

Mo-Hf-C계 합금의 열처리에 따른 미세조직 변화에 관한 연구

尹國漢·金炯起*·李鐘武*·朴元玖*·崔 住

韓國科學技術研究院 材料研究團

*仁荷大學校 工科學科 金屬工學科

A Study on the Change of Microstructures by Heat-treatment in Mo-Hf-C Alloys

Kook Han Yoon, Hyeong Ki Kim*, Chong Mu Lee*, Won Koo Park*, Ju Choi

Division of Advanced Materials, KIST, Seoul 136-791

*Dept. of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751

초 록 플라즈마 아크 용해에 의해 0.31~1.14at% Hf과 0.08~1.00at% C의 조성을 갖는 Mo 시편을 제조하여, 열처리에 따른 미세조직 변화를 광학현미경, AES(Auger Electron Spectroscopy) 및 투과전자현미경(TEM)으로 조사하였다. 산소함량이 약 830ppm인 초기본말을 압분체로 성형하여 용해한 결과, 산소함량 약 40~130ppm의 시편으로 제조할 수 있었으며, 이때 Hf 및 C의 첨가량이 증가할수록 시편의 결정립은 미세화되었다. Mo-1.14at% Hf-1.00at% C 조성의 시편을 열처리한 결과, 1300°C에서 결정립내의 편상의 β -Mo 탄화물(molybdenum carbide)이 열역학적으로 더욱 안정한 α -Mo 탄화물로 변태되기 시작하고, 1400~1500°C 온도 구간에서는 급내에 의해 고용되어 있던 Hf과 C이 반응하여 미량의 Hf 탄화물이 석출되었으며, 1500°C에서는 결정립계에 Hf 탄화물이 편석되었다. 1500~1700°C에서는 결정립계에 편석된 Hf 탄화물이 분해되고 열역학적으로 더욱 안정한 Hf 산화물(Hafnium oxide)이 석출되었으며, 결정립내에도 미세한 Hf 산화물이 석출되었다.

Abstract In this study, the Mo-Hf-C ingots containing 0.31~1.14at% Hf and 0.08~1.00at% C were prepared by plasma arc melting. The change of microstructure depending on the condition of heat treatment was analysed by optical microscopy, auger electron microscopy, and transmission electron microscopy. Molybdenum powder with the oxygen content of 830ppm was compacted, and then melted. The oxygen content of molybdenum ingots was detected to be 40~130ppm. As the contents of Hf and C increased, the grain size of ingots decreased. When molybdenum ingot containing 1.14at% Hf and 1.00at% C was heat treated, β -molybdenum carbide in grains was transformed into α -molybdenum carbide at 1300°C. Between 1400°C and 1500°C, the precipitation of hafnium carbide was due to the reaction of solute Hf and C, and the hafnium carbide was saturated at grain boundaries at 1500°C. When the sample was heat treated from 1500°C to 1700°C, Hafnium oxide more stable thermodynamically precipitated both at grain boundaries and in grains after hafnium carbide had been dissolved at grain boundaries.

1. 서 론

최근 전기, 전자, 반도체산업의 진보와 우주항공 및 원자력 산업의 급속한 발전에 따라 고용점금속인 Mo에 대한 필요성이 날이 증가하는 추세에 있다. Mo은 용점이 약 2610°C이고, 높은 전기전도도 및 열전도도, 고온에서의 우수한 기계적성질, 낮은 열팽창계수, 우수한 내식성 및 내열충격성등의 특성을 지니고 있어, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있

다.¹⁾

그러나 순수한 Mo은 재결정온도가 900~1100°C²⁾로서 다른 고용점금속에 비해 비교적 낮으며, 연성-취성 천이온도(Ductile-Brittle Transition Temperature)가 400~800°C^{3,4)}로 상온에서 취약하고, 가공온도를 1000°C 이상으로 높여야 하는 결점을 지니고 있다.

따라서, 이러한 결점을 보완하고자 1960년대 이후 W.H.Chang^{5,6)}을 중심으로 Mo에 소량의 Ti, Zr, C등을 첨가하여, 고용강화 및 석

출강화 효과에 의한 재결정온도의 상승과 고온강도 및 creep강도의 증대를 위한 노력이 계속되어 왔으며, 최근에는 TZM(0.5wt% Ti-0.08wt% Zr-0.02wt% C), TZC(1.2wt% Ti-0.2wt% Zr-0.2wt% C) 등과 같은 Mo 내열합금이 상용화하기에 이르렀다.⁷⁾

1970년대에는 미국의 NASA Lewis Research Center를 중심으로 높은 고온강도를 필요로 하는 우주항공분야에 사용하기 위해, 진공 아크 재용해법(VAR: Vacuum Arc Remelting)에 의한 Mo-Hf-C계 합금이 개발되었으며^{8)~10)} 이러한 합금의 강화상으로 보고되어 있는 HfC는 TZM, TZC 합금의 강화상인 TiC 혹은 ZrC보다 용점 및 열역학적 안정성이 더욱 우수한 상으로 알려져 있다.¹⁰⁾ Witzke⁸⁾는 0.5mol% HfC를 함유한 Mo-Hf-C계 합금에 대해 연구한 결과, 1315°C에서 TZC나 Nb-TZC보다 인장강도가 약 35% 증가한다고 보고하였으며, Raffo⁹⁾는 Mo-Hf-C계 합금에 대한 첨가원소의 효과로서는 0.09~1.83at% Hf와 0.29~1.07at% C 첨가시, Hf 및 C의 양이 증가할수록 재결정 온도가 1450~1800°C로 증가한다고 보고하였다.

