

Ni-NiAl 확산대에서 Ni₃Al 상의 형성과 반응확산

정 승 부*

Reaction Diffusion and Formation of Ni₃Al Phase
at the Ni-NiAl Diffusion Couple

Seung-Boo Jung*

Abstract

Reaction diffusion and formation of Ni₃Al phase with L1₂ structure have been studied in temperature range of 1423K to 1573K using the diffusion couple of (Ni-40.5at%Al)/(Ni-14.1at%Al) and (Ni-49.2at%Al)/(Nickel). The layer growth of Ni₃Al phase in the annealed diffusion couple was measured by optical microscope and electron probe microanalyzer (EPMA). The layer growth of Ni₃Al phase in diffusion zone obeyed the parabolic law without any indication of grain boundary effects. The layer growth of Ni₃Al phase in temperature range of 1423K to 1573K was mainly controlled by the volume diffusion mechanism. The rate of layer growth of Ni₃Al phase was found to be closely related to the composition of intermetallic compound NiAl phase. The activation energy for layer growth of Ni₃Al phase was calculated to be 127kJ/mol.

1. 서 론

항공우주산업 및 원자력산업 등에 사용되는 재료들은 기존의 재료보다 더욱 가혹한 환경 하에서 사용되기 때문에 우수한 내열성과 기계적인 특성이 요구되고 있다. 따라서 내열성과 기계적인 특성을 향상시킨 초내열합금의 수요는 매년 증대하고 있는 실정이다¹⁾. 이와 같이 고온에서도 우수한 기계적인 특성을 나타내는 대표적인 합금이 Ni-Base 초내열합금이라 할 수 있다.

한편 초내열합금은 사용되는 목적에 따라 특성

을 향상시키기 위해서 많은 원소가 첨가되므로 조성적으로는 매우 복잡하지만, 조직학적으로는 Ni기 모상과 Ni₃Al 상 두상이 대부분을 차지하고 있으므로 아주 간단한다²⁾.

특히, L1₂ 형 규칙구조의 금속간 화합물인 Ni₃Al은 온도와 더불어 강도가 증가하는 기계적 강도의 온도역의존성 때문에 현재 활발한 연구가 진행 중에 있다^{1,3)}. 현재까지는 Ni₃Al 금속간화합물에 첨가 원소가 미치는 기계적·화학적 특성향상에 관한 연구가 대부분으로서 실용화된 초내열합금이 구조재등으로 사용될 때(접합시) 접합계면에 생성되어 기계적인 성질에 치명적인 영향을 미칠 수 있는

* 정희원, 성균관대학교 금속공학과

Ni₃Al 상의 생성에 관한 연구결과는 소수에 지나지 않는다^{2,4)}.

확산접합, aluminide coating, 결정립 성장, 회복, 상변태, 산화, 열처리에 의한 재료의 미세조직의 제어 등은 구성원소의 확산에 지배되고 있으므로 재료중의 확산현상을 정확히 평가하는 것은, 재료의 성질을 근본적으로 해명하고 동시에 총괄적으로 이해하기 위해서 불가결한 정보라 할 수 있다. 금속중의 확산연구는 20세기초에 시작되어 1950년대 이후 방사선 동위원소를 이용한 시험 data 가 풍부하게 축적되어, 순 금속과 Ni 고용체 합금 중의 확산현상에 대한 상세한 검토가 가능하게 되었다. 이에 비해서 금속간 화합물 중의 확산에 대해서는 1970년대 이후 금속간 화합물이 고용체 합금이 얻을 수 없는 기능재료 혹은 구조재료로서 가능성이 있다는 보고에 따라 이들의 성능향상을 위해 폭발적인 연구가 이루어져 왔지만, 금속간 화합물중의 확산에 대한 연구는 해석과 실험의 어려움 때문에 매우 빈약한 실정이다. 따라서 실험방법의 개선과 이론적인 측면의 보강등 향후 발전에 기대되는 점이 많다.

