상기와 같은 면간거리의 차에 의한 평행 Moire 줄무늬로 해석된다.

Fig. 3은 Fig. 1에서 봉상형으로 관찰된 석출상의 [0001]Mg 입사에 의한 고분해능상(a)과 FFT 도형(b) 및 FFT도형의 모식도(c)이다. 고분해능상에는 약 25 nm의 크기를 갖는 석출상이 관찰된다. 석출상내에는 화살표시한 바와 같이 많은 역위상 경계(antiphase boundary; APB)와 적층결함(stacking fault; SF)들이 관찰된다. 이와 같은 결함을 갖는 석출상 콘트라스트는 Singh 등에 의해 관찰된 τ_1 상²⁰⁾ 또는 β' 상¹⁸⁾과 유사하나, 대응되는 FFT도형은 모식도(c)에 나타난 바와 같이 β' 상의 $[11\bar{2}0]$ 입사에 의한 회절점들이 관찰되며, 역위상 경계를 갖는 작은 결정립들 및 적층결함에 의한 streak이 관찰된다. 석출상내부에 존재하는 역위상 경계 및 적층결함들은 β' 상이 Laves 구조를 갖기 때문에 2H(C14)-형의 적층구조와 밀접한 관계가 예상되며, 자세한 구조적 특징은 다른 논문에서 언급될 것이다. 석출상과 기지와의 방위관계는 모식도(c)에 나타난 바와 같이 $[11\bar{2}0]\beta' \parallel [0001]_{\text{Mg}}$, $(0001)\beta' \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Mg}}$ 관계임을 알 수 있다. 상기의 방위관계는 몇몇 연구자들^{9,14,15)}

에 의해 보고된 석출상과 기지의 방위관계와 일치한다.

Fig. 4는 Fig. 1에서 관찰된 봉상형을 갖는 또 다른 석출물의 [0001]Mg 입사에 의한 고분해능상(a)과 FFT 도형(b) 및 모식도(c)로, 석출상내부에는 Fig. 3(a)에서 관찰된 많은 결함 콘트라스트들이 관찰된다. 그러나 석출상과 기지와의 방위관계는 Fig. 3에서 관찰된 석출상의 방위관계와는 달리 β' 석출상의 $(0001)\beta'$ 와 기지의 $(11\bar{2}0)$ 은 평행하지 않으며, 약 17° 어긋나 있음을 알 수 있다. 석출상과 기지와의 방위관계는 Mg-Zn합금에서 Gao와 Nie¹⁶⁾에 의해 처음 보고된 $[11\bar{2}0]\beta' \parallel [0001]_{\text{Mg}}$, $(\bar{1}106)\beta' \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Mg}}$ 관계와 일치한다.

200°C에서 6시간 동안 열처리한 시편에서 관찰된 석출상들은 대부분 Fig. 3 및 4에서 관찰된 방위관계를 갖고 있으며, 다른 방위관계를 갖는 석출상들은 관찰되지 않는다. 열처리시간의 증가와 함께 β' 석출상들은 봉상형으로 성장하며, 기지에는 β' 상과는 다른 종류의 석출물 역시 관찰된다.

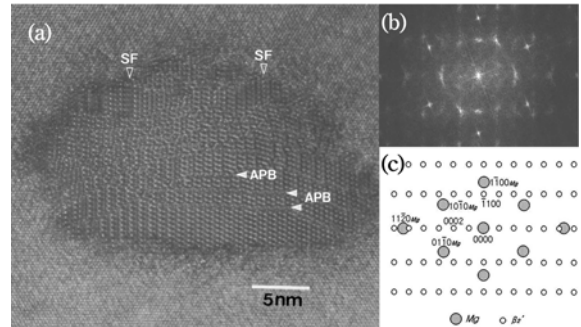


Fig. 3. (a): HREM image of the rod-shaped β' precipitate observed in figure 1. (b): FFT pattern. (c): Schematic drawing of (b). The orientation relationship between the β' precipitate and the matrix exhibits a $[11\bar{2}0]\beta' \parallel [0001]_{\text{Mg}}$, $(0001)\beta' \parallel (11\bar{2}0)_{\text{Mg}}$.

