

Ti-33.8wt% Al 금속간 화합물의 고온 산화거동

최송천, 조현준, 이동복

성균관대학교 금속공학과

High temperature oxidation behavior of Ti-33.8wt% Al intermetallic compounds

S. C. Choi, H. J. Cho, and D. B. Lee

Dept. of metallurgical Eng., Sung-Kyun-Kwan University, Suwon 440-746

Abstract

The oxidation behavior of a two-phase ($Ti_3Al + TiAl$) intermetallic compound, Ti-33.8wt% Al, has been investigated in air at 800, 900 and 1000°C. Though the isothermal oxidation behavior followed a parabolic law up to 1000°C indicating that protective oxide scales were formed, the cyclic oxidation behavior followed a linear law in the entire temperature range tested because flaky or stratified scales were usually spalled from the surface during cooling. During oxidation at 800°C, the alloy showed excellent oxidation resistance because continuous protective Al_2O_3 films were formed on the outermost surface of the alloy. However, above 900°C, the oxidation resistance of the alloy was decreased gradually because relatively non-protective TiO_2 scales as well as some of Al_2O_3 scales were formed on the outer oxide scale. The oxidation mechanism of the alloy at different temperatures was proposed.

1. 서 론

Ti-aluminides 금속간 화합물은 Ni-, Fe-, Co-계 superalloy에 비해 1/2정도의 낮은 밀도값(3.7-4.5g/cm³)을 가지며 1000°C까지 좋은 강도를 유지하여, 경량 gas turbine engine과 cylinder valve와 같은 자동차 엔진부 재료 및 구조물 지탱 부로써 그 이용도가 증가하고 있다.¹⁻⁴⁾ 단상의 TiAl은 상온에서의 연성이 1% 미만이지만 2상구역 ($Ti_3Al + TiAl$)에서는 2% 이상의 상온연성과 600MPa 이상의 높은 인장강도로 기계적 성질이 매우 우수한 것으로 알려지고 있다. 그러나 이 재

료는 900°C 이상의 고온에서는 취약한 산화 저항으로 인해 사용이 다소 제한되어 지고 있다.⁵⁾

고온에서의 산화는 oxide scale의 성장으로 인한 구조재료의 loss, 용해산소에 의한 합금표면층의 취성 등을 일으킨다. 따라서 고온에서 합금모재를 보호하며 안정한 산화피막 형성이 주요과제로 대두되게 되었다.⁶⁾ 아울러 Ti-aluminides 금속간 화합물의 내산화성 개선을 위해 합금모재를 coating하거나 제3의 원소를 첨가하는 연구가 활발히 진행되고 있지만,⁷⁻⁹⁾ Ti-aluminides의 산화거동 기구에 관한 연구는 미흡한 실정에 있다.

Ti-aluminides 금속간 화합물의 고온 산화시 생

성되는 산화물이 TiO_2 와 Al_2O_3 로 이루어져 있음은 잘 알려진 사실인데, Al의 함량 변화에 따라서 내부산화에서 외부산화로의 전이가 나타나며, 단상(γ)의 $TiAl(Ti-38wt\%Al)$ 지역까지 Al함유량이 증가하더라도 내산화성은 크게 증가하지 않지만, 냉각시 산화물의 spalling을 억제한다고 보고되고 있다.^{10,11)}

따라서 본 연구에서는 $Ti-33.8wt\%Al(\alpha_2+\gamma)$ 금속간 화합물을 800-1000°C 온도범위에서 isothermal 및 cyclic 산화실험을 통하여 parabolic rate constant(K_p) 및 산화에 따른 활성화 에너지(Q)값을 구하고, 각각의 온도에서 산화물층의 성분 및 미세조직을 조사하여 Al_2O_3 산화피막의 역할과 산화기구를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

$Ti-33.8wt\%Al$ 금속간 화합물은 내경 50mm 길이 120mm의 석회 도가니를 사용하여 bulk형태의 Ti와 Al을 arc-melting한 후, 균일한 조성을 얻기 위하여 10⁻⁴ torr의 유도진공로에서 재용해하여 rod type ingot 시편으로 제조하였으며, 주조한 시편의 화학 분석결과는 Table 1에 나타내었다. 이 시편을 microcutter를 이용하여 10×10×2mm³의 크기로 절단하였고 시편표면은 SiC emery paper로 #1000 grit까지 연마한 후 시편의 표면적과 무게를 측정하고, 실험전에 시편을 acetone 용액에 넣어 초음파 세척을 하였다.

산화 실험온도는 800, 900 및 1000°C로 하였으며, isothermal 산화실험은 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 사용하여 각각의 온도에서 56시간 동안 행하였다. Cyclic 산화 실험은 위와 동일한 온도에서 공기분위기의 전기로내에 시편을 장입하여 2시간 동안 산화시킨 후 로에서 시편을 꺼내어 1시간 동안 공냉시키는 과정을 1cycle로 하여 28cycles까지 반복, 로 내에서의 총 산화시간은 56시간으로 하였다. 이때 시편을 덮개가 있는 alumina 도가니에 장입하여 cyclic 산화 실험중에 발생하는 scale의 박리에 따른 무게 변화까지 측정하였다.

