

에너지 전자상태 계산으로 도출된 이론값을 이용한 니켈 합금 설계

백민숙 · 강법성¹ · 백경철¹ · 김병일 · 윤동주^{2†}

순천대학교 미래전략신소재공학과, ¹(주)삼우ECO, ²순천대학교 차세대전략산업용 희유자원실용화센터

Design of Nickel Alloys Using the Theoretical Values Calculated from the Electronic State Energies

Min-Sook Baek, Pub-Sung Kang¹, Kyeong-Cheol Baek¹, Byung-Il Kim and Dong-Joo Yoon^{2†}

Department of future strategic new Materials Engineering,
Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

¹SAMWOO ECO., LTD. 545-801, Korea

²Center for practical Use of Rare Materials, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

(Received July 2, 2015 : Revised October 12, 2015 : Accepted October 13, 2015)

Abstract Super alloys, which can be divided into three categories, i.e. Ni-base, Co-base, and Fe-base alloys, are widely used for high temperature applications. Since superalloys contain many alloying elements and precipitates, their chemistry and processing parameters need to be carefully designed. In this study, we designed a new Ni alloy to prevent corrosion due to water vapor and gases at high temperatures. The new alloy was designed using the theoretical value of the resulting energy electronic state calculation(DV-X α method). The components that were finally used were Cr, Mo, and Ti, with Ni as a base. For these alloys, elements were selected in order to compare their values with that of the average theoretical basis for an Inconel 625 alloy. Finally, two kinds of Ni alloy were designed: Ni-28Cr-4Mo-2Ti and Ni-20Cr-10Mo-ITi.

Key words energy electronic state calculation, alloy design, DV-X α method, Md, Bo, Ni alloy, Inconel 625.

1. 서 론

산업의 다양한 요구로 합금소재 개발은 꾸준히 연구의 대상이 되었다. 그 결과 많은 합금이 개발되고, 그 대표적인 합금이 Ni, Cr, Fe 합금이 들이다. 니켈합금의 용융점은 1500 °C이하 이며, 그 이상 온도의 사용은 냉각 기술을 이용하여 일부에서 사용하지만 근본적인 초고온 내산화성, 내부식성 환경에 장기간 사용할 수 있고 경제성있는 대체합금 개발에 전세계적으로 연구되어 오고 있다. 내열 Ni 합금은 Ni을 주 성분으로 Cr, Fe, W 등의 합금원소를 함유하고 있으며 특히 Inconel 중은 고온 내열 설비에 우수한 특성을 지니고 있으며 열처리로, 초고온전기로, 세라믹소성로, 보일러 등 내열을 요구하는 설비에 우수한 재료로 알려져있다. 이 내열 Ni합금에 Mo,

W를 첨가하여 내열온도는 다소 떨어지지만 내부식 쪽을 향상시켜 열교환기, 해양설비, 고온노즐 등에 사용 하고 있다.¹⁻³⁾

이처럼 Ni 합금 또한 꾸준히 연구, 개발 되어 오고 있는 가운데 현대 사회에서는 많은 시간과 노동, 유해한 폐기물 등의 문제점을 보완 하기위하여 실험적인 많은 부분을 컴퓨터 계산을 이용하여 정확하고 높은 효율을 갖는 재료 개발을 하는 수 많은 연구가 이어져오고 있다.

많은 이론적인 방법 중 본 연구에서는 전자상태 계산(DV-X α)법을 이용하여 합금설계를 하게 되었다.^{4,5)} 전자상태계산(DV-X α)법은 full potential를 사용하므로, 페르미에너지 부근에서의 에너지 준위 계산이 정확하고 몇 개에서 수 백개의 금속원자를 포함하는 다양한 금속 클러스터의 전자상태를 간단히 계산할 수 있으며 전자상

[†]Corresponding author

E-Mail : djyoon@scnu.ac.kr (D.-J. Yoon, Sunchon Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

태를 쉽게 이해 할 수 있는 프로그램들과 금속의 내부와 표면의 국고전자상태는 물론 금속중의 불순물, 격자결함근방의 전자상태를 알 수 있으며 이를 통해 물성을 예측 할 수도 있다.^{6,7)} 이러한 이론적 계산 방법을 이용하여 해당되는 합금의 물성과 특성을 예측하여 새로운 합금을 설계 하고자 한다.