본 연구에서는 Ni-NiAl 확산대에서 Ni₃Al 상의 생성을 관찰하고 Ni₃Al 상의 성장에 필요한 활성화 에너지를 결정하였다. 아울러 이미 다른 연구자가 보고한 상호확산법으로 구해진 활성화에너지로서 본 연구에서 반응확산으로 구한 활성화에너지값을 정성적으로 비교 검토 하였다.

2. 실험방법

Ni(99.97mass%), Al(99.992mass%)를 칭량하여 아크(arc) 용해로를 이용하여 Ar 분위기중에서 2종류의 NiAl 합금을 용해하였다. Ni 과 Ni 고용체 합금은 고주파 진공유도용해로를 이용하여 진공중에서 용해하였다. NiAl 합금은 Ar 가스분위기의 1573K 에서 115.2ks 동안 균질화처리를 실시한 뒤, 급냉으로 인한 입계파괴를 방지하기 위하여 10분간 공랭시킨 뒤 수냉하였다. 본 연구에 사용된 Table 1 의 합금은 균질화 처리를 실시한 후 EPMA(Electron Probe Micro-Analyzer)을 이용하여 균질성을 확인하였다. 균질화처리를 끝낸 합금의 평균 입자크기는 2~3mm였다.

균질화 처리를 행한 합금으로부터 (10×10×2) mm³ 크기의 시료를 채취하여 0.05μm 알루미늄 분말로 연마 한 뒤 SUS304철판으로 특수하게 제작된 지그를 이용하여 확산대를 제작하였다.

본 연구에서 제작한 합금의 조성과 확산대의 구성은 Table 1 과 2 에 나타내었다.

Table 1 Terminal compositions and annealing times

Alloys	Composition		Homogenization temperature and time
	(at%Al)	(at%Ni)	
NiAl (a)	41.5	58.5	1573K 115.2ks
NiAl (b)	49.5	50.5	1573K 115.2ks
Ni-Al	14.1	85.9	1573K 111.6ks
Ni	0	100	1573K 108ks

Table 2 Diffusion couple

Couple name	Combination
B1	NiAl (a) Ni-Al
B2	NiAl (b) Ni

확산대는 석영튜브중에 Ar-5at%H₂ 가스와 함께 봉입하여 Table 3, 4 와 같은 조건으로 확산열처리를 실시하였다. 확산대는 열처리후 수냉하고 수지로서 마운팅 한 뒤 확산방향과 수평한 방향으로 절단후 알루미늄 분말로써 연마하고 HNO₃ 와 H₃PO₄ 를 1:1로 혼합한 용액으로 에칭 하여 조직관찰용시편으로 사용하였다. Ni₃Al 상의 두께 측정은 광학현미경과 SEM 을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

확산열처리후 확산대 계면에 생성된 Ni₃Al 상의 조성을 EPMA 분석으로 하였다. EPMA 분석으로 얻은 특성 X선을 농도로 변환할 때 오차를 최소화시키기 위하여 다음과 같은 검정을 실시하였다. 표준시료로서 Ni-10at%Al, Ni-24.2at%, Ni-24.9at% Al, Ni-40.5at%, Ni-49.5at%Al 합금을 사용하여 특성 X-선 상대강도를 농도로 변환시킬때 Ziebold-Ogilvie 의 관계식의 적용여부를 검정하였다^{5,6)}.

$$(1-K)/K = a(1-C)/C \quad (1)$$

여기서 K는 EPMA 를 이용하여 측정한 순금속에 대한 특성 X-선의 상대강도, C는 합금원소의 at%, a는 상수를 의미한다. 농도를 알고있는 표준시료의 특성 X-선의 강도와 그들의 농도값을 (1) 식에 대입하여 계산하여 Fig.1 에 나타내었다. Fig.1 에서 알 수 있듯이 Ni 중 Al 의 특성 X-선은 Ni 중 Al 의 조성의 증가에 따라서 특성 X-선도 증가하는 일정한 관계식으로 나타났다. 이때 a는 0.326으로 계산되었다. 즉, Fig.1 와 같이 Ziebold-Ogilvie 관계식으로서 특성 X-선을 실제 농도로 변환하는 방법은 타당하며 본 실험에서 확산대의 계면에 생성된 Ni₃Al 상의 조성을 식 (1) 로서 확인하였다.

