

방전 플라즈마 소결법을 이용한 Al-Ni-Co-Y 벌크 비정질 합금의 제조

이정표 · 이진규*
공주대학교 신소재공학부

Synthesis of Al-Ni-Co-Y Bulk Metallic Glass fabricated by Spark Plasma Sintering

Jeong Pyo Lee and Jin Kyu Lee*

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan, 31080, Republic of Korea
(Received February 14, 2023; Revised February 20, 2023; Accepted February 24, 2023)

Abstract In this study, an $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ (at%) bulk metallic glass is fabricated using gas-atomized $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ metallic glass powder and subsequent spark plasma sintering (SPS). The effect of powder size on the consolidation of bulk metallic glass is considered by dividing it into $5\ \mu\text{m}$ or less and $20\text{--}45\ \mu\text{m}$. The sintered $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ bulk metallic glasses exhibit crystallization behavior and crystallization enthalpy similar to those of the $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ powder with $5\ \mu\text{m}$ or less and it is confirmed that no crystallization occurred during the sintering process. From these results, we conclude that the Z-position-controlled spark plasma sintering process, using superplastic deformation by viscous flow in the supercooled liquid-phase region of amorphous powder, is an effective process for manufacturing bulk metallic glass.

Keywords: Powder, Spark plasma sintering, Bulk metallic glass, Amorphous

1. 서 론

벌크 비정질 합금(bulk metallic glass, BMG)은 기존의 금속재료와 비교하여 높은 강도를 가지고 있으며, 넓은 탄성한계(elastic limit)를 지니고 있으며, 과냉각 액상 영역(supercooled liquid region, ΔT)에서 초소성 특성을 이용하여 다양한 형상으로의 제조가 가능한 장점이 있다[1-4]. 최근에 비정질 형성능(glass forming ability)이 우수한 여러 합금들이 개발되고, 소재의 균질성(homogeneity) 및 우수한 성형성(formability)을 활용한 공학적 소재로의 적용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 임계 냉각 속도가 낮은 다성분계의 Zr계, Ti계, Pd계 등의 몇 가지 합금계를 제외하고는 주조법에 의해 수십 mm 이상의 벌크 형태로의 제조는 제한적이다. 최근에는 비정질 분말과 리본을 이용하여 과냉각 액상 영역에서 벌크 형태로 성형하

여 제조하는 기술들이 개발되고 있다[5-7]. 비정질 분말을 이용한 분말 성형 공정은 비정질 형성능이 낮더라도 가스 분무(gas atomization) 분사법을 이용하여 비정질 분말을 제조하고 이를 과냉각 액상 영역에서 벌크 형태로 성형할 수 있으므로, 주조 공정에 의해 제조된 합금보다 크기가 큰 형태로 제조할 수 있고, 다양한 형상으로 제조가 가능한 장점이 있다.

비정질 분말의 벌크화는 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)와 결정화 온도(crystallization temperature, T_x) 사이 구간인 과냉각 액상 영역(supercooled liquid region, ΔT)에서 비정질 소재의 고유한 점성 유동(Newtonian viscous flow)에 의한 초소성 변형을 이용하여 가능하다[8, 9]. 이러한 점성유동에 의한 비정질 분말의 벌크화는 유리전이온도와 결정화 온도 사이에서 가능하므로 가능한 넓은 과냉각 액상 영역을 가지는 비정질 합금이 적합하고,

- 이정표: 학생, 이진규: 교수

*Corresponding Author: Jin Kyu Lee, TEL: +82-41-521-9388, FAX: +82-41-568-5766, E-mail: jklee71@kongju.ac.kr