따라서 본 연구에서는 다양한 분야에서 사용되어오고 있는 Ni 합금(super alloy)은 Ta, Nb, Re 등 고가의 금속을 함유하고 있어 현재까지는 가격 경쟁에 밀려 산업분야 이용이 한정되어 있으며 이러한 가격 부담을 줄이기 위해 비교적 저가의 금속재료를 이용하여 새로운 내식성 Ni 합금을 전자상태 계산(DV-X α)법의 이론값인 Md와 Bo값을 이용하여 이론적으로 설계 하였다.

2. 실험 방법(합금설계법)

DV-X α 법은 Ellis 와 Adachi에 의해 개발된 비경험적 계산방법으로, Hartree-Fock-Slater의 근사를 이용하는 분자궤도 계산법의 일종으로, 제 1원리 계산에 따른 local density function 이론을 토대로 사용되어지고, Hartree-Fock hamiltonian Slater X α 을 교환 포텐셜을 이용하여 계산한다.^{8,9)} 분자궤도는 원자궤도의 선형적결합(LCAO)에 의해 형성되며, cluster 내에 있는 모든 원자의 내각궤도를 포함한 모든 궤도에 대한 계산이 행하여진다.¹⁰⁾

Ni에 다양한 금속을 포함했을 경우 에너지상태를 DV-X α 법으로 계산해 나타낸 두 가지 이론값을 이용해 합금 설계를 하였으며 이론값은 선행된 Morinaga 등의 연구 결과 값을 이용하였다. Morinaga 등은 이 이론값을 이용하여 많은 연구를 선행 하였는데, 각 합금의 성분 에 따라 γ 와 γ' 상의 분율로 결과를 나타내었으며, 연구 결과들로 보았을 때 이상적인 이론값이긴 하지만 이 데이터들을 이용하여 예측 후 설계된 합금들은 모두 예측한 결과에 부합하는 데이터를 가졌다.¹¹⁻¹⁴⁾ 이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서는 순수하게 이론값만을 가지고 Ni 합금을 설계하였다.

이 연구에서 사용된 두 가지의 이론값(Md, Bo)을 간략히 설명하면, 첫 번째로 전이 원소합금에 대한 d-오비탈 에너지이다. 이것은 Fig. 1에 나와 있듯이 치환된 M의 d 레벨이 변화 하는 에너지 레벨로 이 후로 Md라고 부른다.¹⁵⁻¹⁶⁾

각각의 원소별 Md값은, 원소 M에 직접적으로 영향을 미치는 최외각 에너지레벨 d궤도 점유율을 확인하고, d 궤도 에너지값을 계산하여 나타냈으며, d궤도를 갖지 않는 원소는 최외각 전자 s,p 궤도의 레벨을 계산하였다. X α 법에서 결정되는 에너지의 고유치는 전기 음성도와 관계가 있는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ 또한 이 Md값은 전

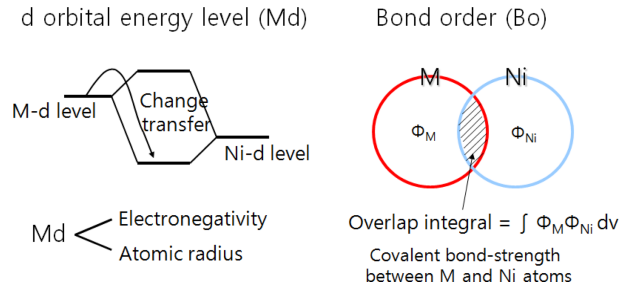


Fig. 1. Parameter used for alloy design: the d-orbital energy level (Md), the bond order(Bo).