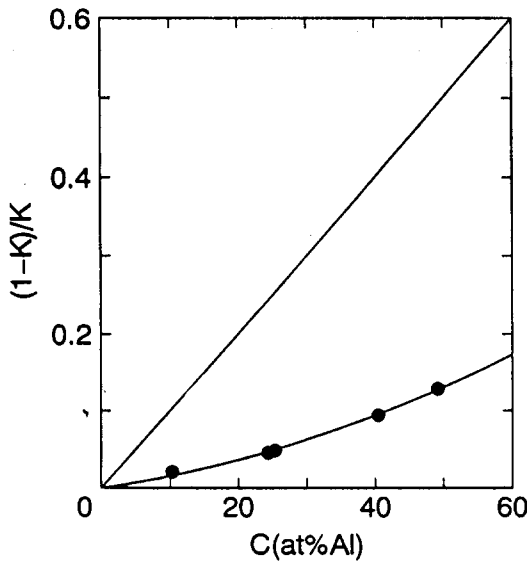


Fig. 1 Relation line between the concentration and the characteristic X-ray by the Ziebold and Ogilvie method.

Fig. 2 에 Ni-49.2at%Al/Ni 확산대를 1423K 온도에서 176.4ks 동안 열처리한 SEM 사진을 나타내었다. SEM 사진에서 알 수 있듯이 Ni 과 Ni₃Al 사이의 확산접합계면과 NiAl 과 Ni₃Al 사이의 계면은 직선적으로 나타나 있다. 동시에 같은 확산대를 EPMA 로 분석한 특성 X-선 profile 도 나타내었다.

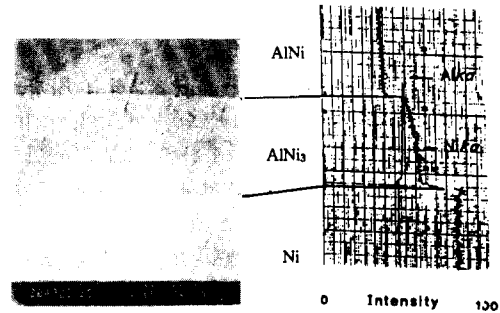


Fig. 2 SEM micrograph and diffusion profile of Ni₃Al phase in the Ni-41.5at%Al/Ni-14.1at%Al diffusion couple at 1423K for 176.4ks

특성 X-선과 거리 profile 의 중간부위에 해당하는 실선부위에 Ni₃Al 상이 관찰되었다. 확산대중에 형성된 Ni₃Al 상을 EPMA 로 분석하여 얻은 Ni 과 Al 의 Ka 특성 X-선을 Ziebold-Ogilvie 관계식으로 농도를 계산한 결과 Ni 과 Ni-49.2at%Al 계면에 출현하는 상은 24.8at%-26.1 at%Al 의 조성폭를 가지는 Ni₃Al 인 것으로 확인할 수 있었다. 즉, 1423K 온도에서 상태도상의 Ni₃Al 상 조성범위가 25.5at%-27at%Al 의 조성폭⁷⁾을 가지므로 본 실험의 온도범위에서 나타난 접합계면의 상은 Ni₃Al 상이고 이때의 조성은 상태도상의 조성⁷⁾과 일치하고 있음을 알 수 있다.

반응확산으로 확산대의 계면에 나타나는 중간상의 생성 두께(W)는 다음식으로 나타낼 수 있다⁸⁾.

$$W = kt^n \quad (2)$$

여기서, k는 반응정수, t는 확산시간, n은 지수이다.

Table 3, 4 에 본 실험에서 구한 Ni₃Al 상의 두께를 각각의 시간과 온도에서 구한 값을 나타내었다.

