

구리 합금을 위한 초고융점 원소의 용융산화물 확산 공정

송정호 · 노윤영 · 송오성[†]
서울시립대학교 신소재공학과

Diffusion of the High Melting Temperature Element from the Molten Oxides for Copper Alloys

Jeongho Song, Yunyoung Noh and Ohsung Song[†]

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Republic of Korea

(Received October 5, 2015 : Revised January 20, 2016 : Accepted January 21, 2016)

Abstract To alloy high melting point elements such as boron, ruthenium, and iridium with copper, heat treatment was performed using metal oxides of B_2O_3 , RuO_2 , and IrO_2 at the temperature of 1200 °C in vacuum for 30 minutes. The microstructure analysis of the alloyed sample was confirmed using an optical microscope and FE-SEM. Hardness and trace element analyses were performed using Vickers hardness and WD-XRF, respectively. Diffusion profile analysis was performed using D-SIMS. From the microstructure analysis results, crystal grains were found to have formed with sizes of 2.97 μm . For the copper alloys formed using metal oxides of B_2O_3 , RuO_2 , and IrO_2 the sizes of the crystal grains were 1.24, 1.77, and 2.23 μm , respectively, while these sizes were smaller than pure copper. From the Vickers hardness results, the hardness of the Ir-copper alloy was found to have increased by a maximum of 2.2 times compared to pure copper. From the trace element analysis, the copper alloy was fabricated with the expected composition. From the diffusion profile analysis results, it can be seen that 0.059 wt%, 0.030 wt%, and 0.114 wt% of B, Ru, and Ir, respectively, were alloyed in the copper, and it led to change the hardness. Therefore, we verified that alloying of high melting point elements is possible at the low temperature of 1200 °C.

Key words copper alloy, vacuum furnace, molten oxide, vickers hardness, high melting temperature element.

1. 서 론

금(gold, Au)은 전기전도도와 내식성이 우수하여 전기, 반도체 등 여러 분야에서 사용되고 있으며, 특히 장신구용으로 널리 사용되어온 귀금속이다.¹⁾

이와 같이 금을 장신구로 사용하기 위해서는 내구성이 요구되는데 금의 경우 비교적 무른 성질을 가지고 있어 강도를 높일 필요가 있다. 이에 기존에는 순금 대신 14K, 18K 등으로 주로 구리와 은을 합금하여 사용하며, 합금되는 은과 구리의 비율을 조절하여 옐로우, 화이트골드 등으로 제품화가 되고 있다.^{2,3)}

최근에는 소비자의 다양한 니즈가 요구되어 기존의 옐로우, 화이트골드 이외에 레드골드 및 그린, 퍼플골드 등

의 칼라골드가 개발되었으며, 이중 레드골드의 경우 옐로우, 화이트골드 다음으로 수요가 급격하게 늘어나고 있는 상황이다.

레드골드는 금합금 내 구리성분이 다량 포함된 합금으로 Au-Ag-Cu 삼원 상태도 내에서 Cu 방향으로 치우친 함량을 보이는 레드에서 핑크 색상에 해당하는 합금체이다.⁴⁾

그러나 레드골드 합금의 경우 $AuCu_x$ 의 규칙상이 존재하는데, 이러한 Au, Cu 원자의 규칙적 배열로 인해 결정구조가 변화하여 매우 취성이 높은 특성을 띠게 되어 제품화를 위한 가공 시 합금재가 파괴되어 불량률이 높아지는 문제점을 가지고 있다.⁵⁾

따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 레드골드 고유의

[†]Corresponding author

E-Mail : songos@uos.ac.kr (O. Song, Univ. of Seoul)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

색상을 해치지 않고 Au, Cu에 모두 잘 고용되며 규칙상을 방지할 수 있는 제 3 원소의 합금이 필요하다. 이러한 조건을 충족시키는 원소로는 보론(B) 또는 백금족 원소인 이리듐(Ir) 등이 있으며, D. Ott 등⁶⁾은 Au-Ag-Cu 합금재에 Ir 등을 합금하여 결정립 크기를 조절함으로써 이러한 문제를 해결할 수 있는 가능성을 제시하였다. 최근에는 레드골드용 구리 모합금에 루테튬(Ru) 등을 투입한 합금 재료를 사용하고 있다.

