

## Mo, Nb첨가가 TiAl합금의 산화에 미치는 영향

김재운 · 이동복<sup>†</sup>

성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

### Effect of Mo and Nb on High Temperature Oxidation of TiAl Alloys

Jae-Woon Kim and Dong-Bok Lee<sup>†</sup>

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(2004년 6월 24일 받음, 2004년 8월 30일 최종수정본 받음)

**Abstract** Alloys of Ti46%Al-2%Mo-2%Nb were oxidized between 800 and 1000°C in air, and their oxidation characteristics were studied. The alloys displayed good oxidation resistance due mainly to the beneficial effects of Mo and Nb. The oxide scales formed consisted primarily of an outer TiO<sub>2</sub> layer, an intermediate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich layer, and an inner mixed layer of (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Molybdenum and niobium dissolved in the scale effectively improved oxidation resistance. They were mainly distributed in the inner mixed layer of (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Key words** Titanium aluminide, Molybdenum, Niobium, Oxidation.

#### 1. 서 론

Ti합금은 우수한 비강도, 인성 및 내식성을 가져 항공기 부품, 화학공장 등에 널리 사용되고 있으나, 고온 내산화성이 열악하여 사용온도가 최고 600°C로 제한되어 있기 때문에, 보다 높은 온도에서 사용가능한 Ti-Al계 금속간화합물의 실용화가 큰 관심을 끌고 있다.

특히  $\gamma$ -TiAl합금은 용융점이 높고, 밀도가 낮으며, 상평형도에서 넓은 존재영역을 가져 각종 합금원소의 첨가를 통한 합금설계가 용이한 장점을 가지고 있다. 그러나,  $\gamma$ -TiAl합금은 저온 및 상온에서 낮은 연성과 파괴인성, 빠른 피로균열 성장속도, 900°C 이상에서의 급격한 내산화성의 감소 등의 단점을 가지고 있다. 각종 합금원소가 미치는 물리적, 화학적 성질에 관한 많은 연구를 통해  $\gamma$ -TiAl합금에  $\beta$ -Ti 안정화 원소인 Nb, Mo를 첨가하면 실온에서의 인성이 크게 증진됨이 밝혀졌다.<sup>1)</sup> 또한, Nb와 Mo는 내산화성도 크게 증진시키는 합금원소로서, 특히 TiAl-Nb합금의 고온산화성질에 대해서는 많은 연구가 진행되었다. Nb의 효과는 첫째, 산화초기 단계에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>형성 경향을 강하게 하여 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중간층과 치밀한 (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 내부 혼합층을 형성시키고,<sup>2,5)</sup> 둘째, TiO<sub>2</sub> 격자내에 Nb<sup>5+</sup> 이온이 고용되어 TiO<sub>2</sub> 내의 산소공공의 농도를 줄여 TiO<sub>2</sub>의 성장을 억제시키고,<sup>6)</sup> 셋째, 산소의 고용도를 감소시켜 산화막 직하에서 발생하는 내부산화를 억제시킨다.<sup>5,7)</sup> Mo의 효과는 Nb와 거의 유사하

거나, 약간 더 효과적이다.<sup>5,8)</sup> 이와 같이, TiAl-Nb합금<sup>2-8)</sup> 및 TiAl-Mo합금<sup>4,5,8)</sup>의 고온 산화특성에 관해서는 많은 연구되었으나, TiAl-Nb-Mo계 합금의 고온산화성질에 관해서는 저자 등이 알기로는 아직까지 연구된 바가 없기 때문에, 본 연구에서는 Ti46%Al-2%Nb-2%Mo합금의 고온산화성질을 조사하였다. 이 합금은 우수한 크립성질을 가짐은 이미 밝혀져 있다.<sup>9)</sup>