Table 1. List of Md and Bo values for various elements of Ni. (M. Morinaga at al.).

| | Element | Md(eV) | Bo |
|--------|---------|--------|-------|
| 3d | Ti | 2.271 | 1.098 |
| | V | 1.543 | 1.141 |
| | Cr | 1.142 | 1.278 |
| | Mn | 0.957 | 1.001 |
| | Fe | 0.858 | 0.857 |
| | Co | 0.777 | 0.697 |
| | Ni | 0.717 | 0.514 |
| 4d | Cu | 0.615 | 0.272 |
| | Zr | 2.944 | 1.479 |
| | Nb | 2.117 | 1.594 |
| | Mo | 1.55 | 1.611 |
| 5d | Hf | 3.02 | 1.518 |
| | Ta | 2.224 | 1.67 |
| | W | 1.655 | 1.73 |
| Others | Re | 1.267 | 1.692 |
| | Al | 1.9 | 0.533 |
| | Si | 1.9 | 0.589 |

기음성도와 원자 반경과도 상관이 있다. 원자반경이 크면 d 궤도의 평균반경도 크게 된다. 이는 d 전자가 중심의 원자 핵에 달하는 속박력이 적기 때문에 Md 에너지가 높게 나오게 된다.

또 다른 한 가지는 결합차수(Bond order)로 원자들간의 전자들의 overlap population은 Mulliken의 population analysis에 의해 구해졌다. 이 Bo는 원자들간의 공유결합성의 강한 정도의 지표로 타나내는 것으로 합금의 물리적 특성과 관계가 있다. 원자 M과 Ni가 중첩되는 부분을 수치화 해 놓은 것으로써, 원자구름이 클수록 큰 값을 가지게 될 것으로 예측된다.

이러한 Md, Bo값은 결국 원자 및 분자 하나하나의 에너지 값과 결합력의 변화 차이를 수치적으로 나타내어 이 이론값들이 합금화 되었을 때 가지는 값을 비교하여, 각각의 이론값이 어느 정도의 적정한 값을 가질 때에 원하는 특성을 얻을 수 있을 거라고 판단되어 이 두 가

지의 이론값을 이용하였다.

Table 1은 앞서 말한 Morinaga 등의 이론값을 나타낸 것이다. 이 데이터를 가지고 각 원소들이 가지는 특성을 예측하고 합금화를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

새로운 니켈 합금을 설계하기에 앞서 이론적인 타당성을 구축하고, 조건을 찾기 위해 기존에 개발된 다양한 합금들을 다음 식¹⁵⁾ (1),(2)을 이용하여 M원소들을 첨가

하여 각 합금들의 평균 이론값(\overline{Md} , \overline{Bo})을 계산하였다.

$$\overline{Md} = \sum_{i=1}^n X_i \cdot (Md)_i \tag{1}$$

$$\overline{Bo} = \sum_{i=1}^n X_i \cdot (Bo)_i \tag{2} \quad X_i : \text{합금 } i \text{ 성분 몰분율}$$

Fig. 2는 현재 기개발된 대표적인 상용 Ni 합금들을 각각의 평균이론값(\overline{Md} , \overline{Bo})을 계산하여 나타낸 것으로, 합금들은 내열, 내부식의 특성에 따라 위치가 나누어져 배치 됨을 알 수 있었다. 내열특성의 합금들은 내부식

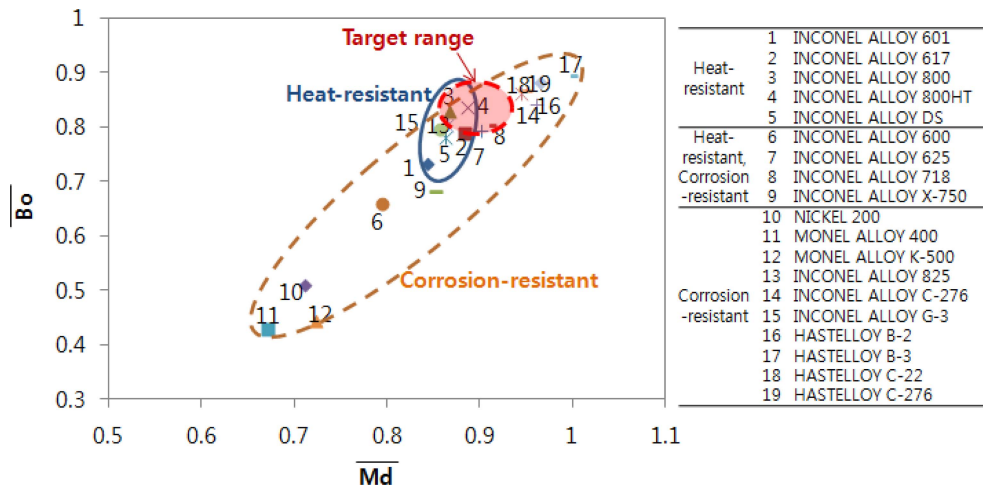


Fig. 2. \overline{Md} - \overline{Bo} diagram of showing the developed Ni alloys.

