저온 분사 공정으로 제조된 티타늄 코팅층의 치밀화에 미치는 열처리 분위기의 영향

유지상 · 김형준^a · 오익현^b · 이기안*

국립 안동대학교 신소재공학부, ^a포항산업과학연구원, ^b한국생산기술연구원

Effect of Heat Treatment Environment on the Densification of Cold Sprayed Ti Coating Layer

Ji-Sang Yu, Hyung-Jun Kim^a, Ik-Hyun Oh^b, and Kee-Ahn Lee*

School of Advanced Mater. Eng., Andong National University, Andong, 760-749, Korea

^aRIST, Pohang, 790-600, Korea,

^bKITECH, Gwangju, 500-480, Korea

(Received January 26, 2012; Revised February 15, 2012; Accepted February 21, 2012)

Abstract This study investigated the effects of annealing environment for the densification and purification properties of pure titanium coating layer manufactured by cold spraying. The annealing was conducted at 600°C/1 h and three kinds of environments of vacuum, Ar gas, and 5%H₂+Ar mixture gas were controlled. Cold sprayed Ti coating layer (as sprayed) represented 6.7% of porosity and 228 HV of hardness, showing elongated particle shapes (severe plastic deformation) perpendicular to injection direction. Regardless of gas environments, all thermally heat treated coating layers consisted of pure α -Ti and minimal oxide. Vacuum environment during heat treatment represented superior densification properties (3.8% porosity, 156.7 HV) to those of Ar gas (5.3%, 144.5 HV) and 5%H₂+Ar mixture gas (5.5%, 153.1 HV). From the results of phase analysis (XRD, EPMA, SEM, EDS), it was found that the vacuum environment during heat treatment could be effective for reducing oxide contents (purification) in the Ti coating layer. The characteristic of microstructural evolution with heat treatment was found to be different at three different gas environments. The controlling method for improving densification and purification in the cold sprayed Ti coating material was also discussed.

Keywords: Cold spraying, Titanium, Heat treatment, Gas environment, Densification, Purification

1. 서 론

티타늄 소재는 비강도가 높고 내식성, 물리 화학적 특성, 기계적 특성 등이 우수하여 최근 우주 항공 산업, 자동차 산업, 내해수용 소재, 석유 화학 산업, 에너지 산업, 생체 의료 재료, 스포츠 용품 등 다양한 분야로 응용범위가 확대되고 있다[1-4]. 하지만 티타늄은 원소재 자체의 가격이 높고, 육방 조밀(Hexagonal Close Packed) 구조의 특성으로 가공 방법이 고온에서의 압연, 단조 등으로 제한되어 있으며 적절한 후 열처리가 요구되고[5] 산소 친화도가 높아 제조 공정에서 진공 아크 용해 등 세심한 제조 분위기

의 제어가 필요하여[6], 강이나 알루미늄 합금 등 타 금속 소재에 비해 월등히 비싸다는 단점이 있다.

이에 티타늄 소재의 제조 공정 중 환경상의 제한 조건을 뛰어넘을 수 있는 하나의 방법으로, 용사 코팅을 이용한 제조 및 응용 기술이 주목 받고 있다. 이 중에서 저온 분사 코팅 공정(Cold Spray Deposition)은 보통 1~50 μ m의 입도를 가지는 분말 소재를 초음속 제트 속도로 가속시켜 모재와 충돌하여 분말 소재의 소성변형에 의해 고상 상태에서 치밀한 코팅층을 형성하는 신 제조 공정 기술이다[7-8]. 특히 이 공정은 저온에서 코팅 공정이 이루어지므로 제조 도중 산화에 의한 상 변화 및 특성 저하 등의 단점

*Corresponding Author : Kee-Ahn Lee, TEL: +82-054-820-5126, FAX: +82-054-820-6126, E-mail: keeahn@andong.ac.kr

을 극복할 수 있고 높은 밀도, 높은 순도를 가지는 코팅층 형성에 유용한 방법으로 관심이 집중되고 있다. 저온 분사 코팅 공정은 산소와 반응성이 높은 Ti, Cu 소재 분말 등에 쓰이기 적합하며 그 외에 나노 분말이나 비정질 분말 등 열적으로 민감한 소재에도 적용이 용이하다[9-11].

