CVD 法による軟鉄上への タングステンおよびタングステン-SiC コーティング

伊藤 滋*, 上島 聡史*, 米田 登*

Tungsten and Tungsten-SiC Coating of Iron by CVD

Shigeru ITO*, Akifumi KAMIJIMA* and Noboru YONEDA*

Using CVD, tungsten coatings were deposited on iron substrates, and SiC coatings on tungsten substrates, and based on the results obtained, SiC coatings were deposited on the tungsten-coated iron.

(1) Tungsten coatings on iron. Using the reaction $WCl_6(g) + 3 H_2(g) \rightarrow W(s) + 6 HCl(g)$, tungsten coatings were deposited on iron substrates (SS 41, $10 \times 13 \times 3$ mm) at $700^\circ C$ under flow rates of 30 mL/min of argon and 100 mL/min of hydrogen. A homogeneous layer was deposited at 6 g/h of WCl_6 vapor, growing to a thickness of about $20 \mu m$ in 60 min. The substrates were then heated at $1150^\circ C$ for 30 min to improve adhesion of the tungsten. The compound Fe_7W_6 was found to form between the tungsten coating and the iron substrate. The Vickers hardness of the tungsten layer was 400–500.

(2) SiC coatings on tungsten. Using CVD reaction $Si(CH_3)_3Cl_3(g) \rightarrow SiC(s) + 3 HCl(g)$, SiC coatings were deposited on tungsten substrates ($10 \times 10 \times 0.2$ mm) for 30 min at $1150^\circ C$ under flow rates of 1.4×10^{-3} mol/min of $Si(CH_3)_3Cl_3$ and 100 mL/min of hydrogen. The maximum thickness of the SiC layer was about $25 \mu m$. The Vickers hardness of the SiC layer was 3000–3500. The SiC layer revealed excellent resistance to corrosion in a fused salt of NaOH-KOH (50/50 mol %) at $300^\circ C$. The silicon and carbon appeared to form a solid solution with tungsten at the interface.

(3) SiC coating on tungsten-coated iron. Based on the results of (1) and (2), SiC coatings were deposited on tungsten-coated iron substrates to a maximum thickness of $85 \mu m$.

Key Words: Silicon Carbide, Tungsten, Coating, CVD, Iron Substrate

1. 緒 言

SiC は非常に硬く、高温における化学的安定性にも優れている。加えて SiC は半導体的性質を持ちかつ熱伝導率が大きいという特徴をもっている。したがって、SiC を金属表面にコーティングすることにより耐摩耗性、高温における化学的耐久性が向上するばかりでなく、電子材料への応用も期待される。現在までのところ、SiC の鉄などの金属上へのコーティングは、イオンプレATING法によるものがわずかに報告されるにとどまっている^{1),2)}。この場合比較的低温でコーティングされているために、得られる SiC はかなりの水素を含んでいるアモルファス状のものである³⁾。結晶性の SiC を得るためには基板温度を高温にしなければならない。しかし、SiC は金属とは熱膨張係数が大きく異なり、さらに、SiC の原料中のケイ素は金属と反応して低融点の化合物を作る場合が多い。そのため、結晶性の SiC は、SiC と熱膨張係数がほぼひとしくかつ高融点金属であるタングステン^{4),5)}やモリブデン^{6),7)}以外の金属にはコーティングされていない。

このようなことから、本研究では工業上最も広く用いられている鉄上に結晶性の SiC をコーティングすることを試みた。現実には上述の理由により鉄に直接 SiC コーティングを行うことはできないので、鉄基板上に SiC と熱膨張係数のほぼ等しいタングステンを CVD 法によりアンダーコートしてから CVD 法により SiC のコーティングを行うことにした。この過程においてはタングステン上の SiC コーティングよりむしろ鉄上のタングステンコーティングの方が重要となる。すなわち、タングステンは鉄と低融点の化合物こそ作らないが、熱膨張係数が大きく異なる。そのため、現在までにタングステンは比較的熱膨張係数の等しい黒鉛^{8),9)}、モリブデン^{10)–12)}、 SiO_2 ¹³⁾などの基板上に CVD 法により被覆されているものの、それ以外の金属を基板とした場合の詳細を述べた報告はほとんどない。そこで鉄基板上へのタングステンの CVD コーティングを最初に行い、ついで SiC の CVD コーティングへと進むことにした。

