

## Ni을 첨가한 MoSi<sub>2</sub> 분말성형체의 소결시 치밀화거동의 관찰

이승익 · 유명기\* · 김영도

한양대학교 재료공학과, \*한국과학기술연구원 금속연구부

### Observation of Densification Behavior during the Sintering of Ni-added MoSi<sub>2</sub> Powder Compacts

S. I. Lee, M. K. Yoo and Y. D. Kim

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Div. of Metals, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received November 11, 1997)

**ABSTRACT** The activated sintering behavior of MoSi<sub>2</sub> powder compacts with addition of 0.5 and 1.0 wt.%Ni during the sintering under Ar atmosphere was studied. The shrinkage was measured and the microstructures were observed by SEM (scanning electron microscopy) and BEI (backscattered electron image) along with the phase analysis by EDS during heating up to 1550°C and holding for various time at 1550°C. The most of shrinkage occurred upon heating and 92% of theoretical density was attained after sintering for 1 hr at 1550°C. However, little shrinkage ensued even for prolonged sintering over 1 hr at 1550°C. A liquid film formed at about 1350°C along necks and grain boundaries. The polyhedral grain structure composed of (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ni<sub>3</sub>Si across the MoSi<sub>2</sub> grain boundary developed at 1550°C. It was concluded that the activated sintering of MoSi<sub>2</sub> powder by Ni led to the diffusion of Si into Ni decreasing the liquidus temperature and the enhanced diffusion of Mo and Si through such a liquid phase and/or interboundary of (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

## 1. 서 론

이규화물리브데늄(MoSi<sub>2</sub>)은 밀도(6.27 g/cm<sup>3</sup>)가 낮으면서 용점(2020°C)이 높고, 고온에서 내산화성이 우수한 장점을 갖기 때문에 고온 발열체로써 널리 사용되고 있다. 그러나 연성-취성 천이온도가 높고 상온에서의 파괴인성이 낮으며 소결온도가 높아 성형가공이 어려운 단점이 있다.<sup>1-9)</sup> Petrovic<sup>10)</sup>은 무가압상태에서 MoSi<sub>2</sub>의 소결과정은 Mo의 확산에 의해서 유속되며 90% 이상의 밀도를 얻는데 1800°C이상의 온도가 필요하다고 보고하고 있다. 따라서 이전의 많은 연구자들은 소결온도를 낮추는 대신 가압하는 HIP(hot isostatic pressing), HP(hot pressing) 등 가압소결을 적용시켜왔다.

최근 Lee 등<sup>11)</sup>은 MoSi<sub>2</sub> 분말에 대하여 스테인레스 스틸볼을 사용하여 불밀링 후 소결하면 90% 이상의 비이론밀도가 1250°C에서 달성될수 있다고 보고하였다. 그들은 이러한 소결온도의 저하가 불밀링에 의한

분말입도의 미세화 및 스테인레스 스틸볼로부터 혼입되는 Ni과 Fe 등 천이금속에 의한 MoSi<sub>2</sub>의 활성화소결효과에 기인한다고 제안하였다. 그러나 이들 제 3원소들은 매우 균일하고 미세하게 분포하여 소결기구를 설명하기 위한 직접적인 증거는 발견되지 않았다.

일반적으로 Mo 분말의 소결에서 천이금속(Pd, Ni, Co, Fe 등)이 분말표면에 존재하면 Mo의 확산이 촉진되어 액상형성 전 고상소결이 향상되는 활성화소결효과가 나타난다고 알려져 있다.<sup>12)</sup> 지금까지 관찰되어온 활성화소결 현상은 분말표면 또는 입계에 존재하는 활성화층을 통한 지지금속원소의 빠른 물질이동기구<sup>13,14)</sup> 또는 quasi-liquid phase sintering<sup>15)</sup>으로 설명되고 있다. 이와 같은 활성화소결효과는 W-Ni-Fe의 중합금계에서도 보고된 바 있다.<sup>16)</sup>

그러나 MoSi<sub>2</sub> 분말에 대한 천이금속의 첨가에 의한 활성화소결기구는 Mo와 달리 Si의 환경을 제공하기 때문에 2원계에서 설명되고 있는 활성화소결기구와



Fig. 1. Scanning electron micrograph of MoSi<sub>2</sub> powder used in present study.

