

## 잔류 자성원소 검출에 의한 금속간화합물의 기계적 합금화 공정에서의 합금화 정도 해석

어 순 철<sup>†</sup>

충주대학교 신소재공학과/나노기술연구소

### Determination of the Degree of Alloying by Detection of Residual Ferromagnetic Elements for Intermetallic Alloys Processed by Mechanical Alloying

Soon-Chul Ur<sup>†</sup>

Dept. of Materials Science & Engineering/Nano Technology Lab., Chungju National University,  
Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

(2003년 7월 11일 받음, 2003년 8월 16일 최종수정본 받음)

**Abstract** Mechanical alloying(MA) process using elemental powders followed by hot pressing has been applied to some intermetallic alloy system containing ferromagnetic elements, such as NiAl and FeSi<sub>2</sub>. A modified thermogravimetric analysis (TGA) technique was used to investigate the degree of alloying in milled powders and hot consolidated specimens as well as heat-treated bulk specimens. It is shown that the measurement of Curie temperatures in MA intermetallic powders and consolidated specimens containing ferromagnetic components, when determined as a function of milling and heat treatment parameters, can give some insight into the progress and mechanism of alloying.

**Key words** mechanical alloying, TGA, degree of alloying, intermetallics

## 1. 서 론

기계적 합금화(Mechanical alloying; MA)는 전통적인 주조방법에 의해서는 어려운 극미세 조직의 합금제조나 균일하게 미세분산 강화시킨 초내열합금 등의 제조에 응용되는 독특한 기술로서,<sup>1-3)</sup> 최근에는 NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Al<sub>3</sub>Zr 및 TiAl 등의 금속간화합물의 합성 및 제조에 성공적으로 응용되고 있다.<sup>4,6)</sup> 기계적 합금화 공정은 통상 고에너지 어트리터를 이용하며, 기본적으로 혼합 분말간의 냉간 압접과 파쇄 공정의 반복적인 진행에 의해 합금화가 이루어진다고 알려져 있다.<sup>2,3)</sup> 기계적 합금화의 초기단계에서는 불-분말-불의 연성충돌에 의한 냉간 압접에 의해 원소분말 혼합체의 층상 복합분말이 형성되고, 중간단계에서는 층상 혼합분말이 냉간 압접과 파쇄 공정의 반복적인 진행으로 입자의 크기가 작아지게 되고, 최종 단계에 이르러 이 층상 혼합체는 원자 스케일의 매우 미세한 조직으로 발전하게 된다. 기계적 합금화 공정에서, 층상혼합물의 두께가 매우 작아져 밀링 과정의 낮은 온도에서도 확산을 일으키기에 충분한 짧은 거리의 확산경로를 제공할 수 있는 극미세 두께로 발전될 때 합금화가

완료된다고 알려져 있다.<sup>2,3)</sup> 또한 이 극미세 층상 복합체에서의 확산 속도는 고 에너지의 불 충돌에 의해 유발되는 전위밀도의 증가와 입자내의 국부적 온도 구배에 의해 향상될 수 있다.

일반적으로 기계적 합금화 과정에서 합금화 정도는 밀링 시간에 따라, 또는 열간 성형 전후에 따라 X-선 회절분석 또는 열변화 분석을 통해 가늠하고 있다.<sup>5)</sup> 예를 들어 NiAl의 기계적 합금화의 경우 X-선 회절분석에서 NiAl의 초격자 피크가 출현하기 시작할 때 합금화가 시작되고, 시작 원소들의 피크가 더 이상 보이지 않을 때 합금화가 완료되는 것으로 받아들여지고 있다.<sup>4)</sup> 그럼에도 불구하고, NiAl의 기계적 합금화 공정에서 X-선 회절분석 결과, 합금화가 완료된 것으로 믿어지는 밀링 후의 분말에서 약간의 잔류자성이 검출되고 있으며, 이는 Ni, Ni 고용체, 또는 불순물형태의 Fe 등이 잔류하고 있는 것으로 추정할 수 있다.<sup>4,5)</sup> 바꾸어 말하면, 기계적 합금화된 분말을 열간성형하면 대부분의 경우 완전한 합금화가 이루어지만, 밀링 직후의 금속간화합물 분말에는 합금화가 덜 된 부분이 다소 포함되어 있다고 볼 수 있다.<sup>4,5)</sup> 그러나 이 미완성 합금화 부분은 그 양이 미미할 뿐 아니라 미세하게 분산되어 있어, 일반적인 X-선 회절 방법으로는 그 검출이 불가능하다. 잔류 자성원소는