산화 실험후 표면산화층의 미세조직과 성분은 주사전자현미경(SEM)과 EDS(Energy-Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 분석하였다. 이때 산화층의 단면은 cold mounting 후 0.05 μ m의 alumina powder까지 연마하였으며 초음파 세척 후 주사전자현미경에서 보다 좋은 image를 얻기 위하여 gold sputtering을 행하였다. 또한 표면에 생성된 산화물의 결정구조는 XRD(X-ray Diffractometer)를 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 고온 산화 거동

그림1은 시편을 공기중 800, 900, 및 1000°C의 온도에서 56시간 동안 isothermal 산화시켰을 때의 거동을 나타낸 것이다. 전체적으로 parabolic한 거동을 나타내고 있으며, 900°C까지는 안정한 내산화성을 보이지만, 1000°C에서는 큰 무게 증가량을 나타내고 있다. 이때의 isothermal 산화 실험값을 이용하여 각각의 온도에서 parabolic rate constant(k_p)값을 온도의 함수로 그림2에 나타내었다. 또한 이 값으로부터 산화에 따른 활성화 에너지(Q)값을 구한 결과 407kJ/mol의 값을 얻었다. 이것은 TiO_2 를 통한 산소의 확산에 따른 Q값(251kJ/mol)보다 크고 Al_2O_3 를 통한 산소확산의 Q값(587kJ/mol)보다 작은 값을 나타낸다.¹²⁾

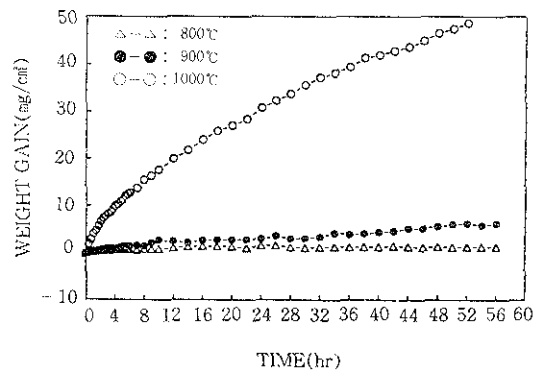


Fig. 1. Weight gain vs. time curves of $Ti-33.8$ wt% Al during isothermal oxidation in air.

Table 1. Chemical composition of $Ti-33.8wt\%Al$ intermetallic compound (wt%)

Ti	Al	O	Mn	Ni	Fe	Si	Cr	N	Zr	Cu	C	H
Bal.	33.8	0.099	0.02	0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	0.02	0.002

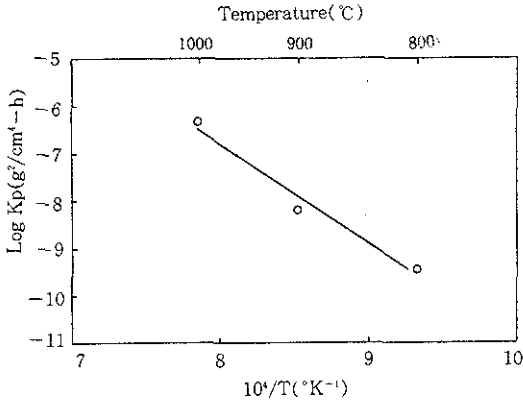


Fig. 2. Parabolic rate constants of the oxidation of Ti-33.8wt% Al.

그림3은 각각의 온도에서 56시간 동안 cyclic 산화 실험을 행한 것으로써, thermal stress에 의한 scale의 박리와 crack에 의해 산소와 모재표면의 직접반응에 의한 표면반응이 지배하여 전반적으로 linear한 거동을 나타내고 있는데, 800°C에서는 안정한 내산화성을 보이지만 1000°C에서는 아주 급격한 무게 증가량을 보인다. 또한 cyclic 산화시 시편을 공기중에서 공냉시키는 도중 900°C 이상의 온도에서는 scale의 박리가 심하게 일어났다.

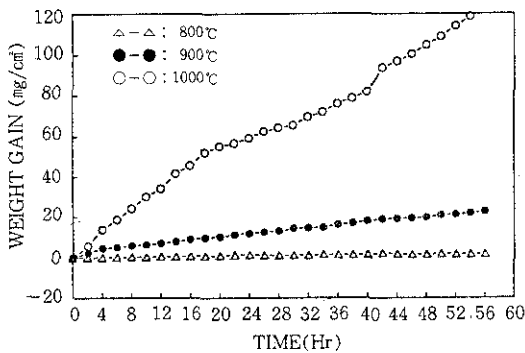


Fig. 3. Weight gain vs. time curves of Ti-33.8 wt% Al during cyclic oxidation in air.

3. 2. 산화물의 구조와 산화기구

그림4는 확산제어 기구를 알아보기 위해 Pt Marker 실험을 한 것으로써 marker가 scale 외부 표면에 존재하므로 합금표면에서의 산화층 성장은 Ti의 합금외부로의 확산도 일부 기여하지만 내부로의 산소확산에 의해 주로 제어됨을 알 수

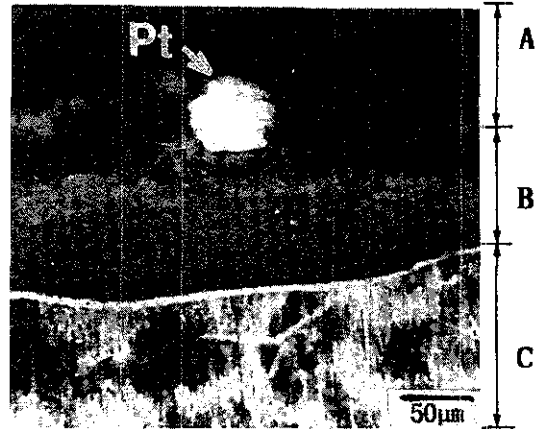


Fig. 4. Cross-section of an oxide layer with a Pt marker formed on Ti-33.8wt% Al after isothermal oxidation for 40 h at 1000°C in air. (A : mount, B : scale, C : base metal)

