

고온자전반응합성과 확산 열처리를 이용한 FeAl계 금속간화합물 복합판재의 제조

김연욱[†] · 윤영목*

계명대학교 신소재공학과, *나노부품실용화센터

Formation of Fe Aluminide Multilayered Sheet by Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Diffusion Annealing

Yeon-Wook Kim[†] and Young-Mok Yun*

Department of Advanced Materials Engineering, Keimyung University, Daegu, 704-701 Korea

*Nano Practical Application Center (NPAC), 891-5 Daechen-dong, Dalseo-gu, Daegu, Korea

(2008년 2월 14일 접수 : 2008년 3월 12일 채택)

Abstract Fe-aluminides have the potential to replace many types of stainless steels that are currently used in structural applications. Once commercialized, it is expected that they will be twice as strong as stainless steels with higher corrosion resistance at high temperatures, while their average production cost will be approximately 10% of that of stainless steels. Self-propagating, high-temperature Synthesis (SHS) has been used to produce intermetallic and ceramic compounds from reactions between elemental constituents. The driving force for the SHS is the high thermodynamic stability during the formation of the intermetallic compound. Therefore, the advantages of the SHS method include a higher purity of the products, low energy requirements and the relative simplicity of the process. In this work, a Fe-aluminide intermetallic compound was formed from high-purity elemental Fe and Al foils via a SHS reaction in a hot press. The formation of iron aluminides at the interface between the Fe and Al foil was observed to be controlled by the temperature, pressure and heating rate. Particularly, the heating rate plays the most important role in the formation of the intermetallic compound during the SHS reaction. According to a DSC analysis, a SHS reaction appeared at two different temperatures below and above the melting point of Al. It was also observed that the SHS reaction temperatures increased as the heating rate increased. A fully dense, well-bonded intermetallic composite sheet with a thickness of 700 μm was formed by a heat treatment at 665°C for 15 hours after a SHS reaction of alternatively layered 10 Fe and 9 Al foils. The phases and microstructures of the intermetallic composite sheets were confirmed by EPMA and XRD analyses.

Key words Fe-aluminides, intermetallic compound, layered composite, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

1. 서 론

최근 산업이 고도화됨에 따라 고온강도와 경량성을 겸비한 신소재에 대한 요구가 커지고 있다. 이러한 요구에 대응하여 새로운 고온 구조용 재료로써 금속간화합물 (intermetallic compound)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 금속간화합물은 규칙화된 결정구조를 가지므로 열악한 연성을 가지는 단점이 있다.¹⁾ 이를 보완하고자 MICs (Metal Intermetallic Composite)라는 금속의 높은 인성과 금속간화합물 고유의 높은 강도, 높은 강성, 그리고 낮은 밀도의 성질을 조합한 독특한 구조의 복합재료를 개발하고 있다. 즉 MICs는 입자, 섬유 또는 층

상 형태의 ductile한 금속을 첨가함으로써, 금속간화합물의 단점인 취성 및 파괴인성을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다.²⁻⁴⁾ 이 ductile phase의 첨가는 bridging 효과에 의하여 파괴인성 강화기구를 유발하여 파괴인성을 향상시킨다고 보고되어 있다.⁵⁻⁶⁾ 만일 crack이 ductile phase를 돌아서 brittle phase를 통하여 계속 진행된다면, ductile phase 첨가에 의한 인성의 증가는 기대될 수 없다.⁶⁾ 이런 이유로 만일 layered MICs가 응력상태에 대하여 적절한 방향으로 배열될 경우, crack이 ductile phase를 지나갈 수 있는 물리적 기구가 없으므로 파괴인성의 향상이 크게 기대되어 지며 이에 따라 layered MICs 관심이 집중되고 있다.⁷⁻⁸⁾

이러한 특성을 지닌 layered MICs의 제조방법에는 plasma spraying, diffusion bonding, 그리고 vapor deposition 등을 이용하고 있다.⁹⁻¹⁰⁾ 그러나 이러한 방법들은 높은 압

[†]Corresponding author

E-Mail : ywk@kmu.ac.kr (Y. W. Kim)