는 다른 관점에서 해석할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 Ni 첨가에 의한 MoSi<sub>2</sub> 분말의 소결과정 중 Mo, Si의 거동 및 Ni의 역할에 대하여 미세조직 발달의 관점에서 이해하고 활성소결기구 측면에서 해석하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 MoSi<sub>2</sub> 분말의 순도는 99.5%이고, 평균입도는 10 μm이었다. 그림 1은 원료 MoSi<sub>2</sub> 분말의 주사전자현미경사진이며 표 1은 원료분말의 화학조성이다.

균일한 혼합효과를 얻을 수 있도록 Ni염(NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)을 고순도 에틸알코올 용매에 용해시킨 후, 이 용액을 분말과 충분히 혼합하여 진공건조기에서 수분과 에탄올을 제거하고 이를 600°C, 수소분위에서 2시간 동안 가열하여 환원함으로써 Ni이 균일하게 첨가되도록 하였다. 첨가된 Ni의 양은 각각 0.5 wt.%와 1.0 wt.%였다.

또한 Mo 또는 Si의 확산에 의해서 생성되는 상의 분석을 용이하게 하고자 건식혼합에 의해서 MoSi<sub>2</sub>-2 wt.%Ni의 혼합분말을 준비하였다.

준비된 분말들을 원통형 강재 다이에 넣고 약 170

Table 1. Chemical composition of MoSi<sub>2</sub> powder used in present study (weight %)

Fe	Ni	Cr	Al	Ca	C	O <sub>2</sub>
0.041	0.0026	0.02	0.8	0.14	0.05	0.3

MPa의 성형압으로 직경 12 mm, 높이 약 5 mm의 원판 모양으로 성형하였다. 성형체의 평균 밀도값은 3.9 g/cm<sup>3</sup>를 나타내었다.

소결은 알콘가스 분위기 하에서 행하였다. 그림 2는 본 실험에서 사용된 가열로의 길이 방향을 따라서 측정된 온도구배를 나타낸 것이다. 소결로에 장착된 알루미늄 튜브의 중앙부를 1550°C로 유지한 후 성형 시편을 알루미늄 봉과 연결한 보트위에 올려놓고 장입장치를 이용하여 3.6 cm/min의 속도로 튜브의 중앙부에 도달하도록 하였다. 시편이 중앙부에 도달할 때까지의 소요시간은 약 10분이었다. 가열 도중의 소결과정을 관찰하기 위하여 보트 위에서 맨 처음에 위치한 성형체가 가열로의 중앙부에 도달하자마자 시편을 반대방향으로 꺼내었다. 또한 앞서와 마찬가지로의 방법으로 성형체를 가열로의 중앙부까지 장입한 후 소정의 소결시간(1~3시간) 동안 유지한 다음 성형체를 반대방향으로 꺼내었다.

소결체의 밀도값은 기하학적 측정과 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다. 시편의 연마면이나 파단면을 BEI(backscattered electron image) 또는 SEM(scanning electron microscopy)으로 관찰하였고 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 상 분석을 실시하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 1250~1550°C 사이에서 소결온도의 증가

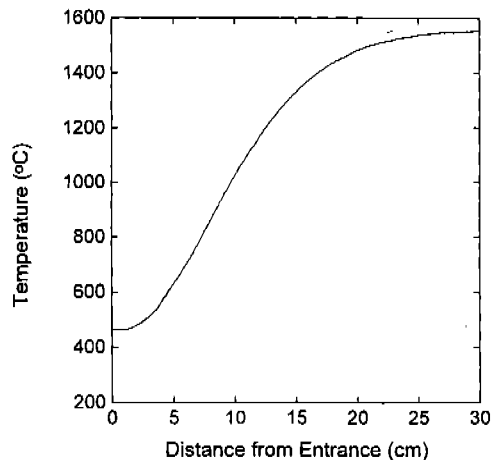


Fig. 2. Temperature profile of the sintering furnace with the center at 1550°C.