Fig. 3 과 4 에 각각 Ni-41.5at%Al/Ni-14.1at%Al 과 Ni-49.5%Al/Ni 의 확산대를 1423-1573K 의 온도에서 확산열처리한 뒤 접합계면에 생성되는 Ni₃Al 상을 온도와 시간함수로서 나타내었다. 확산대에 사용한 NiAl 합금의 Al 농도차이에 관계없이 Ni₃Al 상은 포물선법칙을 만족하면서 성장하고있다. Fig. 2 의 SEM 사진에서 알 수 있듯이 확

Table 3. Width of Ni₃Al phase and annealing times of B1 diffusion couple

Diffusion couple B1					
T (K)	t (ks)	w (μm)	T (K)	t (ks)	w (μm)
1573	14.4	10.86	1473	14.4	7.80
	43.2	18.86		43.2	13.57
	90.0	25.98		90.0	20.25
	176.4	39.10		176.4	26.63
1523	14.4	10.45	1423	44	6.11
	43.2	16.28		43.2	10.72
	90.0	23.90		90.0	16.40
	176.4	32.60		176.4	23.80

Table 4. Width of Ni₃Al phase and annealing times of B2 diffusion couple

Diffusion couple B1					
T (K)	t (ks)	w (μm)	T (K)	t (ks)	w (μm)
1573	21.6	9.10	1473	21.6	6.87
	43.2	13.13		43.2	9.25
	90.0	19.34		90.0	13.16
	176.4	26.18		176.4	19.74
1523	21.6	8.45	1423	21.6	5.20
	43.2	11.57		43.2	7.87
	90.0	16.18		90.0	11.45
	176.4	22.63		176.4	16.05

산대중에 형성된 Ni₃Al 접합면이 일직선으로 이루어지고 있고, Fig. 3 및 4 와 같이 Ni₃Al 상의 성장이 제 (2) 식 과 같은 포물선법칙을 만족하며 이때 n은 0.5이다. 따라서 본 실험온도 구간에서 Ni₃Al 상은 주로 체적확산에 율속되어 생성되어 성장되고 있다고 할 수 있다. 한편 1423K 온도이하에서는 Ni 과 Ni₃Al, NiAl 과 Ni₃Al 사이의 접합면이 직선으로 형성되지 않고 요철의 형태로 관찰되었고 제 (2) 식의 포물선법칙을 만족하지 않으므로 n값을 구할 수 없었다. 즉, 1423K 온도 이하에서 Ni₃Al 상의 생성과 성장은 주로 입계확산에 율속되는 것으로