있다. 이때 생성된 산화물의 성분을 조사하기 위해 X-ray 회절 분석을 행한 결과 산화물은 TiO_2 와 Al_2O_3 로 이루어져 있음을 알았다. 그리고 초기 산화 과정을 알아보기 위해 1000°C에서 30분동안 산화시킨 후 표면조직과 산화물에 대한 성분 분석을 한 것을 그림5에 나타내었다. TiO_2 와 Al_2O_3 로 이루어진 B는 합금모재 표면에 생성된 산화물이며 이중 일부가 떨어져 모재 A가 노출되었다. 따라서 산화초기에는 TiO_2 와 Al_2O_3 가 경쟁적으로 생성됨을 알 수 있다. 그림6은 1000°C에서 2시간 동안 산화실험을 행한 것으로써 시간이 경과함에 따라 합금표면이 미세한 입자의 TiO_2 산화물로 모두 덮혀지는 것을 알 수 있다. 그러므로 1000°C에서는 초기에 생성된 TiO_2 가 Al_2O_3 보다 빨리 성장한다는 것을 알 수 있는데, 이것은 TiO_2 를 통한 산소의 확산이 Al_2O_3 를 통한 산소의 확산보다 더 빠르게 진행되기 때문으로⁶⁾ Wagner가 제안한 overgrowth mechanism⁷⁾과도 일치하는 결과이다.

800°C와 900°C에서 56시간 동안 isothermal 산화 후 outer scale과 일부 outer scale이 박리된 inner scale의 표면형상을 그림7에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 outer scale의 grain은 조대해지나 inner scale의 grain 크기는 큰 변화가 없었다. EDS분석결과 800°C에서는 outer scale 표면이 소량의 TiO_2 를 포함한 Al_2O_3 로 나타났는데 이때 TiO_2 는 산화 초기에 생성된 것으로 사료

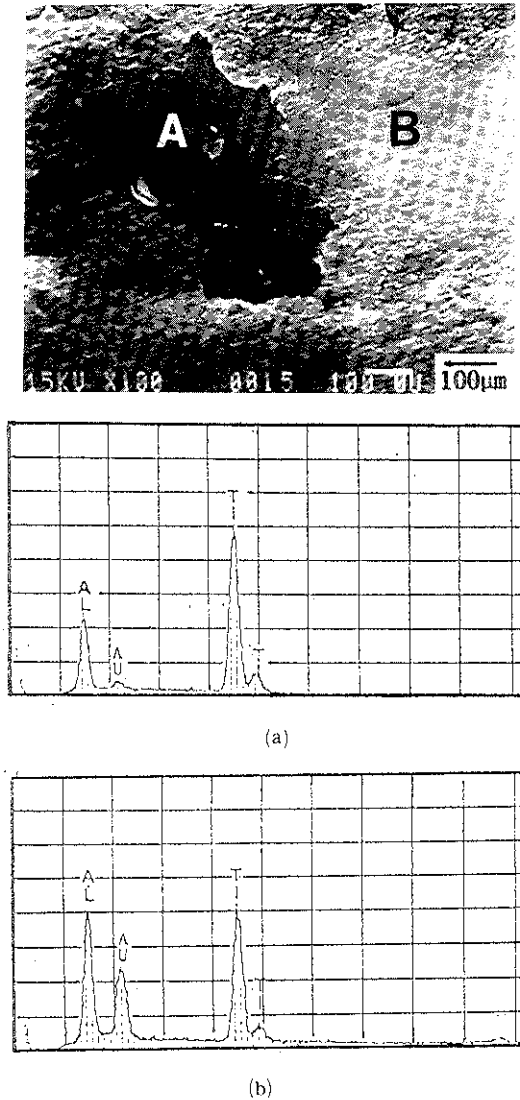
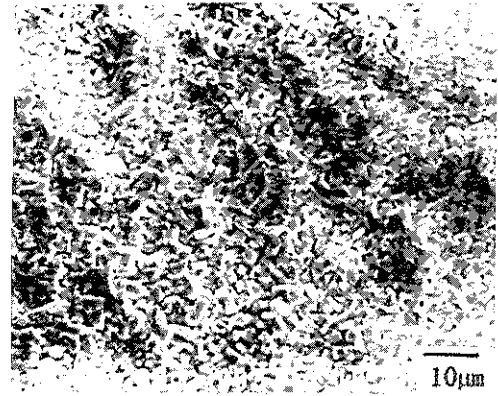
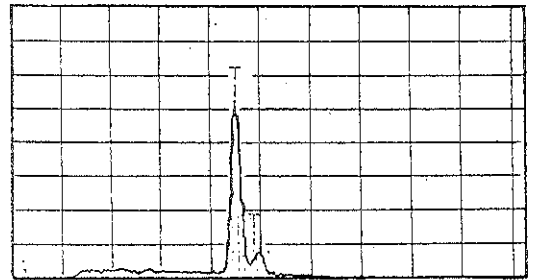


Fig. 5. SEM and EDS spectra of the outer surface of Ti-33.8wt%Al oxidized isothermally for 30min, at 1000°C in air.
(a) EDS spectrum of area A,
(b) EDS spectrum of area B.

되며, 외각층인 Al_2O_3 층이 떨어져 나간 후의 inner scale은 TiO_2 가 상당량 검출되었다. 따라서 800°C의 비교적 낮은 온도에서는 TiO_2 를 통한 산소의 확산보다 산소와의 친화력이 강한 Al_2O_3 가 빠르게 성장하여 합금표면층을 주로 이루고 있는 것으로 사료된다. 이에 반해 900°C에서는 1000°C에서와 같이 outer scale 표면이 모두 TiO_2 로 이



(a)



(b)

Fig. 6. SEM photograph and EDS spectrum of the outer surface of Ti-33.8wt%Al oxidized isothermally for 2h at 1000°C in air.
(a) surface morphology of the outer scale
(b) EDS spectrum of (a)

루어져 있으며 inner scale은 TiO_2 와 Al_2O_3 가 공존하고 있음을 볼 수 있다.

