

5. 감사의 글

본 연구는 1989년도 문교부 신소재 분야 학술 연구 조성비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. M. J. Rand, J. Vac. Sci. Technol., 16 (2), Mar./Apr. (1979) 420
2. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, Phys. Met. Metallogr. 28, (1969) 83
3. J. A. Thornton, Ann. Demchishin, Phys. Met. Sci. 7, (1977) 239
4. S. Lichter and J. Chen, Phys. Rev. Lett. B39,(1986) 1396
5. P. Meakin, P. Ramanlal, L. M. Sander, and R. C. Ball, Phys. Rev. A34, (1986)5 091
6. A. Mazor, D.J. Srolovitz, P.S. Hagan, and B. G. Bukiet, Phys. Rev. Lett. 60, (1988) 424
7. G. S. Bales, A. C. Redfield, and A. Zangwill, Phys. Rev. Lett. 62, (1989) 776
8. R. P. U. Karunasiri, R. Bruinsma, and J. Rudnick, Phys. Rev. Lett. 62, (1989) 788
9. C. Tang, S. Alexander, and R. Bruinsma, Phys. Rev. Lett. 64, (1990) 772
10. M. B. Bever ed., Encyclopedia of Materials Science and Engineering Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, UK., (1986) 3206
11. H. Tackikawa, H. Fujita, M. Nakamura, and T. Arai, 金屬表面技術, Vol. 39, No. 7, (1988) 41
12. P. Bai, J. f. McDonald and T. M. Lu, J. Mater. Res., Vol. 6, No. 2, (1991) 289
13. Bruce A. Banks, Handbook of Ion Beam Processing Technology, Ed. Jerome J. Cuome, Stephen M. Rossnagel and Harold R. Kaufman, Noyes Publications, (1989) 338
14. R. Kelly, Ion Bombardment Modification of Surfaces : Fundamentals and Applications, Ed O. Auciello and R. Kelly, Elsevier, Amsterdam, (1989) 79
15. G.S. Bales and A. Zangwill, J. Vac. Sci. Technol. A9(1), Jan/Feb (1991) 145
16. W. D. Mutall. 37, (1983) 279

Ni-Cr 합금의 고온산화특성에 미치는 안정한 산화물 분산체 효과

유재민, 박상환*, 강성군

한양대학교 재료공학과

* 한국과학기술연구원 구조세라믹스 연구실

The effect of stable oxide dispersoid on the high temperature oxidation behavior of Ni-Cr alloys

Jae-Min Yu, Sang-Whan Park*, Sung-Goon Kang

Dept. of materials Engineering, HanYang University, Seoul

* Structural Ceramics Lab., Korea Institute of Science and Technology, Seoul

Abstract

The oxidation behavior of Ni-6wt. %Cr alloys with various concentration of alumina dispersions(5vol.%, 10vol.%) was determined at 1000 and 1100°C in oxygen of 1 atm. pressure. Some general observations were ascertained. These include: (a) the addition of alumina dispersoids significantly increased the oxidation resistance of Ni-6wt. %Cr alloy; (b) the rate of oxidation was distinctly decreased as a function of the volume percent of oxide dispersions; and (c) the presence of alumina dispersions promoted the formation of continuous, protective Cr₂O₃ layer at 6 wt.%Cr.

1. 서 론

과학기술의 발전은 각종 열기관의 효율 및 성능 향상을 위해 구조물의 고온 내산화 특성을 요구하고 있다. 대부분의 구조재료는 금속합금으로 이루어져 있으며 이러한 금속재료는 고온 산화분위기 하에서 안정하지 못하여 자발적인 반응으로 산화된다. 따라서, 고온 산화 분위기 하에서 사용되는 금속합금은 Al₂O₃, Cr₂O₃ 또는 SiO₂ 등과 같이 낮은 성장속도를 갖는 보호산화피막의 형성이 필수적이며, 현재 이러한 보호산화 피막을 형성하는 여러 종류의 고온 내산화합금이 개발, 사용되어지고 있다.¹⁻³⁾ 보호 산화피막으로 Cr₂O₃ 피막을 형성하기 위하여 Ni-Cr, Co-Cr 및 Fe-Cr 등의 고온 내 산화 합금은 15~25 wt. % 정도의 Cr을 함유하고 있다.