최근 저온 분사 코팅 공정의 장점을 통하여 우수한 특성을 가지는 티타늄 코팅층을 얻기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 저자들은 저온 분사 코팅 기술을 이용하여 티타늄 코팅층 제조 시도하였고, 분말의 형상, 노즐 형태, 분말 예열 온도 등의 주요 인자가 티타늄 코팅층의 제조 특성에 미치는 영향을 조사하였다[12]. 이와 함께 저자들은 Cu계 등 다양한 소재의 저온분사 코팅층에서 후 열처리를 통한 밀도 향상이 가능함을 보고한 바 있다[13-15]. 관련하여 최근 Wong 등은 티타늄 코팅층에서도 후 열처리를 통해 코팅층의 밀도를 향상시켰다고 보고하였다[16]. 한편 저온 분사된 티타늄 코팅층에서 열처리 시, 열처리 분위기(예를 들어 진공, Ar, H₂ 분위기)가 코팅층의 밀도, 순도 특성에 영향을 미칠 것으로 예상되지만 현재까지 전혀 보고된 바 없다.

본 연구에서는 저온 분사 코팅 공정으로 제조된 티타늄 코팅층에 Ar, 5%H₂+Ar, 진공 분위기 열처리가 소재의 특성 및 미세조직에 미치는 영향을 조사하고, 저온 분사된 티타늄 코팅 소재의 특성 향상 방안을 검토해보고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 분말은 상업용 순수 티타늄 분말로 plasma atomization 공정으로 제조된 것으로 Raymor 사에

Fig. 1. (a) SEM image of powder particles, (b) cross-sectional micrograph of Ti powders, and (c) particle size distribution of Ti powder.

서 구매하였다. 그림 1은 저온 분사 코팅 공정에 사용된 순수 티타늄 분말로 (a)는 분말의 형상을 (b)는 에칭 후 단면 미세조직을, (c)는 분말의 입도 분포를 보여준다. 분말 표면을 관찰하기 위하여 diamond paste를 사용하여 연마한 후, 85% distilled water + 10% HF + 5% HNO₃ 으로 에칭하여 광학현미경을 사용하여 관찰하였다. 순수 티타늄 분말은 구상의 형태를 가지고 있었다. 단면 미세조직을 관찰한 결과 기공이 없는 조밀한 조직을 나타내고 있으며 분말 내부는 결정립 크기와 형상이 불균일한 것을 알 수 있었다. 사용된 분말의 입도 분포 사이즈는 3~80 μm를 가졌고 평균 입도 사이즈는 32 μm로 분석되었다.

상기 분말을 이용하여 저온 분사 코팅 공정을 이용한 코팅층 제조 실험을 수행하였으며, 그 결과로 선정된 제조 공정 조건을 표 1에 나타내었다. 분말 송급 가스로는 질소(N₂)를 사용하였으며, 가스 온도는 600°C, 분말 예열 온도 500°C로 하여 적층 효율을 높였다. 모재는 순수 알루미늄 소재를 사용하였다. 공정 변수 중 하나인 분말 예열 온도의 경우 저자들이 분말 적층 효율을 높이기 위해 사용하는 방안으로, 분말 예열 장비(Powder heater)를 이용하여 송급되는 분말을 목표 온도까지 예열한 후 분사 노즐에 공급, 적층하게 된다.

제조된 티타늄 코팅층을 사용하여 각각 세 가지 다른 열처리 분위기에서 어닐링을 수행하였다. 이 때 사용된 열처리 분위기는 각각 Ar(99.9% 순도), 5%H₂+Ar 혼합 가스, 진공(vacuum, ~10⁻² torr) 분위기였다. 열처리 온도는 600°C였으며, 목표 온도까지 승온 속도는 5°C/min. 이었다. 그 후 목표 온도에서 1시간 등온 열처리 후 노냉(furnace cooling)하였다.