Table 2. List of Ni alloys and its composition.

| Ni Alloys | | Composition |
|---------------------------------------|----|---|
| Heat-resistant | 1 | INCONEL ALLOY 601 Ni-23Cr-14Fe-1.4Al |
| | 2 | INCONEL ALLOY 617 Ni-22Cr-12.5Co-9Mo-1.2Al |
| | 3 | INCONEL ALLOY 800 Ni-21Cr-46Fe |
| | 4 | INCONEL ALLOY 800HT Ni-21Cr-46Fe-1Al-0.08C |
| | 5 | INCONEL ALLOY DS Ni-18Cr-40Fe-2.2Si |
| Heat-resistant Corrosion-resistant | 6 | INCONEL ALLOY 600 Ni-15.5Cr-8Fe |
| | 7 | INCONEL ALLOY 625 Ni-21.5Cr-9Mo-3.6(Nb+Ta) |
| | 8 | INCONEL ALLOY 718 Ni-19Cr-18.5Fe-3Mo-5.1(Nb+Ta) |
| | 9 | INCONEL ALLOY X-750 Ni-15.5Cr-7Fe-2.5Ti-0.7Al-1(Nb+Ta) |
| Corrosion-resistant | 10 | NICKEL 200 Ni-0.08C |
| | 11 | MONEL ALLOY 400 Ni-31.5Cu |
| | 12 | MONEL ALLOY K-500 Ni-29.5Cu-2.7Al-0.6Ti |
| | 13 | INCONEL ALLOY 825 Ni-2.2Cu-21.5Cr-30Fe-3Mo |
| | 14 | INCONEL ALLOY C-276 Ni-15.5Cr-5.5Fe-16Mo-3.8W |
| | 15 | INCONEL ALLOY G-3 Ni-2Cu-22.2Cr-19.5Fe-7Mo |
| | 16 | HASTELLOY B-2 Ni-1Co-1Cr-2Fe-28Mo-1Mn-0.01Si |
| | 17 | HASTELLOY B-3 Ni-3Co-1.5Cr-3W-28.5Mo-3Mn |
| | 18 | HASTELLOY C-22 Ni-2.5Co-22Cr-3W-13Mo |
| | 19 | HASTELLOY C-276 Ni-2.5Co-15Cr-4.1W-5.5Fe-16Mo-1Mn |

특성을 가지는 합금들에 속해 있었는데, 특이한 점은 내열특성 합금은 모두 한쪽에 모여 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 내부식 합금들은 내열합금과 비교해 보았을 때 주로 W, Mo, Mn의 함량이 크게 높아, 대부분의 내부식 합금은 이론값(\overline{Md} , \overline{Bo})이 높은 원소들을 이용하여 합금 했음을 알 수 있다. Table 2에 나타낸 각 합금들에 포함되어있는 합금 원소들을 색출해 보았을 때, 그 원소들은 Cr, Co, Al, Mo, W, Fe, Ti, Cu, Nb, Ta, Mn 등이 속해 있었다. 성분표를 보면 알 수 있듯이 내열과 내부식을 위한 합금 원소들이 약간 다르게 속해 있는 것을 알 수 있는데, 내열특성의 합금은 주로 Cr, Fe, Al이 다량으로 속해 있고, 내부식을 위한 합금은 Mo, Co, Cu, W 및 희소 금속 들이 속해 있다. 이처럼 각 합금원소들은 Ni 합금을 제조 했을 때 서로 다른 특성을 보이기 때문에, 이들 합금 원소들 중에 다방면으로 쓰일 수 있도록 내열과 내부식 특성을 가질 수 있는 합금 원소들을 골라 Mo, W, Fe, Cr, Ti, Cu 총 여섯 가지를 선택하였다. 이 합금 원소들중 Mo, Cr, W, Ti 등은 FCC γ 기지에 분배되어 주로 고용강화의 역할을 하며, 특히 Cr은 Cr_2O_3 산화막의 형성을 촉진시켜 고온내식성에 결정적인 역할을 한다고 알려져 있다. 또한 Cu는 전용고용체를 형성하여 내부식성을 가지게 된다고 알려져 있으며 Ta, Nb, V들은 Ni_3Al 자리에서 Al을 치환해 들어감에 따라 γ' 상을 강화 시킨다고 알려져 있다.^{2,3)} 이때 고가의 희소금속들은 본 연구의 취지에 맞지 않아 제외 하고 선택하였다.