력과 온도가 필요하며 공정이 복잡하여 비용이 많이 들고, 시간이 오래 걸리며 크기가 제한되는 단점이 있다.¹¹⁾ 이러한 단점들을 보완하고자 두 원소가 반응하여 반응 생성물의 형성 시 발생하는 높은 발열량을 이용한 고온자전반응합성(Self-Propagating, High-Temperature Synthesis : SHS)에 의한 layered MICs의 제조에 관한 연구가 최근에 많이 진행되고 있다.^{8,11-15)} 이 SHS 반응은 비교적 낮은 온도에서 간단한 방법에 의하여 금속간 화합물들을 제조할 수 있는 방법으로써 지금까지는 주로 분말을 이용한 SHS 반응 연구되어져 왔으나,¹⁶⁻¹⁸⁾ 최근에 US Bureau of Mine에서 금속의 판재를 이용한 SHS반응으로 layered MICs의 제조에 대한 연구가 진행되고 있다. 즉, 서로 다른 두 금속(Ti, Ni or Fe/Al)을 교대로 쌓은 후 계면에서 SHS반응을 일으켜 layered MICs를 제조하는 것이다. 또한 이 방법은 구성 원소 박판을 합성하기 전에 간단한 압연공정을 이용하여 필요한 모양으로 쉽게 변형을 시킬 수 있기 때문에 금속간화합물의 취약한 가공성을 극복할 수 있다.

FeAl계 금속간화합물의 제조 시 두 금속을 용융점 이상으로 용해하는 기존의 합금용해는 Fe과 Al 간에 용융점 차이로 인해 많은 에너지와 시간이 소비되고, FeAl계 금속간화합물의 brittle한 성질은 가공 시 요구되는 여러 가지 기술적 적용을 어렵게 한다. 그러나 다층 원소 박판의 계면에서 원자간 상호확산 시 높은 발열반응을 이용하기 때문에 합금제조에서 중요한 부분을 차지하는 용해과정을 생략할 수 있는 고온자전반응합성은 비교적 제조공정이 단순하며 불순물 유입을 억제할 수 있고 에너지를 절감할 수 있는 장점이 있다. 따라서 이와 같은 방법으로 제조된 FeAl계 금속간화합물은 낮은 밀도와 우수한 산화 및 황화에 대한 저항력으로 기존의 값비싼 stainless steel을 대체 할 수 있어 산업전반에 새로운 혁명을 가져올 수 있다.¹⁹⁻²¹⁾

Fe과 Al은 Al의 용점(660°C)이상에서 급격한 발열량의 증가로 인해 SHS반응이 일어난다. 따라서 본 연구에서는 Fe과 Al의 계면에서의 SHS반응을 관찰하여 반응생성상 및 반응 기구를 규명하고자 한다. 그러나 박판의 계면에서 금속간화합물의 고온자전반응합성은 승온속도, 온도 및 압력 등의 많은 변수로 인하여 반응합성 기구를 이해하고 공정조건을 정립하는데 어려움이 따르고 있다. 그리고 반응 시 Fe와 Al의 확산계수 차이에 의하여 필연적으로 Kirkendall void가 형성되거나, aluminate layer의 가운데 집중되어 있는 기공이 형성되어, 고온자전반응합성 이후에 후처리 공정이 수반되어야 한다. 따라서 본 연구는 Fe과 Al의 박판을 다중층상구조로 쌓아 DSC분석 결과를 이용하여 박판계면에 FeAl계 금속간화합물의 고온자전반응합성에 승온속도와 압력에 따른 실험조건을 고찰하였다. 또한 hot press에서 시편을 흑연 몰드 사이에 안착시켜 각 승온속도에서 시편의 계면에서 생성된 금속간화합물은 전자현미경과 EPMA, X-선 회절시험을 통하여 분석되었다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 원소박판은 순도 99.7%, 두께 50 μm 의 Fe (Johnson Matthey Co.)와 순도 99.8%, 두께 50 μm 의 Al (Aldrich Chemical Co.)이며 특별한 연마나 세척 처리는 하지 않았다. 다중 층상구조 시편은 박판을 10×20 mm²의 넓이로 절단하여 10층의 Fe 박판과 9층의 Al 박판을 번갈아 쌓아 올려, 용융점이 높은 티타늄이 제일 위와 아래에 놓이도록 준비하였다. 다중 층상 시편은 두 조각으로 이루어진 몰드 사이에 안착시킨다. 몰드는 지름 50 mm, 길이 850 mm의 원통형 모양이며 한 조각의 중량이 약 350 g인 고순도 흑연으로 제작하였다. 시편과 흑연다이와의 반응을 억제하기 위하여 몰드 표면은 boron nitride로 얇게 코팅하였다. 준비된 시편은 슈퍼칸탈 발열체를 설치한 압축프레스에서 흑연 몰드 사이에 안착한 후 가압, 가열을 동시에 수행할 수 있도록 하였으며 두 몰드 사이에 열전대를 설치하여 온도와 승온속도를 조절하였다. 이 때 압력은 300 MPa으로 일정하게 유지하였다.