#### 2. 실험 방법

정밀주조법으로 제조된 Ti-46Al-2Mo-2Nb(at%)주괴를 1220°C에서 3시간동안 대기중 가열한 후, 스텝속도 10 mm/초, 압출비 7.2로 열간압출하여, 기공이 없는 직경 17 mm봉을 준비하였다. 거친 표면을 연삭하고, 두께 1 mm로 절단된 등근 시험편을 SiC연마지 #1000까지 연마하고, 아세톤과 메탄올에서 초음파세척하여 표면의 이물질을 제거한 후 800°C, 900°C, 1000°C의 대기중에서 Shimadzu사의 열중량분석기(Thermogravimetric analyzer)를 사용하여 산화시켰다. 산화실험시 박리된 산화물의 양까지 포함하여 무게증가량을 측정하였다. 표면산화물의 미세조직과 성분분포 등은 X선회절법, 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. 횡단면을 관찰하기 위하여 마운팅후 알루미늄분말로 0.5  $\mu$ m까지 연마한 후, 주사전자현미경의 해상도를 높이기 위해 Au로 스퍼터링하였다. X선분석시 40 kV, 300 mA, 주사속도 10°/분의 조건에서 Cu-K $\alpha$ 선을 사용하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 제조된 Ti46Al-2Mo2Nb합금의 SEM미세조직 사진이다. 열기계적 처리에 의해 다량의  $\gamma$ -TiAl상과 소량의  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al상이 미세한 라멜라 조직을 이루고 있다.  $\gamma/\alpha_2$ 라멜라와  $\gamma$ 결정립으로 구성되는 duplex구조와 비교하여,  $\gamma/\alpha_2$ 라멜라 구조만으로 이루어진 TiAl합금은 실온에서의 인성은 나쁘지만 크립저항과 파괴인성이 좋아서 최근 활발히 연구되고 있다. 참고로, 라멜라 구조에서 치환형 원소인 Nb, Mo, Cr 등과 침입형 원소인 B, C, N은 실온에서의 인성, 고온강도 및 크립저항을 높인다.<sup>1)</sup>

Fig. 2에 준비된 Ti46Al-2Mo2Nb합금의 고온산화속도를 널리 사용되는 합금원소가 첨가된 다른 종류의 TiAl계 합금과<sup>10-13)</sup> 비교하여 나타내었다. 전체적으로 800°C에서는 작은 무게 증가량을 보이고 있으나, 온도가 증가하면 산화속도도 증가하여 시편의 내산화성은 저하되어, 1000°C에서는 비교적 큰 무게 증가량을 보이고 있다. 각 실험온도에 따라 첨가된 합금원소의 산화속도는 상이한 온도 의존성을 보여 절대적인 비교는 어렵지만, 내산화성은 대략 Ti39.4Al-10V, Ti47Al-4Cr, Ti47Al, Ti51Al, Ti47Al-1Mn, Ti48Al-2Cr2Nb, Ti43Al-2W0.1Si, Ti46Al-2Mo2Nb, Ti48.4Al-1.9W, Ti45.4Al-4.8Nb의 순으로 증가한다. 즉, 순수한 TiAl에 첨가된 V, Cr은 내산화성을 감소시키고, Al, Mn, Nb, W, Si, Mo, Nb는 내산화성을 증진시킨다.<sup>5,8)</sup> 특히, 이미 상용화되어 널리 사용되고 있는 Ti48Al-2Cr2Nb합금과 비교하여<sup>14)</sup> Ti46Al-2Mo2Nb합금은 Al함량이 적음에도 불구하고 내산화성이 우수하여 Mo는 내산화성을 크게 증진시키는 원소임을 알 수 있다. 또한, Ti46Al-2Mo2Nb는 모든 시험온도에서 포물선적 산화거동을 나타내어 산화반응은 분위기로부터 산소이온의 내부확산 또는 모재 구성원소의 외부확산에 의해 지배됨을 알 수 있다.

Fig. 3(a)는 Ti46Al-2Mo2Nb 시편을 대기중, 800°C에

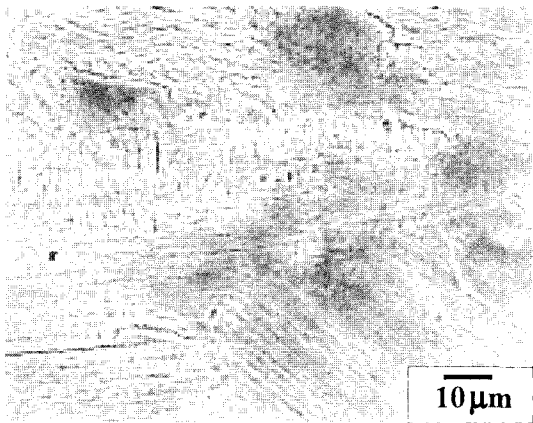


Fig. 1. Etched SEM image of Ti46Al-2Mo2Nb alloy.