따라서 우리는 여기서 이론적으로 계산을 실행했을 경우, 두가지 조건을 내세울 수 있는데, 첫 번째는 이론값인 \overline{Md} 값은 0.85~0.95의 범위, \overline{Bo} 값은 0.75~0.85의 범위를 가지는 것(Fig. 2 참고)이고 두 번째로는 합금의 후보 원소군으로 Mo, W, Fe, Cr, Ti, Cu을 바탕으로 새로운 Ni 합금 설계를 실시 할 수 있는 조건을 세웠다.

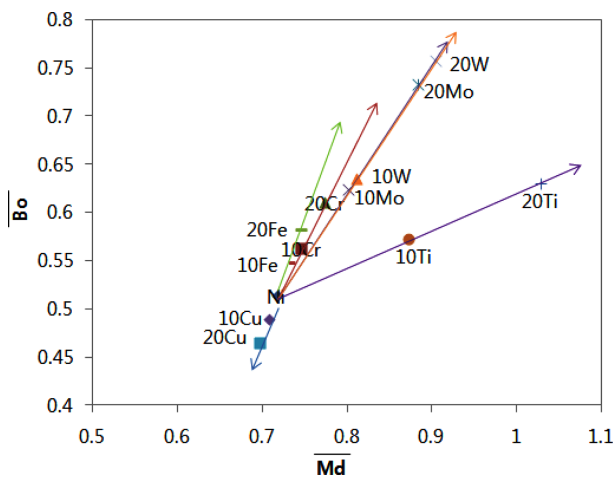


Fig. 3. \overline{Md} - \overline{Bo} diagram of Ni-M(10 mass%, 20 mass%).

본격적으로 계산하기에 앞서 우선 합금의 후보 재료들을 각각 Ni에 2원계로 합금 했을 때에 각 원소들이 이동하는 경로를 보기 위해 Fig. 3에 나타내었다. 이 이동 경로에 따라 우리가 원하는 조건중 하나인 \overline{Md} 와 \overline{Bo} 값의 범위에 충족 될 수 있도록 각 재료의 함량(Ni-M 20%까지, M은 각각 Mo, W, Fe, Cr, Ti, Cu)에 따라 어떠한 변화를 가지는지 확인해 볼 필요가 있기 때문이다.

Ni을 중심으로 Cu를 제외한 다른 모든 원소들은 위오른쪽 대각선 방향으로 이동하는 경로를 보였으며, Mo, W은 거의 비슷한 경로를 가짐을 알 수 있었다. 이 중에서 우리가 목표로 하는 이론값 범위를 향하는, 내부식 재료에 대표적으로 쓰이는 Cr, Mo과 가장 오른쪽 방향으로 이동하는 Ti를 포함하여 최종적으로 정하게 되었다.

Ni 합금은 최근 첨가원소들의 첨가량을 증대 시켜 강화상 γ' 을 석출시켜 고온에서도 내열, 내산화성 및 기계적특성들을 유지 시키는 연구가 되어오고 있는데, Cr, Mo, Ti 의 경우 일정함량이나 다원계 합금에서 유해상인 σ 상과 η 상 들이 생성된다고 알려져 있어¹⁸⁻²¹⁾ 각 원소가 유해상으로 석출되지 않을 만큼의 양을 염두해²¹⁻²³⁾ 두고(Cr-30%이내, Mo-10%이내, Ti-2%이내) 합금화를 실시 하였다. 또한 현재 개발된 합금들 중 기준 합금을 선택하였는데, 본 연구의 목적에 맞는 내열, 내부식을 가지고 있으면서, 강도도 높이 평가 되고 있는 합금인 Inconel 625의 평균이론값을 기준으로 최 근접하는 이론값을 가지는 Ni-Cr-Mo-Ti 합금을 설계하였다.