최근까지의 Mo-Hf-C계 합금에 관한 연구는 주로 조성변화에 따른 기계적 성질의 변화 및 열처리 가공 공정(thermomechanical processing) 등에 집중되어 왔으며, 이들 합금의 기계적성질 및 재결정거동에 영향을 미치는 2상입자에 관한 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 0.31~1.14at% Hf와 0.08~1.00at% C의 조성을 갖는 Mo-Hf-C계 합금을 플라즈마 아크 용해(Plasma Arc Melting)법으로 제조하여, Hf 및 C의 첨가량과 열처리 온도에 따른 Mo 시편에서의 석출물의 변화를 관찰함으로써, 가공된 Mo-Hf-C계 합금의 재결정거동 및 기계적 성질에 영향을 미치는 2상 입자를 연구하는데 필요한 기초적 자료를 마련하고자 하였다.

2. 實驗方法

2.1 실험장치

본 연구에서 사용한 플라즈마 용해장치는 이행성 아크 시스템(transferable arc system)으로서 그림 1에 개략도를 나타내었다.

전원장치의 출력은 DC 80V, 1100A이며 초기 아크방전시에 높은 전압이 요구되므로 별

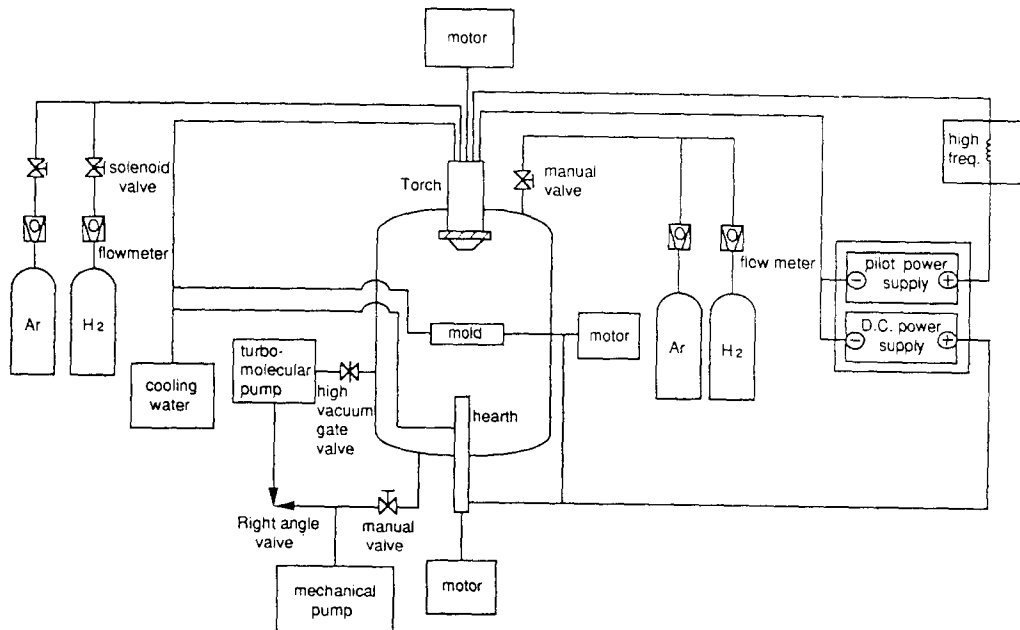


Fig. 1. Schematic of an apparatus for plasma melting

도로 고주파회로를 중첩하였다. 챔버는 높이 400mm, 직경 400mm의 원통형으로 상부의 토치(torch)와, 측면부의 장입장치로 구성되어 있다. 토치는 상하이동이 가능하고, 직경이 80mm, 노즐구멍의 크기가 6mm이며, 음극인 W-2wt% ThO₂ 전극봉과 양극인 노즐로 구성되어 있다. 측면부의 장입장치는 연속주조를 위한 보조장치로서의 용도뿐만 아니라, 수평형 몰드의 장착시에는 시료를 용해하는데 사용되도록 하였으며, 좌우이동이 가능하다. 배기장치로서는 측면부의 터보-분자펌프(turbo-molecular pump)와 하부의 로타리 펌프(rotary pump)를 사용하였다.

2.2 시편의 제조

본 실험에서는 영국 Mürex사의 순도 99.5%인 Mo 분말을 사용하였으며, 화학조성은 표 1과 같다.

Table. 1 Chemical composition of molybdenum power (ppm)

Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Sb	Si	S	W	C	O	N
<5	10	15	70	<5	15	<5	5	20	<200	100	830	50

Mo 분말에 소량의 Hf와 C를 첨가하여 30rpm의 속도로 12시간 동안 혼합한 후, 20mm*10mm*130mm¹ 크기의 압분체로 제조하여 사용하였다. 용해시에는 몰드에 약 260g의 압분체를 장입하고, 진공펌프로 2.0 × 10⁻⁴torr까지 퍼징한 후, 챔버내에 Ar가스를 흘려주어 압력이 약 660torr가 되도록 하였으며, 이 때 토치를 점화하여 약 15KW 용량의 Ar 플라즈마로 용해하였다. 용해시 몰드의 이동속도는 분당 24mm였으며, 토치와 모재간의 거리는 20mm, 토치가스의 유량은 분당 5.

Table 2. Chemical composition of ingots.

alloy designation	analysed composition, at %	excess Hf, at %	composition parameter, Xc	oxygen content (ppm)	grain size (mm)
MHC-1	Mo-0.31Hf-0.08C	0.23	0.08	130	0.65
MHC-2	Mo-0.52Hf-0.16C	0.36	0.16	90	0.52
MHC-3	Mo-0.67Hf-0.56C	0.11	0.56	110	0.37
MHC-4	Mo-0.92Hf-0.80C	0.12	0.80	40	0.27
MHC-5	Mo-1.14Hf-1.00C	0.14	1.00	50	0.20

Xc : The composition parameter is the hafnium or carbon content, whichever is smaller, and is equivalent to the maximum mol % of stoichiometric hafnium carbide which can be formed in a given alloy.