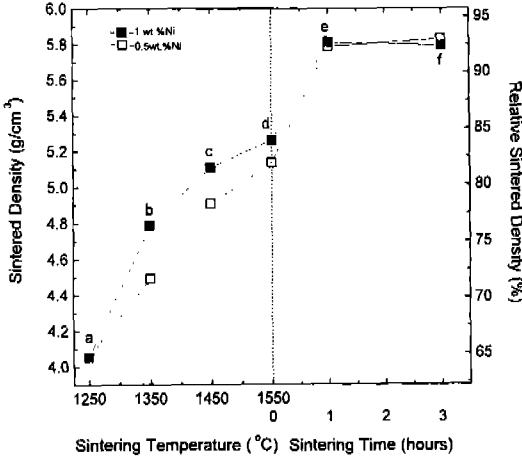


Fig. 3. The changes of sintered density as a function of sintering temperature and sintering time at 1550 °C under argon atmosphere. The 0 hour of sintering time means that the compacted parts were immediately pulled out when those reached the center of sintering tube.

에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 3에서 수직점선의 왼쪽 부분에 표시한 밀도값은 성형체가 1550℃까지 가열되는 도중에 측정된 밀도값의 변화를 나타낸 것이고, 오른쪽 부분은 1550℃에서 3시간까지 유지 시간을 증가시켰을 때 측정된 밀도값을 나타낸 것이다. 첨가한 Ni양이 1.0 wt%인 경우 0.5 wt%보다 가열도중 높은 소결밀도를 나타내었으나 1550℃에서 1시간 이상 소결 후에는  $5.760 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ 으로 비슷한 밀도값이 얻어졌다. 이는 순수 MoSi<sub>2</sub> 분말의 이론밀도 값을  $6.28 \text{ g/cm}^3$ 으로 보았을 때 약 92%에 이르는 값이다. 그리고 치밀화가 이루어진 MoSi<sub>2</sub> 사이에 silica 상이 형성되었으며 이와 같은 silica 상의 존재가 그 이상의 치밀화를 방해하는 것으로 생각된다. 또한 1550℃의 소결온도는 같은 소결밀도를 얻기 위한 순수 MoSi<sub>2</sub> 분말의 소결온도<sup>10)</sup>보다 200~300℃ 낮은 온도에 해당하는 것이다. 또한 가열 도중의 소결밀도 변화곡선을 보면 1250~1350℃ 사이에서 급격한 치밀화가 일어났다. 이 온도영역은 Ni의 액상형성온도인 1453℃보다 낮은 온도이다. 따라서 치밀화가 일어난 온도영역에서 Ni의 액상형성 여부를 검토해 볼 필요성이 있다.

그림 4는 그림 3의 a, b, c, d, e, f에 해당하는 MoSi<sub>2</sub>-1wt.%Ni 소결체의 파단면에 대하여 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 또한 그림 5는 같은 입도를 갖는 순수 MoSi<sub>2</sub> 분말을 1550℃에서 3시간 소결한 소결체