2. 方 法

2.1 鉄基板上へのタングステンコーティング

2.1.1 基板

基板として市販の軟鉄 (SS 41 相当, $10 \times 13 \times 3$ mm,

* 東京理科大学理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎2641)
Fac. of Sci. and Tech., Science Univ. of Tokyo (2641,
Yamazaki, Noda-Shi, Chiba 278)

以下鉄基板と呼ぶ)を使用した。これをエメリーペーパーで研磨し、アルミナ粉を用いてバフ研磨して鏡面に仕上げた。その後、基板をアセトン中にて超音波洗浄して脱脂した。

2.1.2 装置および析出方法

タングステンのコーティング装置を図1(A)に示す。この装置は、気体供給部、異なった2つの温度領域をもつ横形の管状電気炉および内熱式の小型ヒーターよりなっている。基板を小型ヒーター部に設置し、アルゴンガス(鈴木商館特製、純度99.9995%以上)で装置内を置換した後、基板表面を小型ヒーターにより600~700℃に加熱した。一方、炉の低温部で10gの6塩化タングステン(添川理化学特製、純度99%)を160~280℃に加熱し、発生した6塩化タングステン蒸気をアルゴンガス(30 mL/min 一定)により試料部へ導入した。なお、6塩化タングステン蒸気の発生速度は炉の蒸発部の温度により1~8 g/hに調節した。ここで別に導入した水素ガス(鈴木商館特製、純度99.99%以上)と次式

なる反応を起こさせて、タングステンを60分間基板上に析出させた。本装置において小型ヒーターを使用しているのは基板のみを高温にするためであり、外炉は基板の予備加熱としてのみ使用し、500℃に保持した。次いで、タングステンと鉄との界面に拡散層を形成させるため、1150℃で30分間熱処理を施した。

2.2 タングステン基板上へのSiC コーティング

2.2.1 基板

基板としてタングステン(添川理化学特製、純度99.95%, 10×10×0.2 mm)を、2.1.1と同様に処理して使用した。

2.2.2 装置および析出方法

SiCのコーティング装置を図1(B)に示す。装置は、ガス供給部、Si(CH₃)Cl₃ 気化部および横形の管状電気炉よりなっている。基板を炉の中央部に設置し、アルゴンガスで装置内を置換したのち、基板を900~1200℃に加熱した。そこへSi(CH₃)Cl₃(信越化学特製、純度98%以上)ガスを水素キャリアガスにより導入管を通して導入し、

(A) Apparatus for W coatings on Fe

(B) Apparatus for SiC coatings on W

Fig. 1 Schematic arrangements for the W and SiC coatings by CVD method.

なる反応により SiC を基板上に析出させた。なお 1 回の実験に使用する $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ の量を $4.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (5 mL) としたので、処理時間は水素キャリアガス流量により 7 分から 60 分間となり、水素キャリアガス流量が 100 mL/min のときには 30 分間であった。

2.3 タングステン皮膜と SiC 皮膜の評価

2.3.1 析出層の評価

得られたタングステン析出層を X 線回折装置 (理学電機製, CN 2013 型) を使用し、直接析出面に $\text{FeK}\alpha$ 線を当てることにより同定した。また、析出層の表面および断面の形態を SEM (走査型電子顕微鏡, 株式会社製作所製, ALPHA-9) により観察したのち、析出層の厚さを断面の SEM 写真より測定した。そして、EPMA (X 線マイクロアナライザー, 株式会社製作所製, X-560) により、析出層と基板界面における各元素の拡散状態を測定した。さらに、その界面における生成物層を微小部 X 線回折装置 (理学電機製, PSCP-MDG) により同定した。