승온속도에 따른 반응합성온도의 변화를 측정하기 위하여 DSC (MAC Science TG-2000S)에서 시편을 5-20°C/min로 변화시키며 열분석하였다. DSC 열분석 시편 준비는 300°C에서 2시간동안 유지시켜 Fe 박판과 Al 박판을 완전하게 접합시킨 후 약 10 mg이 되도록 절단하였다. 열분석 결과에 따라 압축프레스에서 승온속도와 가압 개시온도를 설정하여 고온자전반응합성 실험을 수행하였다. 다층박막 계면에서 형성된 금속간화합물을 확인하고, 반응합성층의 두께 및 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 이용하였다. 계면에서 고온자전반응합성에 의하여 생성된 화합물의 조성은 주사전자현미경에 부착된 energy dispersive x-ray spectrometer (EDS)를 이용하여 정량분석하였으며, 반응합성된 화합물의 결정상은 X-ray diffractometer (XRD)를 이용한 회절시험으로 확인하였다. 가압열처리하는 대기 중에서 665°C로 5, 10, 15 시간 동안 실행하였고 가압 열처리한 결과는 electron probe microanalysis (EPMA : Cameca SX50)로 linescanning하여 조성변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 승온속도가 고온자전반응합성 온도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 승온속도를 변화시키며 다중 층상 박판 시편을 DSC 열분석한 결과이다. 승온속도가 5°C/min 일 때 652°C에서만 Fe와 용융된 Al간에 발열반응을 일으키며 반응합성이 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 승온속도가 10°C/min 이상일 경우 Al의 용융점 이하에서 Fe(고상)/Al(고상) 계면 구성원소간의 화학반응열에 의하여

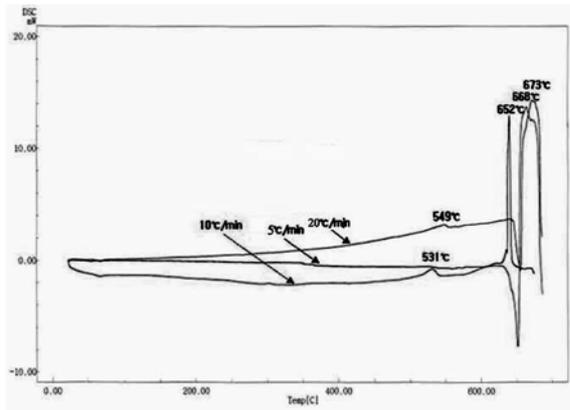
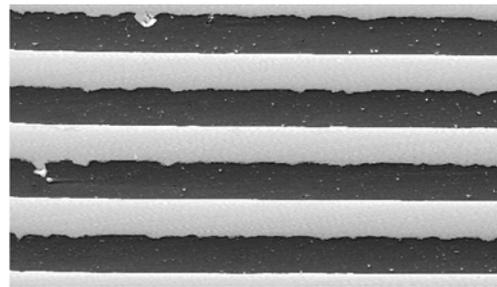


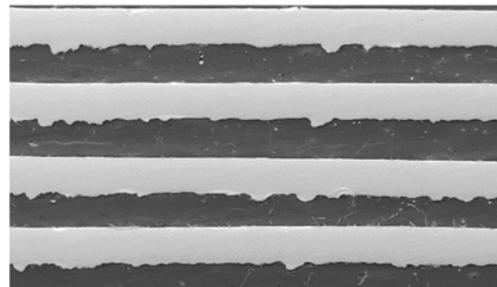
Fig. 1. DSC plots showing exothermic reaction peaks for SHS reaction at the three different heating rates of 5°C/min, 10°C/min and 20°C/min.