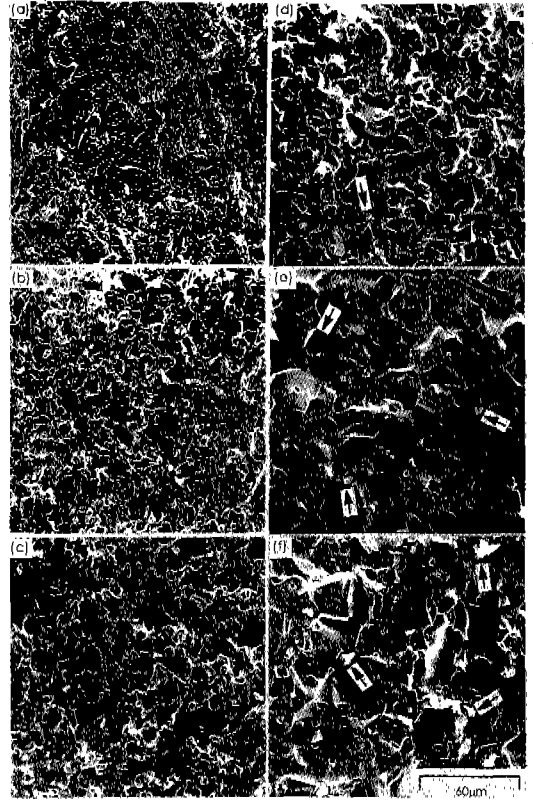


Fig. 4. The fracture surfaces of MoSi-1wt.%Ni specimens sintered at (a) 1250 °C, (b) 1350 °C, (c) 1450 °C and (d) 1550 °C for 0 hour, and at 1,550 °C for (e) 1 hour and (f) 3 hours.

의 파단면을 나타낸 것이다. 그림 4를 보면 1250℃에서 분말간에 목이 형성되면서 골격구조로 발달하고 있으며(그림 4(a)), 1350~1450℃에서 입자 성장과 함께 다면체(elongated grain structure) 조직을 나타내고 있다(그림 4(b), (c)). 1550℃에서는 입자가 더욱 성장하면서 거의 완전한 치밀화가 달성되었다(그림 5(d)~(f)). 그러나 순수 MoSi<sub>2</sub>만을 소결한 경우에는 분말입자 간에 목이 형성되는 수준에 머물러 있다(그림 5). 이는 그림 4(a)와 비슷한 소결단계에 해당하는 미세조직이다. 즉, Ni의 첨가에 의해서 치밀화가 가열 도중 급격히 진행되고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 그림 3의 (b), (c), (d), (e) 및 (f)에 해당하는 소결체의 연마면을 BEI로 관찰한 사진이다. 입계에서 밝게 나타난 상은 EPMA 분석결과 (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상으로 판별되었다. 그림 7은 그림 3의 (d), (e), (f)의 소결체에서 관찰된 (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상의 구성원소비의

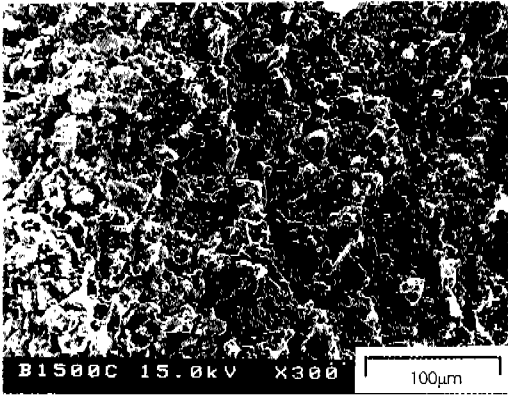


Fig. 5. The fracture surface of pure MoSi<sub>2</sub> powder sintered at 1550 °C for 3 hours.