결정화가 일어나지 않도록 성형 시간을 최소화하여야 한다. 비정질 분말의 벌크화 공정에 사용되는 분말 성형법으로는 온갓 압연(warm rolling), 온갓 압출(warm extrusion), 방전 플라즈마 소결법(spark plasma sintering) 등이 있다. 이 중 방전 플라즈마 소결법은 분말에 직류의 펄스 전류를 인가할 때 발생하는 주울 열(Joule heating)과 분말 입자 사이에서 발생하는 방전 플라즈마를 이용하여 저항 가열과 가압에 의해 빠른 시간내에 소결을 하는 공정이다. 방전 플라즈마 소결법은 기존의 열간 가압 소결법(hot press)에 비해 빠른 승온 및 냉각으로 인해 단시간에 소결할 수 있으므로 비정질 합금의 소결시 결정화를 방지할 수 있고 결정상의 생성 및 성장을 억제할 수 있는 장점이 있으므로 최근 벌크 비정질 합금의 제조에 널리 활용되고 있다[10, 11].

Al계 합금은 경량 고강도 재료로서 비강도가 높고 가공성이 우수하여 항공기와 수송기기 등의 구조재료 분야에서 널리 사용되고 있다. 특히 기존의 Al계 합금과 비교하여 우수한 강도를 가지는 Al-Ni-Si 비정질 합금이 급랭 응고법에 제조되면서 경량 고강도 재료로서의 활용 가능성에 관한 연구가 진행됐다[12, 13]. 특히 Al-TM(transition metal)-RE(rare earth)계 합금의 경우 비정질 기지에 나노 스케일의 제 2상이 균일하게 분포된 미세조직을 가지고 있으며, 1 GPa 이상의 강도를 가지는 것으로 보고되었다[14]. 그러나 Al계 비정질 합금의 경우 최대 비정질 형성능이 1 mm 이하이므로 주로 리본과 분말의 형태로 되어 왔다. 최근에는 기계적 합금화 또는 가스분무법에 의해 비정질 분말을 제조한 후 방전 플라즈마 소결법에 의해 벌크화하는 연구가 제한적으로 보고되고 있다[15, 16]. 직경 1 mm의 비정질 형성능을 가지는 것으로 보고된 $Al_{86}Y_{4.5}Ni_7Co_1La_{1.5}$ 조성의 경우 과냉각 액상 영역은 약 15 K로 점성 유동에 의한 벌크화를 하기에는 충분한 온도 구간을 가지지 않는다[17]. 그러므로 분말의 벌크화에 적합한 Al계 비정질 합금은 비정질 형성능이 작더라도 과냉각 액상 영역이 넓은 조성이 더 적합하다.

본 연구에서는 상대적으로 넓은 과냉각 액상 영역을 가지는 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8$ 비정질 합금 분말을 가스 분무법에 의해 제조하였다. 제조된 비정질 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8$ 비정질 분말을 방전 플라즈마 소결법에 의해 벌크 비정질 합금을 제조하고, 미세조직 및 소성 변형에 미치는 초기 분말의 크기의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Al, Ni, Co, Y 원소(순도 99.9% 이상)들을 Ar(순도 99.999%) 분위기에서 아크 용해 장비를 이용

하여 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8(at\%)$ 조성의 모합금을 제조하였으며, 제조된 모합금은 유도용해로에서 재용해 후 가스 분무하여 비정질 분말을 제조하였다. 제조된 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8$ 비정질 분말을 분급하여 $5\ \mu m$ 이하와 $20\sim 45\ \mu m$ 크기를 가지는 비정질 분말을 사용하였다. 제조된 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8$ 비정질 분말은 방전 플라즈마 소결 장비(SPS, Dr. SINTER SPS1050, Sumitomo)를 이용하여 벌크 비정질 합금으로 소결하였다. 소결 공정은 직경 10 mm의 초경 몰드에 비정질 분말을 충전하고, 챔버 내에 장입한 후 진공 분위기(5×10^{-2} Torr)에서 600 MPa의 압력을 가한 후 40 K/min의 속도로 상온에서 결정화 온도(T_x) 직전까지 온도를 증가시키면서 소결을 진행한 후 공랭하여 직경 10 mm, 두께 3 mm를 가진 디스크 형태의 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8$ 벌크 비정질 소재를 제조하였다.