따라서 본 연구에서 이론값을 이용하여 합금을 설계하기 위하여 총 3가지 조건인

- i) 이론값의 범위 \overline{Md} 값: 0.89~0.95, \overline{Bo} 값: 0.75~0.85
- ii) Ni을 포함한 Cr, Mo, Ti 이용
- iii) 기준합금 Inconel 625 의 평균이론값(\overline{Md} , \overline{Bo}) 을 이용하여 최종적으로 설계를 실시 하였다.

Table 3. \overline{Md} and \overline{Bo} values for Ni-Cr-Mo-Ti alloys.

| Alloy composition(wt%) | | \overline{Md} | \overline{Bo} |
|------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| Ti | Ni-20Cr-5Mo-1Ti | 0.85919 | 0.72749 |
| | Ni-20Cr-5Mo-2Ti | 0.87473 | 0.73333 |
| | Ni-20Cr-5Mo-3Ti | 0.89027 | 0.73917 |
| Mo | Ni-20Cr-8Mo-1Ti | 0.88418 | 0.7604 |
| | Ni-20Cr-10Mo-1Ti | 0.90084 | 0.78234 |
| | Ni-20Cr-9.5Mo-1.5Ti | 0.904445 | 0.779775 |
| | Ni-20Cr-10Mo-0.5Ti | 0.89307 | 0.77942 |
| Cr | Ni-30Cr-3Mo-1Ti | 0.88503 | 0.78195 |
| | Ni-30Cr-5Mo-1Ti | 0.90169 | 0.80389 |
| | Ni-28Cr-4Mo-1Ti | 0.88486 | 0.77764 |
| | Ni-28Cr-4Mo-2Ti | 0.9004 | 0.78348 |
| | Ni-22Cr-5Mo-1Ti | 0.86769 | 0.74277 |

기준 합금인 Inconel 625(Ni-21.5Cr-9Mo-3.6(Nb+Ta))가 갖는 이론값 \overline{Md} 는 0.900538이고, \overline{Bo} 값은 0.792052이었다. 이 값을 기준으로 최 근접하는 이론값을 가지는 합금은 Table 2에 나타낸 것과 같이 Ni-28Cr-4Mo-2Ti(\overline{Md} 0.9004, \overline{Bo} 0.78348)과 Ni-20Cr-10Mo-1Ti(\overline{Md} 0.9008, \overline{Bo} 0.78234)가 최종적으로 확인 되었다.

이 4원계 합금 들은 현재 문헌들에 나와 있지 않아 직접적인 실험을 통해 특성을 알아내야 하지만, 두 번째로 선택한 합금인 Ni-20Cr-10Mo-1Ti의 경우 기준 합금인 Inconel 625와 Cr, Mo의 함량의 거의 비슷하게 함유되어 있으며, 다른 성분인 Ti가 Inconel 625의 Nb와 Ta를 대신해서 내식성에 도움이 된다면 합금의 가격 면에 있어서 큰 도움이 될 것 이라고 예상된다.

따라서 본 연구에서 설계한 합금들은 순수하게 이론값(\overline{Md} , \overline{Bo})으로만 계산하여 추론해낸 합금들로 본 연구에서 나타낼 수 있는 조건들을 충족시키고, 내식성을 어느 정도 나타낼 것으로 예상되며, 설계된 새로운 합금을 이용하여 추후에 내열 및 내부식 실험을 실시할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 에너지 전자상태 계산(DV-X α 법)의 결과로 나타내는 이론값(\overline{Md} , \overline{Bo})을 이용하여, 개발된 상용합금의 이론값을 비교해 내부식성을 예측하여 조금이라도 가격을 낮추고자 새로운 내열 및 내부식 합금을 설계하였다.