서 60시간동안 산화시켰을 때의 X선 분석결과로서, 강한 모재회절선과 함께 산화생성물인 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiN이 미약하게 보인다. 모재상은 다량의  $\gamma$ -TiAl과 소량의  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al로 이루어지며, Mo와 Nb를 함유한 상은 관찰되지 않았다. 이는  $\gamma$ -TiAl상과  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al상 내에는 적어도 10% 이상의 Nb와 5% 이상의 Mo가 고용가능하기 때문이다.<sup>15)</sup> 800°C에서 산화시 표면 산화막은 박리되지 않았

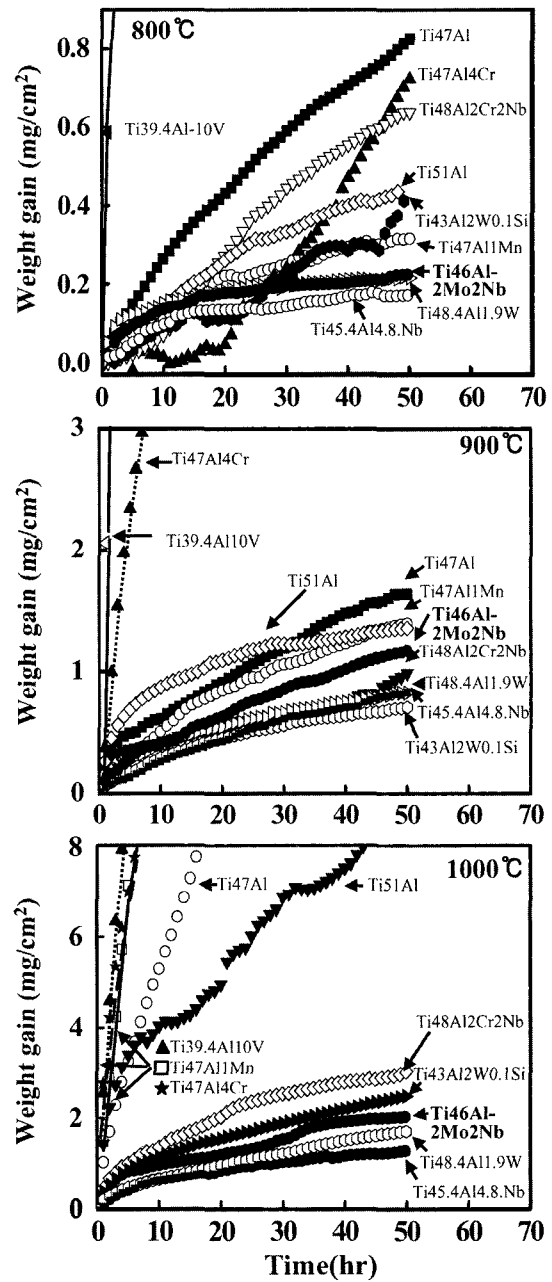


Fig. 2. Weight change vs. time curves of Ti46Al-2Mo2Nb during oxidation at 800, 900, and 1000°C in air. Data for Ti47Al, Ti51Al, Ti47Al-4Cr, Ti45.4Al-4.8Nb, Ti48Al-2Cr2Nb,<sup>10)</sup> Ti47Al-1Mn,<sup>11)</sup> Ti39.4Al-10V,<sup>12)</sup> Ti48.4Al-1.9W, and Ti43Al-2W0.1Si<sup>13)</sup> are also inserted for comparison.