제조된 비정질 분말 및 벌크 비정질 소재의 미세조직을 관찰하기 위해서는 주사전자현미경(SEM, MIRA LMH, TESCAN)을 사용하였으며, 비정질 합금의 상분석은 X-선 회절기(XRD, MiniFlex600, Rigaku)를 이용하였다. 비정질 합금의 유리 전이온도, 결정화 온도, 결정화 엔탈피(crySTALLIZATION ENTHALPY, ΔH)의 측정에는 시차 열분석기(DSC, DSC8000, PerkinElmer)를 이용하였으며, 373~773 K의 범위에서 0.67 K/s의 속도로 온도를 올리면서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 가스 분무에 의해 제조된 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8$ 비정질 분말의 형상을 보여주고 있다. 크기가 $5\ \mu m$ 이하의 비정질 분말의 경우 구형과 플레이크 형태의 분말이 혼합된 불규칙한 형태를 보여주고 있고, $20\sim 45\ \mu m$ 크기의 비정질 분말은 구형의 형상을 띠면서 분말 주변에서 작은 위성 분말들을 관찰할 수 있다.

그림 2는 제조된 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8$ 비정질 분말의 0.67 K/s의 승온 속도에서 얻어진 시차열분석 결과로서, 유리 전이에 의한 흡열반응과 결정화에 의한 세 개의 발열반응을 나타내고 있다. 크기가 $5\ \mu m$ 이하의 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8$ 비정질 분말의 경우는 유리전이 온도(T_g), 첫 번째 결정화 온도(T_{x1}), 전체 결정화 엔탈피(ΔH)는 각각 534 K, 570 K, 112.4 J/g 이었으며, $20\sim 45\ \mu m$ 크기의 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8$ 비정질 분말의 경우에는 열분석 결과로부터 각각 534 K, 564 K, 109.4 J/g 임을 확인하였다. 비정질 분말의 크기가 작은 경우 상대적으로 높은 결정화 온도와 넓은 과냉각 액상 영역을 가지는 것을 알 수 있었으며, $5\ \mu m$ 이하의 $Al_{82}Ni_7Co_3Y_8$ 비정질 분말의 경우 과냉각 액상 영역은 약 36 K이었다. 이러한 이유는 크기가 작은 분말의 경우 응고 시 더 높은 냉각속도를 가지게 되고 이로 인해 열적 안정

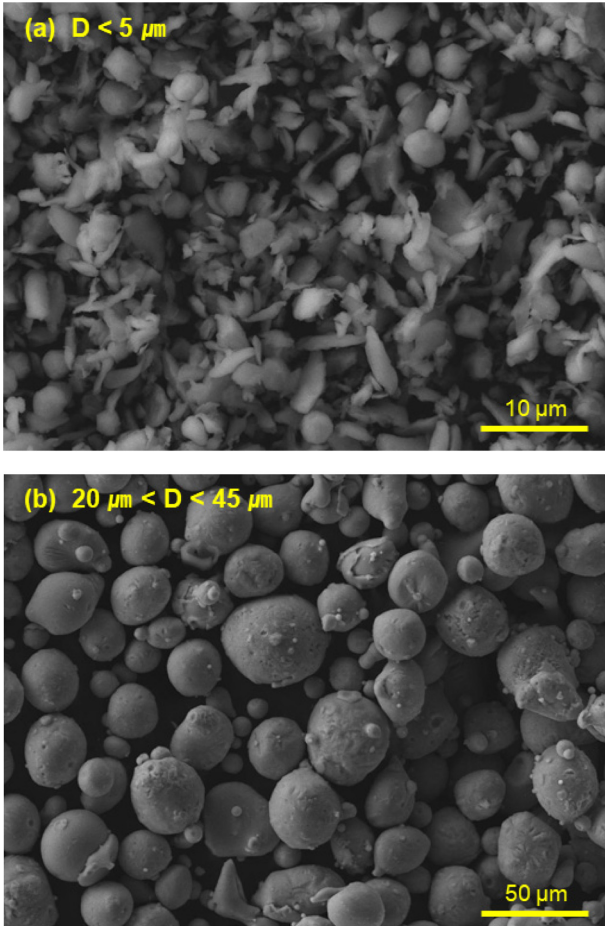


Fig. 1. SEM micrographs of atomized $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ metallic glass powders variation in sizes: (a) 5 μm or less and (b) 20 to 45 μm .