<sup>†</sup>E-Mail : scur@chungju.ac.kr

각각의 고유 큐리온도를 가지고 있으므로 특정 큐리온도 (Tc)의 유무 또는 변화를 검출할 수 있다면, 이를 통해 합금화 진행여부를 알 수 있을 것으로 예상된다. 따라서, 본 연구에서는 자성원소를 포함하는 금속간화합물계의 기계적 합금화에 관련된 공정 전반에 걸쳐, 자장 하에서의 열중량 분석(TGA)을 통해 기계적 합금화 공정, 열간 성형 전후, 열처리 전후의 시편에 대해 온도에 따르는 무게 변화를 측정하여 큐리점을 확인하고 이에 따르는 합금화 정도를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

NiAl, FeSi<sub>2</sub> 금속간화합물 합성을 위해 화학양론적 비율이 되도록 순도 99.9%, +325-200 mesh의 Ni, 순도 99.9%, -325 mesh의 Al, 순도 99.9%, -325 mesh의 Fe, 순도 99.9%, -200 mesh의 Si 분말을 준비하고 볼밀을 사용하여 균일하게 혼합하였다. FeSi<sub>2</sub> 혼합분말에는 열전특성을 부여하기 위하여 0.2 at.%의 99.9% 순도의 Co 분말을 혼합하였다. 혼합 분말은 Szegavari type의 고에너지 어트리터를 사용하여 Ar 분위기 하에서 기계적 합금화 공정을 NiAl의 경우 72시간, FeSi<sub>2</sub>의 경우 120시간 동안 실시하였다. 일회 분말 장입량은 100 g으로 하였고, 직경 5 mm의 스테인레스 스틸볼을 사용하였으며 볼과 분말의 무게비는 20:1로 하였다. 기계적 합금화 공정의 전 과정은 원소분말간의 연성충돌에 의한 접촉을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여, 초기 두 시간은 액체질소로, 그 이후는 냉각수로 순환 냉각하였다. 기계적 합금화가 끝난 분말은, 진공로를 이용하여 300°C에서 2시간 동안 탈가스 처리를 한 후 열간압출 또는 열간압축의 방법으로 성형하였다. NiAl의 열간압출의 경우 800°C, 진공에서 잔류 혼합가스를 제거한 후 mild steel can에 봉입하여 1127°C에서 16:1의 비율로 압출하였다. NiAl의 열간압축은 내경 2.5 cm의 원통형상의 고강도 흑연 다이를 사용하여 50 ton 유압프레스에서 실시하였으며, 압력은 60 MPa, 온도는 1050°C로 2시간 동안 실시하였다. 또한 FeSi<sub>2</sub>는 1100°C에서 60 MPa로 4시간 동안 열간압축을 실시하였다. 마찰을 줄이기 위해 SiC와 BN 도료로 다이 내부와 plunger 및 펀치를 도포하였으며, 공정 중에 산화를 억제하기 위하여 시스템에 Ar 가스를 공급하면서 가압, 가열을 행하였다.

합금화가 진행되지 않았거나, 덜 된 부분이 금속간화합물 분말이나 시편에 미량으로 잔류할 경우 통상적인 X-선 회절 시험에서는 검출하기 어려우므로, 본 실험에서는 자기장 하에서의 열중량 분석(TGA)을 통해 밀링 과정에서의 분말, 열간성형 시편 및 열처리후의 시편에 대해 Ni, Fe 등의 자성원소 성분의 큐리온도(Tc)를 조사하고, 이 온도에서의 무게 변화를 검출하여 합금화 정도를 조사하였다. 자성원소는 자장 하에서 큐리온도 이상으로 가열될 경우, 열중량 분석시험시 큐리점에서 뚜렷한 무게의 변화가 있을 것이고, 이 무게 변화폭은 잔류

