

볼밀링한 MoSi₂ 분말의 소결거동

이승익 · 유명기* · 이현우** · 김영도* · 문인철 · 최 주*

한양대학교 재료공학과, *한국과학기술연구원 금속연구부, **홍익대학교 금속재료공학과

Sintering Behavior of Ball Milled MoSi₂ Powders

S. I. Lee, M. K. Yoo*, H. W. Lee**, Y. D. Kim*, I-H. Moon and J. Choi*

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

* Division of Metals, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

** Dept. of Materials Science & Metallurgy, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea

(Received June. 29, 1996)

ABSTRACT The effect of ball milling on the pressureless sintering of MoSi₂ was investigated. Ball milling was conducted at 70 rpm for 72 hours using different balls and vessels: one used tungsten carbide balls in a plastic vessel(referred as B-powder) and the other stainless steel ball in a stainless steel vessel(referred as C-powder). The powder was compacted with 173MPa and subsequently sintered at the temperature range of 1150 °C and 1450 °C in H₂ atmosphere. Sintered density was measured and scanning electron micrograph was observed. Over 90% of the theoretical density was attained at 1250 °C within 10 minutes for C-powders, while the similar densification required a sintering temperature of 1450 °C for B-powders. Such a difference in sinterability between B and C-powders was discussed in terms of the effect of particle size reduction and activated sintering caused by Ni and/or Fe introduced during ball milling.

1. 서 론

이규화몰리브덴늄(MoSi₂)은 용점이 높고(2020 °C) 밀도가 비교적 낮으며(6.27 g/cm³) 고온에서의 내산화성이 매우 우수한 재료이다^{1,3)}. 이와 같은 우수한 고온특성으로 인하여 최근에는 고온강도를 증가시키거나 파괴인성을 향상시킴으로써 고온구조용 재료로 이용하기 위한 연구가 진행되고 있다^{4,7)}.

MoSi₂분말은 기계적합금화법에 의해 제조할 수 있고⁸⁾, 합금화시 탄소나 알루미늄 같은 제 3원소를 첨가하여 미세구조를 제어^{9,10)}함으로써 기계적 성질을 향상시킬 수 있다고 보고되어 있다. 기계적합금화 과정의 후속 공정으로 고밀도의 MoSi₂를 얻기 위하여 고온정수압성형법, 고온압축성형법 등 가압소결법이 사용되고 있으며^{8,10-13)}, 또한 MoSi₂의 합성과 동시에 가압하여 치밀화를 이루는 자전고온반응합성법이 적용되고 있다¹⁴⁾.

그러나 이들 공정은 복잡한 형상의 소결품을 제조하는데 그 적용이 제한되는 단점이 있다. 낮은 온도

의 상압 하에서 소결성이 향상된다면 분말사출성형법에 의한 실행상(net-shape)의 소결제품을 생산하는데 유리할 것이다. 그러나 상압 하에서의 MoSi₂의 소결성을 향상시키기 위한 연구는 매우 미비한 실정이다. Petrovic 등¹⁵⁾의 연구에 따르면 MoSi₂ 분말의 소결밀도는 소결온도가 1600 °C이상에서도 비이론밀도치의 90%이하로 소결성이 매우 떨어지는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 Mo, W 등 고융점금속의 소결법으로는 시편에 직접 전류를 흘려주는 통전소결법^{16,17)}과 미량의 천이금속(Pd, Ni, Fe, Co 등)을 첨가하여 소결온도를 낮추는 이른바 활성화소결법¹⁸⁻²¹⁾이 있다. Mo, W에 미량의 Ni을 첨가하는 것이 대표적인 활성화소결법의 예로 Ni은 Mo 또는 W 원자에게 빠른 확산통로를 제공해 주어 소결성을 향상시킨다.

본 연구에서는 MoSi₂ 분말의 상압 소결성(pressureless sintering)을 향상시키기 위하여 분말 입도의 미세화 효과 및 Mo, W의 활성화소결의 예와 같이 Ni, Fe등 천이금속 원소의 균일한 첨가효과를 달성시킬

수 있는 방법으로써 MoSi_2 분말에 대하여 볼밀링을 실시하여 그 소결거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 원료 MoSi_2 분말은 평균입도가 $10 \mu\text{m}$ 으로 화학조성은 표 1에 "A" 분말로 표시하였다(이하 A-분말이라 칭함). 볼과 MoSi_2 분말을 무게비 10:1로 하여 용기에 장입하고, 아세톤을 용기의 1/2이 되게 채워 슬러리 상태에서 70 rpm의 회전속도로 볼밀링을 실시하였다.

볼밀링에 사용된 볼과 용기의 재질은 초경볼과 플라스틱용기 또는 스테인리스스틸볼과 스테인리스스틸용기로 그 종류를 달리하였다. 밀링 시간은 각각 24, 48, 72, 96시간으로 하였으며 볼밀링 후 진공건조기에서 48시간 건조하였다.