변화를 나타낸 것이다. 소결온도와 소결시간이 지남에 따라서 (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상의 크기와 Mo의 함량이 증

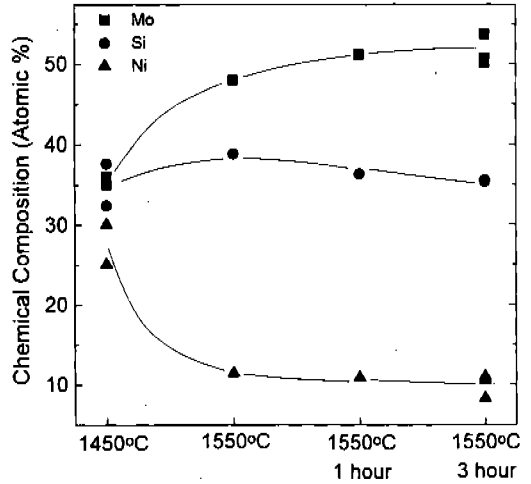


Fig. 7. The chemical composition changes of (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phase as a function of sintering temperature and sintering time for MoSi<sub>2</sub>-1 wt.%Ni specimens.

가하였다. Si의 함량은 거의 변화가 없었지만 Ni의 함량은 Mo의 함량변화의 경향과 반대로 감소하는 경향을 나타내었다. 승온시 소결과정 중에서 (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상의 크기 증가, Mo의 농도의 증가와는 반대로 Ni의 농도가 감소한다는 사실로 미루어 보아 (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상 안으로의 Ni의 이동보다 Mo와 Si의 이동이 더 많다는 것을 알 수 있다.

그림 8은 그림 4(b)의 분말간 계면에서 존재하는 제 2상을 고배율로 관찰한 사진이다. 분말간의 목부위에 Ni-rich 상이 편석되어 있으며 더 나아가 이들은 분말간의 소결에 의해서 형성된 입계를 따라서 액상막으로 추

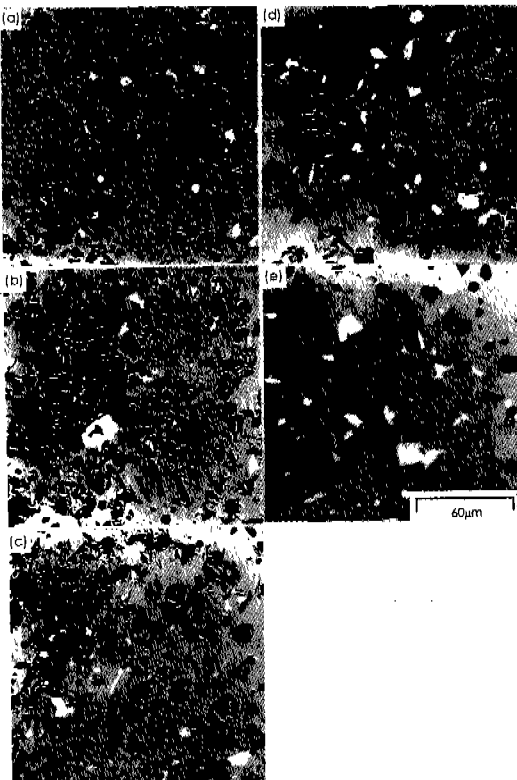


Fig. 6. Backscattered electron images of MoSi<sub>2</sub>-1wt.%Ni specimens sintered at (a) 1350 °C, (b) 1450 °C and (c) 1550 °C for 0 hour, and at 1550 °C for (d) 1 hour and (e) 3 hours.

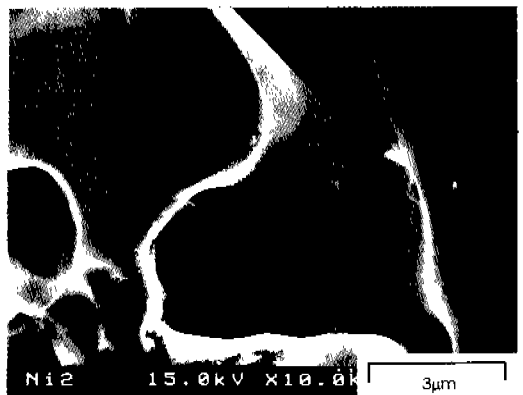


Fig. 8. The fracture surface of MoSi<sub>2</sub>-1 wt.%Ni specimen sintered at 1350 °C for 0 hour.