최근에는 고온강도 및 내산화성의 향상을 위해 Y₂O₃, ThO₃, SiO₂, 및 TiN 등과 같이 안정한 산화물 또는 질화물 분산체의 첨가로 합금의 고온내산화 특성이 크게 향상 되었으며, Cr₂O₃ 보호산화피막의 형성에 필요한 최저 Cr 합금성분량이 현저하게 감소 되었다.³⁻¹¹⁾ 대표적인 산화물 분산체를 포함한 합금

으로서 TDNiCr로 알려진 Ni-20wt. %Cr-2vol. %ThO₂ 합금은 900°C~1100°C 사이에서 합금표면에외부 산화 피막으로 Cr₂O₃ 보호 산화피막이 형성되며, TDNiCr 합금의 산화속도는 Ni-30wt. %Cr 합금에 비해 현저히 감소하였다.⁴⁾ 안정한 산화물 또는 질화물계 분산체가 Ni-Cr, Co-Cr, Fe-Cr 합금계의 산화기구에 미치는 영향을 규명하기 위하여 다양한 모델이 제시되었으나^{4,7)} 아직까지는 어떠한 모델도 정확한 기구로 규명 못되고 있다.

본 실험에서는 저 Cr 함량의 Ni-Cr 합금계에서 분산체의 부피분율이 산화거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Ni-6wt. %Cr 합금에 0.05μm의 입도를 갖는 Al₂O₃ 분말을 분산시켜 분말 야금법에 의해 시편을 제조하여 1기압 산소분압하에서 열중량분석법으로 산화특성을 조사하였다. 또한 분산체가 첨가된 낮은 Cr 함량을 갖는 Ni-Cr 합금계에서의 산화피막 형성기구를 규명하기 위하여 산화시간에 따라 형성된 산화피막의 형성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험의 개략적인 공정도는 그림 1에서 보여주는

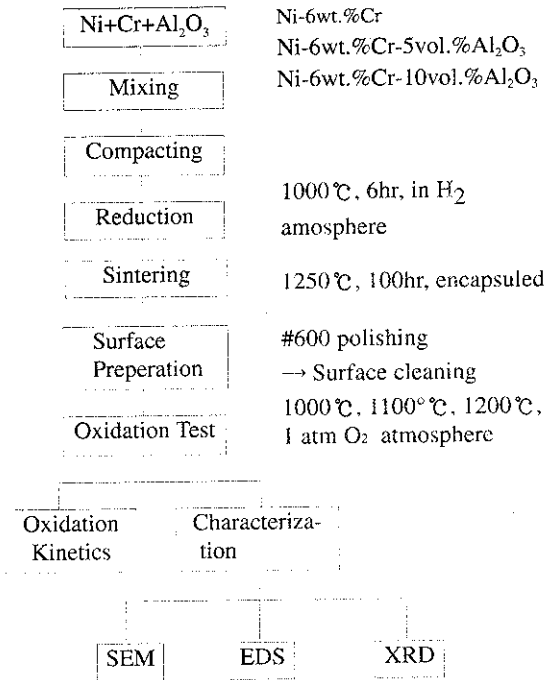
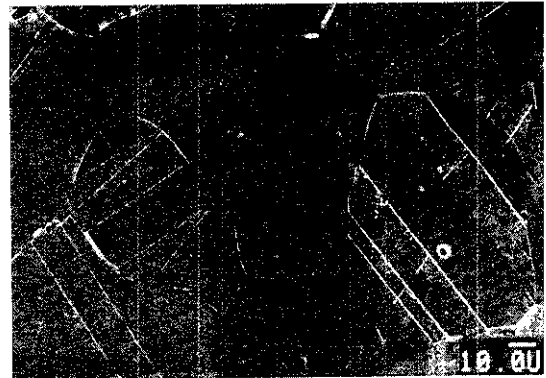


Fig. 1. Schematics of the experimental procedure.

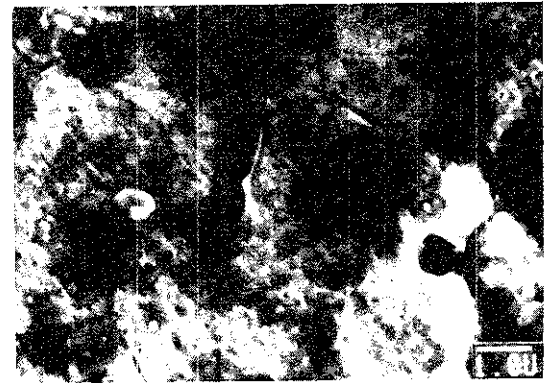
것과 같으며, 사용된 Ni-6wt.%Cr 및 Ni-6wt.%Cr-Al₂O₃ 합금은 일반적인 분말 야금 방법으로 제조되었다. 99.5% 이상의 순도를 갖는 1 μ m의 Ni 분말과 2 μ m의 Cr분말, 그리고 분산체로서 0.05 μ m의 Bucheler사의 알루미늄 분말(γ -Al₂O₃)을 vibrating mill을 사용하여 혼합시킨후 600 MPa의 압력으로 양단압축하여 성형하였다. 성형된 시편은 400°C Mg-trap을 통과시켜 산소 및 수분이 제거된 수소분위기, 1000°C에서 6시간 동안 환원하였으며, 환원 처리된 시편은 Cr의 산화를 방지하기 위해 quartz tube에 진공상태에서 밀봉하여 1250°C에서 100시간 동안 소결하였다. 시편은 Ni-6wt.%Cr-5vol.%CrAl₂O₃, Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃의 조성을 갖는 3종류이고, 시편의 소결밀도는 이론밀도의 90% 이상이었다.