그러나 Au, Cu의 용점은 1200 °C 이하이며, B, Ru, Ir과 같은 고용점 원소의 용점은 약 2500 °C로 이들을 합금하기 위해서는 초고온을 유지할 수 있는 열처리공정인 아크멜팅 또는 스킨멜팅 방법을 사용해야 한다.⁷⁾ 아크멜팅은 흑연 등으로 제조된 전극 또는 용해하고자 하는 금속 자체 전극과 금속 사이에 아크방전을 일으켜 발생하는 열을 이용하여 금속을 녹이는 방법으로 이때 용융된 금속의 증발을 막기 위해 비활성 기체 분위기 또는 진공분위기에서 열처리를 진행하는 방법이다.⁸⁾ 스킨멜팅법은 1960년대 고안된 열처리 방법으로 용해시키고자 하는 물질을 자체 도가니로서 사용하며 고주파유도 가열을 통해 이론상 원하는 온도로 승온이 가능하며 주로 지르코니아 단결정 합성에 사용되는 방법이다.⁹⁾ 그러나 아크멜팅과 스킨멜팅법의 공정비용은 진공 또는 대기분위기에서 열처리하는 비용보다 고가이기 때문에 제품의 단가가 높아지는 문제점이 있다.

반면에 이러한 고용점 금속 원소들의 산화물인 B₂O₃, RuO₂, IrO₂의 용융온도는 각각 450, 1200, 1100 °C로 구리, 금과 같이 1200 °C의 열처리를 통해 용융시키면 모두 용해되어 액상 산화물로 존재한다. 이때 액상 산화물은 순금속과 비중차에 의해서 상부에서 위치하고 하부에는 금속으로 위치하여 액상에 의한 계면부의 빠른 상호확산에 의해 산화물로부터 유리된 고용점 원소가 구리 내로 확산하여 합금화 시키는 것이 가능할 수 있다.

상기 B 및 백금족 원소인 Ru, Ir 등을 구리 내에 확산, 투입하기 위해 금속의 환원에 대해 산소분압을 고려하여 표시한 열링감 다이어그램에 근거하여 열역학적인 평형상태에서는 1200 °C 10⁻³⁴ atm P_{O₂} 라는 초고진공이 필요하지만 실제적으로 비평형상태에서는 비교적 큰 산소분압에서 가능한지에 대해 규명되지 않았다.¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 레드골드를 제작을 위한 구리 투입 시 Au-Cu 규칙상 방지를 위한 미량의 초고융점 원소를 합금 투입하기 위해 5.0 × 10⁻³ Torr 이하의 진공분위기 내에서 산화물을 이용한 비교적 저온의 열처리를 통한 합금을 진행하고 이에 대한 물성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

B, Ru, Ir의 세 가지 고용점 원소를 비교적 저융점인 구리에 합금하기 위해 각각 B₂O₃(SigmaAldrich, Boric anhydride, 99.98%), RuO₂(SigmaAldrich, Ruthenium(IV) oxide, 99.9%), IrO₂(SigmaAldrich, Iridium(IV) oxide, 99.9%) 산화물과 고순도 구리(Kojundo chemical Lab Co., LTD., pure copper, 99.99%)를 사용하였다. 합금비 99.9:0.1의 구리 : 고용점 원소 제조를 위해 산화물 내 oxide를 제외한 실제 고용점 원소의 함유량을 계산하여 최종적으로 각각 19.99 g의 구리 내 B₂O₃-0.0646 g, RuO₂-0.0264 g, IrO₂-0.0233 g을 칭량하여 합금을 진행하고자 하였다.

진공열처리는 준비된 판상형의 합금용 구리를 도가니 내에 위치시킨 후 칭량한 B, Ru, Ir 금속산화물 파우더를 각각 구리 상부에 균일하게 도포한 뒤 진공로(YL-TF-40/13모델)를 이용하여 5.0 × 10⁻³ Torr 이하의 진공도 하에서 승온 속도 5 °C/min로 1200 °C-30분 열처리 후 공랭하여 진행하였다.