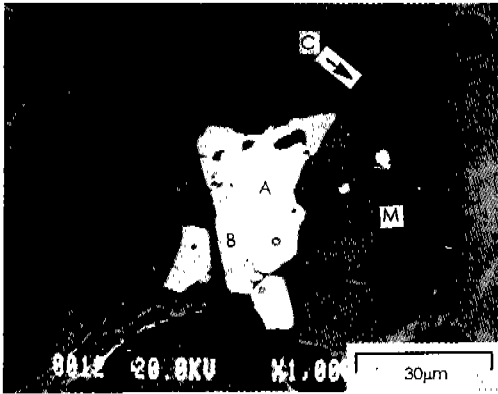


Fig. 9. The phases identified by using backscattered electron image and energy dispersive X-ray spectroscopy for the MoSi<sub>2</sub>-2 wt.%Ni specimen sintered at 1350 °C for 3 hours.

측되는 상이 존재하고 있었다. 그림 3에서 급격한 치밀화가 일어나는 1250~1350°C 구간은 이와 같이 액상이 형성될 것으로 추측되는 온도와 일치하는 구간이다.

그림 9는 소결시 일어나는 상변화의 관찰을 용이하게 하기 위하여 단순혼합법에 의해 준비된 MoSi<sub>2</sub>-2 wt.%Ni 성형체를 1450°C에서 3시간 동안 소결한 후 그 단면을 BEI로 관찰한 사진이다. 그림 8에서 나타난 명암차이로 부터 알 수 있듯이 MoSi<sub>2</sub>(M으로 표시된 부분) 입자 사이에서 다른 상들이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. XRD와 EDS 분석을 통하여 분석한 결과 관찰된 상은 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(A 부분), (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(B 부분) 및 Ni<sub>2</sub>Si(C 부분)임을 확인하였다. 여기서 C 부분으로 표기한 Ni<sub>2</sub>Si 상의 존재는 Si의 확산으로 Ni의 용점이 낮아져 Ni이 액상으로 존재하였다는 증거가 될 수 있다. Ni-Si 2원계 상태도에서 가장 높은 용점(1306°C)<sup>23</sup>을 갖는 금속간화합물은 Ni<sub>2</sub>Si이다. 그림 10에서 MoSi<sub>2</sub>-2 wt.%Ni 성형체를 1350°C에서 3시간 소결한 경우의 파단면에서 Ni 분말이 용융되어 기공을 형성한 모습을 보여주고 있다. 그림 10에서와 같이 Ni이 완전 용융되어 주변의 미세기공으로 완전히 적어들어간 것을 알 수 있다. 이와 같이 실험적으로 보아 1,350°C에서 Ni이 용융되어 Si를 포함하는 액상으로 존재하고 응고시 자유에너지가 가장 낮은 금속간화합물인 Ni<sub>2</sub>Si가 먼저 형성될 것이다.<sup>17</sup> 따라서 상온에서 EPMA 및 XRD 결과로 보아 Ni<sub>2</sub>Si 상의 형성 및 분포 상태가 1350°C에서 Ni의 용점이 낮아짐으로써 Ni이 액상으

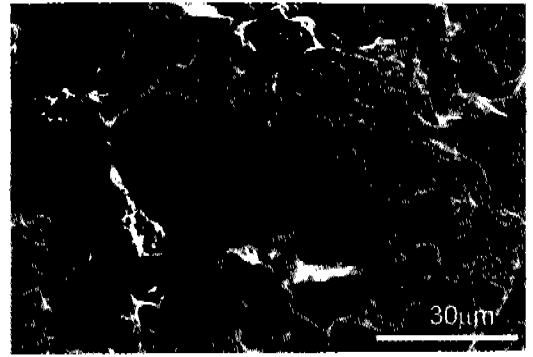


Fig. 10. The fracture surface of MoSi<sub>2</sub>-2 wt.%Ni specimen sintered at 1350 °C for 3 hours.