자성원소의 양에 비례할 것이다. 본 실험을 위해 영구자석을 장착한 Perkin-Elmer TGA (model TSG-2)를 사용하였고, 자료연산장치(data acquisition system)를 부착하여 데이터를 처리하였다. 실험에서는 대략 8.5 mg 내외의 분말이나 칩을 백금 접시에 넣어 Ar 분위기의 자기장 하에서 열중량 분석기의 초정밀 저울로 승온 및 냉각 과정에서의 무게변화를 관찰하였다. 잔류 Ni 원소를 측정하기 위하여 20°C/min의 속도로 600°C까지 승온한 후 공냉하였으며, 잔류 Fe 원소를 측정하기 위해서는 800°C까지는 60°C/min의 속도로, 이후 1100°C까지는 3°C/min로 승온하였다. 참고자료로 활용하기 위해, 같은 방법으로 순수 Ni과 합금화된 상용 NiAl 분말의 열중량 분석도 병행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

규정조성의 금속간화합물 NiAl과 FeSi<sub>2</sub>분말을 기계적 합금화 방법으로 제조하였다. 밀링 후 각 배치별 조성은 화학 양론비에서 다소 벗어났지만 대략 1% 이내의 안정적인 오차 범위를 나타내었다. Hwang, Nash 등의 보고에 따르면, NiAl과 TiAl 등의 기계적 합금화 공정의 경우, 밀링 시간에 따른 X-선 회절분석 결과, 대략 37시간의 밀링 후 금속간 화합물 초격자 피크가 출현하여 합금화가 시작되고, 70시간 정도의 밀링 후에는 원소 피크가 완전히 사라지기 때문에 합금화가 완료되는 것으로 추정하였다.<sup>4,6)</sup> 그러나 X-선 회절시험 결과 합금화가 완료된 것으로 믿어지는 NiAl 분말에 영구자석을 가까이 대어보면, 약하나마 자장에 반응하고 있으며, 열간성형 후에는 이러한 반응이 없어지는데, 이는 밀링 완료 후에도 약간의 미완성 합금화 부분이 잔류하는 것으로 해석할 수 있다.

기계적 합금화 분말에 잔류하는 미합금화 자성원소의 큐리온도(Tc)를 측정하기 위해 자기장 하에서의 열중량 분석을 실시하였다. 자성원소는 자장 하에서 큐리온도 이상으로 가열될 경우, 열중량 분석시험시 큐리점에서 뚜렷한 무게의 변화가 있을 것이고, 이 무게 변화폭은 잔류 자성원소의 양에 비례할 것이다. 비교 자료로서 순수한 Ni 분말 7.5 mg에 대해 열중량분석을 600°C까지 실시하였으며, 그 결과 Fig. 1에 나타난 바와 같이 큐리점에서 급격하게 무게가 변화하는 것을 알 수 있었다. 이 실험으로부터 큐리온도는 358°C로 조사되었으며, 참고문헌에 나타난 Ni의 큐리온도인 354°C<sup>9)</sup>와 유사한 결과를 보여주고 있다. Fig. 1에서 첫 번째 사이클의 승온과정에서 초기에 무게감소가 나타났으며, 냉각 후 재가열과정에서는 나타나지 않았는데, 이는 습기나 잔류 가스 등의 증발에 기인한 것으로 사료된다. 냉각사이클에서 보여지는 큐리온도 이하에서의 점진적인 무게감소는 대자율 (magnetic susceptibility)의 증가에 의한 것으로 추정된다. 또한 Fig. 1에 나타난바와 같이 상용의 완전 합금화된 NiAl 분말은, 잔류 자성물질이 없으므로 큐리온도

에서의 무게변화는 감지되지 않았다.