그림 2는 소결된 Ni-6wt.%Cr과 Ni-6wt.%Cr-5vol.%Al₂O₃합금의 미세조직으로 Ni-6wt.%Cr합금의 경우 평균 80 μ m의 조대한 입도를 가지는 분산체를 포함한 Ni-6wt.%Cr-5vol.%Al₂O₃합금에서는 결정입도가 6 μ m로 크게 감소하였음을 알 수 있다.

산화속도측정에 사용된 실험장치는 열중량분석장치를 사용하였으며, 이 장치는 무게변화측정부, 산소와 아르곤가스의 유량조절부, 가열부로 이루어져 있다. 산화반응시 시편 무게변화의 측정은 10⁻⁶g까지 측정



(a)



(b)

Fig. 2. SEM of the sintered (a) Ni-6wt.%Cr alloy and (b) Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃ alloy.

가능한 electronic microbalance (Satorius model M-250DV)로 측정되었다. 유량조절부는 silica gel과 P₂O₅를 통한 가스를 flow meter를 사용하여 실험과정 중 유량이 일정하게 유지되도록 하였다. 반응 온도는 siliconit 발열체를 사용한 수직 관상로와 보정된 Pt-Pt·10%Rh 열전대 및 proportional type 자동온도 조절기로 조절하였으며 D.C. potentiometer를 사용하여 보정하였다.

산화실험용 시편은 표면상태의 균일화를 위해 SiC emery paper로 600 mesh까지 연마한 후 acetone에서 초음파 세척하였다. 세척된 시편은 Pt wire를 지지선으로 사용하여 balance에 연결되었다. 반응로 내부는 Ar gas를 사용하여 불활성분위기를 유지하였으며 시편이 반응온도에 도달한 후 산소가스를 1기압하에서 분당 100cc의 일정한 유량으로 흘려주었다. 무게변화측정은 조건의 동일화를 위해 산소가스를 흘려주는 시점을 시작점으로 하였다. 시편의 산화실험은 24시간 진행하였으며 산화실험

이 끝난 시편은 냉각부위로 올려져 급냉시켰으며, 반응시킨 시편은 micro-balance를 사용 산화 반응후 무게를 측정, spalling 여부를 확인하였다. 산화시편은 SEM을 이용하여 scale morphology를 관찰하였으며, 미세조직의 부위별 성분분석은 EDS를 이용하였고, 산화 실험이 끝난 시편은 XRD를 이용하여 산화 반응생성물을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 3과 그림 4는 각각 1000와 1100℃에서 첨가된 Al_2O_3 분산체의 부피 분율의 변화에 따른 Ni-6wt.%Cr합금의 산화거동을 시간에 따른 단위면적당 시편의 무게증가로 나타낸 것이다. Ni-6wt.%Cr 및 Ni-6wt.%Cr-5,10vol.% Al_2O_3 합금의 산화거동은 대체로 parabolic한 거동을 나타내었으며, Al_2O_3 분산체의 첨가는 Ni-6wt.%Cr 합금의 산화에 따른 무게 증가를 현저히 감소시켰다. 또한 첨가된

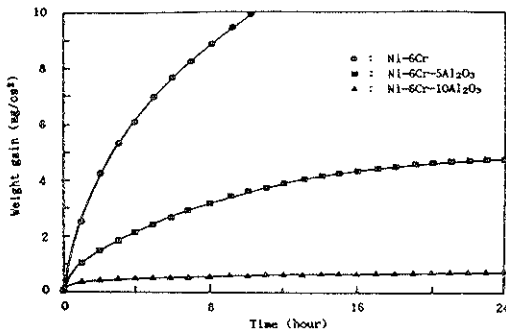


Fig.3. Oxidation behavior of Ni-6wt.%Cr alloy and Ni-6wt.%Cr-5,10vol.% Al_2O_3 alloy at 1000°C, 1 atm. O_2 .

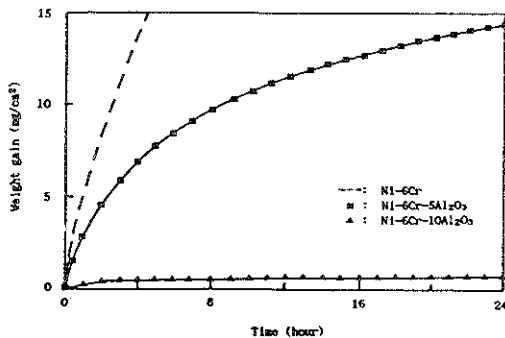


Fig.4. Oxidation behavior of Ni-6wt.%Cr and Ni-6wt.%Cr-5,10vol.% Al_2O_3 alloy at 1000°C, 1 atm. O_2 .