2.3.2 析出層の機械的特性

析出層のビッカース硬度 (25 g 負荷、一試料につき 15 点測定) を微小硬度計 (松沢精機製, MICRO-SA) により測定した。また、析出層表面の耐摩耗性を自作の摩耗試験機を用いて調べた。すなわち、回転円板に No. 600 のエメリーペーパー (10 分おきに新しいものに交換) を張りつけ、その移動速度が 50 m/min の部分に荷重 0.3 kg をかけて析出面 ($S=1.3 \text{ cm}^2$) を押しつけ、時間経過による試料の重量変化を測定した。さらに、タングステン皮膜の密着性評価のために熱衝撃による析出層のはく離特性を調べた。すなわち、試料をアルゴン雰囲気中で電気炉により、100~1000℃の温度に 10 分間加熱した後、すばやく 20℃ の水中に投下、急冷した。

3. 実験結果および考察

3.1 鉄基板上へのタングステンコーティング

3.1.1 鉄基板上へのタングステンの析出

まず、6 塩化タングステン気化速度を 6 g/h、アルゴンキャリアガス流量を 30 mL/min と固定し、水素ガス流量を変化させてタングステンの析出を試みた。タングステンは、基板温度 650℃ と 700℃ で得られた。図 2 に、基板温度 650℃ と 700℃ におけるタングステン膜の平均厚さと水素ガス流量との関係を示す。タングステン膜は水素ガス流量 100 mL/min のとき最も厚く析出していた。水素ガス流量が 100 mL/min より少ないときにはタングステンは基板よりも水素ガス流の風上に、100 mL/min よりも多いときには風下に析出する傾向が観察された。(1) 式より計算した水素ガスの理論流量は約 17 mL/min であり、100 mL/min の水素ガスは過剰となる。これらのことから、水素ガスは 6 塩化タングステンのキ

Fig. 2 Relation between thickness of W layer and flow rate of H_2 .

Evaporation rate of WCl_6 : 6 g/h

Flow rate of Ar: 30 mL/min

Substrate temperature; ○: 650℃, ●: 700℃

Fig. 3 Surfaces of W deposit at different evaporation rates of WCl_6 .

Substrate temperature: 700℃

Flow rate of H_2 : 100 mL/min

Flow rate of Ar: 30 mL/min

ャリアガスとしても働いているものと考えられる。以上のことから、水素ガス流量を 100 mL/min として以下の実験を行った。

つぎに、6 塩化タングステンの気化速度を 1~8 g/h と変化させてタングステンの析出を試みた。基板温度 650℃、6 塩化タングステン気化速度が 3 g/h 以下では、得られたタングステン膜の表面の色は暗い灰色であり、気化速度をこれより多くすると明るい灰色になった。さらに、基板温度 700℃ では、6 塩化タングステン気化速度が 5 g/h 以下のとき明るい灰色であり、6 g/h 以上で銀白色となった。図 3 に、基板温度 700℃ で得られたタングステン膜の表面の SEM 写真を、6 塩化タングステン気化速度 1 g/h および 6 g/h の場合について示す。得られた膜の表面形態は、6 塩化タングステン気化速度が 1~3 g/h のときには突起状であったが、6 g/h 以上では角状をしていた。次に図 4 に、6 塩化タングステン気化速度とタングステン膜の厚さとの関係を示す。6 塩化タングステン気化速度が多くなるにつれて膜厚はまず

増加し、4 g/h のとき最大となり、これより多い気化速度では膜厚は減少した。しかし、6 塩化タングステン気化速度が 5 g/h 以下では、厚さが不均一となっていた。これらを考え合わせて、6 塩化タングステン気化速度が

6 g/h 以上が適当であると結論された。

なお、表面を X 線回折法により同定した結果、上記の条件で生成した析出層はすべてタングステンから成っていることがわかった。

3.1.2 タングステン層と鉄基板との密着性

およびそれらの界面状態

次に、鉄基板上に得られたタングステン層の密着性評価を行った。基板温度 700℃ で析出させた後、1150℃ で 30 分間の熱処理を施した試料は 20 kg/cm² の負荷をかけてもはく離しなかったため、熱衝撃によるはく離特性を調べた。その結果、同条件により得られた試料は約 700~800℃ の温度差の熱衝撃を与えてもはく離しなかった。

図 5 に、熱処理を施さない試料と施した試料の断面の SEM 写真および EPMA による元素分析結果を示す。鉄基板とタングステン層の間には拡散層が認められ、EPMA の線分析結果より熱処理後の方が拡散層が厚いことがわかる。さらに、この鉄基板とタングステン層の界面における生成物層を同定するため、微小部 X 線回折装置により直径約 50 μm の X 線を鉄基板とタングステン層の界面に当てて、回折パターンを測定した。図 6 (A) に熱処理を施さない試料の、図 6 (B) に熱処理を施した試料の回折パターンを示す。熱処理を施さない試料

Fig. 4 Relation between thickness of W layer and evaporation rate of WCl₆.