각 시료의 미세구조를 분석하기 위해 결정립계를 선택적으로 에칭 후 광학현미경을 이용하였다. 에칭시료는 35 wt%의 HNO₃ 용액에 폴리싱 된 구리시료를 15 초간 침적시켜 준비하였다. 이후 광학현미경(GIA Instruments사 815000모델)을 이용하여 시편의 상부로부터 광원이 조사되는 두상광 조명하에서 에칭 된 결정립계 확인을 통해 결정립의 크기분석을 진행하였다. 광학현미경 이미지는 광학현미경 접안렌즈부에 부착된 디지털카메라(Nikon사 Coolpix4500모델)를 이용하여 확보하였다.

합금된 구리시료에 대해 비커스경도를 확인하기 위해 미세경도기(vickers hardness test, Mitutoyo사, MVK-H1 모델)를 이용해 비커스 경도를 측정하였다. 0.5 kgf의 하중을 15 초간 시료에 인가하여 측정하였으며 오차율을 줄이기 위해 시료 당 3회 측정 후 평균값을 계산하여 경도값을 정하였다.

합금된 구리시료 내 초고융점 원소의 함량을 정량적으로 확인하기 위해 D-SIMS(dynamic SIMS, Cameca사, IMS4FE7모델)를 이용하여 분석을 진행하였다. 측정을 위해 각 시료를 5 × 5 × 1 mm의 판상형으로 준비한 후 O₂+ ion gun을 이용하여 Impact energy-8 keV, current-30 nA, raster size 200 μm, MRP 약 1500 조건으로 진행하였다.

합금된 구리합금 시료에 대해 초고융점 합금의 정량적인 투입량을 확인하고자 wavelength-dispersive X-ray spectroscopy(WD-XRF, Shimadzu사, XRF-1700) 분석을 진행하였다. Rh 타겟을 사용하여 40 kV의 전압, 90 mA 전류의 분석조건으로 각 합금재에 대해서 분석을 진행

하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 (a)의 순수한 구리와 (b)~(d)의 고용점 원소의 산화물과 함께 열처리한 구리 시료의 단면을 70 wt%의 질산과 DI water를 1:1로 혼합한 용액을 이용하여 15 초간 에칭 한 후 확인한 광학현미경 이미지이다.

Fig. 1(a)는 진공열처리한 순수한 구리시료의 단면을 15 초간 에칭한 후 확인한 광학현미경 이미지이다. 결정립의 크기는 2.97 mm로 나타내었으며, 이는 진공 열처리 후 공랭 처리 시 느린 냉각속도로 인해 입계가 성장하여 나타난 결과로 판단되었다. 또한 명확하게 결정립계가 확인되어 목적인 바와 같이 에칭이 된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 1(b)는 진공열처리한 B_2O_3 산화물이 첨가된 구리합금 시료의 단면을 15 초간 에칭 한 후 확인한 광학현미경 이미지이다. 시료 전반부에 걸쳐 평균 약 1.24 mm 크기의 결정립을 확인할 수 있으며, 시료전반부에 걸쳐 세포상을 확인할 수 있었다. 세포상은 단일성분의 금속속에서의 열처리로는 생성되지 않으며, 2원계 이상의 합금 시에만 응고과정에서 나타나는 상이다.¹¹⁾ 따라서 B_2O_3

산화물이 첨가된 구리합금의 경우 순수한 구리에 비해 결정립의 크기가 줄어들고 세포상이 확인되어 간접적으로 B이 용해 중에 환원되어 구리와 합금 된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 1(c)는 진공열처리한 RuO_2 산화물이 첨가된 구리합금 시료의 단면을 Fig. 1(a)와 동일하게 에칭한 후 확인한 광학현미경 이미지로 시료 중앙부와 우측부에 평균 1.77 mm의 결정립계를 확인할 수 있었으며, Fig. 1(b)와 마찬가지로 진회색의 세포상을 확인할 수 있었다. 따라서 RuO_2 첨가에 따른 결정립 미세화와 세포상을 통해 RuO_2 로부터 환원된 Ru이 구리와 합금된 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 1(d)는 진공열처리한 IrO_2 산화물이 첨가된 구리합금 시료의 단면을 Fig. 1(a)와 동일하게 에칭을 진행한 광학현미경 이미지이다. 평균 약 2.23 mm의 결정립계를 확인할 수 있었으며 Fig. 1(a)에 비해 결정립 미세화가 진행된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 Ir의 경우 대표적인 고용점 원소로 통상 다른 금속 모재에 미량원소로 첨가하여 결정립 미세화를 시킨다고 이미 잘 알려진 바 있다.⁶⁾ 또한 시료 전반에 걸쳐 세포상이 성장한 수지상이 생성된 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 IrO_2 로부터 환원된 Ir이 구리와 합금된 것을 확인할 수