산화물층의 단면구조를 알아보기 위하여 각각의 온도에서 isothermal 산화 실험 후의 scale morphology와 mapping한 사진을 그림8에 나타내었다. 800°C에서의 경우 주 산화 시간인 56시간 동안 산화시킨 후에는 산화층이 너무 얇아서 관찰이 어려워 120시간 동안 산화를 시켜 단면을 관찰한 결과로써, 최외각층은 균일하고 조밀한 Al_2O_3 산화물로 이루어져 있고 그 다음층으로 Al이 고갈된 지역에 TiO_2 층이 형성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 800°C에서는 안정적인 Al_2O_3 보호피막 형성으로 인하여 그림1의 실험 결과와 같이 좋은 내산화성을 보이고 있다. 900°C에서는 최외각에서부터 $TiO_2/Al_2O_3/TiO_2 + Al_2O_3/Ti_3Al + Al_2O_3$ /합

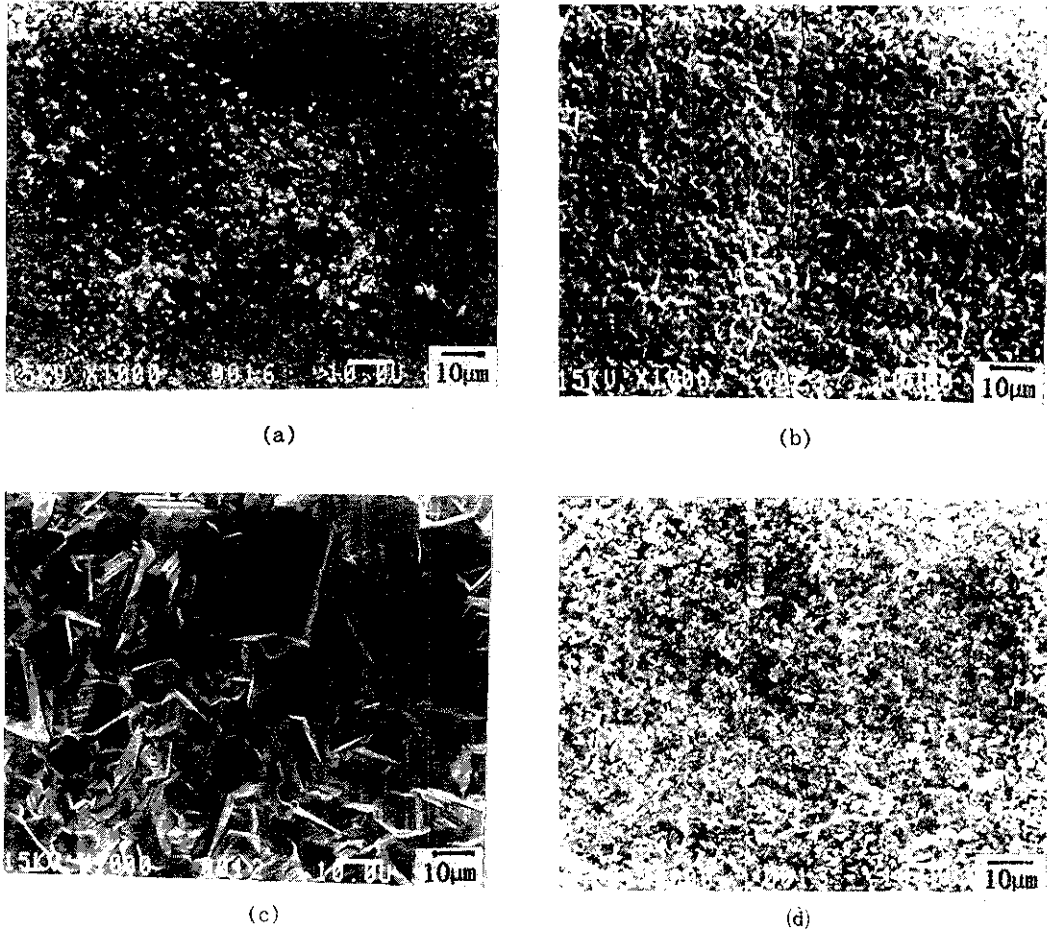


Fig. 7. SEM photographs of scales after isothermal oxidation of Ti-33.8wt% Al for 56 h in air.

- (a) outer scale at 800°C (b) inner scale at 800°C
 (c) outer scale at 900°C (d) inner scale at 900°C