기계적 합금화된 NiAl 분말에 있어서 잔류 가능한 자성원소는 Ni 또는 밀링 과정에서 스테인레스 볼로부터 혼입(pick-up)될 수 있는 Fe 등을 들 수 있는데, 이들 잔류자성의 원인자를 조사하기 위하여 기계적 합금화된 NiAl 분말을 각 사이즈별로 분급하여 잔류 Ni 분석을 위하여는 600°C까지, 그리고 잔류 Fe의 분석을 위해서는 925°C까지의 온도범위로 열중량 분석을 실시하였다. Fig. 2는 -450+500 mesh 분말에서 얻은 결과로서, 600°C까지 승온할 때 358°C에서 뚜렷한 천이온도가 나타났다. 만일 Ni에 Al이 고용될 경우 큐리온도가 급격하게 상승하기 때문에,<sup>9)</sup> 측정된 이 큐리온도를 유추하면 잔류하는 Ni은 거의 순수한 상태의 것으로 해석할 수 있다. 냉각 사이클에서는 이 같은 천이온도가 더 이상 나타나지 않았으며, 이는 잔류 Ni 원소가 600°C의 온도 노출에 의해 합금화한 때문으로 믿어진다.

Shewmon<sup>10)</sup>이 제시한 방법에 의해 열중량 분석시간(60분) 동안의 NiAl 각 원소간 확산거리를 개략적으로 계산하였다. 화학양론적 NiAl의 확산 자료<sup>11)</sup>로부터, 입계확산을 위한 활성화에너지( $Q_{gb}$ ) = 157.9 kJ/mol, 입계확산을

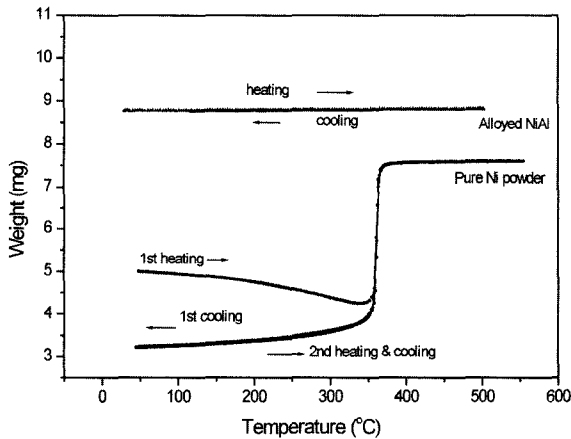


Fig. 1. TGA plots under magnetic field for pure Ni powder and alloyed NiAl.

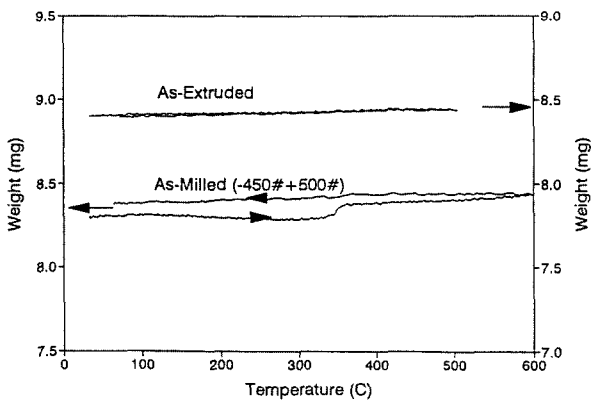


Fig. 2. TGA plots for as-milled NiAl powder (-450 mesh) and consolidated MA NiAl, heated to 600°C.