Flow rate of H₂: 100 mL/min

Flow rate of Ar: 30 mL/min

Substrate temperature: ○: 650℃, ●: 700℃

Fig. 5 EPMA line profiles of the cross sections of W coated iron substrates.

Substrate temperature: 700℃

Flow rate of H₂: 100 mL/min

Flow rate of Ar: 30 mL/min

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the interface between deposited layer and substrate by micro diffraction meter.

(40 kV, 200 mA, collimator : 50 $\mu\text{m}\phi$, preset time : 6000 s)

(A) Fe-W (700 °C, without heat treatment)

(B) Fe-W (700 °C, heat treatment at 1150 °C for 30 min)

(C) W-SiC (1150 °C)

(D) Fe-W (700 °C, h. t.)-SiC (1150 °C)

○: Fe, ●: W, ◐: Fe₇W₆, ●: SiC

の界面には、鉄、タングステン以外に生成物は認められなかったが、1150°Cで30分間の熱処理を施した試料では鉄基板とタングステン層の界面にFe₇W₆が生成していた。以上のことから、より厚い拡散層により密着性が向上したものと考えられる。

3.1.3 タングステン層の硬さと耐摩耗性

6 塩化タングステン気化速度 6 g/h, 基板温度 650 °C と 700 °C で得られたタングステン層の断面のビッカース硬度は、析出温度によらず、ほぼ 400~500 の値を示した。この値は、粉末冶金法によるタングステンの 200~300⁹⁾ よりも高かった。しかしながら、この値はアルミナ¹⁴⁾、モリブデン¹²⁾ 基板上に CVD 法で得られたタングステンのビッカース硬度とほぼ一致した。

図 7 に、自作の摩耗試験機を用いてタングステン析出面の耐摩耗性を調べた結果を示す。市販のタングステン

Fig. 7 Wear resistance of tungsten layer on iron substrate.

(load : 0.3 kgf, emery paper : No. 600, S=1.3 cm²)

□: Fe, ○: W (bulk), ●: coated W (700 °C, h. t.)

Fig. 8 Formation region of SiC on tungsten substrate.

○: SiC, ◐: Si, ●: SiC+Si, ●: No product

◐: Formation region of SiC

◐: Formation region of Si

板 (添川理化学精製, 純度 99.95%) と鉄基板上に得られたタングステンにはほとんど摩耗による重量減少に差はみられなかった。この耐摩耗性は基板に使用した鉄板に比べて重量減少においては約 4 倍, 厚さ減少では約 10 倍高かった。

3.2 鉄基板上へのタングステン-SiC コーティング

3.2.1 タングステン基板上への SiC 膜の生成

まず、タングステン基板を用いて Si(CH₃)Cl₃ の熱分解による SiC 膜の生成条件を調べた。図 8 に、SiC の生成域を、水素キャリアガス流量 (Si(CH₃)Cl₃ 流量に相当、図 8 の右側の軸を参照) および基板温度に対して示す。SiC は基板温度 1100 °C 以上で得られた。これは一般に知られている CVD 法における Si(CH₃)Cl₃ の SiC 生

Table 1 The most favorable conditions for SiC-W coatings.

W coating on Fe substrate		SiC coating on W substrate	
Substrate temperature	700°C	Substrate temperature	1150°C
Flow rate of Ar	30mL/min	Flow rate of $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	1.4×10^{-3} mol/min
Flow rate of H_2	100mL/min	Flow rate of H_2	100mL/min
Flow rate of WCl_6	6g/h	Treatment time	30min
Treatment time	60min		