코팅층의 열처리 전과 열처리 후 미세조직 변화를 관찰하기 위해 에칭 후, SEM(Tescan, VEGA II LMU)을 이용하여 관찰하였다. 이와 더불어 열처리 전, 후 변화된 상을 조사하기 위하여 XRD(Rigaku, D/MAX RAPID-S) 및 EDS, EPMA를 사용하였다.

코팅층의 기공도와 경도 측정을 위해 저속 절단기를 사용해서 절단하고 마운팅하여 시편의 단면을 연마하였다. 광학현미경을 이용하여 코팅층의 각 부분을 200 배율로 촬영하였고 이미지 분석기(Image analyzer)로 10회 측정 후 평균 값을 기공도로 나타내었다. 사용된 분말과 코팅층의 경도는 비커스 경도계를 이용하여 측정하였다. 측정 조건으로는 하중 100 g, 10 초의 압입 시간을 사용하였으며 10회 측정 후 최대 최소값을 제외한 평균값을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1의 초기 분말과 표 1의 저온 분사 코팅 공정 조

Table 1. Manufacturing process parameters of cold spraying used in this study

Process parameter	Optimum condition
Gas temp. (°C)	600
Powder preheating temp. (°C)	500
Pressure (bar)	30
Gas	N ₂
Gun traveling speed (mm/sec)	20
Spray distance (mm)	30
Substrate	Al
Blasting	No

건으로 티타늄 코팅층을 제조 하였으며, 제조된 티타늄 코팅층은 두께 약 5 mm로 적층 되었다. 또한 Cu 코팅층과 같이[13] 필요에 따라 더욱 두꺼운 코팅층 제조가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 이와 함께 모재와 코팅층의 계면 박리 없이 적층된 것을 알 수 있었다.

제조된 저온 분사 티타늄 코팅층을 광학현미경을 이용하여 에칭 전, 후에 관찰한 사진들을 그림 2에 나타내었다. (a), (b)는 에칭 전이고, (c), (d)는 에칭 후의 사진이며, (a), (c)는 코팅층과 모재 사이의 계면 부위를 (b), (d)는 코팅층 내부 미세조직을 보여주고 있다. 에칭 전 그림에서 보이듯 코팅층과 모재 사이의 계면 부위에 일부 기공들이 관찰되며 모재 계면에 고속으로 충돌하여 박힌 분말들도 관찰된다. 내부의 경우 계면 부위보다 기공의 양이 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 그림 2(c), (d) 에칭 후 사진에서 확인할 수 있듯이 관찰되는 입자들은 초기 분말 형상인 구형

의 형상과 유사하나 저온 분사 코팅 공정으로 인해 고속으로 모재에 충돌함에 따라 입자가 연신(elongated)되고 수직방향으로 변형된 모습을 보이고 있다. 또한 코팅층 내부 역시 계면에서와 유사한 형태로 입자들이 변형된 것을 확인할 수 있다.

그림 3는 SEM을 이용한 코팅층 표면 관찰 사진과 EDS 분석 결과이다. 표면 관찰 결과, 전체적으로 분말 입자와 입자 사이에 얇은 경계면을 관찰할 수 있으며, 입자 표면이 거칠어 보이고 그 형상 또한 불균일하게 나타났다. 이는 그림 2에서 언급 하였듯이 고속으로 적층된 분말이 소성변형에 의한 변형의 흔적들로 사료된다. EDS 조사 결과, 분말 내부는 티타늄으로만 이루어져 있는 반면, 입자와 입자 사이 얇은 경계면은 분말 내부와 다르게 산소의 비율이 상대적으로 높은 것으로 확인되었다. 이는 저온 분사 공정에서 분말 예열 시 티타늄 분말 표면이 일부 산화되어 적층에 의해 입자 계면에서 나타난 것으로 사료된다.