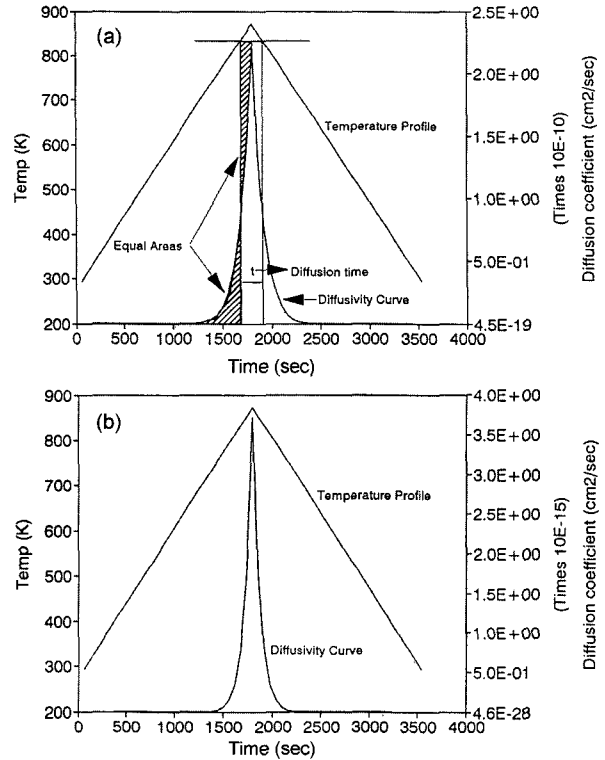


Fig. 3. Diffusivity curves of MA NiAl during TGA; (a)boundary diffusion and (b)volume diffusion.

위한  $D_0$ (pre-exponential) = 0.63072 cm<sup>2</sup>/sec, 부피확산을 위한 활성화에너지( $Q_v$ ) = 235.6 kJ/mol, 부피확산에 대한  $D_0$  = 0.47472 cm<sup>2</sup>/sec 등의 확산 데이터를 활용하여, 열중량 분석 중의 열처리 이력시간에 따른 온도이력(temperature profile)에 관련된 확산곡선을 Fig. 3과 같이 구성하였다. 여기에서 계산된 확산시간(t)은 입계확산에 대해서는 600°C에서 약 200초, 부피확산을 위하여는 179초이다. 확산거리(x)의 계산을 위해  $x = \sqrt{Dt}$  식을 사용하였다. 여기서 D = 확산계수, t = 시간이다. 확산거리는 부피확산의 경우 16 nm, 입계확산의 경우에는 4 μm로 계산되었으며, 이는 두 경우 모두 나노스케일로 잔류한다고 가정할 수 있는 Ni의 균질화에 충분한 것으로 추정된다.

그러나 상대적으로 굵은 입자의 경우, 냉각과정에서 여전히 큐리온도에서의 무게변화( $\Delta W$ )가 보이고 있고, 이 무게변화는 승온시의 그것보다 작게 나타나고 있다. 이는 역시 열중량 분석실험 중 가열과정에서 잔류 Ni이 합금화되고 있지만, 굵은 입자의 경우 합금화에 필요한 확산거리가 다소 길어지거나, 유효 확산계수가 다소 작아지고 있는 것을 암시하는 것이다. 또한 일반적으로 굵은 입자는 작은 입자에 비해 큰 결정립으로 구성되어 있으므로, 굵은 입자에서는 입계를 통한 물질의 수송이 작아질 것이다. Fig. 4는 각 굵기별 입자에서 얻어진 X-선 회절 결과이며, 피크의 폭을 비교하면 분말 또는 crystallite의 크기를 간접적으로 확인할 수 있다.

큐리온도에서의 순수 Ni의 함량과 무게변화 ( $\Delta W$ )의 관계를 조사하기 위하여, 각 입도별 기계적 합금화된 NiAl

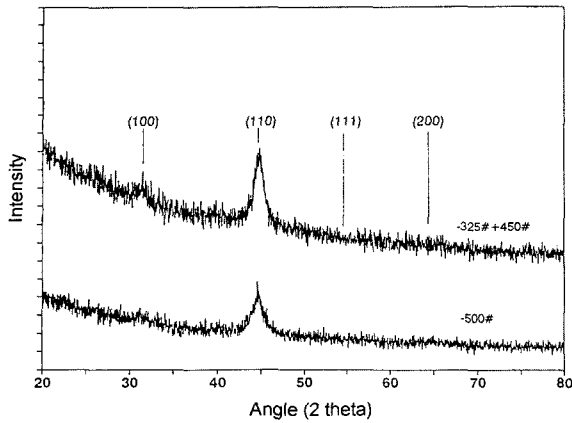


Fig. 4. XRD patterns of MA NiAl powders.