1) 기 개발된 니켈 합금들의 평균 이론값(\overline{Md} , \overline{Bo})을 계산하여 3가지의 합금 조건을 제시했다.

i) 합금 평균 이론값의 범위 \overline{Md} 값은 0.89~0.95, \overline{Bo} 값은 0.75~0.85

ii) 후보 원소군 Mo, W, Fe, Cr, Ti

iii) 기준 합금인 Inconel 625 평균이론값 \overline{Md} 는 0.900538이고, \overline{Bo} 값은 0.792052

2) Inconel 625 합금의 평균 이론값의 최 근사치로 최종적으로 Ni-28Cr-4Mo-2Ti 과 Ni-20Cr-10Mo-1Ti을 유추해냈다.

실험을 통하여 설계한 새로운 Ni 합금의 내식성의 정도가 이론값과 일치 한다면, 다른 종류의 합금 설계를 직접적인 실험을 통하지 않고 이론적 계산만으로 충분히 할 수 있는 발판이 마련될 것이다.

Acknowledgements

This research was financially supported by Korea Evalu-

ation Institute of Industrial Technology for the Advanced Technology Center business. In addition, Thanks to RIC (Center for Practical Use of Rare Materials) research people our cooperation in research.

References

1. M. Donachie and S. Donachie, Superalloys A Technical Guide, Second Edition, p. 11-39, ASM International, U.S.A. (2001).
2. Kenneth A. Green, Superalloys 2004, p. 15-115, TMS, U.S.A. (2004).
3. J. R. Davis, Nickel Cobalt and Their Alloys, p. 3-6, 30, 127-137 ASM International, U.S.A. (2000).
4. M. Morinaga and S. Kamado, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., **1**, 151 (1993).
5. N. Morinaga and N. Yukawa, Comput. Aid. Innov. New Mater., **1**, 803 (1990).
6. M. Morinaga, Bull. Soc. Discret. Var. Xa, **6**, 424 (1994)
7. M. Morinaga, Y. Murata and H. Yukawa, Adv. Sci. Technol., **18**, 427 (1998).
8. D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill. Surf. Sci., **58**, 496 (1976).
9. H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., **45**, 875 (1978).
10. Y. S. Kim, H. C. Ko and H. S. Park, Basic Quantum Mater. Sci., p.40,41, Hanrimwon, Korea (2000).
11. K. Matsugi, Y. Murata, M. Morinaga and N. Yukawa, Mater. Sci. Eng., A, **172**, 101 (1993).
12. J. S. Zhang, Z. Q. Hu, Y. Murata, M. Morinaga and N. Yukawa, Metall. Trans. A, **24A**, 2443 (1993).
13. Y. MuraTa, S. Miyazaki and M. Morinaga, Materi. Adv. Power Eng., **1994**, 909 (1994).
14. M. Morinaga and R. Ninomiya, Mater. Res. Soc. Jap., **16**, 195 (1993).
15. M. S. Baek, D. J. Yoon, D. H. Won and B. I. Kim, Korean J. Met. Mater. **49**, 739 (2011).
16. M. S. Baek, D. J. Yoon, K. B. Kim, Y. J. Kim and B. I. Kim, Korean J. Met. Mater. **51**, 461 (2013).
17. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **23** 1833, 1841, 2338 and 2343 (1955).
18. Y. S. Na, J. Y. KiM, J. H. Lee and N. K. Park, Transactions of the KIMM, **33**, 167 (2003).
19. N. K. Park, J. Korean Soc. Heat Treatment, **16**, 341 (2003).
20. C. H. Chun, G. M. Kim D. S. KIM, J. C. Jang and J. C. Kim, J. Korea Soc. Power Sys. Eng., **7**, 18 (2003).
21. J. I. Youn, B. I. Kang, B. J. Choi and Y. J. Kim, J. Korea Foundry Soc., **33**, 215 (2013).
22. T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, scecond edition, p.9023-9037, ASM Int. U.S.A. (1990).
23. P. Villars, A. Prince and H. Okamoto, Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, p.1293-1446, ASM International, U.S.A (1995).