成温度¹⁵⁾に一致している。SiC の生成域は基板温度が上がるにつれて高水素流量側に移る傾向にあった。得られた SiC はすべて β 相であり、その表面は黒銀色であった。また、いずれの条件においてもはく離および表面のクラックは観察されず、よい密着性を示した。SiC の厚さは基板温度 1150°C、水素キャリアガス流量 100 mL/min のときに最も厚く、厚さ 25 μm 程度であった。これに対して、基板温度 1100°C では水素キャリアガス流量 100 mL/min のときに、最大でも厚さ 5 μm 程度の SiC

層しか得られなかった。以上のように、厚くついていること、および先に述べたタングステンの熱処理温度と同じ温度であることから、以後、基板温度 1150°C、水素キャリアガス流量 100 mL/min で SiC の析出を行うことにした。

図 9 に、得られた SiC 層の SEM による表面および断面の写真と EPMA による元素分析結果を示す。SiC 層の表面は直径 10 μm 程度の粒子からなり、この粒径は水素キャリアガス流量が多くなるにつれて直径 30 μm 程度まで大きくなる傾向があった。断面写真より SiC は均一な厚さで基板上に得られていることがわかる。また、タングステンと SiC の界面においてはケイ素および炭素共にタングステン基板側への拡散がみられ、特にケイ素は炭素よりも拡散していた。そこで、タングステンと SiC との界面の生成物相を微小 X 線回折装置により調べた。その回折パターンを図 6 (C) に示す。このパターンにはタングステンと SiC 以外は観察されなかった。このことから、ケイ素および炭素の拡散は、 W_2C など化合物の生成に至るまで進んでおらず、ケイ素および炭素はタングステン中で単なる固溶状態にあると考えられる。

この SiC 層の断面のビッカース硬度は、3000~3500 であり、公称の SiC 硬度とほぼ同じ値を示した。

さらに、得られた SiC 膜の熔融塩における耐食性を調べた。熔融塩として NaOH-KOH 系混合塩を用いた。試薬を両者の共晶組成比、NaOH/KOH=50/50 mol % に混合し、これを 100°C で一昼夜真空乾燥したのち、300°C、1 気圧のアルゴン雰囲気中で熔融した。そこへ、得られた SiC 膜をタングステン基板ごと 7 時間浸せきした。その結果、タングステン基板はかなり侵食されたが、SiC 側の表面は SEM ($\times 1000$) による観察でもまったく変化せず、優れた耐食性を示した。

3.2.2 タングステンをコーティングした

鉄基板上への SiC コーティング

以上得られたタングステンと SiC の作成条件を表 1 に示す。この条件に基づいて、まず鉄基板上にタングステンをコーティングし、さらにそのタングステン層上に SiC をコーティングした。このときタングステンをコーティングした鉄基板の裏側をコーティングセメントで覆い、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ と鉄との反応を防止した。その結果、

Fig. 9 Deposited surface of SiC and EPMA line profiles of the cross section.

Substrate temperature : 1150°C
Flow rate of $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$: 1.4×10^{-3} mol/min
Flow rate of H_2 : 100 mL/min

最大約 $85\ \mu\text{m}$ の SiC 層を鉄基板上のタングステン層上に得ることができた。試料の周辺部では鉄基板が多少塩化水素と反応して荒れていたが、中心部でははく離およびクラックは観察されなかった。図10に析出層の SEM による表面および断面の写真と EPMA による元素分析結果を示す。鉄基板上にタングステンと SiC の二重層が得られている。EPMA によると各層間に拡散層が存在している。各層間の界面の生成層を微小 X 線回折装置により調べ、その回折パターンを図 6 (D) に示す。図 6 (D) より SiC が鉄基板上のタングステン層上に得られており、鉄-タングステン層間の厚い拡散層は Fe_7W_6 であると考えられる。鉄と SiC とでは熱膨張係数がかなり異なるが、タングステン層および鉄-タングステン間の拡散層が、両者間に生じるひずみを吸収しているものと考えられる。このように鉄基板上にタングステン層を介することにより SiC 層を得ることができた。この SiC コーティングにより、鉄基板に耐摩耗性および高温における耐食性を付与することができるものと考えられる。さらにこの手法は、他の炭化物、窒化物などのセラ

ミックコーティングにも応用が可能であろう。

なお、本研究においては設備上タングステンと SiC の原料としてそれぞれ WCl_6 と $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ を使用した。しかし、 WF_6 ⁹⁾ および $\text{SiH}_4 + \text{C}_m\text{H}_n$ を用いて同様の被覆を行った場合、より低温でコーティングが可能になるものと思われる。