분말을 열중량 분석장치 속에서 600°C 까지 가열하여 보았다. 비교자료로서 알루미늄 분말에 혼합한 순수 Ni 분말과 상용의 합금화된 NiAl 분말도 같은 방법으로 분석을 실시하였다. Table 1에서, 분말들은 600°C까지 가열한 후, 유지시간 없이 상온까지 냉각된 것이다. 큐리온도에서의 ΔW는 Table 1에 나타낸 바와 같이 자성성분(Ni)의 양에 비례하고 있음을 보여주고 있으며, 여기서 얻어진 비례상수는 기계적 합금화 분말에서의 잔류 Ni 양을 계산하는데 사용하였다. 승온 과정에서 분말내의 잔류 Ni의 양은 입자의 크기가 감소함에 따라 감소하고 있으며, Fig. 5에 나타난 바와 같이, 작은 크기의 입자에서 합금화가 더 진행되었다는 것을 알 수 있다. 큐리온도 효과는 대략 30°C 정도에 걸쳐 다소 퍼져 있었지만, 대부분 무게변화는 순수 Ni의 큐리점에서 이루어지고 있다. 이는 밀링 완료 단계에서 순수 Al과 Ni이 반응하여 금속간화합물 NiAl로 변화한다기보다는 Ni에 매우 적은

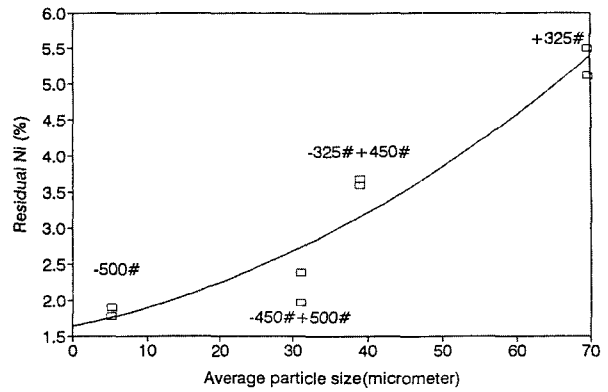


Fig. 5. Residual Ni content as a function of average particle size, data from Table 1 and 2.

양의 Al이 고용되어 있는 상태라는 것을 의미한다. 이 밀링 후의 분말 중에 있는 미완성 합금화 Ni는 X-선 회절실험이나, SEM/EDS 등으로 검출되지 않으므로, 매우 작은 크기의 분산상으로 이루어져 있으리라 추정할 수 있다. 열간성형 후 잔류 Ni의 흔적은 Fig. 2에서와 같이 더 이상 관찰되지 않았다.

925°C까지 가열하여도, 더 이상의 큐리점은 확인되지 않았으며, 이는 밀링 과정 중에 혼합될 수 있는 잔류 Fe 성분이 거의 없거나, 있다 하더라도 NiAl 내에 고용체로 존재하고 있을 것으로 추정되었다. 이 실험에서의 흥미로운 사실은 Fig. 6에 보이는 바와 같이 925°C에서 20분간 유지시킨 분말의 경우 예상과는 달리 냉각곡선에서 무게변화가 더 커졌는데, 이는 장치 내에 존재할 수 있는 산소에 의해 600°C 이상의 온도에서 분말 표면이 산화된 것으로 추정할 수 있으며, 이것은 925°C에서의 유지시간 동안 무게가 증가한 것을 통해 확인할 수 있

Table 1. Calculated residual Ni on heating to 600°C.

Specimen	Pre-alloyed NiAl	Extruded NiAl	Powder+325 mesh	Powder-325 mesh+450 mesh	Powder-325 mesh+450 mesh	Powder-500 mesh
Initial weight (mg)	8.810	8.412	8.281	8.429	8.375	8.792
ΔW <sub>h</sub> on heating (mg)	0	0	0.198	0.145	0.077	0.074
ΔW <sub>c</sub> on cooling (mg)	0	0	0.107	0.029	0	0
% of residual Ni on heating	0	0	5.120	3.680	1.970	1.801
% of residual Ni on cooling	0	0	2.765	0.736	0	0

Table 2. Calculated residual Ni on heating to 925°C and holding 20 minutes.