금 모재의 순서로 산화물층¹¹⁾이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 이때 최외각 TiO_2 층 밑의 Al_2O_3 층은 800°C에서보다는 조밀하거나 두텁지는 못하지만 비교적 뚜렷한 층을 형성하고 있어 안정한 보호피막 역할을 하여 산소의 내부 확산을 상당히 억제하고 있다. 그러나 이들 TiO_2/Al_2O_3 층 아래에서는 산화물층 내의 grain boundary나 defect를 통하여 침투한 산소에 의하여 pore를 함유한 상호 불용성인 $TiO_2 + Al_2O_3$ 산화물층이 형성되게 된다.¹²⁾ 이때의 pore는 산화물의 성장과정 중 TiO_2 와 Al_2O_3 의 상이한 volume ratio와 성장응력으로 인하여 생겨나는데, 따라서 이러한 pore를 통하여 산소의 합금 모재쪽에서의 확산이 계속되어 진다. 따라서

oxide/metal 경계(interfacial zone)에는 비교적 얇은 $Ti_3Al + Al_2O_3$ 층이 생성되는데 이때 Al_2O_3 는 base metal에 수직인 lamellar형의 plate로 존재한다.^{6,11,13)} 이러한 이유는, Ti-33.8wt% Al 합금은 $TiAl + Ti_3Al$ 의 2상 구역으로 이루어져 있는데 Al이 상대적으로 많은 TiAl지역에서 낮은 산소분압과 Al의 강한 산소 친화력으로 Al^{3+} 이온이 모재표면에 수직으로 확산해 온 산소이온과 반응하여 Al_2O_3 산화물을 선택적으로 형성하기 때문이다.¹⁰⁾ 그러므로 이 지역은 TiAl이 존재하지 않고 $Ti_3Al + Al_2O_3$ 만으로 이루어지며 시간이 경과함에 따라 Ti_3Al 도 산소와 반응하여 $TiO_2 + Al_2O_3$ 산화물로 되며 interfacial zone($Ti_3Al + Al_2O_3$)은

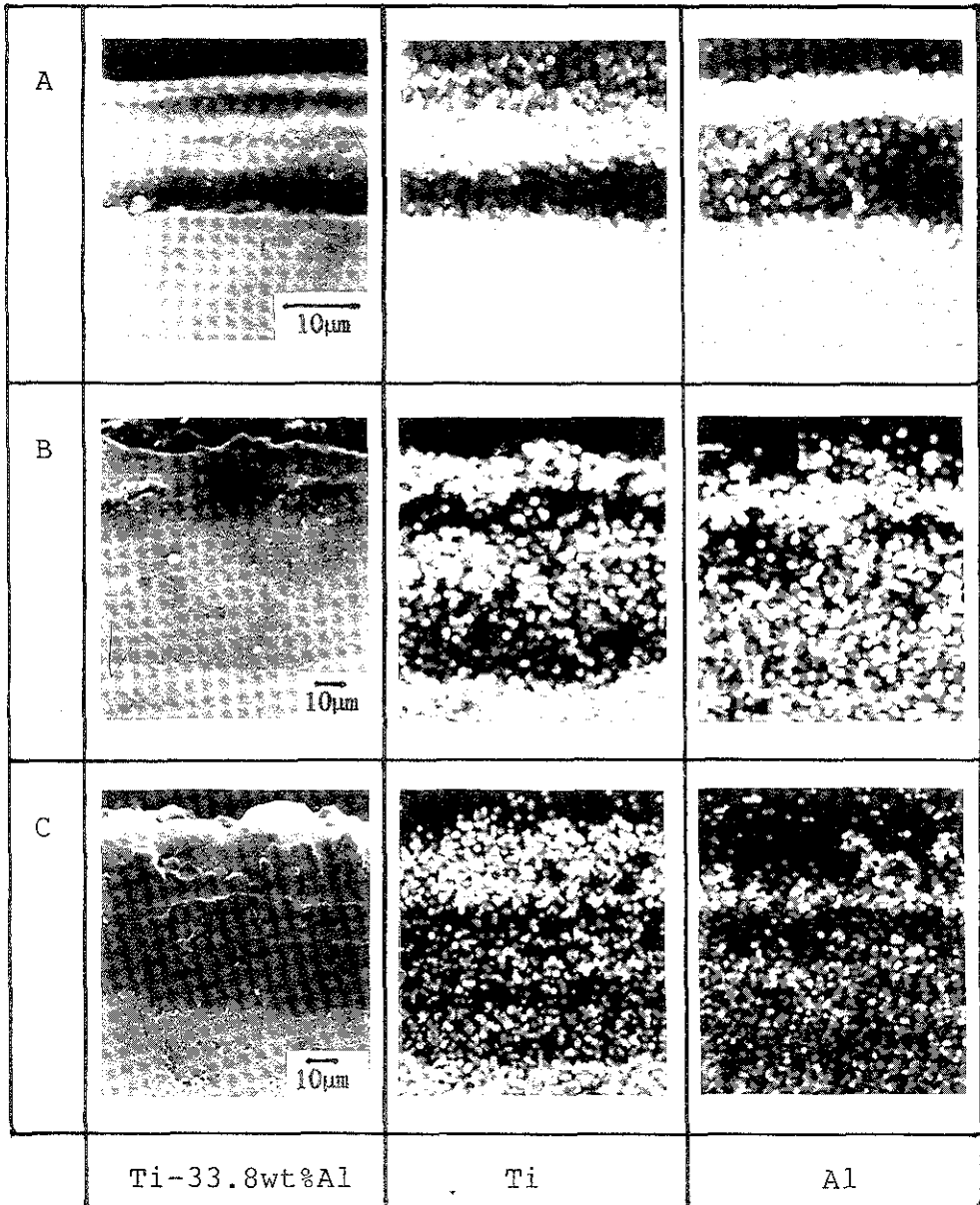


Fig. 8. SEM and EDS images of the cross-section of Ti-33.8wt%Al isothermally oxidized in air.