반응합성이 일어난다. 또한 승온속도가 10°C/min에서 20°C/min로 증가할수록 Al의 용융점 이하의 온도에서 발생하는 1차 반응합성(고상-고상 반응합성) 온도는 531°C에서 549°C로 증가하며, Al의 용융점 이상에서 발생하는 2차 반응합성(고상-액상 반응합성) 온도는 668°C에서 673°C로 증가하게 된다. 2차 반응합성에서 승온속도가 증가함에 따라 발열량 역시 증가함을 알 수 있으며 금속간화합물의 생성량도 증가할 것으로 기대된다.

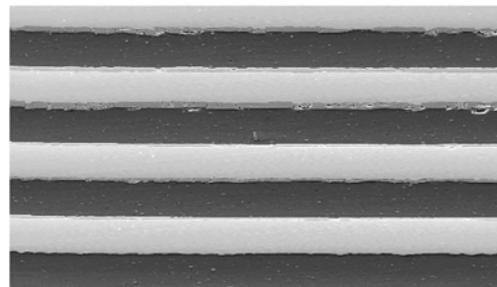
Fe/Al 계면에서 1차 반응합성을 관찰하기 위하여 Al의 용융점 이하에서 Fe(고상)/Al(고상) SHS 반응합성 실험을 수행하였다. Fe/Al 박판 사이의 계면 접촉면을 증가시키기 위하여 시편을 압축프레스에서 300 MPa으로 가압하면서 550°C까지 각각의 승온속도로 반응합성시킨 후 공랭시키고 계면의 조직을 Fig. 2와 같이 주사전자현미경으로 분석하였다. 5°C/min의 승온속도에서는 DSC 분석 실험 결과와 같이 화합물이 생성되지 않고 Fe/Al 계면에 틈이 존재하며 Fe/Al 계면이 불완전한 기계적인 접합상태만을 보여주고 있다. 그러나 승온속도가 10°C/min와 20°C/min의 경우, Fig. 2(b)와 (c) 같이 Fe/Al 계면의 완벽한 접합상태를 보여주고 있으며 Fe/Al 계면에서 금속간화합물의 생성을 관찰할 수 있다. DSC 분석결과와 같이 531°C와 549°C에서 Fe(고상)/Al(고상)간에 SHS 반응합성에 의하여 약간의 금속간화합물이 계면에 생성되었다고 사료된다. 확산실험 결과 Fe와 Al의 상호확산계수는 700°C에서 $7.1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이하이다. 따라서 상온에서 550°C까지 20°C/min 승온속도로 가열하는 25분 동안 순수한 확산기구에 의하여 화합물이 생성되기보다는 Fe와 Al이 계면에서 상호확산되면서 화학적 친화력에 의한 발열반응이 일어나 계면에서 온도가 급격하게 증가하며 화합물이 빠르게 생성된 결과로 사료된다. 실제로 Munir의 이론적 계산 결과에 따르면 TiN의 반응합성 시 발생하는 발열반응에 의하여 단일온도는 4600°C에 이르



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM microstructures of Fe/Al interface after the first exothermic reaction at the three different heating rates of (a) 5°C/min, (b) 10°C/min and (c) 20°C/min.

며, $\text{Al} + \text{N} \rightarrow \text{AlN}$ 반응의 경우에도 2600°C까지 순간적으로 온도가 상승한다고 보고되었다.²¹⁾ 또한 승온속도가 증가할수록 확산에 필요한 시간이 짧기 때문에 계면에서 Fe와 Al의 상호확산이 억제되어 반응합성온도는 증가하고 열원과 시료간의 온도구배가 커져 화합물의 생성량은 증가한다고 사료된다. Fig. 2(b)에서 승온속도가 10°C/min일 경우 금속간화합물이 Fe/Al 계면에서 부분적으로 불균일하게 생성되었으나, 승온속도가 20°C/min인 경우 금속간화합물이 Fe/Al 계면에 연속적으로 균일하게 생성된 것을 Fig. 2(c)에서 발견할 수 있다.