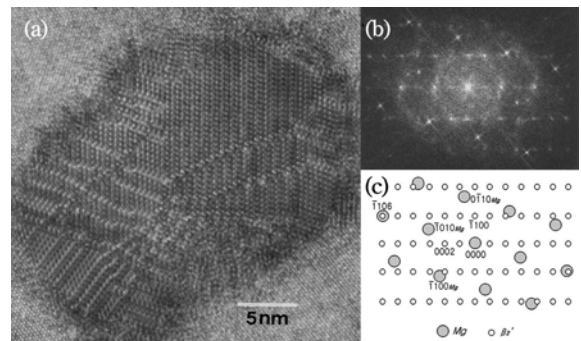


Fig. 4. (a): HREM image of the rod-shaped β' precipitate observed in figure 1. (b): FFT pattern. (c): Schematic drawing of (b). The orientation relationship between the β' precipitate and the matrix exhibits a $[11\bar{2}0]\beta' \parallel [0001]_{\text{Mg}}$, $(\bar{1}106)\beta' \parallel (10\bar{1}0)_{\text{Mg}}$.

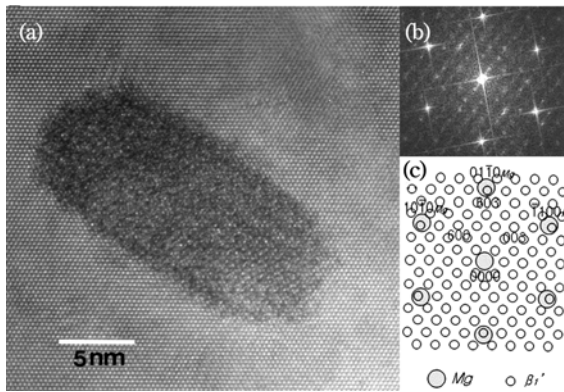


Fig. 5. (a): HREM image of the β' precipitate observed in sample annealed for 200 h at 200°C. (b): FFT pattern. (c): Schematic drawing of (b). The orientation relationship between the β' phase and the matrix exhibits a $[010]_{\beta'} \parallel [0001]_{Mg}$, $(603)_{\beta'} \parallel (01\bar{1}0)_{Mg}$.

Fig. 5는 200°C에서 200시간 동안 시효처리한 시편에서 관찰된 석출상의 고분해능상(a)과 FFT도형(b) 및 FFT도형의 모식도(c)이다. 고분해능상에는 길이와 직경이 각각 20 nm 및 10 nm의 크기를 갖는 봉상형의 석출물이 관찰되며, 대응되는 FFT도형에는 기지의 $[0001]_{Mg}$ 입사에 의한 기본격자 반사들과 함께 석출상에 의한 많은 규칙 격자반사들이 관측된다. 모식도(c)는 Mg 기지의 $[0001]_{Mg}$ 정대축에 대한 역격자점들과 함께 $Mg_{12}Zn_7$ 상(β')의 $[010]_{\beta'}$ 정대축에 대한 역격자 점들을 나타낸 것으로, FFT도형과 잘 일치함을 볼 수 있다. (b)와 (c)로부터 β' 석출상과 기지와의 방위관계는 $[010]_{\beta'} \parallel [0001]_{Mg}$, $(603)_{\beta'} \parallel (01\bar{1}0)_{Mg}$ 관계를 갖고 있음을 알 수 있으며, 다른 방위관계를 갖는 β' 석출상은 관찰되지 않는다. β' 석출상은 봉상 외에도 마름모형태가 관찰되며, 200°C에서 시효초기에는 관찰되지 않는 것으로 보아 성장속도가 β_2 상보다 느린 것으로 생각된다.