분산체의 부피분율이 증가함에 따라 Ni-6wt.%Cr합금의 내산화성은 크게 증가하였으며, 특히 1100℃에

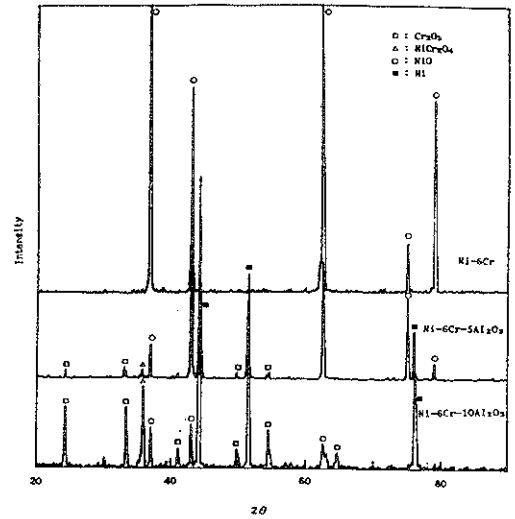
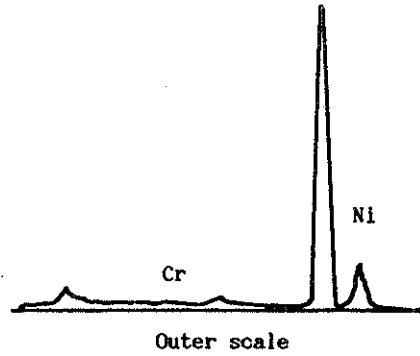


Fig.5. XRD patterns for the oxide scale formed on Ni-6wt.%Cr and Ni-6wt.%Cr- Al_2O_3 alloy at 1000°C, 1 atm. O_2 .

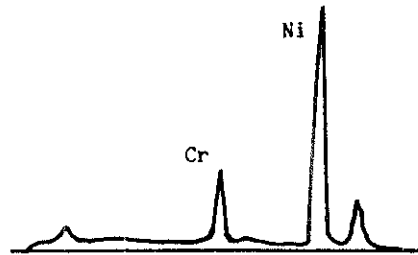
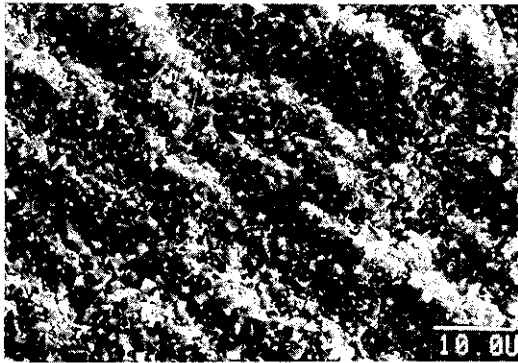
서 첨가된 분산체 부피 분율의 증가에 따른 내산화성 증가 효과는 뚜렷하게 나타났다.

Ni-6wt.%Cr 및 Ni-6wt.%Cr-5,10vol.% Al_2O_3 합금에 형성된 산화피막의 X-ray 회절 pattern은 그림 5에서 보여주는 바와 같다. Ni-6wt.%Cr에 형성된 산화피막은 대부분 NiO로 구성되어 있으며, Ni-6wt.%Cr-5vol.% Al_2O_3 합금에 형성된 산화피막에서는 NiO, Cr_2O_3 및 NiO와 Cr_2O_3 의 고상반응으로 형성된 $NiCr_2O_4$ spinel상이 나타났다. Ni-6wt.%Cr-10vol.% Al_2O_3 합금에서는 Cr_2O_3 및 $NiCr_2O_4$ 가 주 산화물이었다.