2 l, 몰드내의 냉각수는 분당 0.8 l 였다.

2.3 열처리 및 미세조직 관찰

시편의 열처리에 따른 석출상의 변화를 관찰하기 위하여, Raffo¹¹⁾의 실험결과를 참조로 각 시편을 1200~1700°C까지 수소분위기로서 2시간 동안 열처리하였으며, 이에 따른 미세조직을 관찰하고, 경도를 측정하였다. 경도값은 미소경도계(Vickers Hardness Tester)를 사용하였고, 하중 1000g, 배율 200배로 하여 경도를 10회 측정 후, 최대값과 최소값을 제외한 나머지 평균값을 실험값으로 선택하였다. 미세조직은 광학현미경, AES(Auger Electron Spectroscopy), 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였다. 광학현미경 관찰은 시편을 1μm까지 diamond paste로 연마한 후, Murakami용액(36g K₃Fe(CN)₆+3.6g NaOH+100ml H₂O)으로 부식하여 실시하였다. 투과전자현미경의 기종은 JEM-200CX로서, 가속전압이 160KV이며, 시편은 50μm까지 기계연마한 후, -40°C로 유지된 12.5% H₂SO₄+Methanol 용액을 사용하여 60V로 Jet polishing하였다. AES/SAM 장비는 Perkin-Elmer Φ-670 기종으로서, 20KV, 1nA 일때의 beam diameter가 150Å이며, 본 실험에서는 ion gun을 사용하여 시편을 표면으로부터 약 50Å 이상 스퍼터링한 후 정성분석을 행하였다. 시편의 결정립도는 상분석기(Image Analyzer)를 이용하여 측정하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 시편의 미세조직

시편 제조후의 화학분석결과(조성, 산소농도) 및 결정립크기를 표 2에 나타내었다.

Raffo¹⁾는 주어진 조성의 합금에서(여기서 부터 모든 조성은 at%로 간주함) 형성될 수 있는 HfC의 최대 mol%가 Hf 혹은 C의 더 적은량과 같다고 정의하고, 이것을 조성 파라미터(composition parameter), X_c 라 하였으며, 본 연구에서도 Raffo의 정의를 도입하여 X_c 가 0.08, 0.16, 0.56, 0.80, 1.00인 시편을 제조하였다. 표 2는 MHC-1 시편에서 MHC-5시편으로 갈수록 X_c 가 점차 증가하고 있는 것을 나타내고 있다. 또한 Witzke²⁾는 각 조성의 합금에서 C의 양에 비해 원자비로 0.2% Hf가 과잉 첨가될때, 저온에서의 연성이 향상된다고 보고하였으며, 이를 기초로하여 0.11~0.36at% Hf를 과잉 첨가하였다. 각 시편에서의 산소함량은 초기 분말의 산소농도인 830ppm에서 40~130ppm으로 감소하였으며, 이것은 용해시 첨가한 C이 Mo에 대한 탄산제로 작용했기 때문이라고 생각된다.¹²⁾

각 시편의 결정립도를 상 분석기(image analyzer)로 측정한 결과, X_c 가 0.08에서 1.00으로 증가함에 따라 표 2에서 보듯이 결정립도가 0.65mm에서 0.2mm로 감소하였다. 즉 Hf 및 C의 양이 증가할수록 결정립도가 미세화된 것을 알 수 있으며, 이것은 Hf이 용융금속중에서 응고시 다른 침입형원소와 결합 석출하여 핵생성 촉매로 작용하였다고 사료된다.

사진 1은 MHC-1, MHC-3, MHC-5 잉고트 시편에 대한 광학현미경 사진으로서, 검게 보이는 기공은 용해시 용탕내에서 C이 탈산제로 작용하여 CO 및 CO₂ 가스로 부유중 응고된 것으로 생각된다¹²⁾. MHC-1에서는 결정립내와 입계에 석출물이 거의 존재하지 않으며, MHC-3에서는 편상의 석출물만이 존재하고, MHC-5에서는 편상의 석출물이 성장하고, 그 양이 증가할뿐만 아니라 구상의 석출물도 존재함을 알 수 있다. 이러한 편상 및 구상의 석출물과 결정립계의 석출상을 확인하기 위하여 X_c 가 1.00인 MHC-5 잉고트 시편에 대해 AES분석을 실시한 결과, 사진 2 및 그림 2에서 보듯이 편상의 석출물은 Mo에 미량의 Hf이 고용된 탄화물로서, 정량분석결과 Mo : Hf : C의 원자% 비가 62.0 : 6.2 : 31.8인 Mo 탄화물(molybdenum carbide)이었으며, 구상의 석출물은 조밀하지 않게 석출되어 있는 Hf 탄화물(Hafnium carbide)임을 알 수 있었다. 또