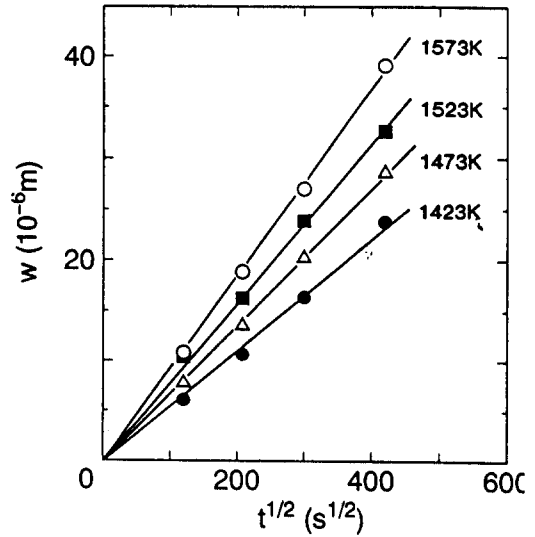


Fig 3. Layer growths of the Ni₃Al phase in the B1 diffusion couple

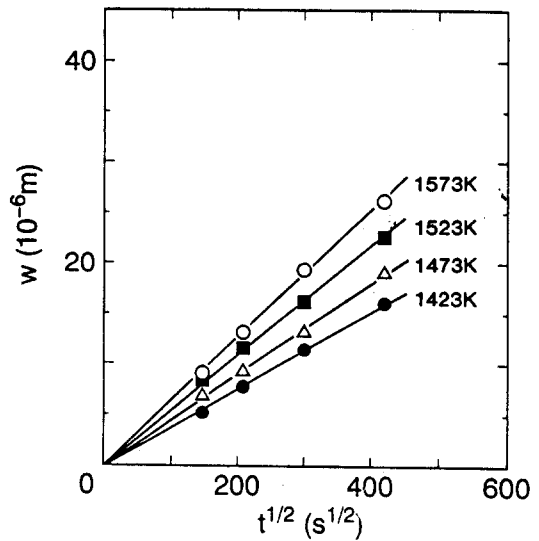


Fig 4. Layer growths of the Ni₃Al phase in the B3 diffusion couple

사료된다. 따라서 본 연구에서는 1423K 이상의 온도에서 생성된 Ni₃Al 에 관해서만 고찰하였다.

B1 과 B2 확산대의 종류에 관계없이 Ni₃Al 상은 각각의 온도에서 시간과 더불어 폭이 증가하고 있으며, 제 (2) 식의 관계를 만족하였다. Fig.3 및 4

에서 알 수 있듯이 확산대 B1 과 B2 에서 생성된 Ni₃Al 상의 두께를 비교해 볼때 B1 확산대중에 생성된 Ni₃Al 상의 폭이 B2의 확산대의 계면에 생성된 것보다 더욱 넓다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 계면의 이동현상을 Kidson 은 다음과 같이 설명하였다⁹⁾.

Fick의 제1법칙으로서 조성의 차이에 따른 유속은 다음과 같다.

$$J = -\bar{D} \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (3)$$

여기서, X는 거리, C는 확산 원자의 농도, \bar{D} 는 상호 확산 계수, J는 용질원자의 유속을 의미한다.

Kidson에 의하면 α 상과 β 상의 계면 ϵ 의 진행 속도는

$$(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}) \frac{d\epsilon}{dt} = J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha} \quad (4)$$

로 나타낼 수 있고 (4) 식에 (3) 식을 대입하면

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \left\{ \left(-\bar{D} \frac{\partial C_{\alpha\beta}}{\partial X} \right) - \left(-\bar{D} \frac{\partial C_{\beta\alpha}}{\partial X} \right) \right\} \quad (5)$$

로 나타낼 수 있으므로 계면의 이동속도는 농도 구배에 의존한다고 설명하였다.

B1과 B2의 확산대중 Ni과 Ni-14.1%Al 층의 유속은 (3) 식에서 알 수 있듯이

$$J_{Ni} = -\bar{D} \frac{\partial C_{Ni}}{\partial X} \text{ 이고,}$$

$$J_{Ni-14.1at\%Al} = \bar{D} \frac{\partial C_{Ni-14.1at\%Al}}{\partial X} \quad (6)$$

로 나타낼 수 있고,

$$\frac{J_{Ni}}{J_{Ni-14.1at\%Al}} = \frac{C_{Ni}}{C_{Ni-14.1at\%Al}} = \frac{\partial C_{Ni}}{\partial C_{Ni-14.1at\%Al}} = 8 \quad (7)$$

이다¹⁰⁾.

한편, 금속간화합물 NiAl 사이의 유속차는

$$\frac{J_{NiAl(a)}}{J_{NiAl(b)}} = 2.5 \quad (8)$$

이다.

또한 Yamamoto¹¹⁾는 Ni 중 Al 의 확산계수는 Al 의 농도 증가와 더불어 증가하는 매우 큰 농도의존성을 나타낸다고 보고하고 있다. 이때, 활성화에너지는 Ni 중 Al 농도가 희박한 영역에서는 289kJ/mol 이지만 Al 의 농도가 14.1at% 정도에 가까워지면 260kJ/mol 로써 급격히 감소한다고 하였다. 농도차이로 인한 유속의 크기, 확산계수의 증가, 활성화에너지의 감소 등의 결과로 볼때와 같이 본 실험에서 사용된 B2 확산대에서 성장하는 Ni₃Al 상의 두께가 B1 확산대중에 성장된 것보다 더욱 커야 할것이다.