Particle Size	+ 325 mesh	-325+450 mesh	-450+500 mesh	-500 mesh
Initial wt. (mg)	8.288	8.540	8.073	8.135
ΔW by oxidation (mg)	1.045	0.877	1.021	0.990
ΔW <sub>h</sub> on heating (mg)	0.209	0.144	0.090	0.072
ΔW <sub>c</sub> on cooling (mg)	0.291	0.188	0.209	0.198
% of residual Ni on heating	5.400	3.608	2.390	1.894
% of residual Ni on cooling	7.514	4.711	5.540	5.209

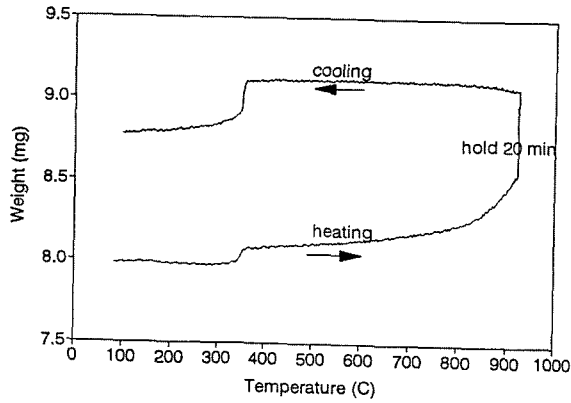


Fig. 6. TGA plot for -450 mesh NiAl powder heated to 925°C with holding period of 20 minutes.

으로  $FeSi_2$  시스템에서 Tc는 Fe내에 Si의 고용량이 증가할 때 급격하게 감소하고,<sup>12)</sup> Co의 고용량이 증가하면 급격하게 증가하므로,<sup>13)</sup> 이 측정된 Tc는 Si의 고용에 의한 것이 아니라 dopant로 첨가한 Co의 고용에 의한 효과로 해석된다. 825°C 근방에서 20분간 유지시킨 후의 냉각사이클에서는 큐리온도가 더 이상 검출되지 않았는데, 이는 열중량 분석 실험중의 열처리에 의해 잔류 Fe가 금속간화합물로 합금화되었음을 제시하고 있다. NiAl의 경우와 마찬가지로, 진공 열간 성형(VHP)  $FeSi_2$  시편은 Fig. 7(b)에 나타난 바와 같이 잔류 Fe의 흔적이 없으며, 이는 진공 열간 성형에 의해 완전한 합금화가 이루어진 것을 의미하고 있다.

#### 4. 결 론

규정조성의 금속간화합물 NiAl과  $FeSi_2$  분말을 기계적 합금화 방법으로 제조하여, 열간압출 또는 열간압축 방법으로 성형하였다. 밀링 과정과 열간성형 후의 합금화 정도를 확인하기 위하여 자기장 하에서 열중량 분석을 통해 잔류 자성원소의 큐리온도에서의 무게변화를 조사하여 합금화도를 조사하였다. X-선 회절시험 결과 합금화가 완료된 것으로 인정되는 기계적 합금화된 NiAl 분말에서, 비록 매우 작은 입도인 500 mesh 이하의 분말이라 하더라도, 약간의 잔류 Ni의 존재를 확인할 수 있었다. 분말의 크기에 따라 미완료 합금화 성분인 잔류 자성원소의 양이 다르게 나타났고, 미세한 입자일수록 적은 양의 잔류 자성성분을 갖는 것으로 조사되어, 입도가 작을수록 합금화가 더 진행된 것으로 해석할 수 있었다. 그러나 열간성형된 시편에서는 잔류 자성성분이 검출되지 않아, 열간성형시 합금화가 완료된 것으로 추정할 수 있었다. 한가지 이상의 자성원소를 사용하는 기계적 합금화 방법에서 분말의 입도, 밀링시간, 성형전후의 공정에 따라, 혹은 열간성형 시편에 대한 열처리 전후의 공정에 따라 큐리온도와 큐리온도에서의 무게변화를 측정하는 이와 같은 방법은, 금속간화합물에서의 합금화 과정을 이해하는 도구로 활용될 수 있으리라 사료된다.