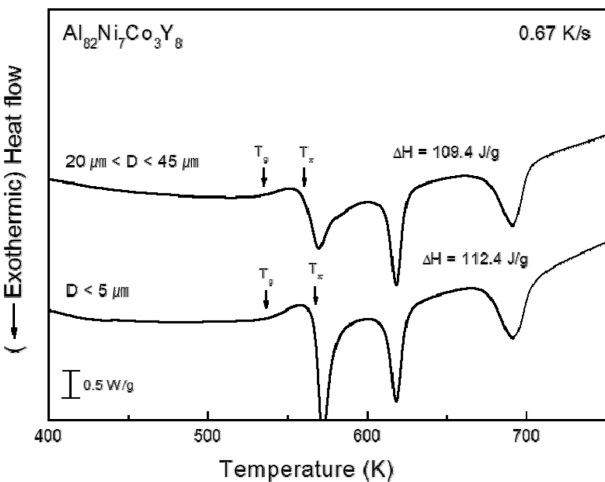


Fig. 2. DSC curves obtained from the atomized $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ metallic glass powders.

성이 더 높은 비정질을 형성하여 상대적으로 높은 결정화 온도와 넓은 과냉각 액상 영역을 가지는 것으로 판단된다.

그림 3은 가스 분무법에 의해 제조된 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정

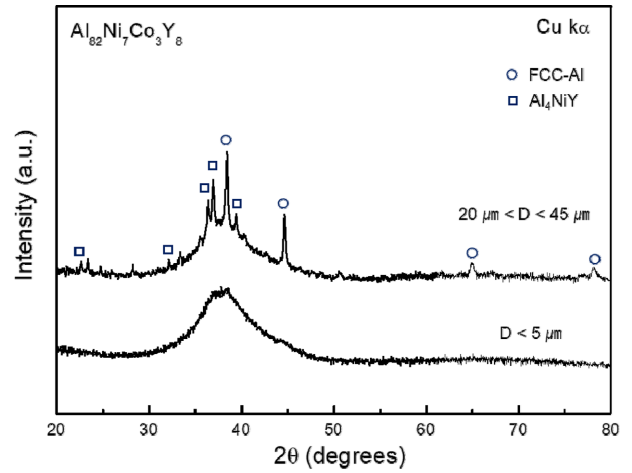


Fig. 3. XRD traces of the atomized $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ metallic glass powders.

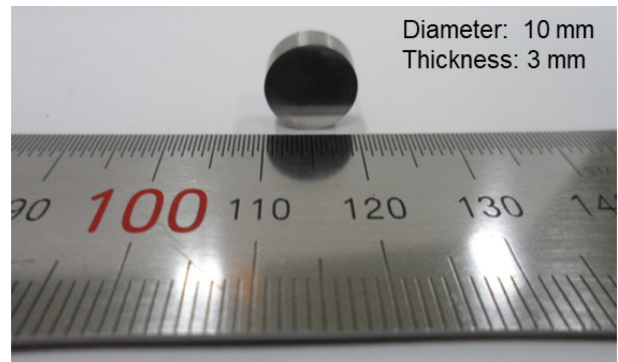


Fig. 4. Appearance of the sintered $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ bulk metallic glass with a diameter of 10 mm.