Al 용융점 이상의 온도(5°C/min의 승온속도에서는 Al 용융점 이하의 온도)에서 발생하는 발열반응에 의하여 금속

간화합물이 고온자전반응합성되는 데 승온속도의 영향을 조사하기 위하여 다중 층상시편을 10°C/min 및 20°C/min으로 가열하였다. 이 때 500°C까지는 Fe/Al 계면 간에 접촉면을 증가시키기 위하여 300 MPa로 가압하고, Al의 용융온도 부근에서는 압력을 제거하고 흑연몰드 무게(350 g)로 유지하여 고온자전반응합성 시 Al 용탕의 누출을 억제하였다. 시편의 온도가 665°C에 도달하면 다시 300 MPa로 가압한 후, 각각의 승온속도에서 DSC 열분석 결과인 2차 반응합성온도 까지 가열한 후 흑연몰드를 제거하고 시편을 대기 중에서 냉각하였다. 5°C/min의 승온속도 경우에는 반응합성온도(652°C)가 Al 용융점 이하이기 때문에 66°C까지 300 MPa로 가압하면서 가열하였다.

Fig. 3은 5°C/min의 승온속도에서 300 MPa로 가압하면서 550°C, 650°C 및 665°C까지 가열한 후 냉각한 시편의 XRD 분석 결과이다. 550°C까지 가열할 경우 금속간화합물은 전혀 발견되지 않으며 순수한 Fe과 Al만 발견된다. 이 결과는 5°C/min의 승온속도에서는 1차 반응합성이 없다는 DSC 열분석 결과와 잘 일치한다. 그러나 반응합성 개시온도인 650°C에 도달하면 고온자전반응합성이 시작되며, 온도가 증가하면서 금속간화합물의 생성량은 증가함을 알 수 있다. 또한 Fe/Al 계면에서 고온자전반응합성에 의하여 생성된 화합물은 Fe₂Al₅상인 것으로 분석되었다.

Fig. 4는 승온속도에 따른 반응합성 층의 변화를 보여주는 주사전자현미경 미세조직사진이다. EDS 성분분석 결과 회색의 반응합성층은 Fig. 3의 XRD 분석 결과와 부합되는 Fe₂Al₅상이며, 흰색층은 고온자전반응합성 후 잔류된 Fe이다. 모든 시편에서 미 반응된 Al은 발견할 수 없었다. 그리고 승온속도가 빠를수록 반응합성층의 두께는 증가하며 반응되지 못한 Fe의 두께는 감소함을 알 수 있다. 5, 10, 20°C/min의 모든 승온속도에서 반응합성층이 45 µm 이상으로 사용된 50 µm Al박판을 고려할 때

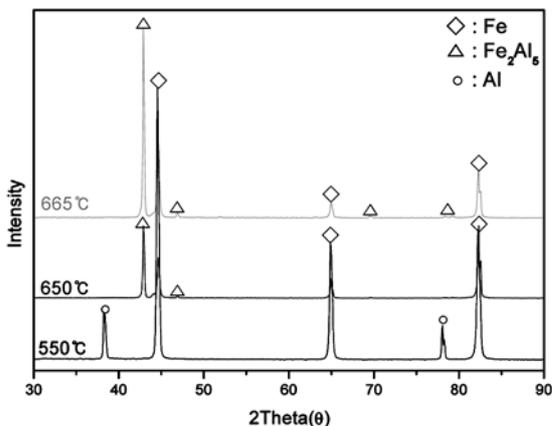


Fig. 3. XRD spectrums of the SHS synthesized Fe/Al layers showing a Fe₂Al₅ phase.

알루미늄 용탕이 반응합성 전에 흑연몰드 무게에 의한 누출은 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 고온자전반응합성으로 FeAl계 금속간화합물을 제조하면 용융된 Al과 고상 Fe 계면에서 격렬하게 반응하며 발생하는 발열반응으로 용융된 Al층으로 Fe가 급격히 확산되면서 액상 조성이 Fe₂Al₅에 도달하면 방향성이 없는 다공성의 granular 형상으로 급격히 응고되어 금속간화합물의 반응층을 형성한다.²²⁾ Fig. 5는 20°C/min의 승온속도로 2차 반응합성온도에서 가압 없이 흑연 몰드 무게 하에서 반응합성된 Fe₂Al₅에 금속간화합물의 FESEM 미세조직사진이다. 용해된 Al 박판 공간에서 직경이 10 µm인 Fe₂Al₅ 결정립이 균일하게 응고되었으나 응고 수축에 의하여 결정립 간에 많은 공간이 분포된 미세조직을 발견할 수 있다. 그