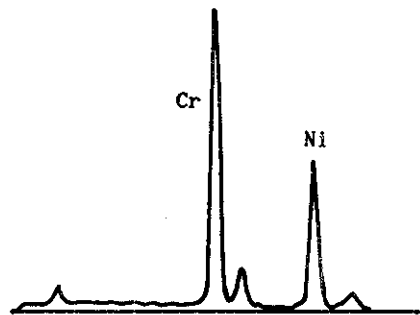
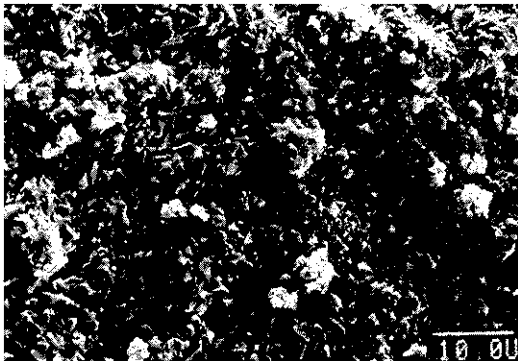
그림 6은 1000℃에서 Ni-6wt.%Cr 및 Ni-6wt.%Cr-5,10vol.% Al_2O_3 합금계에 형성된 산화피막의 표면 SEM사진 및 EDS분석에 의한 산화피막의 성분분석을 보여준다. Ni-6wt.%Cr합금계에 형성된 산화피막 표면은 충분히 성장된 큰 입자의 NiO로 구성되어 있으며, 분산체가 첨가된 Ni-6wt.%Cr 합금계의 산화피막 표면은 1 μ m 미만의 미세한 입도를 갖는 NiO입자 및 $NiCr_2O_4$ 입자로 이루어져 있다. Ni-6wt.%Cr- Al_2O_3 합금계에서 산화 피막 표면의 미세한 NiO 또는 $NiCr_2O_4$ 입자의 형성은 산화 초기에 형성된 NiO피막 외에 내부 피막으로 형성된 연속적인 Cr_2O_3 또는 $NiCr_2O_4$ 와 같은 성장속도가 느린 보호산화피막이 형성되어 합금내부로부터의 Ni 이온의 공급이 차단됨으로서 NiO의 성장이 억제되어 반응초기에 형성된 미세한 NiO 결정립 크기가 그대로 유지된 것으로 생각되었다. 또한 Ni-6wt.%Cr-10vol.% Al_2O_3 합금에 형성된 산화피막 표면에



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Surface topography and EDS analysis of the oxide scale formed on (a) Ni-6wt.%Cr alloy.

(b) Ni-6wt.%Cr-5vol.%Al₂O₃ alloy. (c) Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃ alloy at 1000°C, 1atm. O₂.

서는 NiO 및 nodular 형태의 NiCr₂O₄ spinel이 고르게 분포되어 있음을 알 수 있는데, 이는 초기에 형성된 NiO와 내부산화피막인 Cr₂O₃와의 고상반응으로 형성된 것으로 생각되었다.

Ni-6wt.%Cr-5, 10vol.%Al₂O₃ 합금에 형성된

산화피막의 단면 SEM사진 및 EDS를 이용한 X-ray map 사진은 그림 7에서 보여주는 것과 같다. Al의 X-ray map 사진으로 부터 Al₂O₃ 분산체는 합금내부에 균질하게 분포되어 있음을 알 수 있으며, Pettit 등에⁴⁾ 의해 제안된 blocking model을 설