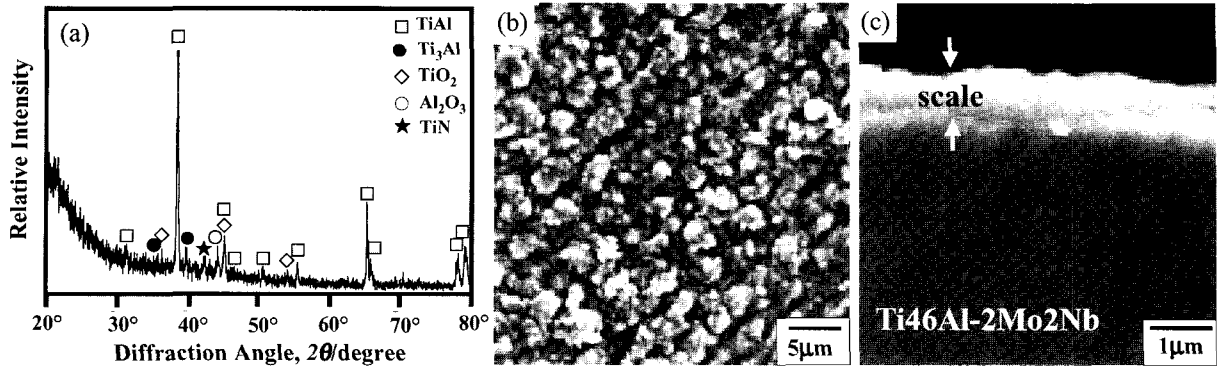


Fig. 3. Ti46Al-2Mo2Nb after oxidation at 800°C for 60 hr. (a) XRD pattern, (b) SEM top view of surface scale, (c) SEM image of cross-sectional scale.

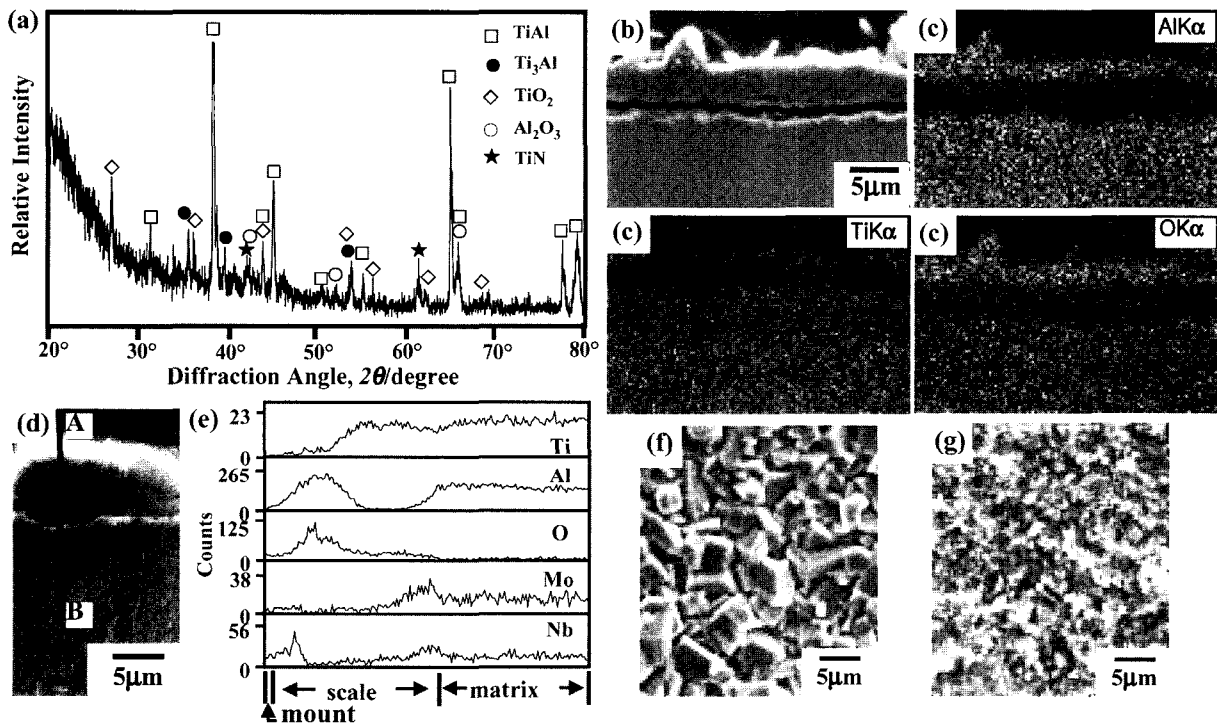


Fig. 4. Ti46Al-2Mo2Nb after oxidation at 900°C for 60 hr. (a) XRD pattern, (b) SEM image of cross-sectional scale, (c) EDS mappings of (b), (d) SEM image of cross-sectional scale, (e) EDS line profiles of (d), (f) SEM top view of surface scale, (g) SEM top view of inner scale.