제조된 코팅층의 XRD 상 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 초기분말의 경우 순수 티타늄인 α -Ti 상으로 구성되어 있으며 코팅층의 경우에도 분말과 동일한 α -Ti 상으로 구성되어 있다. 그러나 그림 3의 미세조직에서 관찰된 입자와 입자간 생성된 산화물의 상은 XRD 결과(그림 4)에서 검출되지 않았다. 이는 코팅층 내 산화물의 양이 극히 소량임에 기인하는 것으로 판단된다. 이에 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectrometer)를 이용하여 제조된 티타늄 코팅층 표면을 분석하였다. 분석 결과, 그림 5(a)과 같이 C 1s, Ti 2p, O 1s peak 들이 존재함을 확인할 수 있

Fig. 2. Microstructures of the cold sprayed coating layers; (a) interface area between coating and matrix before etching, (b) center area of coating layer before etching, (c) interface area after etching, and (d) center area after etching.

Fig. 3. SEM and EDS analysis results of cold sprayed Ti coating layer.

Fig. 4. XRD analysis results of Ti powder and coating material.

었다. XPS wide spectra 결과 중에서 O 1s peak spectra를 Gaussian curve fitting을 실시하여 자세한 화학 결합을 분

석하였고, 그 결과를 그림 5(b)에 나타내었다. 그림 5(b)에서 보이듯, Ti와 O의 결합(530.2 eV)과 C와 O의 결합(531.7 eV)이 나타났다[17-18]. C와 O 결합인 경우, 표면 불순물로 사료되며, Ti와 O 결합은 그림 4에서 나타난 입자와 입자 간 얇은 경계면인 티타늄 산화물인 것을 알 수 있다.

저온 분사 코팅 공정으로 제조된 티타늄 코팅층을 이용하여 Ar(99.9% 순도) 가스, 5% H_2 +Ar 혼합 가스, 진공 (vacuum, $\sim 10^{-2}$ torr) 분위기에 따른 열처리 후 표면 관찰 사진을 그림 6에 나타내었다. (a), (b), (c)는 각각 아르곤, 5% H_2 +Ar 혼합가스, 진공 분위기 순이며, 코팅층의 모재와 코팅층의 계면 부위이고, (d), (e), (f)는 분위기 열처리한 내부 조직을 관찰한 것이다. 분위기 열처리 후 관찰 결과 계면과 코팅층 내부 모두에서 열처리 전보다 기공의 양이 줄어 든 것을 알 수 있으며, 그 중에서도 진공 분위기에서 열처리 한 것이 가장 기공의 양이 많이 줄어 든 것을 관

(a)

(b)

Fig. 5. XPS analysis results of cold sprayed Ti coating material.

Fig. 6. Microstructures of Ti coating materials after annealing in; (a) Ar gas (interface area), (b) 5% H_2 + Ar gas (interface area), (c) vacuum (interface area), (d) Ar gas (inside of coating layer), (e) 5% H_2 + Ar gas (inside of coating layer), and (f) vacuum (inside of coating layer).

Fig. 7. Results of (a) porosity analysis and (b) Vickers hardness measurement.

찰할 수 있다.

분위기 열처리에 따른 기공도 및 경도 변화를 그림 7에 도표로 나타내었다. 기공도(a) 관찰 결과, 초기 코팅층(as-spray)은 6.7%의 기공도를 가지며, 분위기 열처리 수행함에 따라서 기공도는 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 앞의 미세조직에서 언급한 바와 같이 진공 분위기 열처리가 초기 코팅층에 비해 현저히 줄어든 결과를 보이며, 아

Fig. 8. XRD analysis results of Ti coating layer with three different heat treatment environments.

르곤, 5% H_2 +Ar 혼합 가스 분위기와 비교하여 가장 낮은 기공도를 나타내고 있다. 경도의 경우, 세 가지 열처리 분위기 모두에서 초기 코팅층과 비교하여 감소하는 경향을 보이며, 그 값은 초기 코팅층과 비교하여 60~80 HV 정도 감소한 수준들이다. 비록 세 가지 분위기 열처리에서 진공 분위기가 가장 높은 경도 값을 나타내고 있으나 그 차이는 미미한 것으로 나타났다. 열처리 후 나타나는 기공도 및 경도 값의 감소는 분위기 열처리 시 입자 계면의 일부 티타늄 산화물이 빠져 나옴과 적층 코팅층에서 고온 열처리 시 나타나는 회복, 재결정, 결정립 성장의 미세조직의 변화로 가공 경화되어 있던 변형 조직이 완화되고 결함이 감소하기 때문인 것으로 판단된다[16].