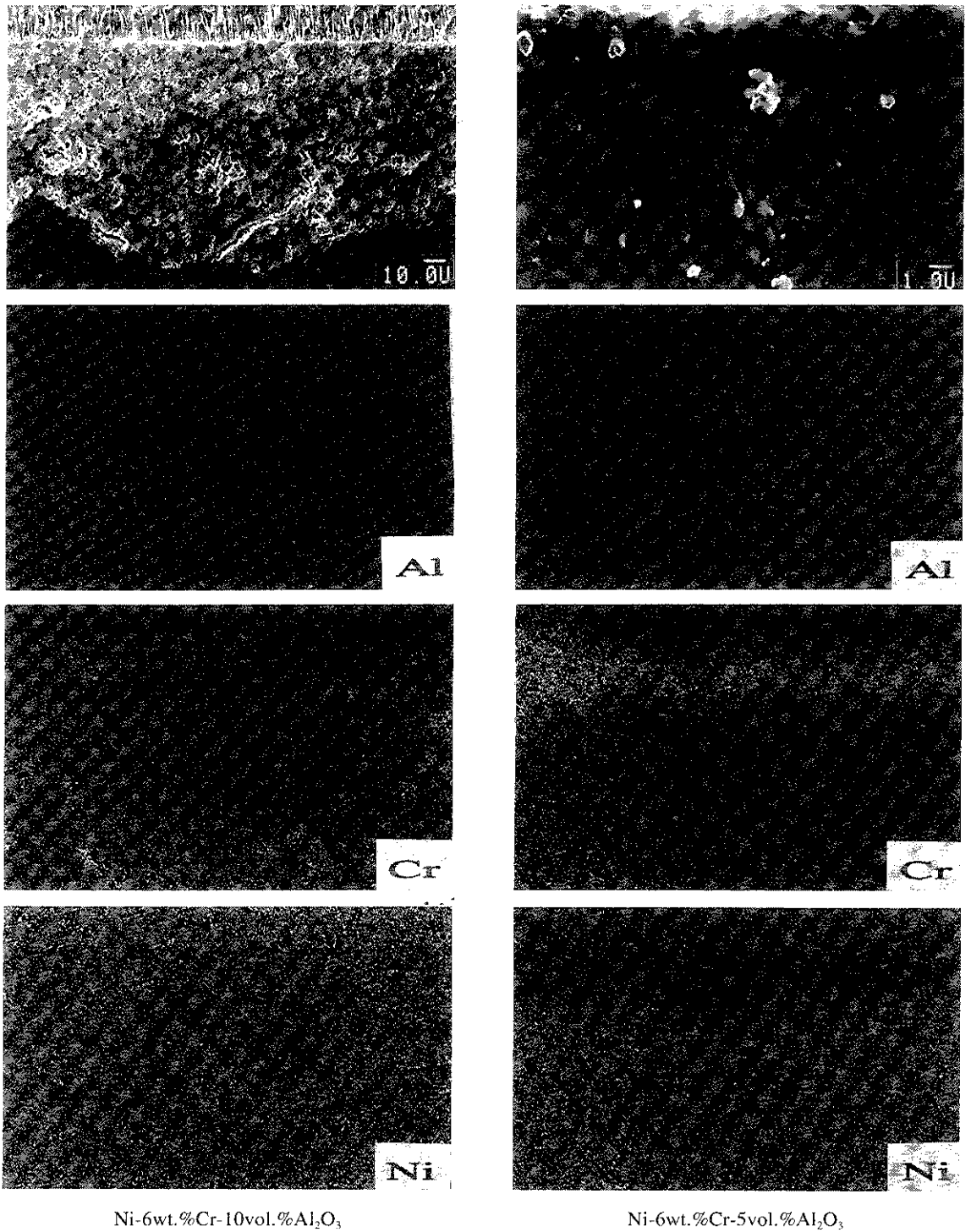


Fig.7. SEM and X-ray maps for the cross section of the oxide scale formed on the Ni-6wt.%Cr-5,10vol.%Al₂O₃ alloys at 1000°C, 1 atm. O₂.

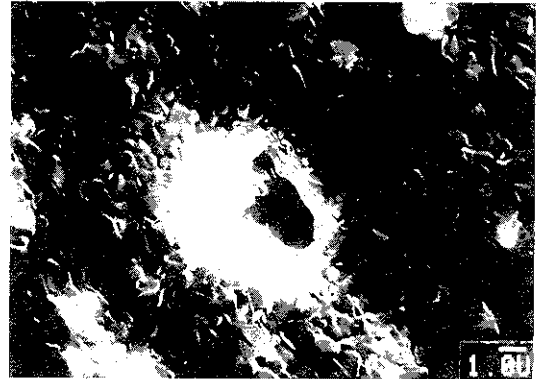
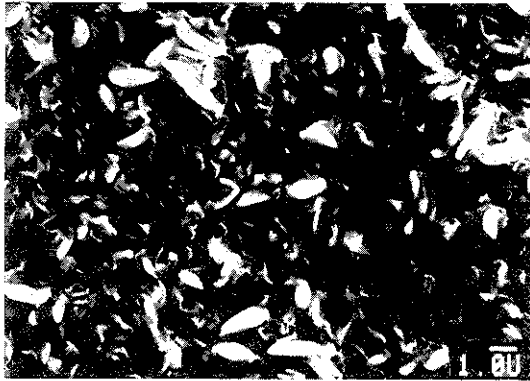
명할 수 있는 산화물/합금 계면에서의 분산체의 응집 (accumulation)은 관찰되지 않았다. 또한, Ni-6wt.%Cr-5vol.%Al₂O₃ 합금에서는 Cr₂O₃ 보호피막이 연속상으로 형성되지 않았으나, Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃ 합금에서는 형성된 NiO의부 산화피막의 두께가 현저히 감소하였으며, 저 Cr합금에서도 연속적인 보호산화피막으로 Cr₂O₃가 형성됨을 알 수 있었다. Stringer등에¹²⁾ 의하면 Ni-7.5wt%Cr-2.5wt%Sm₂O₃ 합금계에서는 연속적인 Cr₂O₃산화피막이 형성되지 않았으며, 산화속도도 분산체가 첨가되지 않은 합금에 비해 크게 변화하지 않았다고 보고되었다. Sm₂O₃의 비중은 8.35이며, 본 실험에서 첨가된 Al₂O₃의 비중은 3.5-3.9로 첨가된 Sm₂O₃ 분산체의 실제 부피 분율은 본 실험에서 사용된 Al₂O₃의 부피분율에 비해 현저히 낮음을 알 수 있다. 따라서, 본 실험결과 및 Stringer등의¹²⁾ 실험에서 나타난 바와 같이 저 Cr 합금에서 첨가된 분산체의 양(부피분율)은 합금의 산화거동 및 산화피막 형성기구, 특히 Cr₂O₃ 보호피막형성에 큰 영향을 줄 수 있었다.