으며, Fig. 3(b)와(c)의 SEM사진에서, 미세한 등근 산화물 입자들이 시편표면에 존재하는 연마자국을 따라 약  $0.7 \mu\text{m}$  두께로 합금표면을 덮고 있다. 한편, 질소의 Ti와의 높은 친화력 때문에 생성되는 TiN상은 산화막/모재 계면에 존재하여 균열을 발생시켜 산화막의 접착력을 크게 저하시키는 해로운 역할도 있지만<sup>16)</sup> 산소의 내부확산을 지연시켜 합금내로의 산소의 고용을 방지하는 유익한 역할도 있다.<sup>17)</sup>

Fig. 4(a)는 Ti46Al-2Mo2Nb 시편을 대기중, 900°C에서 60시간동안 산화시켰을 때의 X선 분석결과로서, 강

한 모재회절선과 함께 산화생성물인  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및 TiN이 뚜렷이 보인다. 합금 내에서 Ti와 Al의 활동도가 비슷하여, 초기 산화단계에서는  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 경쟁적으로 산화되어 Fig. 3(a)에서는 이들 두 산화물의 강도가 약하고 비슷하였으나, 산화가 보다 많이 진행된 Fig. 4(a)에서는 양론적 화합물인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 보다 비양론적 화합물인  $\text{TiO}_2$ 가 훨씬 빠른 성장속도를 지녀,  $\text{TiO}_2$ 의 강도가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 보다 더 높다. Fig. 3(a)에서와 같이, 합금원소인 Nb와 Mo의 산화물은 Fig. 4(a)에서도 여전히 검출되지 않아서 산화물의 존재량이 적거나, 산화막내에 고용됨을

알 수 있다. Fig. 4(b)에서와 같이 900°C, 60시간 산화시켰을 때 산화막의 두께는 대략 5  $\mu\text{m}$  내외이었으며, 산화막/모재 계면에는 수평균열이 존재하고 있다. Fig. 4(b)에 대한 원소분포를 나타낸 Fig. 4(c)에서 TiAl계 합금의 기본 산화막 형상인 외부  $\text{TiO}_2$ 층, 중간  $\text{Al}_2\text{O}_3$  잉여층 및 하부 ( $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 혼합층이 관찰되지만, Ti46Al-2Mo2Nb시편의 경우, 외부  $\text{TiO}_2$ 층은 불연속적이며, 중간  $\text{Al}_2\text{O}_3$  잉여층은 연속적이고 두꺼워서 보호적 역할을 할 수 있다. 합금내의 Al이 중간  $\text{Al}_2\text{O}_3$  잉여층을 형성하는데 다량 소모되었기 때문에 하부 산화막층에는  $\text{TiO}_2$ 가 많고  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 소량만 존재한다. Fig. 4(b)와 인접한 지역에 대한 횡단면 사진인 Fig. 4(d)에서는 합금 성분의 불균일한 분포에 의해 8.3  $\mu\text{m}$  두께의 산화막이 존재한다. Fig. 4(e)의 EDS 선분석에서는 외부  $\text{TiO}_2$ 층은 너무 얇아서 보이지 않고, 중간  $\text{Al}_2\text{O}_3$  잉여층과  $\text{TiO}_2$ -잉여,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -결핍의 하부 혼합층만 뚜렷이 보이며, 가는 수평균열이 산화막하부에 발달하고 있다. 합금원소인 Mo는 주로 산화막 하부에, Nb는 산화막 상단과 하부에 편석되어 있다. 이와 같이, Mo와 Nb가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 보다는  $\text{TiO}_2$ 에, 또한 모재와 가까운 산화막쪽에 주로 편석됨은 TiAl-X(X=Mo, Nb) 합금에서도 보고된 바 있다.<sup>5,8)</sup> 이와 같이, Ti46Al-2Mo2Nb합금의 경우, 외부  $\text{TiO}_2$ 층은 미약하고 불연속적이며, 산화장벽 역할을 하는 중간  $\text{Al}_2\text{O}_3$  잉여층은 두꺼운 특징을 지니고 있음은 Mo이온과<sup>18)</sup> Nb이온이<sup>19)</sup> 주입된 TiAl합금에서도 관찰된다. Fig. 4(f)는 900°C에서 생성된 외부피막으로서 800°C와 비교하여 모재표면에 형성된  $\text{TiO}_2$  산화물입자는 조대해 졌으며, 외부  $\text{TiO}_2$ 산화막