한편 본 실험에서 사용한 NiAl 합금은 각각 Ni-41.5at%Al, Ni-49.5at% 로써 약 8at% 정도의 Al 농도차이가 있다. Shankar 와 Seigle 의 연구¹²⁾에 의하면 Al 이 41.5% 일때의 확산계수는 49.5% 일때의 것과 비교해 볼때 100배정도 감소하고 활성화에너지는 30kJ/mol 증가한다. 즉, 조성에 따른 확산계수의 감소와 활성화에너지의 차이는 Al 과 Ni 의 조성이 50대 50인 화학량론적조성에 가까울수록 NiAl 금속간화합물중의 구조적 결합이 감소하고 NiAl금속간화합물의 구조중에 존재하는 ordering 에너지는 증가할 것이다^{12,13,14)}. 따라서 본 실험에 사용된 2종류의 금속간화합물중 Ni-41.5at%Al 보다 Ni-49.5at%Al이 ordering 에너지는 높고 금속간화합물중에 존재하는 결합이 적을 것이므로 B1 의 확산대중에서 보다 B2 확산대중에서 Ni₃Al 상의 성장이 늦다고 할 수 있다.

계면의 이동속도는 원자의 농도에 의존한다고 하는 Kidson 의 관계식은 고용합금중에서는 성립하지만 규칙구조 혹은 규칙구조를 유지하는 금속간화합물중의 원자이동은 규칙구조를 유지하고 있는 ordering 에너지의 영향으로 인하여 확산대로서 금속간화합물을 사용한 경우에는 성립하지 않음을 알 수 있다.

따라서, Table 3 과 4 에서 알 수 있듯이 B1 확산대에서 성장하는 Ni₃Al 상이 B2 확산대에서 성장하는 것보다 빠르다.

Ni₃Al 상 성장의 반응정수 k 와 k² 의 온도의존성은 다음과 같이 Arrhenius 식으로 나타 낼수 있다⁸⁾.

$$k^2 = k_0^2 \exp(-Q_k^2/RT) \quad (9)$$

여기서 k_0^2 는 진동인자, Q_k^2 는 층성장 에 필요한 활성화 에너지, R 은 가스 정수, T 는 절대온도이다. Table 5 는 확산대 B1 과 B2의 k^2 값이며 Fig. 5 에 그 온도의존성을 나타내었다.

Table 5. The square values k^2 of Ni₃Al layer growth rate (k)

	T (K)	k^2 (m ² /s)
B1	1423	3.04×10^{-15}
	1473	4.55×10^{-15}
	1523	6.19×10^{-15}
	1573	8.44×10^{-15}
B2	1423	1.44×10^{-15}
	1473	2.01×10^{-15}
	1523	2.96×10^{-15}
	1573	3.97×10^{-15}

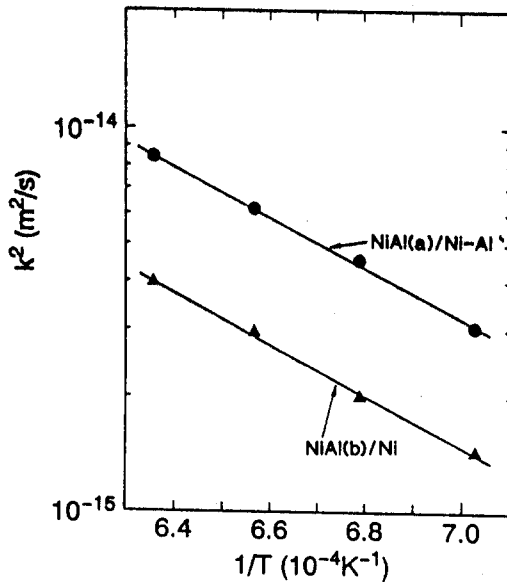


Fig. 5 Temperature dependency on the square (k^2) of the rate constant (k)

Fig. 5 에서 알 수 있듯이 k^2 는 Arrhenius 방정식을 만족하고 있음을 알 수 있다. (9) 식으로 구한

Ni₃Al 상의 층 성장에 필요한 활성화 에너지를 Table 6 에 나타냈다.