위의 결과에서 나타난, 안정한 산화물 분산체가 낮은 Cr 함량의 Ni-Cr합금의 산화 피막 형성기구에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 분산체를 포함하지 않은 Ni-6wt.%Cr합금과 Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃합금을 각각 5분, 10분, 2시간 산화시켜 산화피막의 표면 미세구조를 관찰하였다. 그림 8에서 보여주는 것과 같이 5분동안 산화시킨 Ni-6wt.%Cr합금의 산화피막표면에서는 NiO가 균일하게 형성되었으나, Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃ 합금에서는 Al₂O₃ 분산체/합금 계면에서 선택적으로 Cr₂O₃ 또는 NiCr₂O₄가 형성되었으며, 분산체 주위에 형성된 NiO는 합금기내에 형성된 NiO에 비해 느린 성장을 하였다. 10분 동안 산화시킨 후 분산체를 포함하지 않은 합금에 형성된 NiO의 입도는 크게 증가하였으나, 분산체를 포함한 합금에서는 전체적인 NiO 결정립의 성장은 억제되어 있으며 점차 Al₂O₃ 분산체 위로 NiO산화물이 성장하는 것을 관찰할 수 있다. 2시간이 지난 후에는 Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃ 합금계에서 NiO가 성장하여 전체 합금 표면을 덮었으나 분산체를 포함하지 않은 합금계에 비해 NiO결정립 성장이 크게 억제되었음을 분수 있었다. 따라서 분산체가 첨가된 합금계에서는 Stringer⁷⁾에 의해 제안된 바와 같이 첨가된 Al₂O₃ 분산체 및 분산체의 첨가에 따라 증가된 결정립 계면이 Cr₂O₃의 핵생성 위치로 작용하고 입계 및 분산체/합금 계면에서 Cr의 선택적 산화에 의해 저 Cr합금에서도 산화초기에 형성된 NiO 산화피막 밑에 연속적인 Cr₂O₃ 보호산화피막이 형성되어 진다고 생각되

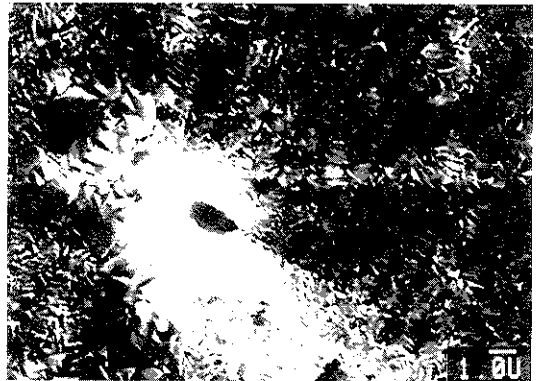
었다. 합금내에 첨가된 분산체의 양이 증가할 수록 분산체/합금 계면 및 결정립 계면 밀도가 증가하게 되며 그에 따른 short circuit path를 통한 Cr의 선택적 확산 및 산화가 촉진되어 빠른 시간내에 연속적인 Cr₂O₃ 보호산화피막형 형성되어 진다고 생각되었다. 또한 합금내에 첨가된 분산체의 양이 증가할 수록 분산체/합금 계면 및 결정립 계면 밀도가 증가하게 되며 그에 따른 short circuit path를 통한 Cr의 선택적 확산 및 산화가 촉진되어 빠른 시간내에 연속적인 Cr₂O₃ 보호산화피막이 형성될 수 있다고 생각되었다.

Ni-6wt.%Cr-5,10vol.%Al₂O₃ 합금계의 산화속도(parabolic rate constant, k_p)를 산화시간에 따라 산화초기 구간과 안정상태(Steady state)구간에서 나누어 표.1에 나타내었다. 연속상의 Cr₂O₃보호산화피막이 형성되지 않은 합금계에서는 산화초기 구간과 안정상태 구간에서의 산화속도는 비슷하게 나타났으나, 일정 산화시간이 지난 후 Cr₂O₃ 보호산화피막이 형성되는 합금계에서는 위의 두 구간에서의 산화속도는 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 현상은 산화초기에서는 빠른 산화속도를 갖는 NiO 외부 산화피막이 형성되며 산화반응이 진행됨에 따라 내부산화보호피막으로 연속상의 Cr₂O₃ 또는 Cr₂O₃/NiCr₂O₄가 형성됨으로서 안정상태에서의 산화는 이 보호피막을 통한 Ni 또는 Cr 이온의 확산에 의해 지배되어, 합금의 산화 속도가 감소되기 때문으로 생각되었다.