4. 結 言

本研究では、CVD 法による鉄基板上へのタングステンコーティングおよび同じく CVD 法による SiC コーティングを行い、最後にこれらを合わせてタングステンをアンダーコートした鉄基板上に SiC のコーティングを行った。以下にこれらの結果をまとめる。

(1) タングステンコーティング

アルゴンキャリアガス流量：30 mL/min, 水素ガス流量：100 mL/min, 6 塩化タングステン気化速度：6~8 g/h, 基板温度：700℃のときに銀白色の厚さ $20\ \mu\text{m}$ 程度のタングステン膜が得られた。処理後の試料を1150℃で30分間熱処理して拡散層を生じさせると、約700~800℃の温度差の熱衝撃を与えてもはく離しなかった。得られたタングステン層の断面のビッカース硬度は、400~500であった。

(2) SiC コーティング

水素キャリアガス流量：100 mL/min, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 流量： 1.4×10^{-3} mol/min, 基板温度：1150℃のときに最も厚く、厚さ $25\ \mu\text{m}$ 程度の SiC 皮膜が密着性よくタングステン基板上に得られた。得られた SiC 層の表面は直径 $10\ \mu\text{m}$ 程度の粒子からなり、厚さは均一であった。また、断面のビッカース硬度は3000~3500であった。さらに、この皮膜は300℃の NaOH-KOH (50/50 mol %) 系溶融塩中においても優れた耐食性を示した。

(3) タングステン-SiC コーティング

最大約 $85\ \mu\text{m}$ の SiC 層を鉄基板上のタングステン層上に得ることができた。これらの層間には拡散層が存在しており、特に鉄-タングステン層間に厚い拡散層が観察され、 Fe_7W_6 の生成もみられた。

(昭和61年10月、金属表面技術協会第74回講演大会にて一部発表)

(1987-10-12 受理)

Fig.10 Deposited surface of W-SiC coating on iron substrate and EPMA line profiles of the cross section.

本論文中的非 S I 単位の S I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位に対する換算率
気化速度	1g/h	$1.7 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$
力	1kgf	9.8N

文 献

- 1) 沖 猛雄, 川出義之, 田中康裕; 金属表面技術, **35**, (5), 22 (1984)
- 2) 沖 猛雄, 川出義之, 田中康裕; 金属表面技術協会第69回講演大会講演要旨集, p. 64 (1984)
- 3) 種村誠太, 小早川幹夫, 丹羽博昭, 斉藤和雄; 名古屋工業技術試験所報告, **32**, (7), 137 (1983)
- 4) V.A. Nieberlein; *U.S. Govt. Res. Develop. Rep.*, **70**, (14), 97 (1970)
- 5) H.E. Debolt, V.J. Krukonsis, F.E. Wawner, Jr. ; Silicon Carbide, *Proc. Int. Conf.*, 3 rd, p. 168 (1973)
- 6) M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Okada, R. Watanabe; *J. Nucl. Mater.*, **87**, 107 (1979)
- 7) 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治; 金属表面技術, **33**, (3), 25 (1982)
- 8) 渡辺信淳, 鄭 容宝; 電気化学, **51**, (9), 767 (1983)
- 9) J.N. Pring, W. Fielding; *J. Chem. Soc.*, **95**, 1497 (1909)
- 10) A.M. Shroff, G. Delval; *High Temperatures-High Pressures*, **3**, (6), 695 (1971)
- 11) B.S. Lysov, A.N. Tumanov, V.N. Anikin; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.*, (4), 75 (1975)
- 12) O.N. Grigor'ev, Yu. V. Mil'man, et al. ; *Proshkovaya Metallurgiya*, **4**, (208), 79 (1980)
- 13) L.H. Kaplan, F.M. D' Heurle; *J. Electrochem. Soc.*, **117**, (5), 693 (1970)
- 14) B. Pinteau; *Proc. Int. Vac. Congr.*, 4 th, p. 437 (1969)
- 15) J.J. Stiglich, R.A. Holzl; *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 3 rd p. 414 (1982)