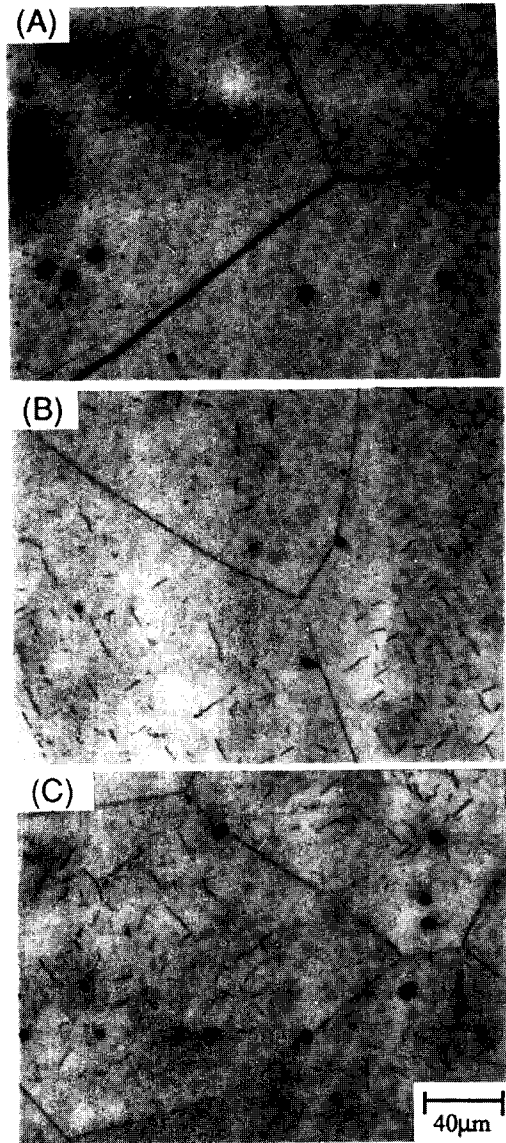


Photo 1. Optical micrographs of MHC alloy ingots.

- (A) Mo-0.31Hf-0.08C
- (B) Mo-0.67Hf-0.56C
- (C) Mo-1.14Hf-1.00C

한 구상의 석출물중 대부분은 Hf 탄화물이지만 미량의 Hf 산화물(hafnium oxide)도 존재하였다.

일반적으로 Mo-Hf-C계 합금에 있어서, 특히 Hf을 C의 양에 비하여 추가로 첨가한 경우에 평형응고가 이루어 진다면, 전 온도구간에서 Hf 탄화물이 Mo 탄화물보다 열역학적으로 안정하므로 상온 상태의 시편에 존재하는

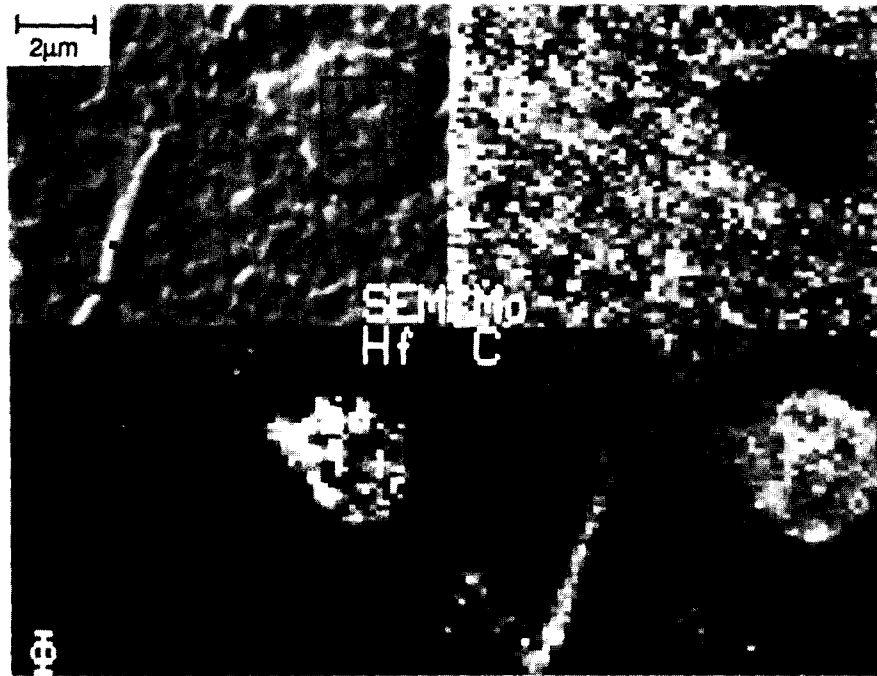


Photo 2. Auger electron mapping of MHC-5 ingot.

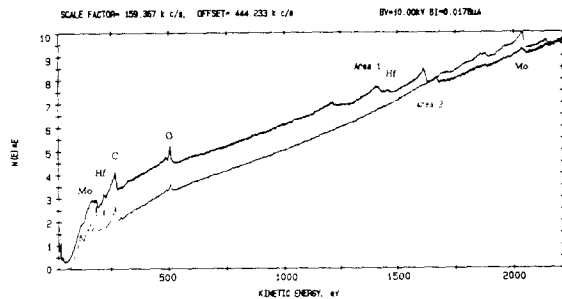


Fig. 2. Auger spectra of precipitates in MHC-5 ingot.

석출물이 모두 Hf 탄화물일 것으로 사료되지만, 플라즈마 아크 용해시 냉각속도의 조절이 상당히 어려운 수냉식 구리 몰드를 사용하므로, 고상선 이하의 고온으로부터 거의 급냉에 가까운 속도로 냉각된다고 생각된다. 또한 Mo내의 C의 최대 고용도가 2200°C에서 약 1.1at%이고 그 이하의 온도에서 급격히 감소하고 있는 반면에, Hf의 최대 고용도는 약 28at%인 것을 고려할 때, 0.31~1.14at% Hf과 0.08~1.00at% C을 함유한 시편의 경우, 고온으로부터 급냉에 의해 Hf은 거의 모두 고용되고, 고용한도 이상의 C은 β -Mo 탄화물로



Photo 3. SEM image of grain boundaries in MHC-5 ingot.