그림 8는 열처리 분위기에 따른 저온 분사 티타늄 코팅층의 XRD 상 분석 결과를 나타낸 것이다. 세 가지 열처리 분위기(아르곤, 5% H_2 +Ar혼합가스, 진공)를 사용한 결

Fig. 9. SEM microstructures of heat treated Ti coating layer in three different heat treatment environments of (a) Ar gas, (b) 5% H_2 + Ar gas, and (c) vacuum.

Fig. 10. EPMA analysis results of (a) Ti coating layer, and 600°C annealed coating materials at three different heat treatment environments of (b) Ar gas, (c) 5% H_2 +Ar gas, and (d) vacuum.

과 열처리 전 코팅층과 동일한 α -Ti 상이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 즉 세 가지 분위기에서의 열처리가 코팅층에서 새로운 상을 형성하지 않는 것을 확인할 수 있다.

분위기 열처리에 따른 SEM 관찰 사진들을 그림 9에 나타내었다. 열처리 전 코팅층의 입자간 계면이 입자 변형에 의해 불균일하고 명확히 구분되는 거친 형상을 가지고 있는 것에 반해(그림 3), 열처리 후(그림 9)에는 계면이 매끈해지면서 계면의 구분이 어려워지는 것을 알 수 있다. 이

는 열처리에 따른 회복, 재결정 등 미세조직의 변화에 따른 결과로 사료된다. 상기 미세조직의 변화는 그림 7에서 기술한 바 있는 기공도와 경도의 감소의 원인이 됨을 유추할 수 있다.

그림 10은 저온 분사된 코팅 소재와 600°C에서 열처리된 소재의 열처리 분위기별 EPMA 분석 결과이다. (a), (b), (c), (d)는 각각 초기 코팅층, 아르곤 열처리, 5% H_2 +Ar 열처리, 진공 열처리 시편의 결과들이다. 초기 코팅층의 경우에는 변형된 입자 주위에 티타늄 산화물이 떠를 이루면서 감싸고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이에 반해 세 가지 분위기 열처리를 수행했을 경우에는 분말 입자를 감싸고 있던 산화물의 떠가 없어지고 그 양도 감소하는 것을 볼 수 있다. 분위기에 따른 산화물의 감소는 진공, 5% H_2 +Ar, 아르곤 분위기 순으로 크게 나타났다. 티타늄 코팅층에서 나타나는 불순물은 대부분 산화물임을 고려할 때 상기 분위기에서의 열처리는 불순물 저감에 효과적임을 알 수 있으며, 그 효과가, 아르곤 분위기나 5% H_2 +Ar 혼합 가스 분위기 보다 진공 분위기에서 가장 크게 나타남을 확인할 수 있다.

이상의 결과들을 바탕으로 저온 분사 코팅 공정으로 제조된 티타늄 코팅층에 미치는 세 가지 분위기 열처리 영향에 대해서 살펴보았다. 세 가지 분위기 열처리 모두 코팅층의 밀도, 순도 향상의 효과를 가져올 수 있었다. 세 가지 열처리 분위기 중에서는 진공이 가장 높은 밀도와 순도 향상 효과를 나타내어 최적의 열처리 분위기로 제시되었다. 향후 제시된 진공 분위기에서 열처리 온도와 시간 등의 조건을 보다 세밀하게 고려할 경우 보다 높은 코팅 특성을 가진 저온 분사 티타늄 코팅층의 제조가 가능할 것이라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저온 분사 코팅 공정으로 티타늄 코팅층

을 제조하였고, 제조된 코팅층을 세 가지 분위기에서 열처리를 수행한 후 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 저온 분사 코팅 공정을 이용하여 티타늄 코팅층의 제조가 가능하였다. 제조된 코팅층은 두께 약 5 mm의 두꺼운 코팅층으로 필요에 따라서는 더욱 두껍게 제조 가능함을 확인할 수 있었다.