이 일부 박리된 지역인 Fig. 4(g)에서는 무척 미세한 등근 ( $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 혼합 하부 산화물 입자들이 존재한다. 이는 외부  $\text{TiO}_2$ 결정립은 자유표면(free surface)에서 성장하고, 하부 혼합 산화물은 제한된 공간내에서  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 경쟁적으로 성장하기 때문으로 사료된다.

Fig. 5(a)는 Ti46Al-2Mo2Nb 시편을 대기중, 1000°C에서 60시간동안 산화시켰을 때의 X선 분석결과로서, 산화생성물인  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및 TiN의 회절선이 뚜렷이 보인다. 강한 모재회절선은 산화 후 산화막의 일부가 박리되었기 때문으로서, Becker 등에 의하면<sup>20)</sup> 균일한 산화막은 대략 10  $\mu\text{m}$  두께 이상에서 박리되기 시작한다. Fig. 5(b)는 횡단면 사진으로서 약 22  $\mu\text{m}$  두께의 두꺼운 산화막이 형성되었으며, 1000°C에서는 산화후 냉각과정 중 외부산화막의 박리가 쉽게 일어났다. Fig. 5(c)의 여러 원소에 대한 EDS분석결과는 Fig. 4(c)와 유사한 산화막 구성원소분포를 나타내고 있으며, Mo와 Nb는 중간  $\text{Al}_2\text{O}_3$  잉여층을 제외한 지역에서 존재하며, 중간  $\text{Al}_2\text{O}_3$  잉여층은 900°C에서와 같이 여전히 연속적이고 두껍다. 그러나, 1000°C에서는 산화속도가 빨라서 외부  $\text{TiO}_2$ 층의 성장을 효과적으로 막지는 못하여 외부  $\text{TiO}_2$ 층이 명확히 생성되어 있다. Fig. 5(d)는 1000°C에서 생성된 외부피막으로서, 모재표면에 형성된 rutile구조의  $\text{TiO}_2$  산화물입자는 특유의 원주형태로 900°C의 경우와 유사하게 성장하려고 하는 경향이 있었으나, Mo, Nb가 첨가되지 않은 순수한 TiAl합금과 비교하여서는 결정립은 상대적으로 미세하였다. 외부산화막이 박리된 지역인 Fig. 5(e)에서는 900°C에서와 같이 여전히 미세하고 등근 ( $\text{TiO}_2+$