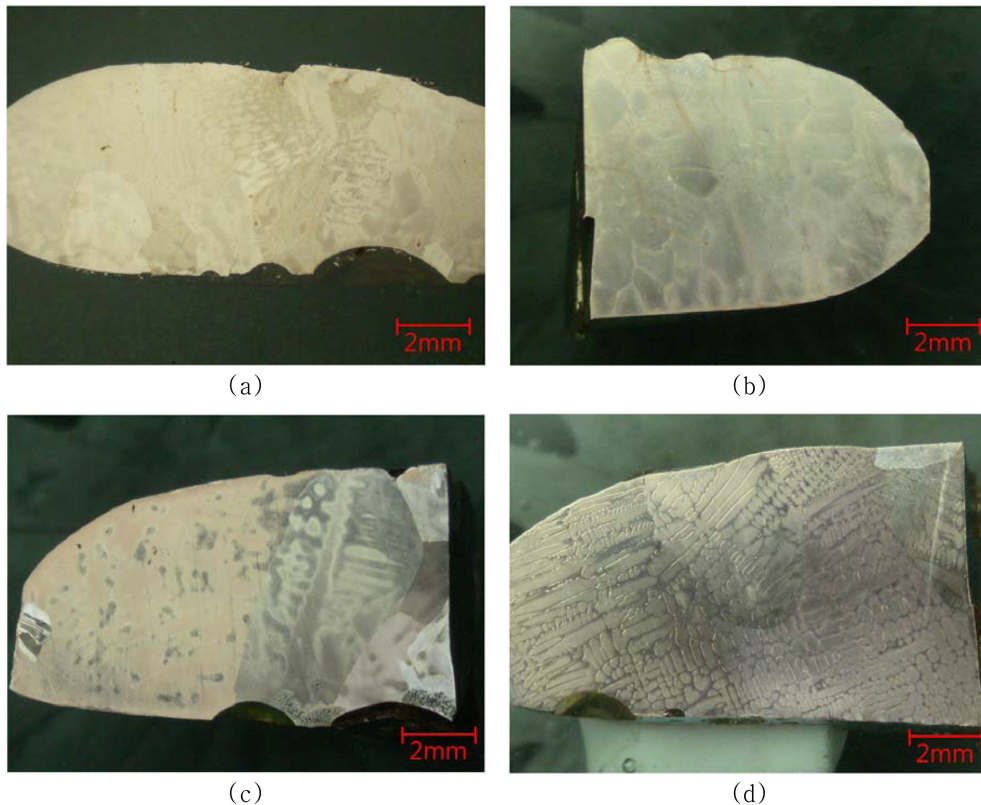


Fig. 1. Microscope images of (a) Cu only, (b) Cu+ B_2O_3 , (c) Cu+ RuO_2 and (d) Cu+ IrO_2 alloys after heat treatment 1200 °C - 30 min. at vacuum atmosphere and etching for 15 seconds.