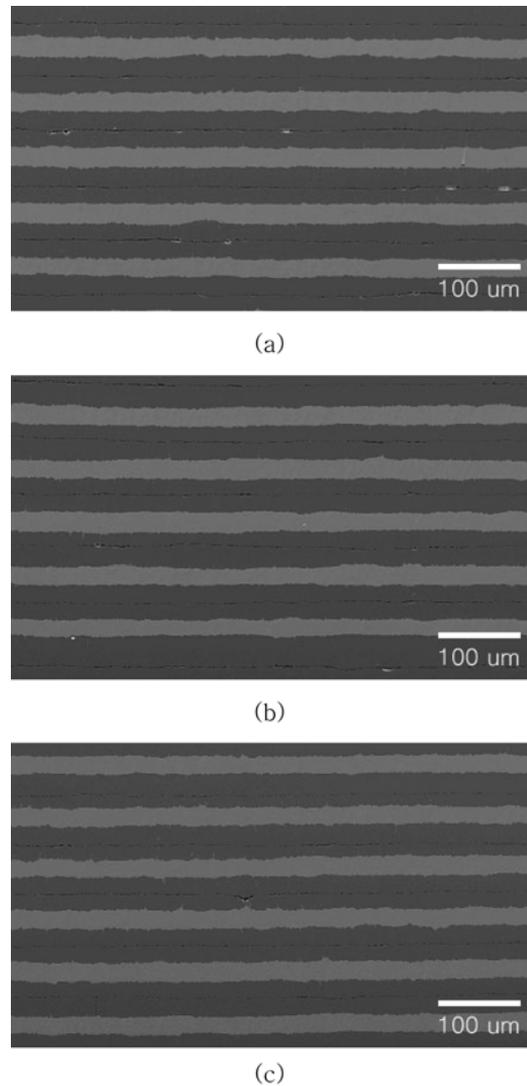


Fig. 4. SEM microstructures of Fe/Al interface after the second exothermic reaction at the three different heating rates of (a) 5°C/min, (b) 10°C/min and (c) 20°C/min.

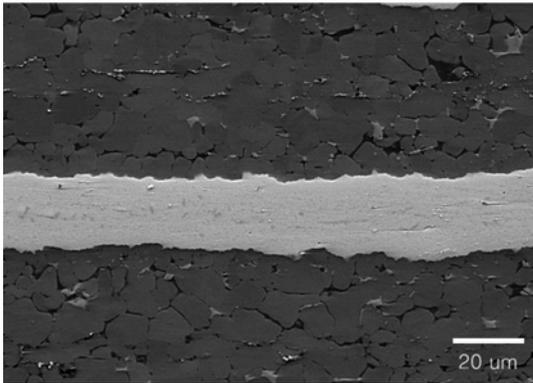
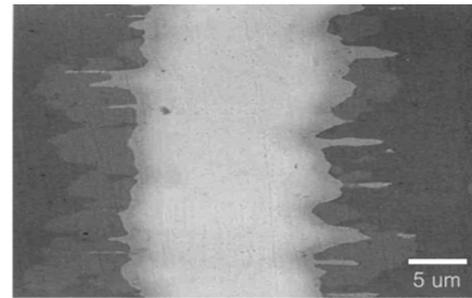


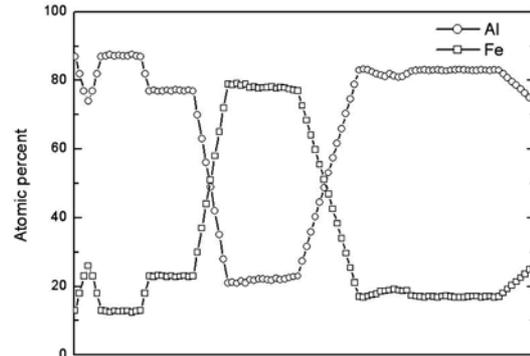
Fig. 5. FESEM microstructure of Fe/Fe₂Al₅ laminate composite by the SHS reaction without pressing.