석출되리라고 생각된다. 비교적 많은 양의 Hf을 첨가한 MHC-4와 MHC-5시편에서 소량의 Hf 탄화물이 석출된 것은 용해시 Hf의 편석(segregation)에 기인한 것으로 생각되며, 미량의 Hf 산화물은 열역학적으로 매우 안정하므로 시편 제조 온도에서 평형분압이 상당히 낮고, 따라서 시편 제조시 압분체 및 챔버내에 존재하는 산소와 반응하여 melt내에 분산된 것으로 사료된다. Witzke¹³⁾는 HfC혹은 유사한 탄화물은 합금내에 화학양론적으로 존재

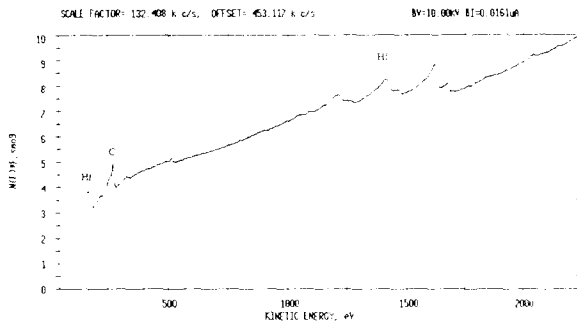


Fig. 3. Auger spectrum of grain boundary in MHC-5 ingot.

하기보다는 오히려 비화확양론적으로 존재하기 쉬우며, Metal/Carbon의 화학양론비가 변화함에 따라 합금의 강화에 큰 영향을 미친다고 보고하였다. 또한, 일반적으로 첨가원소는 기지금속내에 존재하는 것보다 변형에너지(strain energy)를 낮추기 위하여 입계편석(grain boundary segregation)을 일으킨다고 알려져 있으며,¹⁴⁾ 사진 3과 그림 3에서 보듯이 MHC-5 잉고트 시편의 결정립계에도 Hf 탄화물이 석출되어 있음을 알 수 있었고, 미량의 산소도 검출되었다.

3.2 열처리에 따른 석출상의 변화

시편의 열처리시 나타나는 석출상의 변화를

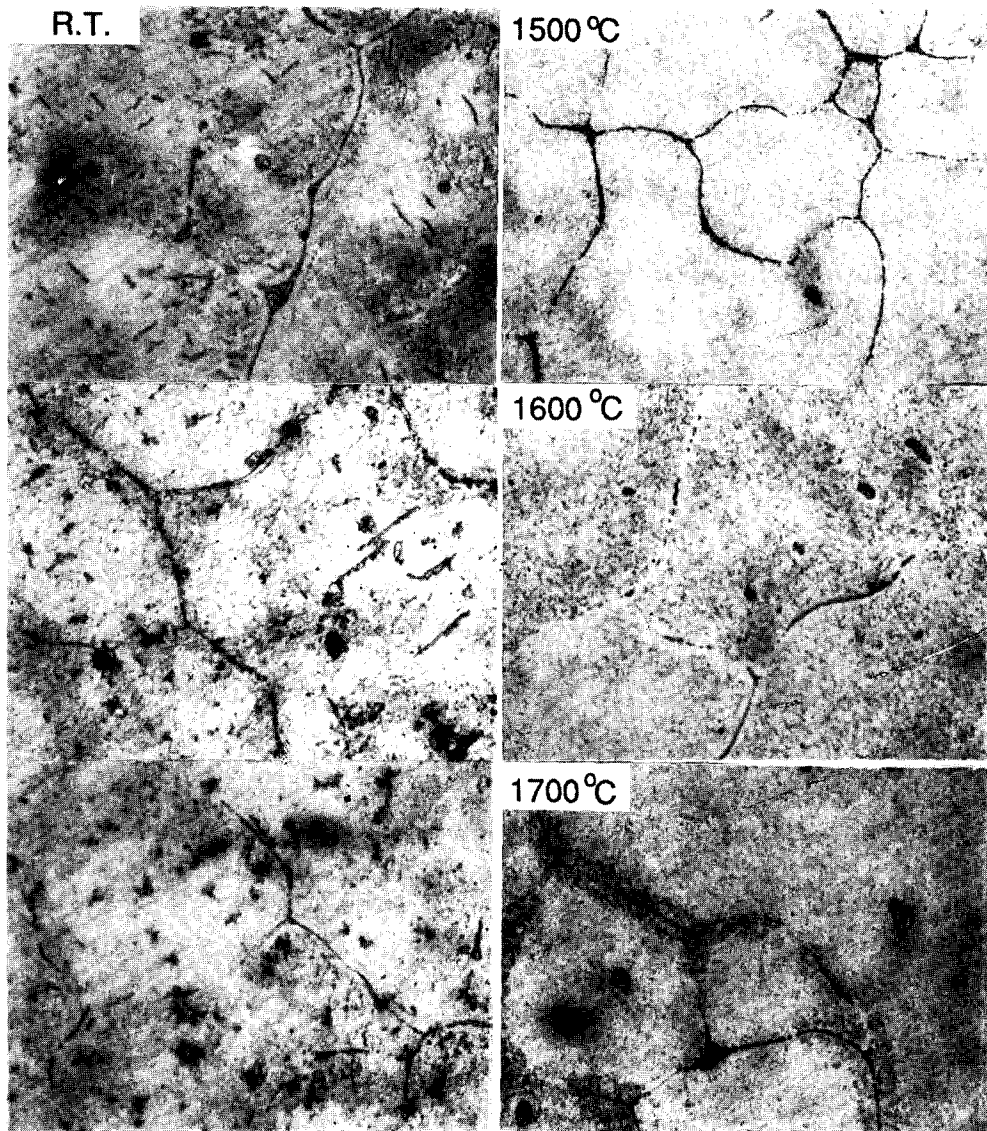


Photo 4. Optical microstructures of MHC-5 ingot annealed at the indicated temperature for 2 hrs.