Table 6. Activation energy for layer growth of Ni₃Al phase

	Q (KJ/mol)
B1	125
B2	128
Jassen ¹⁾	268

서로 다른 조성의 확산대중에서 형성된 Ni₃Al 상의 성장은 서로 다르지만 성장에 필요한 활성화 에너지는 125, 128kJ/mol 로서 유사한 값으로 나타났다. 본 연구에서 구한 활성화 에너지는 계면에서 생성하는 Ni₃Al 상의 성장에 필요한 활성화 에너지를 반응확산법을 이용하여 결정하였다. 현재까지 Ni₃Al 상의 성장에 필요한 활성화 에너지를 반응확산법으로 구한 결과는 보고된 data가 없기 때문에, Janssen 이 상호확산법으로 구한 활성화 에너지 값을 이용하여 정성적으로 검토하였다.

상호확산으로 구한 활성화 에너지와 반응확산으로 구한 활성화 에너지의 관계를 Funamizu 는 다음과 같은 관계식으로 설명하였다¹⁵⁾.

$$k_0^2 \exp(-Q_k^2/RT) = g_0 \exp(-Q_s/RT) \times D_0 \exp(-Q_D/RT) \quad (10)$$

이때 활성화 에너지간에는 다음과 같은 관계식이 성립한다

$$Q_k = Q_D + Q_s \quad (11)$$

여기서 Q_k 는 반응확산법으로 구한 활성화 에너지, Q_D 는 상호확산법으로 구한 활성화 에너지, Q_s 는 1423K-1573K 온도에서 Ni₃Al 상의 고용도변화를 열역학인자로서 구한 값을 의미한다.

본 연구에서 얻어진 값은 $Q_k = 127$ kJ/mol 이며, Janssen 은 $Q_D = 268$ kJ/mol 로 보고하였다. 또한 1423K-1573K온도구간에서 Ni₃Al 상의 고용도를 열역학인자 (a_{Ni} : Al의 활동도, N_{Ni} : Al의 농도)로서

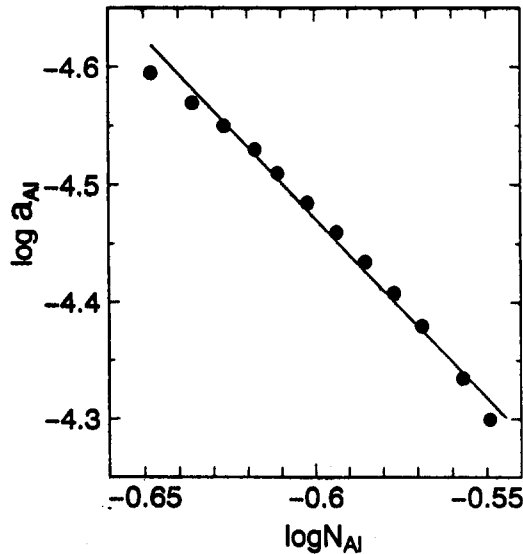


Fig. 6 Concentration dependency on the thermodynamic factor of the Ni_3Al phase

Fig. 6 에 나타내었고 이때 고용도의 변화 Q_r 값은 $-60kJ/mol$ 이었다. (11)식에 각각의 값을 대입하면 상호확산으로 구한 활성화 에너지값이 반응확산으로 구한 활성화에너지 보다 약 $80kJ/mol$ 정도 높게 나타난다. 서로 다른 확산법으로서 구한 활성화에너지가 반드시 일치 할 수는 없지만 (11)식의 관계식을 만족하고 있음을 알 수 있다. 현재까지 반응확산과 상호확산의 관계를 설명하는 연구는 Funamizu 의 연구보고가 유일하며 반응확산과 상호확산의 관계를 정량적으로 설명하기 위해서는 더욱 많은 연구 data 가 급후 요망된다.