질 분말의 X-선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. 5 μm 이하의 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 분말에서 얻어진 X-선 회절 도형은 비정질 상의 전형적인 넓은 피크 형태를 나타내고 있고, 20~45 μm 크기의 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 분말의 경우는 비정질 상의 넓은 피크 위에 Al 결정상과 Al_4NiY 금속 간화합물 상의 피크가 겹쳐서 나타나는 것을 볼 수 있다. 이로부터 20~45 μm 크기의 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 분말의 경우에는 비정질 기지에 Al 및 Al_4NiY 금속간화합물 결정상이 존재하는 비정질 복합분말이 형성된 것을 알 수 있고, 이는 상대적으로 낮은 비정질 형성능과 느린 냉각속도에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 4는 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 제조된 직경 10 mm, 두께 3 mm를 가진 디스크 형태의 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 벌크 비정질 합금의 외관을 보여주고 있다. 그림 5는 방전 플라즈마 소결법에 의해 제조된 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 벌크 비정질 합금의 주사전자현미경 미세조직을 보여주고 있다. 5 μm 이하의 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 분말을 이용하여 소결된 합금

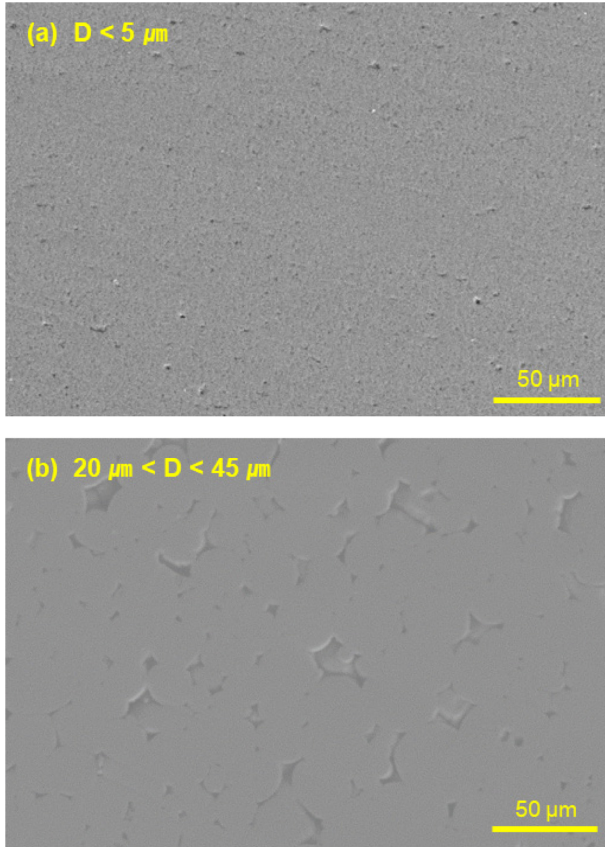


Fig. 5. SEM micrographs obtained from the sintered $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ bulk metallic glass using different powder sizes: (a) $5\ \mu\text{m}$ or less and (b) 20 to $45\ \mu\text{m}$.

의 경우는 결합이나 기공이 거의 없는 치밀한 미세조직을 보여주고 있다. 이러한 건전한 미세조직은 방전 플라즈마 소결시 과냉각 액상 영역에서 비정질 분말의 점성 유동에 기인하는 것으로 판단된다. $20\sim 45\ \mu\text{m}$ 크기의 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 분말을 사용하여 소결된 경우는 완전히 치밀화되지 않아서 원래의 분말의 형태인 구형에 가까운 형상을 나타내고 있으며 이로 인해 분말 사이의 계면에서 형성된 기공을 관찰할 수 있다. 이는 초기 비정질 분말에 존재하는 Al 결정상과 이로 인한 비정질 상의 열적 안정성의 감소에 기인하는 것으로 판단된다. $20\sim 45\ \mu\text{m}$ 크기의 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 분말은 $5\ \mu\text{m}$ 이하의 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 분말과 비교하면 상대적으로 좁은 과냉각 액상 영역을 가지고 있어 방전 플라즈마 소결 시에 점성 유동이 일어날 수 있는 충분한 시간을 가지지 못하게 되고 이로 인해 소성 변형이 충분히 일어나지 못해 치밀한 미세조직을 형성하지 못한 것으로 판단된다. 비정질 분말의 점성 유동은 성형 압력, 성형 온도와 더불어 과냉각 액상 영역의 열적 안정성에 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[18].