관찰하기 위하여 시편을 1200~1700°C까지 수소분위기에서 2시간 동안 열처리하였다. 사진 4는 MHC-5 시편의 광학현미경 사진

으로서, 1300°C에서는 편상의 β -Mo 탄화물이 이 온도에서 열역학적으로 보다 안정상인 α -Mo 탄화물로 변태되고 있다고 생각되며,

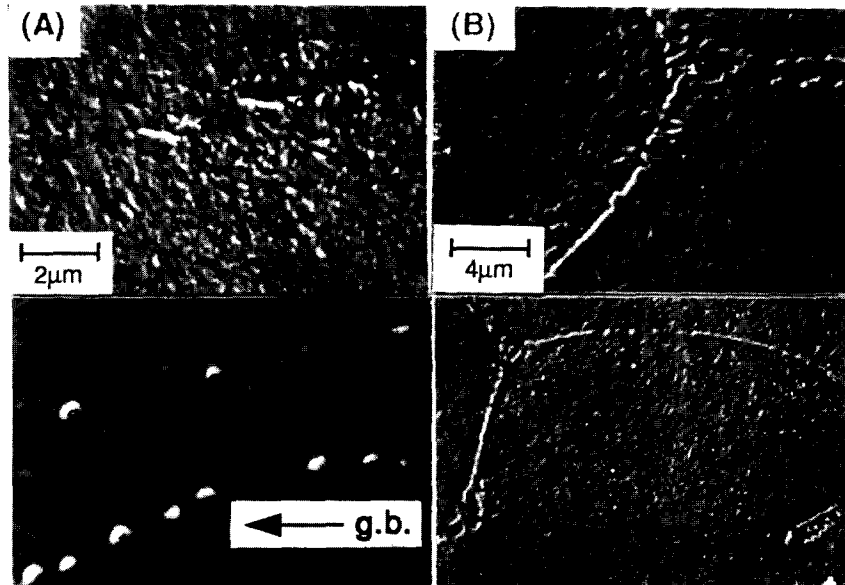


Photo 5. SEM image of MHC-5 ingot annealed at the various temperatures for 2 hrs. (A) at 1400°C (B) at 1500°C (C) at 1600°C (D) at 1700°C

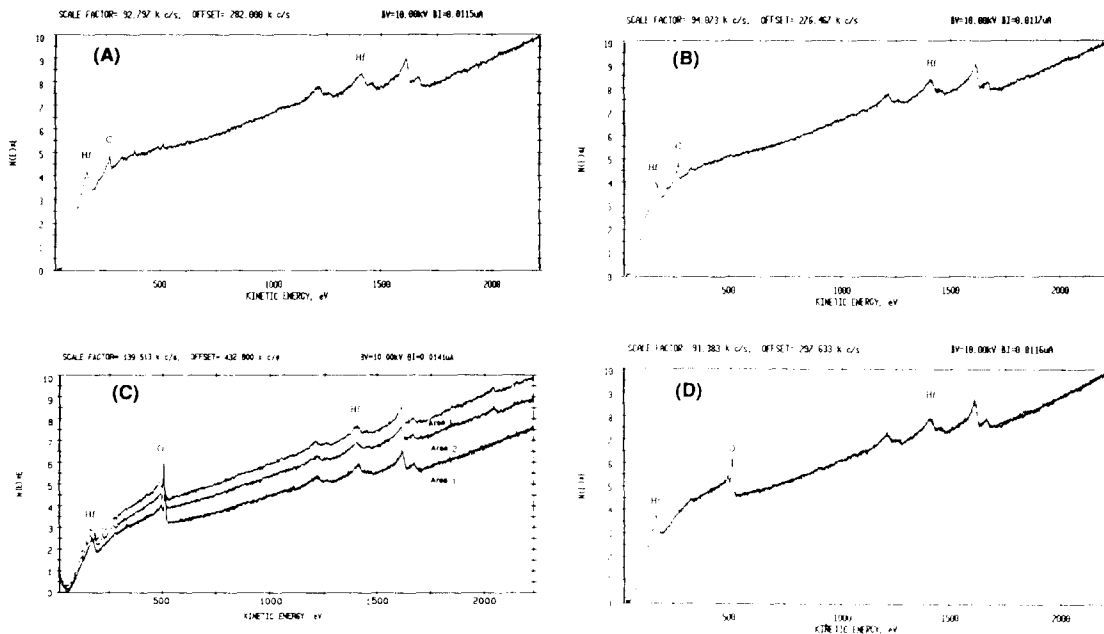


Fig. 4. Auger spectra of MHC-5 ingot annealed at the various temperatures for 2 hrs. (A) at 1400°C (B) at 1500°C (C) at 1600°C (D) at 1700°C

1500°C에 이르러서는 α -Mo 탄화물이 거의 모두 분해된 것으로 사료된다. 이것은 Mo-C 2원계 상태도상에서¹¹⁾ α -Mo₂C의 분해온도가 약 1500°C인 것과 잘 일치하며, 또한 TZC 합금을 열처리할 때 1540°C이하에서 Mo₂C가 거의 모두 분해된다고 제시한 Chang⁶⁾의 결과와도 잘 일치한다. 1400~1500°C구간에서는 급냉에 의해 고용되어 있던 Hf과 C의 반응이 있으리라 생각되며, 1500°C에서는 결정립계에 석출물이 편석되어 있는 것을 볼 수 있다. 1600°C에서는 결정립내에 무수히 많은 미세한 석출물이 생성된 것을 볼 수 있고, 결정립계 석출물에 변화가 있으며, 1700°C에서는 결정립내의 석출물이 조대화되고 결정립계와 그 주위에 새로운 석출물이 생성된 것을 볼 수 있다.