4. 결 론

$Ni/NiAl$ 의 확산대를 $1423-1573K$ 의 온도범위에서 확산열처리한뒤 확산계면에 생성되는 Ni_3Al 금속간화합물상을 관찰하고 반응확산법으로서 Ni_3Al 상의 성장에 필요한 활성화에너지를 구하였다.

(1) $1423K-1573K$ 의 실험온도구간에서 Ni_3Al 상은 Arrhenius 관계식을 만족하며 성장하였다.

(2) $1423K$ 온도이상에서 Ni_3Al 상은 Ni 과 $NiAl$, $NiAl$ 과 Ni_3Al 상 사이의 접합계면이 직선적으로 형

성되어 있고, Ni_3Al 상의 성장이 $W = kt^n$ 의 관계식에서 n 은 0.5 이므로 Ni_3Al 상은 주로 체확산에 의존되어 성장되고 있음을 알 수 있었다.

(3) $1423K$ 이하의 온도에서는 Ni 과 $NiAl$, $NiAl$ 과 Ni_3Al 상 사이의 접합계면에 직선적으로 나타나지 않고 요철형상으로 나타나고, $W = kt^n$ 관계식을 만족하지 않으므로 Ni_3Al 상의 생성과 성장에 입계 확산의 영향이 크게 미침을 알 수 있었다.

(4) 고용체로 구성된 확산대의 계면에 형성되는 금속간화합물은 계면의 농도차이가 가장 큰 영향인자로 작용되지만 확산대에 금속간화합물이 사용될 때는 금속간화합물의 조성차이로서 발생하는 구조적인 결함의 차이와 Ordering 에너지가 금속간화합물의 생성과 성장에 가장 중요한 영향인자로 작용하는 것으로 사료된다.

(5) 서로 다른 확산대에 출현하는 Ni_3Al 상의 성장속도는 다르지만 활성화에너지는 $125kJ/mol$, $128kJ/mol$ 로서 유사한 값으로 나타났다.

후 기

본 연구data의 일부는 연구자가 오사카대학에서 학위과정중에 수행한것으로 오사카대학의 Y. Minamino, T. Yamane교수께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 山口正治, 馬越祐吉: 金屬間化合物, (日刊工業新聞社), 1984, pp. 153
2. S. B. Jung: Ph. D. Thesis Osaka University, 1993
3. 平野賢一: 金屬間化合物の特性 (日本金屬學會), 1974, pp. 36
4. M. M. P. Janssen: Metall. Trans., Vol. 4, 1975, pp. 1623
5. 内山那 渡 融 紀本靜雄: X線マイクロアナライザ - (日刊工業), 1972, pp. 127
6. T. O. Ziebold and R. E. Ogilvie: Anal. Chem., 36(2), 1964, pp. 322
7. J. L. Murray: Binary Alloy Phase Diagrams., 1986, pp. 142

8. 平野賢一, 堀仁 : 金屬相變態速度入門 (共立出版株式會社), 1972, pp. 190
9. G. V. Kidson : J. Nuclear materials 3, No. 1, 1961, pp. 21
10. W. Katayama : 卒業論文, Osaka University, 1993
11. T. Yamamoto, T. Takasima and K. Nisida : Transactions of Japan Institute of Metals, 9, 1980, pp. 601
12. S. Shankar and L. L. Seigle: Metall. Trans., Vol. 9A, 1978, pp. 1467
13. 幸田成康: 金屬物理序論, (コロナ社), 1987, pp. 98
14. T. C. Chou and Y. T. Chou: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., MRS Vol. 39, 1985, pp. 461
15. Y. Funamizu and K. Watanabe : Trans. JIM, 115, 1971, pp. 46