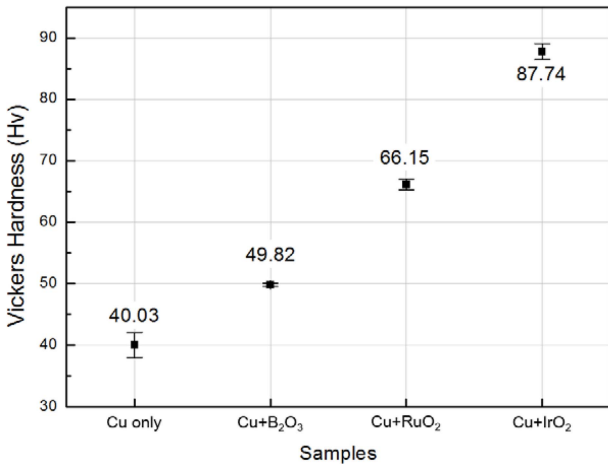


Fig. 2. Vickers hardness of Cu and Cu alloy samples.

있었다.

따라서 광학현미경 분석을 통해 진공열처리 후 공랭에 의한 느린 냉각속도로 인해 결정립의 크기가 비교적 커 정량적인 입도변화를 확인할 수는 없었으나 기존 구리에 비해 결정립의 크기가 감소하고 세포상과 수지상이 생성되어 고용점 원소와 구리의 합금이 목적인 바와 같이 가능함을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 순수한 구리와 고용점 원소의 산화물을 구리와 합금한 시료의 비커스경도 결과를 나타낸 그래프이다. 순수한 구리 시료의 경우 비커스 경도가 40.03으로 가장 낮았으며 B, Ru, Ir이 합금된 시료의 경우 각각 49.82, 66.15, 87.74로 순수한 구리시료에 비해 최대 2.2배 증가하였다. 순구리에 비해 고용점 원소가 합금된 구리시료의 경우 앞서 광학현미경 결과에서 나타난 바와 같이 결정립의 크기가 감소함에 따라 경도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 Oh 등^{12,13)}이 합금의 기계적 특성향상의 경우 결정립의 미세화를 통해 가능하다고 보고한 바와 잘 일치하였다. 한편, 고용점 원소가 합금된 3가지의 구리 시료만을 비교할 경우 결정립이 커짐에도 불구하고 경도가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 B, Ru, Ir의 원자반지름이 각각 90, 134, 136 pm로 금속의 여러 강화기구 중 원자반지름의 차이에 의해 발생하는 고용체 강화에 의한 결과로 판단되었다.^{14,15)}

Fig. 3은 Cu-B, Cu-Ru, Cu-Ir 합금재의 D-SIMS 결과를 나타낸 그래프로 표면으로부터 스퍼터링을 30분간 진행하여 각각 B, Ru, Ir의 농도 값을 wt%로 환산하여 나타내었다.

Fig. 3(a)는 Cu-B 합금재의 D-SIMS 결과를 나타낸 그래프이다. 이때 0~4분까지의 함량은 D-SIMS에서 발생할 수 있는 산소에 의한 표면효과라고 가정하여 측정할 결과, 4~30분 동안의 B의 평균함량은 0.059 wt%로 나타났다. 또한 이를 스퍼터링 시간에 따른 거리환산을 분당 1 μm라고 가정한 후 식(1)의 확산계수 공식을 이용하여 계산한 결과 B의 확산계수는 $3.64 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 확인되었다.

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1)$$

Fig. 3(b)는 Cu-Ru 합금재의 D-SIMS 결과를 나타낸 그래프로 Fig. 3(b)와 마찬가지로 0~4분까지는 표면효과에 의한 오차범위를 제외하고 4~30분 동안의 Ru의 평균함유량은 0.030 wt%로 확인되었으며, 확산계수는 $5.82 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 확인되었다. 이는 목표했던 함량인 0.1 wt%에 못 미치는 수치이나 장비의 특성 상 오차범위를 고려해 보았을 때 충분히 합금된 것으로 판단되었다.

이러한 B, Ru의 확산계수 결과를 볼 때 B가 Ru에 비해 더 높은 확산계수를 가지고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 B의 경우 확산 속도가 Ru에 비해 빨라 같은 시간동안 합금 시 Cu 내부까지 더 많이 고용되는 것으로 판단되었다.