이상과 같은 석출상의 변화를 AES와 투과

전자현미경(TEM)으로 분석하였다.

사진 5(A)는 MHC-5 잉고트 시편을 1400°C에서 열처리한 후의 주사전자현미경(SEM) 사진으로서, 그림 4(A)에서 보듯이 결정립내에 미세한 Hf 탄화물이 석출되었음을 알 수 있다. 또한 사진 5(B)는 시편을 1500°C에서 열처리한 것으로서, 그림 4(B)에 나타난 바와 같이 결정립계에 Hf 탄화물이 편석되어 있으며, 이것은 Mo 탄화물의 분해에 기인한 잔류 C이 결정립계편석을 일으키기 때문으로 생각된다. 사진 5(C)는 시편을 1600°C에서 열처리한 후의 주사전자현미경 사진이며, 그림 4(C)는 이것의 Auger spectrum으로서 결정립내 및 결정립계에 석출된 것이 Hf 산화물임을 나타내고 있다. 또한 사진 5(D) 및 그림 4(D)는 1700°C에서도 1600°C에서와 같이 결정립계에 Hf 산화물이 석출되어 있음을 나타

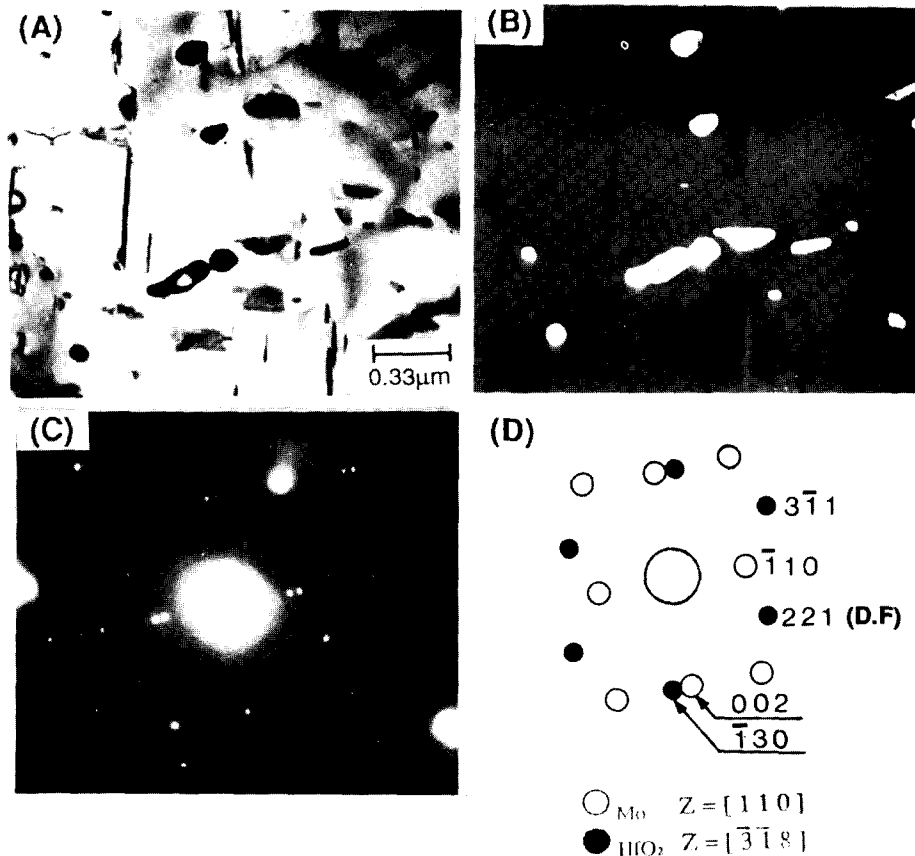


Photo 6. TEM microstructures of MHC-5 ingot annealed at 1700°C for 2 hrs.

(A) Bright field image (B) Dark field image (C) SADP (D) Key diagram of (C)

내고 있다. 이것은 그림 2에서와 같이 Mo 탄화물내에 고용되어 있던 산소가 탄화물의 분해 후 입계로 확산하여, 일부는 CO 및 CO₂가스로 방출되고¹²⁾, 일부는 Hf 탄화물보다 열역학적으로 더욱 안정한 Hf 산화물을 형성했기 때문이라고 생각된다¹⁵⁾. 실제로 산소함량이 110ppm인 시편을 1700°C, 수소분위기에서 2시간 열처리한 후, 산소함량을 측정하여 본 결과 50ppm 이하임을 알 수 있었으며, 원자비로 같은 양의 C이 증발했을 것으로 생각된다. 사진 6은 1700°C로 열처리된 MHC-5 잉고트 시편의 결정립내에 존재하는 석출물의 상을 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM)을 관찰한 것으로서 결정립내에도 HfO₂ 구조의 Hf 산화물이 석출되어 있음을 알 수 있었다.

그림 5는 주조상태의 MHC-5 잉고트 시편을 열처리할 때 나타난 이상과 같은 석출물의 변화를 도식적으로 나타낸 것이다.

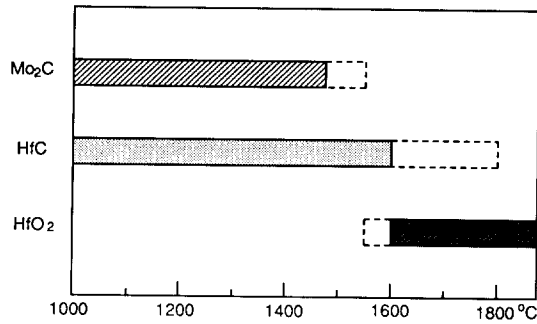


Fig. 5. Stability range for carbides and oxide observed in MHC-5 alloy ingot.