(A) at 800°C for 120 h (B) at 900°C for 56 h (C) at 1000°C for 24 h

oxide와 합금모재 사이에 계속해서 새롭게 형성되게 된다. 한편 시간이 경과함에 따라서 제2층인 Al_2O_3 층은 보다 안정되게 되며 산화물층 내부의 산소 분압이 낮아지게 되어 장시간까지도 안정한 내산화성을 보이게 된다. 또한 1000°C 24시간 산

화 시킨 시편도 900°C에서와 유사한 산화물층의 구조를 이루고 있으나, 900°C에서와 비교하여 훨씬 두꺼운 산화물층을 보이고 있다. 그리고 두번째 층인 Al_2O_3 층은 매우 얇고 불균일하며 최외각층인 TiO_2 층에서는 Al_2O_3 가 띄엄띄엄 불연속적으

로 존재하고 있다. 따라서 이들 Al_2O_3 는 산소의 내부화산을 억제하는 보호피막 역할을 하지 못하여 외부의 산소는 $900^\circ C$ 에서 보다 용이하게 합금 모재로 계속해서 빠르게 침투하게 된다. 그리고 세번째층인 $TiO_2 + Al_2O_3$ 혼합층의 구조도 $900^\circ C$ 에서보다 조밀하지 못하며 다량의 pore가 존재하

여 이들 pore를 통하여 산소가 모재쪽으로 쉽게 확산되어진다.

그림9는 $800^\circ C$ 와 $900^\circ C$ 에서 cyclic 산화 후 단면을 관찰한 것이다. $800^\circ C$ 에서는 최외각층이 안정한 Al_2O_3 층으로 두껍게 형성되어 cyclic 산화에서도 안정한 내산화성을 보여주고 있으나, $900^\circ C$ 에

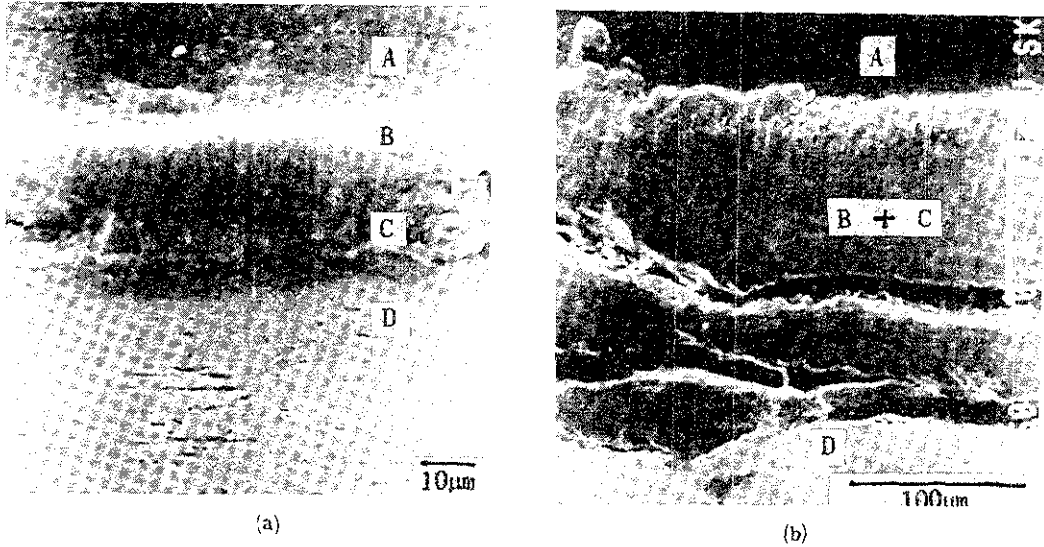


Fig. 9. SEM images of the cross-section of Ti-33.8wt%Al cyclically oxidized for 56 h in air.
(a) $800^\circ C$, (b) $900^\circ C$. (A: mount, B : Al_2O_3 , C : TiO_2 , D : base metal)

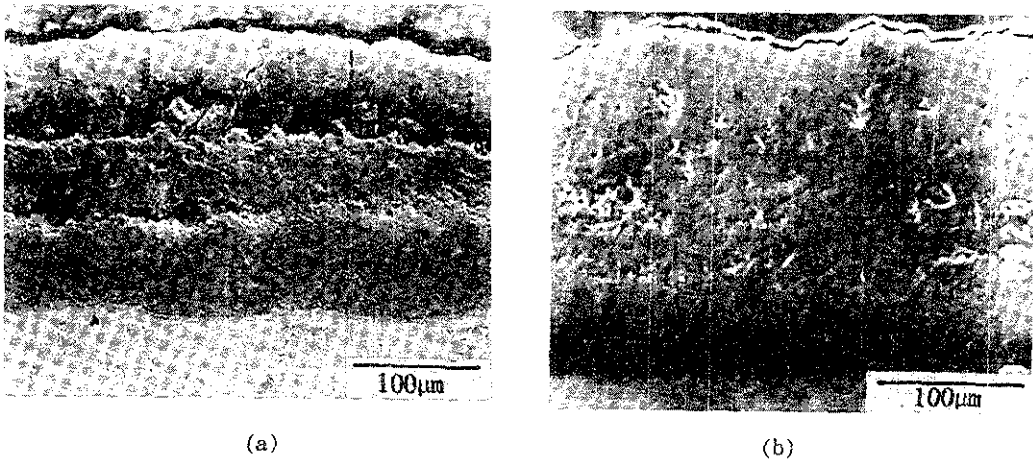


Fig. 10. SEM images of the cross-section of Ti-33.8wt%Al after isothermal oxidation for 40 h at $1000^\circ C$ in air.
(a) air cooling (b) furnace cooling