Fig. 3(c)는 Cu-Ir 합금재의 D-SIMS 결과를 나타낸 그래프로 Fig. 3(a)와 동일하게 Ir의 평균 함유량을 계산해 본 결과 0.114 wt%를 나타내었다. 이러한 결과는 목표했던 함량인 0.1 wt%보다 높게 나타내었는데 이는 기기 특성상의 오차범위로 판단되었다. 한편 Fig. 3(a)와 3(b)와는 달리 스퍼터링 시간이 증가함에 따라 Ir의 함량이 감소하지 않고 그대로이거나 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Ir이 식각 깊이 이상으로 고용되었거나 CuO 형태로의 역확산에 의한 산화물 함유량의 감소로 인해 나타난 결과로 판단되었다.

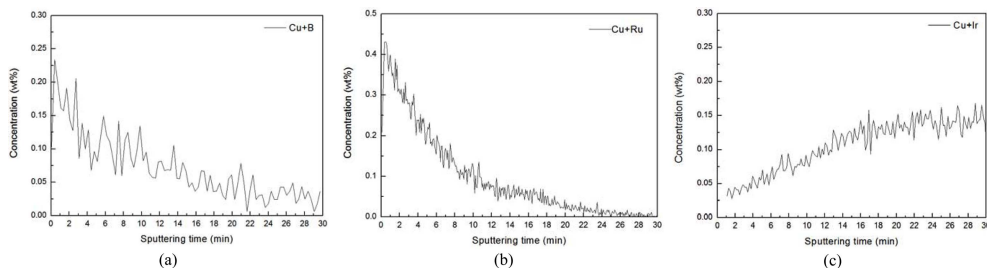


Fig. 3. D-SIMS depth profile of (a) Cu-B, (b) Cu-Ru, and (c) Cu-Ir alloys.

Table 1. WD-XRF Results.

elements samples	[wt%]					
	Cu	B	Ru	Ir	Si	Fe
Cu only	99.212	-	-	-	0.751	0.036
Cu-B	98.953	-	-	-	1.007	0.040
Cu-Ru	98.805	-	0.086	-	1.060	0.048
Cu-Ir	98.523	-	-	0.062	1.387	0.027

따라서 D-SIMS 분석을 통해 구리 내에 각 금속산화물로부터 고용점 원소가 확산되어 합금될 수 있음을 정량적으로 확인하였다.

Table 1은 Cu, Cu-B, Cu-Ru, Cu-Ir 합금재의 WD-XRF 결과를 나타낸 표이다.

순수한 구리의 경우, 본 실험에서 사용된 99.99 wt%의 시료를 사용하여 측정을 진행하였으나 결과로서 Cu의 함량은 99.212 wt%와 이외에 소량의 불순물로 Si, Fe가 각각 0.751, 0.037 wt%가 함유되어있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 WD-XRF의 분석 시 나타나는 오차 범위로 판단되었다.

Cu-B 합금재의 경우, 구리는 98.953 wt%로 나타났으며 이외의 불순물로 Si, Fe가 각각 1.007, 0.040 wt%로 나타났다. B를 합금하였음에도 불구하고 B의 함량이 측정되지 않았는데, 이는 WD-XRF 장비 특성상 Na 이하의 경원소의 경우 인텐시티의 확인이 불가능하여 B의 검출이 안된 것으로 판단되었다.¹⁶⁾ 한편, Cu의 함량은 98.953 wt%로 순구리에 비해 낮은 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에 사용된 WD-XRF 기기의 경우, 분석 시 검출되는 원소들의 총합을 100 wt%로 설정하고 각 원소의 비율을 나타내기 때문에 이러한 결과에 B가 표현되지 않았으나 상대적으로 구리의 비율은 낮아지고 Si와 Fe 불순물의 비율은 높게 표현된 것으로 판단되었다. 따라서 이전의 순구리 분석결과를 고려해 보았을 때 간접적으로 B가 합금된 것으로 판단 할 수 있었다.

Cu-Ru 합금재의 경우, 다른 합금재와는 달리 Zr 필터를 장착하여 측정하였다. 이러한 이유는 기존 WD-XRF 장비의 경우 x-선을 생성하기 위해 Rh 양극을 사용하는데, Rh 양극의 경우 Ru 피크와 중첩되기 때문에 이를 피하기 위해 Zr 필터를 이용하여 Ru의 함량을 측정하였다. 이때 Ru의 함량은 0.086 wt%로, 본 논문에서 제시한 0.1 wt%보다는 비교적 낮게 측정된 것을 확인하였다. 그러나 이러한 결과는 기기 분석 오차율을 고려해 볼 때 Ru의 투입이 성공적으로 진행되었음을 직접적으로 의미하였다.