그림 6은 방전 플라즈마 소결에 의해 제조된 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 합금의 X-선 회절분석 결과를 나타내고 있

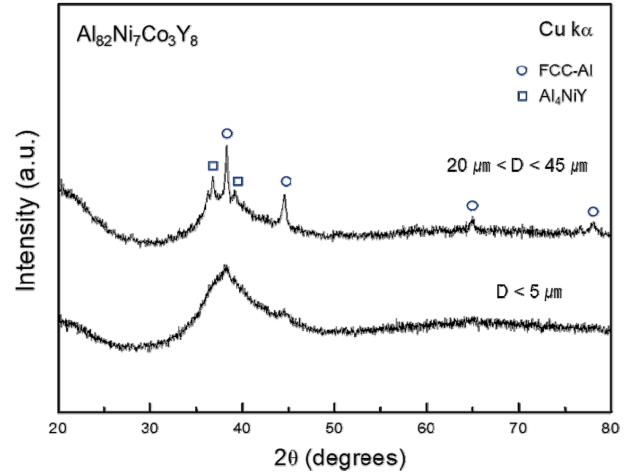


Fig. 6. XRD traces of the sintered $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ bulk metallic glass.

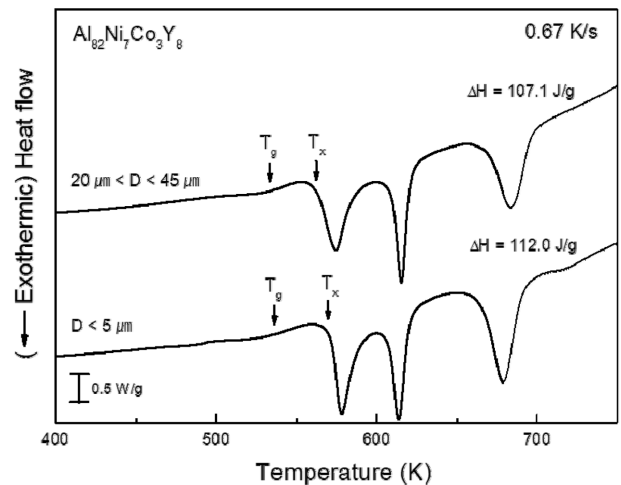


Fig. 7. DSC curves obtained from the sintered $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ metallic glass powders.

다. $5\ \mu\text{m}$ 이하의 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 분말을 이용하여 소결된 합금의 X-선 회절 도형은 비정질 상의 전형적인 넓은 피크 형태를 나타내고 있는데 이는 방전 플라즈마 소결 시 비정질 상의 결정화가 일어나지 않고 원래의 비정질 구조를 유지하고 있는 것으로 판단된다. $20\sim 45\ \mu\text{m}$ 크기의 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 분말을 사용하여 소결된 합금의 경우는 초기 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7\text{Co}_3\text{Y}_8$ 비정질 분말과 유사한 X-선 회절분석 결과를 나타내고 있으며, 비정질 상의 넓은 피크 위에 Al 결정상과 Al_4NiY 금속간화합물 상의 피크가 겹쳐서 나타나는 것을 볼 수 있다. 초기 비정질 분말에 존재하던 Al 결정상과 Al_4NiY 금속간화합물 상 이외의 새로운 결정상을 나타내는 피크는 관찰되지 않았으며, 이는 방전 플라즈마 소결 공정 동안 결정화가 발생하지 않았음을 보여준다.