러나 2차 반응합성온도까지 가압한 Fe₂Al₅ 반응합성 층은 Fig. 4에서와 같이 결정립이 압력에 의하여 완전히 접합된 상태를 보여준다. 그러나 Fe₂Al₅ 반응합성 층의 중간에 Fe/Fe₂Al₅ 계면과 평행하게 균열이 존재한다. 반응합성은 Fe/Al 계면 양쪽에서부터 시작하여 Al 박판 공간으로 성장하기 때문에 마지막에 반응합성이 일어나는 Fe₂Al₅ 반응합성 층의 중앙 부분에 수축에 의한 빈공간이 생성된다. 그러나 본 연구에서 300 MPa의 압력 하에서 확산 열처리할 경우 이러한 균열 현상을 제거할 수 있었다. 일반적으로 고상(Fe)-고상(Al)의 확산쌍에서는 FeAl₃, FeAl 및 Fe₂Al₅가 확연한 계면영역을 유지하며 확산반응에 의하여 다양한 금속간화합물을 형성하나, Fig. 5의 고온자전반응합성된 Fe/Fe₂Al₅ 계면에서는 어떠한 중간상도 발견되지 않는 관계로 확산에 의한 금속간화합물의 생성은 아님을 알 수 있다.

고온자전반응합성과 확산반응에 의한 화합물의 생성 기구를 비교하기 위하여 고온자전반응합성된 Fe/e₂Al₅ 복합판상 시편을 665°C에서 15시간 동안 300 MPa로 가압하며 확산 열처리하였다. 그리고 확산 열처리한 시편의 단면을 SEM으로 촬영한 미세조직 사진과 EPMA로 조성 선분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 확산 열처리에 의한 Fe와 Al의 상호확산으로 두 개의 뚜렷한 확산계면층을 관찰할 수 있다. Fig 5의 고온자전반응합성된 미세조직 사진에서 미 반응된 Fe는 확산 열처리 후, Fig. 6(a)의 가운데 20 μm 두께의 밝은 부분에 해당되며 약 2 μm, 6 μm 두께로 Al의 양이 증가할수록 어두운 색으로 명암이 확연히 구분되는 확산층을 관찰할 수 있다. 이와 같은 확산반응으로 생성된 FeAl계 금속간화합물의 종류를 구분하기 위하여 확산계면에 수직인 방향을 따라 조성 선분석 (line scanning)하여 Fig. 6(b)에 확산쌍의 조성변화를 나타냈다. Fig. 6(a)의 중간 영역은 고온자전반응합성 시 미 반응된 Fe 층으로서 확산반응에 의하여 평균 조성이 78.1 at%Fe와 21.9 at%Al인, FeAl 상이 형성



(a)



(b)

Fig. 6. (a) SEM microstructure and (b) concentration profile of a FeAl/FeAl₃/Fe₂Al₅ laminate composite by the SHS reaction and diffusion annealing for 15 hours.

됨을 확인할 수 있다. Fe/Fe₂Al₅ 확산쌍 계면 부위에서는 Fe₂Al₅ 상 영역으로 Fe가 확산되어 22.5 at%Fe와 77.5 at%Al의 평균조성을 갖는 FeAl₃ 상이 불연속적으로 생성되며, 그 두께는 약 2-10 μm으로서 Fig. 6(a) 미세조직사진에서 중간 부위의 FeAl 상 보다 약간 어두운 명암으로 구별된다. 고온자전반응합성된 Fe/Fe₂Al₅의 복합판재를 확산 열처리할 경우 FeAl/FeAl₃/Fe₂Al₅의 금속간화합물 복합판재로 생성됨을 EPMA 성분분석으로 알 수 있다. 그러나 FeAl/FeAl₃/Fe₂Al₅ 복합판재의 미세조직은 Fig 6(a)에서 보듯이 FeAl/FeAl₃ 확산 계면사이에 명암으로 구별되는 또 다른 확산층이 예상된다. 그러나 Fe-Al합금 상태도²³⁾에 따르면 FeAl 금속간화합물은 각각 21-49 at%Al의 넓은 고용영역을 갖고 있다. 따라서 FeAl/FeAl₃ 확산계면 사이에 명암으로 구별되는 층은 미세조직 사진에서 FeAl 상의 Al의 농도에 따른 명암으로 사료된다.

4. 결 론

Fe와 Al의 원소 박판을 이용하여 열간 프레스장치에서 FeAl계 금속간화합물의 고온자전반응합성 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 다중층상박판 시편의 DSC 분석실험 결과에 따르면

고온자전반응합성 온도는 승온속도에 영향을 받는다. 즉 승온속도가 빠를수록 그 온도는 증가한다. 그리고 승온속도가 10°C/min 이상일 경우 Fe/Al 계면에서 발열반응의 반응합성은 Al 용융점 이하와 이상의 온도에서 두 번 일어나며, 승온속도가 증가함에 따라 1차 반응합성에 의한 금속간화합물의 양은 증가한다.