Fig. 6은 400°C에서 6시간 동안 시효처리한 시편의 전자현미경상(a)과 전자회절도형(b, c)이다. 명시야상에는 200°C에서 열처리한 시편에서 관찰된 석출상들과는 달리 기지에는 저밀도로 분포된 수백 nm 크기의 석출상들이 관찰된다. b와 c는 석출상들로부터 얻어진 전자회절도형으로 각각 Icosahedral 준결정상(I-상)의 5-중(5 fold) 및 3-중(3 fold) 대칭 정대에 대응된다. Mg-Zn-Y 합금계에서 I-상은 고온시효 초기에 생성되며, 소량으로 첨가된 Y 원소의 고갈에 의해 장시간 시효에도 크게 성장하지 않는다.¹⁹⁾ 400°C에서 시효처리한 시편에는 β_1 및 β_2 석출상들은 관찰되지 않는다. 이와 같이 시효온도에 따라서 석출되는 상들이 다른 것은 Mg 기지내에서 Zn와 Y의 확산속도 차이에 의한 것으로 해석된다. Y보다 상대적으로 확산속도가 빠른 Zn는 확산을 통해 저온시효 동안 의해 β_1 및 β_2 상을 형성하며, 고온시효에서는 Zn와 Y의 확산

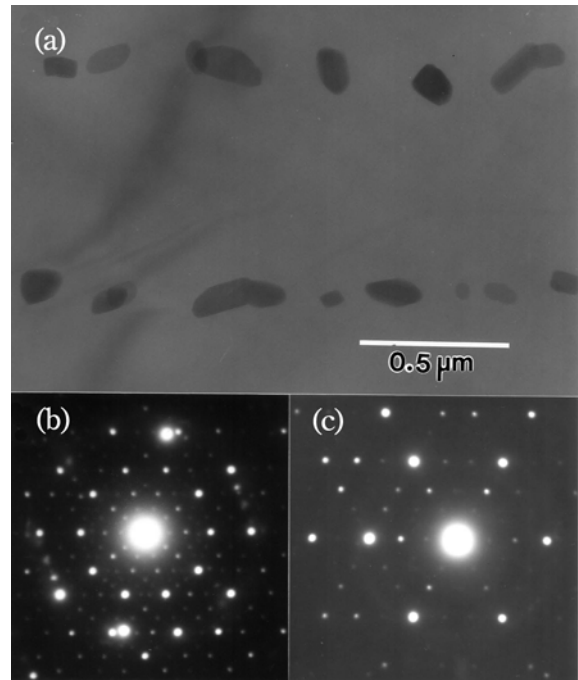


Fig. 6. (a): TEM micrograph showing icosahedral precipitates in sample annealed for 6 h at 400°C. (b) and (c): SADPs showing 5-fold and 3-fold symmetry zones of the icosahedral phase, respectively.

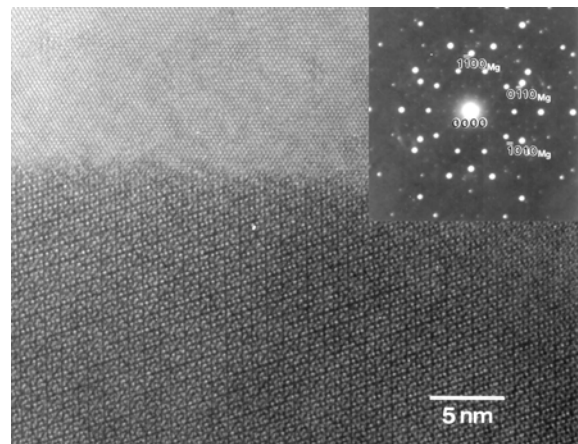


Fig. 7. HREM image and SADP of the icosahedral precipitate observed in figure 6. The electron beam was parallel to $[0001]_{Mg}$.

에 의해 Mg-Zn-Y 삼원계인 I-상이 석출된다.

Fig. 7은 Fig. 6에서 관찰된 I-상과 Mg 기지의 계면영역에 대한 고분해능상(a)과 대응되는 전자회절도형(b)이다. 고분해능상에는 기지의 $[0001]_{Mg}$ (또는 I-상의 5-중 정대축)입사에 의한 격자줄무늬들이 관찰된다. 전자회절도형에는 Mg의 $[0001]_{Mg}$ 입사에 의한 기본격자반사들과 함께 5회 대칭성을 갖는 I-상에 의한 회절점들이 관측된다. 전

자회절도형으로부터 Mg의 [0001]_{Mg} 방향과 I-상의 5-중정대축이 평행함을 알 수 있다.