그림 7은 방전 플라즈마 소결에 의해 제조된 $\text{Al}_{82}\text{Ni}_7$

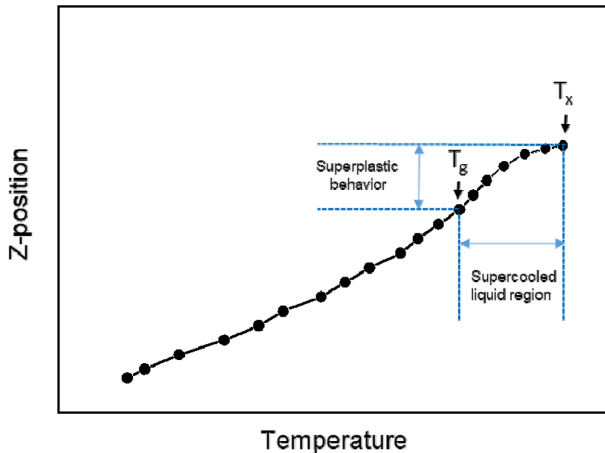


Fig. 8. Relationship between Z-position and sintering temperature for novel process for bulk metallic glass.

Co₃Y₈ 비정질 합금의 시차열분석 결과를 나타내고 있다. 5 μm 이하의 Al₈₂Ni₇Co₃Y₈ 비정질 분말을 이용하여 방전 플라즈마 소결된 벌크 비정질 합금의 경우 초기 비정질 분말과 유사한 결정화 거동을 나타내었으며 전체 결정화 엔탈피(ΔH)는 112.0 J/g로 초기 분말의 112.4 J/g와 유사한 값을 나타내었다. 20~45 μm 크기의 Al₈₂Ni₇Co₃Y₈ 비정질 분말을 사용하여 소결된 합금의 경우의 전체 결정화 엔탈피(ΔH)는 107.1 J/g로 초기 비정질 분말의 결정화 엔탈피 109.4 J/g로부터 약 98%의 비정질 분율을 가지고 있는 것을 알 수 있으며, 가스 분무에 의해 제조된 초기 비정질 분말과 유사한 결정화 거동을 보여주고 있다. 이상의 시차 열분석 결과로부터 방전 플라즈마 소결 공정시 비정질 상의 결정화가 일어나지 않은 것을 알 수 있으며 성공적으로 벌크 비정질 합금이 제조된 것으로 판단된다.

본 연구에서는 벌크 비정질 합금을 제조하기 위해 과냉각 액상 영역에서의 비정질의 고유한 점성 유동 특성을 이용하여 소결을 진행하였다. 방전 플라즈마 소결시 압력을 가한 후 온도를 상승시키는 경우 비정질 합금의 경우 유리 전이온도(T_g)에 온도가 도달하면 비정질 소재의 초소성 특성이 나타나게 되어 Z-position 값의 변화가 커지게 되고 온도가 결정화 온도(T_x) 근처까지 증가하게 되면 Z-position 값의 변화가 없게 된다. 이러한 변형 특성을 이용하여 Z-position 값의 변화가 없게 되는 온도까지 소결을 진행한 후 공랭하여 Al₈₂Ni₇Co₃Y₈ 벌크 비정질 소재를 제조하였다. 일반적인 소결 공정에서는 특정 온도에서 특정 시간 동안 유지하면서 소결을 진행하는데, 본 연구에서는 온도를 연속적으로 증가시키면서 Z-position 변화가 없게 되는 시점까지 소결을 진행하여 소결 온도 및 소결 시간의 최적화를 이루고자 하였다. 그림 8은 소결 온도에 따른 Z-position 변화를 나타내고 있다. 이러한 결과로부터 과냉

각 액상 영역의 점성 유동 시 변화하는 Z-position을 이용한 방전 플라즈마 소결 공정이 벌크 비정질 제조의 적합한 공정임을 알 수 있으며, 소결 시 결정화 반응이 일어나는 것을 효과적으로 제어할 수 있음을 보여준다.