로 존재하였다는 증거가 될 수 있다.

일반적으로 MoSi<sub>2</sub>의 소결동안 분말표면에 존재하는 산소의 영향으로 MoSi<sub>2</sub>의 표면에서는 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>가 생성된다.<sup>18</sup> 그림 4의 (d)~(f)에서 화살표로 표시된 상은 Al을 포함하는 SiO<sub>2</sub> 상(alumino-silicate)으로 확인되었다. 이는 소결 중에 원료분말에 함유되어 있는 Al과 반응하였기 때문이며,<sup>19</sup> 이들 산화물은 입계에 구형형태(globular)<sup>7</sup>로 존재하였다. 이들은 1500°C 이상에서 점성유동을 일으키기 때문에 소결성을 향상시킬 수 있지만,<sup>20,21</sup> Mo와 Si의 확산을 방해하여 오히려 소결성을 저하시킨다는 보고도 있다.<sup>10</sup>

Ni-Si 2원계의 상태도<sup>22</sup>에 의하면 Si 원자가 Ni 속으로 확산함으로써 액상형성온도(liquidus line)가 감소하며 이는 실험적으로 확인되었다. 따라서 그림 9의 C와 같이, MoSi<sub>2</sub>의 입계를 따라서 Ni<sub>2</sub>Si 상이 관찰된 점로 보아 Ni의 용점(1453°C)보다 낮은 1350°C에서 액상이 형성된 것은 승온과정 중에 Si 원자가 먼저 Ni 속으로 확산하여 감소시켜 액상형성온도가 저하되었기 때문으로 생각된다. 또한 Mo-Si의 확산쌍(diffusion couple)실험에 의하면 Ni 층은 Si의 확산을 촉진시키는 것으로 알려져 있다.<sup>23</sup>

(Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상은 Ni-Si 액상 속으로 Mo와 Si의 확산이 일어나면서 MoSi<sub>2</sub> 표면으로 부터의 석출과 성장에 의해서 형성되었거나, 아니면 MoSi<sub>2</sub> 표면에 존재하는 산소와의 반응에 의해서 이미 생성된 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상을 통한 Ni의 확산에 의해서 형성될 수 있을 것이다. 그러나 그림 9에서 B로 표시된 바와 같이 (Mo, Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상이 A로 표시된 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상과 C로 표시된 Ni<sub>2</sub>Si 상(1450°C에서는 Ni-Si 액상으로 존재) 사이에서 존재

하는 것으로 보아 MoSi<sub>2</sub> 입계에 존재하는 (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상은 MoSi<sub>2</sub> 분말 표면에서 승온도중 이미 생성된 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>과 Ni-Si 액상 사이의 계면 반응을 통해 형성되는 것으로 보여진다. 또한 그림 6에서 관찰된 것처럼 이들 (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상은 소결밀도가 증가함에 따라서 그 크기와 Mo의 함량이 증가하는 것으로 보아 Mo과 Si의 물질이동을 촉진시키는 역할을 한 것으로 생각된다. Moon 등<sup>24</sup>과 Jonshon과 German<sup>25</sup> 은 Co를 첨가한 W-Cu의 소결과정에서 금속간화합물, W<sub>6</sub>Co<sub>7</sub> 상이 생성되며 그 계면을 통하여 W의 확산이 촉진되어 소결성이 향상된다고 보고한 바 있다.