Cu-Ir 합금재의 경우, Ir의 함량이 0.062 wt%로 나타났으며, 이는 목적인 0.1 wt% 보다는 비교적 낮은 수치이나 WD-XRF의 분석 오차율을 고려하면 성공적으로 Ir

의 투입이 진행되었음을 확신할 수 있었다.

따라서 WD-XRF를 통해 구리 내에 각 금속산화물로부터 고용점 원소가 확산되어 합금될 수 있음을 직간접적으로 확인하였다.

4. 결 론

고용점을 가진 B, Ru, Ir과 같은 원소를 비교적 용점이 낮은 구리에 합금하기 위해 이들의 금속 산화물을 이용하여 진공분위기 하에서 1200 °C-30분 열처리를 통해 합금을 진행하였다. 미세구조 분석 결과 금속산화물을 이용한 고용점 원소가 합금 된 구리 시료의 경우 기존 구리에 비해 결정립의 미세화가 진행되었으며 시료 전반에 걸친 세포상과 수지상의 생성을 확인할 수 있었다. 비커스경도 분석 결과 기존 구리 시료에 비해 최대 2.2배 증가하여 합금의 유무를 간접적으로 확인할 수 있었다. D-SIMS분석결과 구리 내에 각 고용점 원소의 피크를 확인하였으며 WD-XRF를 통해 이들의 정량적인 함량을 측정하여 금속산화물을 이용한 고용점 원소의 구리 내 합금 가능성을 정량적으로 확인할 수 있었다.

Acknowledgement

This work(Grants No. C0261970) was supported by Business for Cooperative R&D between Industry, Academy and Research Institute funded Korea Small and Medium business Administration in 2015.

References

1. J. S. Lin, C. C. Chen, E. W. G. Diau and T. F. Liu, *J. Mater. Process. Technol.*, **206**, 425 (2008).
2. C. Cretu and E. V. D. Lingen, *Gold Bull.*, **32**, 115 (1999).
3. W. S. Rapson, *Gold Bull.*, **23**, 125 (1990).
4. X. J. Zhang, K. K. Tong, R. Chan and M. Tan, *J. Mater. Process. Technol.*, **48**, 603 (1995).
5. M. J. Lagos, P. A. S. Autreto, J. Bettini, F. Sato, S. O. Dantas, D. S. Glavao and D. Ugarte, *J. Appl. Phys.*, **117**, 094301 (2015).
6. D. Ott and C. J. Raub, *Gold Bull.*, **14**, 69 (1981).
7. C. Gross, W. Assumus, A. Muiznieks, A. Muhlbauer, C. Stenzel and O. Schulz, *J. Cryst. Growth*, **198-199**, 188 (1999).
8. H. Nishiyama, T. Sawada, H. Takana, M. Tanaka and M. Ushio, *ISIJ Int.*, **46**, 705 (2006).
9. S. Berendts and M. Lerch, *J. Cryst. Growth*, **336**, 106 (2011).
10. H. J. T. Ellingham, *J. Soc. Chem. Ind.*, **63**, 125 (1944).

11. D. A. Porter, K. E. Easterling, Phase Transformation in Metal and Alloys, 3th ed, p.357, T. J. Press Ltd., Cornwall, England (1992).
12. Y. S. Oh, M. S. Thesis, p.1-2, KAIST, Daejeon, Korea (2011).
13. W. F. Miao and D. E. Laughlin, *Scr. Mater.*, **40**, 873 (1999).
14. Ø. Ryen, B. Holmedal, O. Nijs, E. Sjölander and H. Ekström, *Metall. Mater. Trans. A*, **37**, 1999 (2006).
15. P. H. Kitajian and W. D. Nix, *Acta Mater.*, **46**, 701 (1998).
16. I. W. Croudace, A. Rindby and R. G. Rothwell, *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **267**, 51 (2006).