5. 결 론

본 연구에서는 가스 분무법에 의해 제조된 Al₈₂Ni₇Co₃Y₈ 비정질 분말을 방전 플라즈마 소결 공정에 의해서 벌크 비정질 합금을 제조하고, 미세조직 및 소성 변형에 미치는 방전 플라즈마 소결의 영향을 고찰하였다. 5 μm 이하의 Al₈₂Ni₇Co₃Y₈ 비정질 분말을 이용하여 소결한 경우에는 초기의 비정질 분말과 유사한 결정화 엔탈피를 나타내었으며, 소결 공정 동안 결정화가 발생하지 않고 초기의 비정질 상태를 유지하였다. 20~45 μm 크기의 Al₈₂Ni₇Co₃Y₈ 비정질 분말을 사용한 소결의 경우에도 초기 비정질 분말에 존재하던 Al 결정상과 Al₄NiY 금속간화합물 상 이외의 새로운 결정상을 나타내는 피크는 관찰되지 않았다. 이상의 결과로부터 비정질 분말의 과냉각 액상 영역에서의 점성 유동에 의한 초소성 변형을 이용한 Z-position 제어 방전 플라즈마 소결 공정은 벌크 비정질 합금의 제조에 효과적인 공정임을 알 수 있고, 향후 다른 비정질 합금 분말 및 비정질 복합재료 제조에 활용이 가능할 것을 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2022년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

Referenes

- [1] W. Zhang, Q. Zhang, C. Qin and A. Inoue: Mater. Sci. Eng B., **148** (2008) 92.
- [2] A. Inoue, N. Nishiyama and H. Kimura: Mater. Trans. JIM, **38** (1997) 179.
- [3] N. Nishiyama, K. Takenaka, T. Wada, H. Kimura and A. Inoue: J. Alloy. Compds., **434** (2007) 138.
- [4] B. Yang, J. Yao, J. Zhang, H. Yang, J. Wang and E. Ma: Scr. Mater., **61** (2009) 423.
- [5] S. Venkataraman, E. Rozhkova, J. Eckert, L. Schultz and D. J. Sordelet: Intermetallics, **13** (2005) 833.
- [6] J. K. Lee, H. J. Kim, T. S. Kim, Y. C. Kim and J. C. Bae: J. Alloys Compds., **434-435** (2007) 336.
- [7] D. H. Bae, M. H. Lee, S. Yi, D. H. Kim and D. J. Sordelet: J. Non-Cryst Solid, **337** (2004) 15.
- [8] M. H. Lee, J. K. Lee, K. B. Kim, D. J. Sordelet, J. Eckert and J. C. Bae: Intermetallics, **18** (2010) 2009.

- [9] M. H. Lee and D. J. Sordelet: *J. Mater. Res.*, **21** (2006) 492.
- [10] B. S. Kim, S. Y. Kim, B. K. Kim and M. H. Lee: *J. Powder Mater.*, **20** (2013) 33.
- [11] J. K. Lee, S. Y. Kim, R. T. Ott, J. Y. Kim, J. Eckert and M. H. Lee: *Int. J. Refract. Hard Mater.*, **54** (2016) 14.
- [12] A. Inoue: *Prog. Mater. Sci.*, **43** (1998) 365.
- [13] A. Inoue and H. Kimura: *J. Light Met.*, **1** (2001) 31.
- [14] Y. Kawamura, H. Mano and A. Inoue: *Scr. Mater.*, **44** (2001) 1599.
- [15] X. P. Li, M. Yan, H. Imai, K. Kondoh, J. Q. Wang, G. B. Schaffer and M. Qian: *Mater. Sci. Eng. A.*, **568** (2013) 155.
- [16] X. Wang, K. Wang, Z. Li, X. Wang, D. Wang and F. Han: *J. Alloy. Compds.*, **632** (2015) 617.
- [17] B. J. Yang, J. H. Yao, Y. S. Chao, J. Q. Wang and E. Ma: *Phil. Mag.*, **90** (2010) 3215.
- [18] D. W. Shin, H. Min and J. K. Lee: *Korean J. Met. Mater.*, **59** (2021) 281.