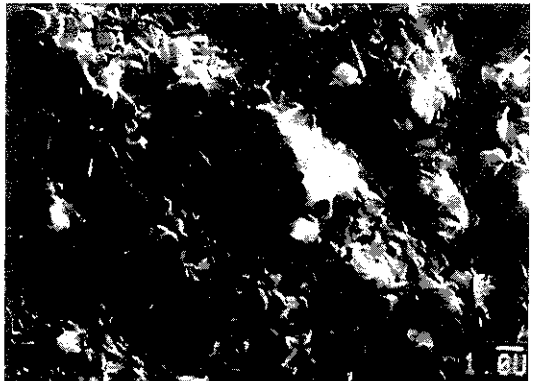
Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃ 합금의 1000 및 1100℃에서의 산화속도는 Ni-20wt.%Cr 합금과 대동하게 나타났다. 표.1에서 보이는 바와 같이 Ni-6wt.%Cr-Al₂O₃ 합금계의 산화거동은 첨가된 Al₂O₃ 분산체의 부피분율 및 산화온도에 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃ 합금은 1000℃에서 비교적 낮은 산화속도를 보이지만, 1100℃에서는 산화속도가 크게 증가하였다. 또한 Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃ 합금은 1100℃까지 낮은 산화속도를 유지하였으나 1200℃에서의 산화속도는 크게 증가하였다. 따라서, 안정한 분산체가 첨가된 합금계에서는 산화 온도가 증가함에 따라 합금내에서 각 금속의 체확산(bulk diffusion)계수가 증가되어, 분산체의 첨가에 의해 제공되는 합금내 Cr의 선택적 확산 경로 밀도 및 Cr₂O₃의 선택적 핵생성 위치 밀도의 증가 효과가 상대적으로 감소하기 때문에, 일정 부피 분율의 분산체가 첨가된 저 Cr합금은 연속상의 Cr₂O₃보호 산화 피막을 형성할 수 있는 일정 임계산화 온도가 있다고 생각되며, 분산체의 부피 분율이 증가 될수록 높은 임계 산화온도를 갖는 것으로 생각되었다.



5 min



10 min



2 hr

Ni-6wt.%Cr

Ni-6wt.%Cr-10vol.%Al₂O₃

Fig.8. Surface topography of the oxide scale formed on Ni-6wt.%Cr alloys with and without 10vol.%Al₂O₃ as a function of the oxidation time at 1000°C, 1 atm. O₂.

Table.1 Parabolic oxidation rate constants of the Ni-6wt.% Cr-XAl₂O₃ alloy at 1000 - 1200° C, 1 atm. O₂

composition	Temp. (°C)	Initial state (g ² /cm ² sec)	Steady state (g ² /cm ² sec)
Ni-6Cr	1000	2.740×10^{-9}	2.515×10^{-9}
Ni-6Cr-5Al ₂ O ₃	1000	6.342×10^{-10}	8.411×10^{-11}
	1100	3.863×10^{-9}	3.203×10^{-9}
Ni-6Cr-10Al ₂ O ₃	1000	3.624×10^{-11}	4.157×10^{-12}
	1100	7.230×10^{-11}	3.775×10^{-12}
	1200	4.217×10^{-10}	2.830×10^{-10}

4. 결 론

Ni-6wt.%Cr 및 Ni-6wt.%Cr-5, 10vol.% 합금계는 1000~1200°C 온도에서 parabolic 산화거동을 보였으며, 알루미늄 분산체의 첨가로 Ni-6wt.%Cr 합금의 내산화성은 크게 증가되었다. 1000 및 1100°C에서 Ni-6wt.%Cr-Al₂O₃ 합금계는 연속적인 Cr₂O₃ 보호산화피막의 형성으로 Ni-20wt.%Cr 합금과 대등한 낮은 산화속도를 보여주었다. 저 Cr 함량의 Ni-Cr 합금에서의 알루미늄 분산체의 첨가는 Cr₂O₃ 핵생성 위치밀도의 증가 및 Cr의 선택적 산화를 촉진함으로써 연속상의 Cr₂O₃ 보호산화피막이 형성된다고 생각되었다. 또한, Ni-6wt.%Cr 합금에 첨가된 알루미늄 분산체의 부피분율이 증가될수록 합금내 연속상의 Cr₂O₃ 보호산화피막이 형성되는 임계 산화온도는 증가된다.

후 기

본 연구는 1989년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. C. S. Giggins and F.S. Pettit, TMS-AIME, 245 (1969) 2495
2. D. L. Douglass, Corros. Sci. 8 (1968) 665
3. C. S. Giggins and F. S. Pettit, TMS-AIME, 245 (1969) 2509
4. C. S. Giggins and F. S. Pettit, Met. Trans. 2 (1971)1071
5. H. Nagai, Y. Takebayashi and H. Mitami, Met. Trans, A. 12 (1981) 435
6. H. T. Michels, Met. Trans. A, 7 (1976) 379
7. J. Stringer, B. A. Wilcox and R. I. Jaffee, Oxid. Met. 5 (1972)11
8. H. H. Davis, H. C. Graham and I. J. Kvernes, Oxid. Met. 3 (1971) 431
9. G. R. Wallwork and A. X. Hed, Oxid. Met. 3 (1971)229
10. D. T. Goncel, J. Stringer and D. P. Whittle, Corrs. Sci. 18 (1978) 701
11. S. W. Park and G. Simkovich, Advances in Ceramics, Nonstoichiometric Compounds, American Cer. Soc. 23 (1987) 191
12. J. Stringer and A.Z. Hed, Oxid. Met. 3 (1971) 571