3.3 미세경도 변화

그림 6은 MHC-1, MHC-3, MHC-5 시편을 1200~1700°C까지 열처리한 후의 경도변화를 나타내고 있다.

1400°C에서 경도가 증가하는 것은 전술한 바와 같이 조대한 편상 β-M 탄화물이 열역학적으로 더욱 안정한 α-Mo 탄화물로 변태되는 과정 중 석출물의 형상에 기인한 효과와, 급냉에 의해 고용되어 있던 Hf 및 C의 반응으로 인한 Hf 탄화물의 석출 때문으로 생각되며, 1600°C에서 경도가 증가하는 것은 Hf 탄화물보다 더욱 안정한 Hf 산화물의 미세한

석출에 기인한 것으로 사료된다. 또한 1700°C에서 결정립의 성장 및 기존의 Hf 탄화물과 Hf 산화물의 조대화로 인해 경도가 크게 감소한 것으로 생각된다¹¹⁾.

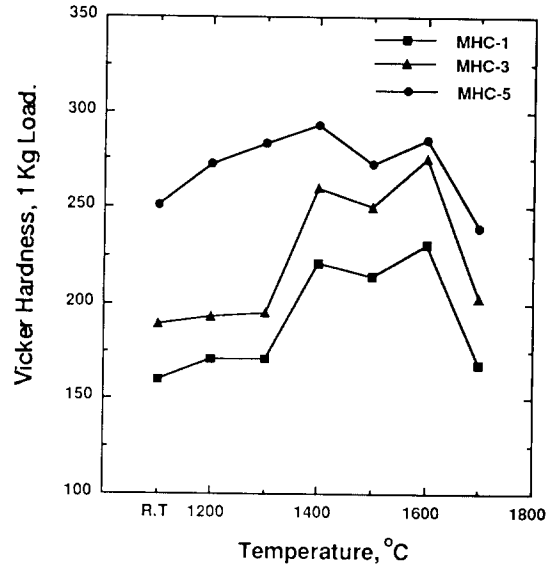


Fig. 6. Changes of Vickers hardness with annealing temperature in as-cast ingots annealed for 2 hrs.

4. 結 論

이상과 같이 Mo-Hf-C계 합금의 열처리에 따른 석출물의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라즈마 아크 용해에 의해 0.31~1.14at % Hf와 0.08~1.00at % C의 조성을 갖는 Mo 시편을 제조하였으며, 용해결과 초기 산소함량이 약 830ppm에서 100ppm 정도로 감소하였다.

2. Hf 및 C의 첨가량이 증가할수록 시편의 결정립이 미세화되었다.

3. 시편에서 조성파라미터(composition parameter), X_c가 증가함에 따라 편상의 Mo 탄화물이 성장하고 그 양이 증가하였으며, X_c가 0.7 이상일때는 편상의 Mo 탄화물 이외에 구상의 Hf 탄화물과 미량의 Hf 산화물이 존재하였다.

4. Mo-1.14at% Hf-1.00at% C 조성의 시편을 열처리한 결과, 1300°C에서 편상의 β-Mo 탄화물이 열역학적으로 보다 안정한 α-Mo 탄화물로 변태되기 시작하였고, 1500°C에서는 α-Mo 탄화물의 분해가 거의 완료되었다. 1400

~1500°C 구간에서는 급냉에 의해 고용되어 있던 Hf과 C이 반응하여 결정립계 및 결정립 내에 Hf 탄화물을 형성하였고, 1500°C에서는 α -Mo 탄화물의 분해 후 잔류 C의 결정립계 편석으로 결정립계에 Hf 탄화물이 편석되었다. 1500~1700°C 구간에서는 결정립계에 편석된 Hf 탄화물이 분해되고 열역학적으로 더욱 안정한 Hf 산화물이 석출되었으며, 결정립 내에도 미세한 Hf 산화물(HfO₂)이 석출되었다. 또한 1700°C에서는 기존의 구상 Hf 탄화물 및 Hf 산화물이 조대화되었다.

5. 参考文献

1. R.W. Burman: J. Met., Dec. p. 12-13 (1977)
2. K. Okazaki, Y. Eguchi, K. Senba and K. Tanoue: J. Japan Inst. Met., 38 p. 676 (1974)
3. S.M. Tuominen and J.M. Dahl: J. Less-comm. Met., 81 p. 249 (1981)
4. K.S. Lee and S. Morozumi: J. Japan Inst. Met., 48 p. 262 (1984)
5. W.H. Chang: ASM Trans. Quart 56 p. 107 (1963)
6. W.H. Chang: ASM Trans. 57 p. 527 (1964)
7. 17th Toshiba conference: Oct. (1986)
8. Walter. R. Witzke: NASA TM X-3239
9. Peter. L. Raffo: NASA TN D-5645
10. W.D. Klopp, P.L. Raffo and W.R. Witzke: J. Met., June. p. 27 (1971)
11. Peter. L. Raffo: NASA TN D-5025
12. J.J. Harwood: "The Metal Molybdenum" p. 269 ASFM (1958)
13. W.R. Witzke: Metal. Trans. A Vol 7A, March, p. 443 (1976)
14. J.D. Verhoeven: "Fundamentals of Physical Metallurgy" p. 195 John Wiley, Sons. Inc. (1975)
15. Ihsan Barin: "Thermochemical Data of Pure Substances" Part I, p. 666, 672 VCH (1989)