2) 기공도 및 경도 값 측정 결과, 각각 초기 코팅층(6.7%, 228 HV), Ar 분위기 열처리(5.3%, 144.9 HV), 5% H_2 +Ar 분위기 열처리(5.5%, 153.1 HV), 진공 분위기 열처리(3.8%, 156.7 HV) 결과들을 얻었다. 세가지 분위기 열처리를 수행한 결과 모든 분위기 열처리에서 초기 코팅층에 비하여 기공도 및 경도가 함께 감소하였다. 이 중, 진공 분위기 열처리가 가장 큰 기공도 감소를 나타내었으며 이는 코팅층 밀도 향상에 큰 효과가 있음을 의미한다.

3) 세 가지 분위기 열처리를 수행 후 미세조직 및 EPMA 관찰 결과, 입자와 입자간 티타늄 산화물이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 산화물의 절감은 진공, 5% H_2 +Ar 분위기, 아르곤 분위기의 순으로 높게 나타났다. 티타늄 코팅층에서 불순물은 대부분 산화물로 구성되어 있음을 감안할 때 분위기 열처리가 불순물 저감에 효과적인 방법임을 확인할 수 있었다.

4) 세 가지 분위기 열처리를 통하여 코팅층의 밀도 향상(치밀화)과 순도 향상(산화물 저감) 효과를 얻을 수 있었으며 두 가지 효과 모두를 고려할 때 진공 분위기에서의 열처리가 가장 좋은 특성을 나타냈다. 향후 열처리 분위기 외에도 시간, 온도 등의 공정 조건을 세심하게 적용할 경우 저온 분사 티타늄 코팅층의 특성 향상에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 “지역 혁신인력양성사업”과 지식경제부의 “산업원천기술개발사업”의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] Y. T. Lee: Machine & Material., **21** (2009) 74.
- [2] I. N. Andijani: Desalination., **45** (2000) 129.
- [3] K. Binder, F. Gärtner and T. Kassen: 2010 International Thermal Spray Conference, ASM International, Singapore, (2010) 264.
- [4] J. Villafuerte: Metal Fishing, **108** (2010) 37.
- [5] W. Wong: Adv. Mater. Res., **89** (2010) 639.
- [6] J. W. Lim, J. W. Bae, Y. F. Zhu, S. Lee, K. Mimura and M. Isshiki: Surf. Coat. Technol., **201** (2006) 1899.
- [7] Cold Spray Technology, A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkimov and V. Formin (Ed.), Elsevier, Oxford (2007) 49.
- [8] T. H. V. Steenkiste: Key Eng. Mater., **197** (2001) 59.
- [9] H. J. Kim, C. H. Lee and S. Y. Hwang: Mater. Sci. Eng. A, **391** (2005) 243.
- [10] J. Voyer, T. Stoltenhoff and H. Kreye: 2003 International Thermal Spray Conference, ASM International, Ohio, (2003) 71.
- [11] R. C. McCone: 2003 International Thermal Spray Conference, ASM International, Ohio, (2003) 63.
- [12] J. N. Hwang: M. S. Thesis Effect of powder morphology, powder preheating, nozzle geometry, on the properties and deposition behavior of titanium coating in cold spray, Andong University, Gyeongbuk (2010) (*Korean*).
- [13] J. H. Cho, Y. M. Jin, D. Y. Park, H. J. Kim, I. H. Oh and K. A. Lee: Met. Mater. Int., **17** (2011) 157.
- [14] Y. M. Jin, J. H. Cho, D. Y. Park, J. H. Kim and K. A. Lee: J. Thermal Spray Technol., **20** (2011) 49.
- [15] B. C. Choi, D. Y. Park, H. J. Kim, I. H. Oh and K. A. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 552 (*Korean*).
- [16] W. Wong, Montreal/CDN, E. Irissou, J. G. Legoux, Boucherville/CDN and S. Yue, Montreal/CDN: 2011 International Thermal Spray Conference, ASM International. Hamburg, (2011) 65.
- [17] D. Borgmann, E. Hums, G. Hopfengattner, G. Wedler, G. W. Spitznagel and I. Rademacher: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **63** (1993) 91.
- [18] S. D. Gardner, C. S. K. Singamsetty, G. L. Booth, G. R. He and C. U. Pittman: Carbon, **33** (1995) 587.