서는 산화물층내에 모재표면과 평행한 방향으로 gap과 crack이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 이와같이 Ti-aluminides의 고온 산화에서 자주 관찰되는 gap과 crack이 나타나는 이유를 밝히고자 그림10에서와 같이 1000°C에서 40시간 동안 시편을 산화시킨 후 공냉과 노냉을 하여 단면을 관찰한 결과 cyclic산화시 scale 내부의 거대한 결함들은 냉각시 발생한 thermal stress에 의한 것임을 알 수 있었다. 이때 산화물층 내부의 pore는 특히 TiO₂와 Al₂O₃층 사이와 Ti₂Al+Al₂O₃층과 TiO₂+Al₂O₃ 혼합물층 사이에 상당량 밀집되어 있으며, 그림11과 같이 flaky 또는 층상형태로 이루어진 산화물들이 이들 지역에서 thermal stress에 의해 쉽게 spalling이 일어난다. 따라서 900°C 이상에서는 이러한 thermal stress에 의해 생기는 산화물층들간의 gap이나 crack을 통하여 산소가 합금표면과 직접 반응하는 surface reaction이 일어나 cyclic 산화는 그림3과 같이 linear한 거동이 나타나게 된다.

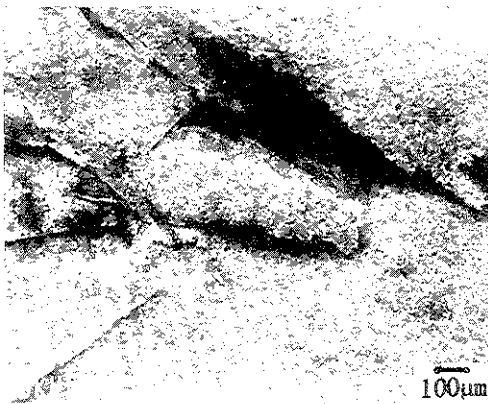


Fig. 11. SEM photograph of a top view of a flake-like appearance of the outer oxide scale of Ti-33.8wt%Al after isothermal oxidation of Ti-33.8wt%Al for 56 h at 1000°C in air.

이상의 실험결과를 바탕으로 Ti-33.8wt%Al 금속간 화합물의 800, 900 및 1000°C의 온도에서 isothermal 산화시 산화물이 형성되는 과정을 그림12에 도식적으로 나타내었다. 먼저, 산화초기에는 각각의 온도에서 모두 합금표면에 TiO₂와 Al₂O₃가 경쟁적으로 생성되는데, 이는 반응초기에는 치

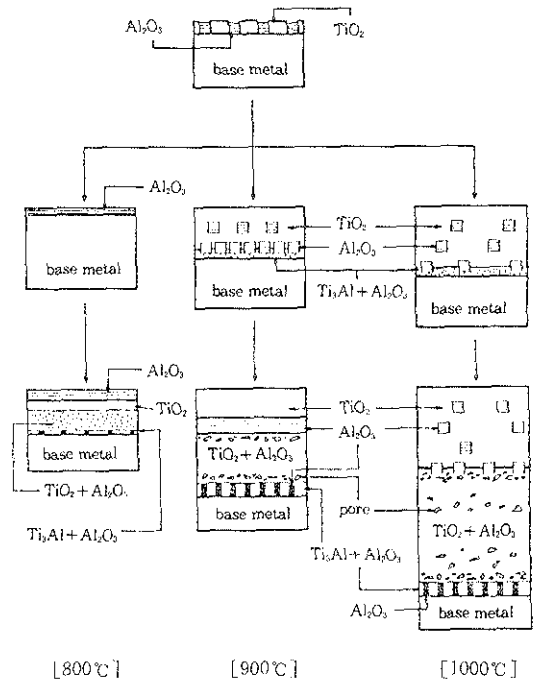


Fig. 12. Isothermal oxidation sequence of Ti-33.8wt%Al in air at 800, 900 and 1000°C.

밀한 산화피막이 형성되지 못하기 때문에 합금모재에서 O₂와 반응하는 표면반응이 지배하며, $0 > \Delta G_{Ti, TiO_2} > \Delta G_{Ti, Al_2O_3}$ 이기 때문에 열역학적으로 TiO₂와 Al₂O₃ 산화물 모두가 생길 수 있기 때문이다.

우수한 내산화성을 나타낸 800°C에서는 최외각 층으로부터 Al₂O₃/TiO₂/TiO₂+Al₂O₃/합금 모재의 순서로 최외각층은 안정한 Al₂O₃층으로 이루어져 있다. 이것은 합금표면에서 경쟁적 산화물 생성과정 후 곧이어 TiO₂보다 Al₂O₃가 보다 지배적으로 성장하였다는 것인데, 이는 800°C에서는 공기중의 N이 Ti와 반응하여 AlN보다 안정한 TiN의 침입형 화합물을 형성함으로써 TiO₂가 빠르게 성장하는 충분한 구동력이 작용하지 못하여 Al₂O₃가 안정한 수준까지 Ti의 activity를 낮추고 따라서 상대적으로 증가한 Al의 activity로 인하여 D_{Al}/D_{Ti}를 증가시켜 scale내에 Al의 양을 증가시켜 안정한 Al₂O₃층이 형성되기 때문이다.¹¹⁾ 안정한 최외각 Al₂O₃층을 형성한 뒤에는 낮아진 산소 분압과 Al의 고갈로 인하여 바로 밑의 두번째 층에는 TiO₂ 산화물층을 이루게 된다. 세번째 층에는 질소와 탄소의 역할이 배제된 상태로 TiO₂층내에

낮아진 산소분압하에서도 강한 산소와의 친화력을 가진 Al_2O_3 가 국부적으로 서로 불용성 혼합층을 이루게 된다.¹⁵⁾ 네번째 층인 oxide/metal 경계 (interfacial zone)에서의 $Ti_3Al + Al_2O_3$ 층의 존재 이유는 앞에서 설명하였다.