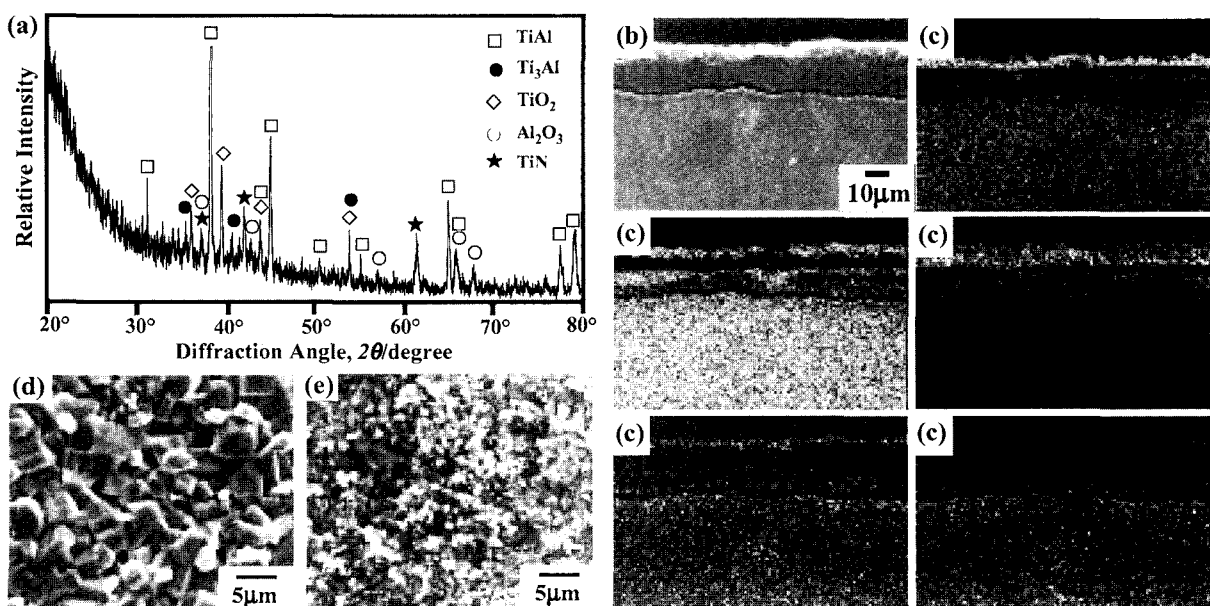


Fig. 5. Ti46Al-2Mo2Nb after oxidation at 1000°C for 60 hr. (a) XRD pattern, (b) SEM image of cross-sectional scale, (c) EDS mappings of (b), (d) SEM top view of surface scale, (e) SEM top view of inner scale.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합 하부결정립들이 존재하였다.

일반적으로, 상이한 산화물 형성에 따른 이방성 부피 팽창, 산화막이 충분히 치밀하고 보호적이지 못하여 산소가 내부확산함에 의한 잔류응력의 발생, 산화막-모재 계면에 존재하는 TiN 질화물과 산화물간의 상이한 열팽창 계수, TiO<sub>2</sub> 결정립의 불규칙적이고 다양한 방향으로 성장은 기지합금으로부터 산화막의 박리 및 산화물내부 또는 모재와의 경계면에 공공 또는 기공의 형성을 초래한다. 이들 기공은 응력집중원으로 작용하여 열충격시 산화물의 균열과 박리를 촉진시키며 층상형태로 산화막을 박리시키게 된다. 그러나, Mo, Nb를 첨가하면 서론에서 언급한 바와 같이, Mo<sup>+6</sup>, Nb<sup>+5</sup>이온이 Ti<sup>+4</sup>이온을 가진 TiO<sub>2</sub>내에 고용될 때, doping효과에 따라 전기적 중성을 이루기 위해, Ti<sup>+4</sup>이온의 농도가 감소하여 TiO<sub>2</sub>의 성장은 지연되어 전체 산화속도가 느려지고 박리는 지연된다. 또한, 산화막 직하의 Nb편석은 모재 원소와 산소의 확산을 감소시키며<sup>20)</sup> Nb와 Mo는 합금내의 산소 고용도를 감소시켜 치밀한 중간 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 잉여층을 형성시킨다.<sup>5,8)</sup> 따라서, Ti46Al-2Mo2Nb합금에 생긴 산화막은 Fig. 4(b), 5(b)에서와 같이 기공이 적고 치밀하다. 그리고, 외부 TiO<sub>2</sub> 결정립미세화는 산화물 성장응력을 효과적으로 감소시켜 산화층의 접착력향상에 어느 정도 기여하지만, 특히 1000°C에서는 산화막이 두꺼워서 쉽게 박리가 발생하였다.

Ti-Al-Mo-Nb합금의 산화시, Ti와 Al의 활동도는 유사하게 가장 높고 함량도 많아서 산화막의 외부는 빠른 성장속도를 가지는 TiO<sub>2</sub>로 덮이게 되며, 외부에서의 Ti의 소모에 의해, 중간 부분에서는 Al의 농도가 높아져 중간 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 잉여층이 형성되며, 그 아래쪽에서는 Ti와 Al이 경쟁적으로 산화하여 (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 하부혼합층이 생성된다.<sup>21)</sup> Nb도 동시에 일부는 산화되어 외부 TiO<sub>2</sub>층에 고용되지만, 나머지 Nb는 산화막 하부로 밀려나서 (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합층내에 고용되게 된다. Nb보다 약간 귀한 원소인 Mo는 외부 TiO<sub>2</sub>층에서 미약하게 고용되고, 나머지 Mo는 산화막 하부로 밀려나서 (TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 혼합층내에 고용되게 된다. Mo의 산화막 하부에서의 편석은 TiAl-Mo합금<sup>5,8)</sup>뿐만 아니라, Ti-46Al-1Mo-0.2Si합금에서도<sup>22)</sup> 보고되었고, Nb의 산화막 외부<sup>2)</sup>와 하부<sup>5,8)</sup>에서의 편석은 TiAl-Nb합금에서 보고되었다.