따라서 Ni 첨가에 의한 MoSi<sub>2</sub> 분말의 소결 중 치밀화는 Ni 층을 통한 Si 원자의 확산에 의한 액상출현 온도의 저하와 그 액상 속으로 또는 (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상의 계면을 따라서 Mo의 확산이 촉진되는 활성소결에 의하여 이루어지는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

평균입도 10 μm을 갖는 순수 MoSi<sub>2</sub> 분말에 대하여 각각 0.5 wt.%, 1 wt.%의 Ni를 첨가하여 소결과정을 관찰한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 1550℃에서 1시간 소결 후 90%이상의 밀도를 갖는 소결체가 얻어졌다. 이는 Ni를 첨가하지 않은 경우보다 소결온도는 200~300℃, 소결시간은 1/100 감소한 값에 해당한다.

2. 급격한 치밀화는 Ni의 액상형성온도 보다 낮은 1250~1350℃의 온도영역에서 일어났으며 이는 Si이 Ni 속으로 확산하여 들어가 Ni의 용점을 저하시키기 때문으로 생각된다.

3. MoSi<sub>2</sub>의 입계를 따라서 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Al-Si 산화물과 함께 Ni-rich액상 및 (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상이 생성되었으며, (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상은 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상과 Ni-rich액상 사이에서 소결온도와 소결시간이 증가함에 따라 그 크기가 성장하고 Mo의 함량은 증가하였다.

4. Ni 첨가에 의한 MoSi<sub>2</sub> 분말의 활성소결은 Ni-Si 액상 또는 (Mo,Ni)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상 계면을 통한 Mo와 Si의 확산촉진 효과에 기인하는 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 한양대학교의 교내 연구비지

원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- Petrovic and A. K. Vasudevan: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **273** (1992) 229.
- Y.-L. Jeng and E. J. Lavernia: *J. Mat. Sci.*, **29** (1994) 2557.
- A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic: *Mat. Sci. and Eng.*, A **A155** (1992) 1.
- C. E. Ramberg, P. Beatrice, K. Kurokawa and W. L. Worrell: *Mat. Res. Symp. Proc.*, **332** (1994) 243.
- R. K. Wade and J. J. Petrovic: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 1682.
- J. J. Petrovic: *Mat. Sci. and Eng. A*, **A192/193** (1992) 31.
- R. Gibala, A. K. Ghosh, D. C. Van Aken, D. J. Srolovitz, A. Basu, H. Chang, D. P. Mason and W. Yang: *Mat. Sci. And Eng. A*, **A155** (1992) 147.
- D. A. Hardwick: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **350** (1994) 165.
- S. E. Riddle, S. Jayashankar and M. J. Kaufman: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **322** (1994) 291.
- J. J. Petrovic and J. S. Idasetima: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **332** (1994) 107.
- 이승익, 유명기, 김영도, 문인형, 최주: *한국분말야금학회지* **3** (1996) 167.
- R. M. German and C. A. Labombard: *J. Powder Metall. & Powder Tech.*, **18** (1982) 147.
- R. M. German and Z. A. Munir: *Metall. Trans. A*, **7** (1976) 1873.
- I. J. Toth and N. A. Lockington: *J. Less-Common Metals*, **12** (1967) 353.
- J. S. Lee and I. H. Moon: *Scrip. Metall.*, **16** (1982) 1397.
- J. K. Park, S.-J. L. Kang, K. Y. Eun and D. N. Yoon, *Metall. Trans. A*, **20A** (1989) 837.
- T. C. Chou, *Scrip. Metall. Mater.*, **24** (1990) 1131.
- L. Shaw and R. Abbaschian: *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 5272.
- 유명기, Y. Hiraoka and 최주: *대한금속학회지*, **31** (1993) 1249.
- J.-M. Ting: *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 4027.
- J.-M. Ting: *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** (1995) 539.
- Binary Alloy Phase Diagram*, 2nd Ed., vol. 3, p. 2859.
- R. S. Rastogi, V. D. Vankar and K. L. Chopra, *Thin Solid Films*, **199** (1991) 107.
- I. H. Moon and J. S. Lee: *Powder Metallurgy*, **22** (1979) 5.
- J. L. Johnson and R. M. German: *Metall. Trans. A*, **21A** (1993) 2369.