4. 결 론

Mg-6 wt%Zn-1 wt%Y 합금의 시효에 따른 석출상들의 거동을 고분해능 전자현미경을 이용하여 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 200°C에서 시효초기에는 판상형과 봉상형을 갖는 2종류의 β_2' 상들이 석출하며, 판상형 석출상들은 기지와 $[11\bar{2}0]\beta_2' \parallel [10\bar{1}0]_{Mg}$, $(0001)\beta_2' \parallel (0001)_{Mg}$ 방위관계를 갖는다. 한편, 봉상형 석출상들은 기지와 $[11\bar{2}0]\beta_2' \parallel [0001]_{Mg}$, $(0001)\beta_2' \parallel (11\bar{2}0)_{Mg}$ 및 $[11\bar{2}0]\beta_2' \parallel [0001]_{Mg}$, $(\bar{1}106)\beta_2' \parallel (10\bar{1}0)_{Mg}$ 관계를 갖는 2종류의 방위관계가 관찰되며, 석출상내부에는 많은 결함이 존재한다.

2. 200°C에서 장시간 시효처리한 시편에는 봉상 또는 마름모 형태를 갖는 β_1' 상의 석출이 관찰되며, 모든 β_1' 석출상은 Mg 기지와 $[010]\beta_1' \parallel [0001]_{Mg}$, $(603)\beta_1' \parallel (01\bar{1}0)_{Mg}$ 방위관계를 갖는다.

3. 400°C에서 시효처리한 시편에는 저밀도를 갖는 I-상의 석출이 관찰되며, 기지와는 $[I2]_I \parallel [0001]_{Mg}$ 관계를 갖는다.

참 고 문 헌

1. M. X. Zhang and P. M. Kelly, *Scripta Mater.*, **48**, 379 (2003).
2. J. F. Nie, *Scripta Mater.*, **48**, 1009 (2003).
3. E. O. Hall, *J. Inst. Metals*, **96**, 21 (1968).
4. J. B. Clark, *Acta Metall.*, **13**, 1281(1965).
5. I. J. Polmear, *Mater. Sci. Technol.*, **10**, 1 (1994).
6. Z. P. Luo, S. Q. Zhang, Y. L. Tang and D. S. Zhao, *Scripta Metall. Mater.*, **32**, 1411 (1994).
7. D. H. Bae, S. H. Kim, D. H. Kim and W. T. Kim, *Acta Mater.*, **50**, 2343 (2002).
8. A. Singh, M. Nakamura, M. Watanabe, A. Kato and A. P. Tasi, *Scripta Mater.*, **49**, 417 (2003).
9. L. L. Rokhlin and A. A. Oreshkina, *Fiz. Metal. Metalloved.*, **66**, 559 (1988).
10. J. S. Chun and J. B. Bryne, *J. Mater. Sci.*, **4**, 851 (1969).
11. L. Y. Wei, G. L. Dunlop and H. Westengen, *Metall. Mater. Trans.*, **A26**, 1705 (1995).
12. Y. Komura and K. Tokunaaga, *Acta Cryst.*, **36B**, 1548 (1980).
13. J. Gallot and R. Graf, *Comptes. Rendus. Acda. Sci.*, **261B**, 728 (1965).
14. J. Gallot, K. Ral, R. Graf and A. Guinier, *Comptes. Rendus. Acda. Sci.*, **258B**, 2818 (1964).
15. L. Sturkey and J. B. Clark, *J. Inst. Metals*, **88**, 177 (1959-60).
16. X. Gao and J. F. Nie, *Scripta Metall.*, **56**, 645 (2007).
17. Q. B. Yang and K. H. Kuo, *Acta Cryst.*, **A43**, 787 (1987).
18. A. Singh and A. P. Tasi, *Scripta Metall.*, **57**, 941 (2007).
19. I. J. Kim, D. H. Bae and D. H. Kim, *Mater. Sci. Eng.*, **A359**, 313 (2003).
20. A. Singh, M. Watanabe, A. Kato and A. P. Tsai, *Mater. Sci. Eng.*, **A385**, 382 (2004).