#### 4. 결 론

미세한  $\gamma\alpha_2$  라멜라 조직의 Ti46Al-2Mo2Nb합금은 포물선적 산화거동을 나타내며, Ti48Al-2Cr2Nb와 비교하여 Al함량이 적음에도 불구하고 우수한 내산화성을 가진다. 산화막내에는 균열이 발생되지만 상대적으로 기공이 적

고 치밀하며, TiO<sub>2</sub>외부층/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-잉여중간층/(TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 하부층으로 구성되는데, TiO<sub>2</sub>외부층은 미약하고 불연속적이고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-잉여중간층은 두껍고 연속적인 특징을 갖고 있다. Mo는 주로 산화막 하부에, Nb는 산화막 상단과 하부에 많이 편석되어, TiO<sub>2</sub>의 성장을 억제하고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장을 촉진시켜 내산화성을 증진시켰다. 이러한 효과는 TiAl-Mo, TiAl-Nb합금에서도 관찰되므로 TiAl-Mo-Nb합금에서도 Mo, Nb효과는 유효한 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. F. H. Froes and C. Suryanarayana, Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds, p.297, Chapman & Hall, Inc., NY (1996).
2. M. Maki, M. Shioda, M. Sayashi, T. Shimizu and S. Isobe, Mater. Sci. Eng., **A153**, 591 (1992).
3. M. Yoshihara and K. Miura, Intermetallics, **3**, 357 (1995).
4. B. G. Kim, G. M. Kim and C. J. Kim, Scripta Metall. Mater., **33**, 1117 (1995).
5. Y. Shida and H. Anada, Oxid. Met., **45**, 197 (1996).
6. G. Welsch and A. I. Kahveci, Oxidation of High Temperature Intermetallics, p.207, TMS, Warrendale, PA (1989).
7. I. C. I. Okafor and R. G. Reddy, J. Met., **51**(6), 35 (1999).
8. Y. Shida and H. Anada, Mater. Trans. JIM, **35**, 623 (1994).
9. J. Beddoes, T. Cheng, D. Y. Seo, H. Saari, L. Zhao and S. Durham, Processing and Fabrication of Advanced Materials IX, p.159, ASM, OH (2000).
10. D. B. Lee, K. B. Park and M. Nakamura, Metals and Materials Int., **8**, 319 (2002).
11. D. B. Lee, Y. D. Jang and M. Nakamura, Mater. Trans., **43**, 2531 (2002).
12. D. B. Lee and Y. D. Jang, Mater. Sci. Forum, **449-452**, 813 (2004).
13. D. B. Lee and S. W. Woo, Mater. Sci. Forum, **449-452**, 817 (2004).
14. V. A. C. Haanappel, J. D. Sunderkotter and M. F. Stroosnijder, Intermetallics **7**, 529 (1999).
15. G. Petzow and G. Effenberg, Ternary Alloys, vol.7 p.235, p.390, MSI VCH, (1993)
16. J. M. Rakowski, F. S. Pettit, G. H. Meier, F. Dettenwanger, E. Schumann and M. Ruhle, Scripta Metall. Mater., **33**, 997 (1995).
17. T. A. Wallace, R. K. Clark and K. E. Wiedemann, Oxid. Met., **42**, 451 (1994).
18. S. Taniguchi, K. Uesaki, Y. C. Zhu, Y. Matusumoto and T. Shibata, Mater. Sci. Eng., **A266**, 267 (1999).
19. M. F. Stroosnijder, N. Zheng, W. J. Quadackers, R. Hofman, A. Gil and F. Lanza, Oxid. Met., **46**, 19 (1996).
20. S. Becker, M. Schutze and A. Rahmel, Oxid. Met., **39**, 93 (1993).
21. A. Rahmel and P. J. Spencer, Oxid. Met., **35**, 53 (1991).
22. P. Perez, J. A. Jimenez, G. Frommeyer and P. Adeva, Mater. Sci. Eng., **A284**, 138 (2000).