2. 액상 Al과 고상 Fe의 고온자전반응합성은 발열반응의 영향으로 용융된 Al층으로 Fe의 급격히 확산되어 방향성이 없는 granular 형상의 Fe₂Al₅ 상이 생성된다.

3. Fe/Al에서 고온자전반응합성이 완료된 후, 665°C에서 15시간 동안 300 MPa로 가압하면서 확산 열처리하면 FeAl/FeAl₃/Fe₂Al₅ 복합관계를 제조할 수 있다. 확산 열처리에 의하여 생성된 FeAl, FeAl₃, Fe₂Al₅ 상들의 미세조직은 같은 종류의 금속간화합물에서도 Al의 농도에 따라 명암이 구별되며 FeAl₃ 상은 FeAl/Fe₂Al₅ 계면에서 나타난다.

참 고 문 헌

- J. H. Walters and H. E. Cline, Metall. Trans. A, **1**, 1221-1129 (1970).
- H. E. Deve, Acta Metall. et Mater., **38**, 1491-1502 (1990).
- F. E. Heredia, M. Y. He, G. E. Lucas, A. G. Evans, H. E. Deve and D. Konitzer, Acta Metall. Mater., **41**, 505-501 (1993).
- W. O. Soboyejo, K. T. Venjateswara, S. M. Sastry and R.O. Richie, Metall. Trans. A, **24**, 2249-2257 (1992).
- H. C. Cao and A. G. Evans, Acta Metall. et Mater., **39**, 2997-3005 (1991).
- D. E. Alman, J. C. Rawers and J.A. Hawk, Metall. Mater. Trans. A, **26**, 589-599 (1995).
- D. E. Alman, K. G. Shaw, N. S. Stoloff and K. Rajan, Mater. Sci. Eng., **155**, 85-93 (1992).
- R. G. Rowe and D. W. Kelly, Intermetallic matrix composites II, D. B. Miracle, D. W. Anton and J. A. Graveseds Eds., MRS, 411-416 (1992).
- D. E. Alman, J. A. Hawk, A. V. Petty and J. C. Rawers, J. Miner., **46**, 31 (1994).
- J. C. Rawers and H. E. Maupin, J. Mater. Sci. Lett., **12**, 637-639 (1993).
- D.E. Alman, C.P. Dogan, Metall. Mater. Trans. A, **26**, 2759-2763 (1995).
- J. C. Rawerts, J. S. Hansen, J. A. Hawk and D. E. Alman, J. Mater. Sci. Lett., **13**, 1357-1360 (1994).
- D. E. Alman and N. S. Stoloff, Int. J. Powder Met., **27**, 29-41 (1991).
- D. E. Alman and N. S. Stoloff, Scripta Metallurgica et Materialia, **28**, 1525-1530 (1993).
- H. E. Maupin and J. C. Rawers, J. Mater. Sci. Lett., **12**, 540-543 (1993).
- C. T. Liu and J. O. Stiegler, Science, **226**, 636 (1984).
- K. Vedula and J. R. Stephews, High-Temperature Ordered Intermetallic alloy II, N. S. Stoloff, C. C. Koth, C. T. Liu and O. Izumi Eds., MRS, 181 (1987).
- J. B. Stephews, High-Temperature Ordered Intermetallic alloys, C. C. Koth, C. T. Liu and N. S. Stoloff Eds., MRS, 381 (1985).
- K. A. Philpot, Z. A. Munar and J. B. Holt, J. Mater. Sci., **22**, 159-169 (1987).
- M. Ouabdesselam and Z. A. Munar, J. Mater. Sci., **22**, 1799-1907 (1987).
- Z. A. Munir, Amer. Ceram. Soc. Bull., **67**, 342 (1988)
- Y. W. Kim and B. K. Kim, J. Kor Inst. Met & Mater., **38**, 51-56 (2000).
- T. B. Massalski, Binart Alloy Phase Diagram, J. L. Marray, S. H. Bennett and H. Baker Eds., ASM, Materials Park, **1**, 175 (1986).