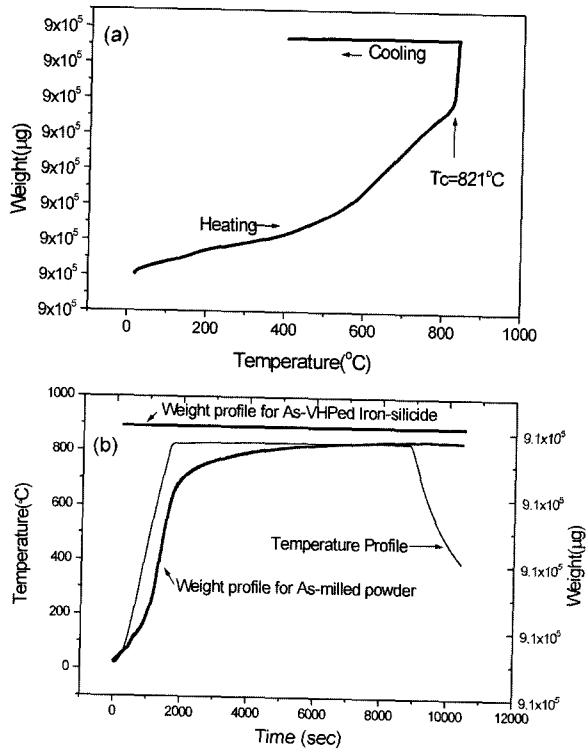


Fig. 7. TGA plots for  $FeSi_2$ : (a) weight variation as a function of temperature in as-milled powder and (b) weight variation as a function of time in as-milled powder and as-VHPed specimen.

다. 즉 925°C까지 가열한 경우, Table 2에 나열한 것처럼 승온곡선의 경우 보다 냉각곡선에서 잔류 자성성분의 양이 많아지는데, 이것은 NiAl로 부터 Al이 선택적으로 분해되면서, 분말표면에 알루미늄 산화물을 형성하게 되어 상대적으로 잔류 Ni의 양이 많아졌기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 7(a)는 120시간의 기계적 합금화 공정 후  $FeSi_2$  분말에 대한 자기장 하에서의 열중량 분석 곡선을 나타낸 것으로, 821°C에서 뚜렷한 무게변화가 나타났으며, 이 온도는 순철의 큐리온도인 770°C 보다 높았다. 일반적

#### 참 고 문 헌

1. J. S. Benjamin, Metall. Trans., **1**, 2949 (1970).
2. P. S. Gilman and J. S. Benjamin, Ann. Rev. Mater. Sci., **13**, 279 (1983).
3. J. S. Benjamin, Mater. Sci. For. **88-90**, 11 (1992).
4. S. J. Hwang and P. Nash, M. Dollar and S. Dymek, Mater. Sci. For., **88-90**, 611 (1992).
5. P. Nash, H. Kim, H. Choo, H. Ardy S. J. Hwang and A. S. Nash, Mater. Sci. For., **88-90**, 603 (1992).
6. S. C. Ur, A Study of Normal Grain Growth, Secondary Recrystallization, and High Temperature Properties in Mechanically Alloyed ODS NiAl, Ph.D Thesis, IIT, Chicago, IL, (1994).
7. J. D. Whittenberger, J. Mater. Res., **5**(12),2819 (1990).
8. H. Kim, A Study of Mechanically Alloyed TiAl, Ph. D

- Thesis, IIT, Chicago, IL, USA, (1992).
9. P. Nash, M. F. Singleton, and J. L. Murray, Phase Diagram of Binary Nickel Alloys, P. Nash ed., ASM International, Metals Park, OH, USA, pp. 3-11, (1991).
  10. P. G. Shewmon, Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, NY, pp. 31-32, (1963).
  11. S. Shankar and L. L. Seigle: Metall. Trans. A, **9A**, 1467 (1978).
  12. T. B. Massalski, Binary alloy phase diagrams, ASM, 1108 (1986).
  13. Smithells Metals Reference Book, 7th edition, E. A. Brandes and G. B. Brook ed., p. 11-193, (1995).