900°C에서는 $TiO_2/Al_2O_3/TiO_2 + Al_2O_3/Ti_3Al + Al_2O_3$ 의 산화물 적층구조를 이루는데, 이 온도에서는 공기중 N과 C의 역할을 무시할 정도로 Al에 비하여 상대적으로 크게 증가한 Ti의 activity¹⁰⁾와 Al_2O_3 에서 보다 훨씬 큰 TiO_2 를 통한 산소의 빠른 확산으로 인하여 최외각층이 TiO_2 로 덮히게 된다. 그러나 800°C에서는 최외각층 산화피막이 ΔG 값이 더 낮은 Al_2O_3 피막으로 덮혀져 있다. 결국 900°C를 경계로 산화물들간의 성장속도가 바뀌어짐을 알 수 있다. 또한 900°C에서 최외각층인 TiO_2 층 아래에는 비교적 균일한 Al_2O_3 층과 산화물 성장과정중에 생성되는 소량의 pore를 함유한 비교적 조밀한 inner scale($TiO_2 + Al_2O_3$)층이 존재하며 이들은 산화 속도를 어느정도 감소시키게 된다. 그러나 1000°C의 산화물층에서는 성장속도가 더욱 빨라져 두껍게 형성된 TiO_2 층 아래의 Al_2O_3 층이 얇고 조밀하지 못하여 산소의 내부확산에 대한 보호피막 역할을 하지 못하고, inner scale층 내에 존재하는 다량의 pore로 인하여 계속적인 산소의 내부 확산으로 산화가 급격히 진행되어 진다.

결국 Ti-33.8wt% Al 금속간 화합물의 산화에 작용하는 주요 인자로는 조밀하고 안정한 Al_2O_3 층을 형성할 수 있는지와 inner scale층의 구조가 어떻게 이루어져 있는지가 문제이며, 아울러 안정한 내부 산화물층과 Al_2O_3 보호피막을 형성할 수 있는 제3의 합금원소 첨가가 향후 과제로 제시될 수 있다.

4. 결 론

Ti-33.8wt% Al 금속간 화합물의 고온 산화거동을 800, 900 및 1000°C에서 isothermal 및 cyclic 산화 실험을 통하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Marker test결과 산화물층의 성장은 산소의 내부확산에 의해 제어됨을 알 수 있었다.
- 2) 800-1000°C범위의 isothermal 산화거동은

parabolic한 거동을 보였으며, cyclic 산화에서는 모두 linear한 거동을 나타내었다.

3) 800°C에서는 isothermal 및 cyclic 산화 실험 모두에서 산화물의 최외각층이 균일한 Al_2O_3 보호피막으로 형성되어 중량의 변화가 거의 없었다.

4) Isothermal 산화 거동시 900°C까지는 균일하고 안정한 Al_2O_3 의 보호피막이 형성되어 산화에 따른 중량변화가 매우 작지만 1000°C에서는 불균일하게 존재하는 Al_2O_3 가 더이상 보호피막 역할을 하지 못하여 급격한 중량의 증가를 나타내었다.

5) 내부 산화물인 불용성 TiO_2 및 Al_2O_3 는 성장과정중 서로의 상이한 volume ratio로 인하여 산화층 내부에 다량의 pore를 형성하였다. 또한 flaky 또는 층상 형태로 이루어진 산화물층이 냉각시 pore가 밀집된 자리에서 thermal stress로 인하여 spalling이 쉽게 일어났다.

6) 800°C에서는 Al_2O_3 산화물이 TiO_2 보다 빠르게 성장하여 합금모재의 최외각층을 형성 하지만 900°C이상의 온도에서는 TiO_2 가 Al_2O_3 보다 훨씬 빠르게 성장하여 최외각층을 이루게 된다.

참고문헌

1. P. L. Martin, M. Mendiratta, and H. A. Lipsitt : Metall. Trans. A, 14A (1983) 2170
2. W. J. S. Yang : Metall. Trans. A, 13A (1982) 324
3. R. J. Kerans : Metall. Trans. 15A (1984) 1721
4. T. Kawabata, T. Kanai, and O. Izumi : Acta Metall., 33 (1985) 1355
5. T. Noba, T. Iikubo, and S. Isobe : Preprint JIM Fall Meeting, Japan Institute of Metals, (1988) 498
6. G. Welsch and A. I. Kahveci : Oxidation of High Temperature Intermetallics, T. Grobstein and J. Doychak (eds.), The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, (1989) 207
7. B. D. Bastow, G. C. Wood, and D. P. Whittle : Oxid. Met., 16 (1981) 1
8. T. Shimizu, T. Iikubo, and S. Isobe : High Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, D. P. Pope, and C. T. Liu

- (eds.), Elsevier Sequoia S. A., (1992) 602
9. 吉原 美知子, 田中良平 : 日本金屬學會誌, 30 (1991) 61
 10. G. H. Meier and F. S. Pettit : High Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, D. P. Pope and C. T. Liu (eds.), Elsevier Sequoia S. A., (1992) 548
 11. 志田善明, 穴田博之 : 日本金屬學會誌, 55 (1991) 690
 12. E. M. Levin and H. F. McMurdie : Phase Diagrams for Ceramists, 1975 supplement, The American Ceramic Society, (1975) 135
 13. 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 什本得藏 : 日本金屬學會誌, 54 (1990) 948
 14. E. U. Lee and J. Waldman : Scripta Metallurgica, 22 (1988) 1398
 15. J. C. Schaeffer : Scripta Metallurgica et Materialia, 28 (1993) 791