볼밀링한 분말에 대하여 주사전자현미경으로 형상을 관찰하고, X-선 회절분석을 하였으며, Laser Diffraction Particle Analyser로 입도분포를 조사하였다. 평균입도가 가장 미세하게 관찰되어 소결성 향상이 기대된 72시간을 적정 볼밀링 조건으로 선정하여 화

학조성을 분석하였다. 초경볼과 플라스틱용기에서 72시간 동안 볼밀링한 분말을 "B" 분말로(이하 B-분말이라 칭함), 스테인리스스틸볼과 스테인리스스틸용기에서 72시간 동안 볼밀링한 분말을 "C" 분말(이하 C-분말이라 칭함)로 표1에 "A" 분말과 함께 표시하였다.

A-분말과 볼밀링한 B, C-분말을 원통형 강재다이에 넣고 173MPa의 성형압으로 직경 12 mm, 높이 5.5 mm의 성형체를 제조하였다. 성형체밀도는 기하학적인 방법으로 측정하였다. B, C-분말에 대하여 1150-1450 °C의 범위에서 100 °C간격으로 수소분위 기에서 10분 동안 소결하였으며, 또한 1350, 1450 °C에서 10분, 3시간, 6시간, 12시간으로 시간을 변화시켜 소결거동을 관찰하였다. 이 때 승온속도는 모두 10 °C/min로 하였다. 소결체의 미세구조는 주사전자현미경으로 파단면에서 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 볼밀링에 따른 분말의 특성

그림 1은 볼밀링 시간의 변화에 따른 분말의 SEM

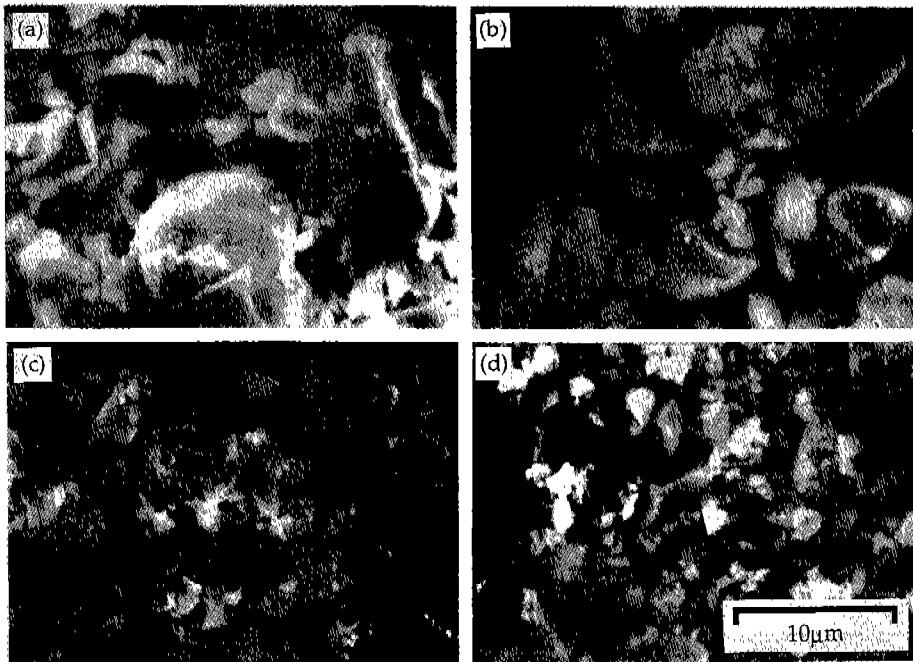


Fig. 1. SEM micrographs of the ball-milled powder (C-powder) with ball-milling time. (a) 0hr, (b) 24 hrs, (c) 48 hrs and (d) 72hrs.

사진이다. 48시간 이상 볼밀링하였을 때 분말들이 미세화 되기 시작하였으며, 72시간 볼밀링하였을 때 더욱 미세화 하면서 모양도 균일하게 변하였다. 그러나 96시간 볼밀링하였을 때에는 분말의 응집화 현상이 일어났다. 따라서 72시간이 소결성의 향상이 기대되는 적정조건으로 판단되었다.

그림 2는 원료 A-분말 및 이를 72시간동안 볼밀링한 B, C-분말의 입도분포이다. 볼 및 용기의 재질에 관계없이 평균입도가 약 10 μm인 원료 A-분말은 72시간 볼밀링한 후 평균입도가 약 1.5 μm로 감소하였음을 알 수 있다. 표 1에 제시된 바와 같이 볼밀링 후에 분말의 탄소와 산소 함량은 증가하였으며, 스테인리스스틸볼과 용기를 사용한 C-분말의 경우는 Fe, Ni, Cr의 양이 증가하였다. 특히 Fe의 양이 1.74wt.%로 가장 많이 증가되었다. 이는 볼과 용기에서 혼입

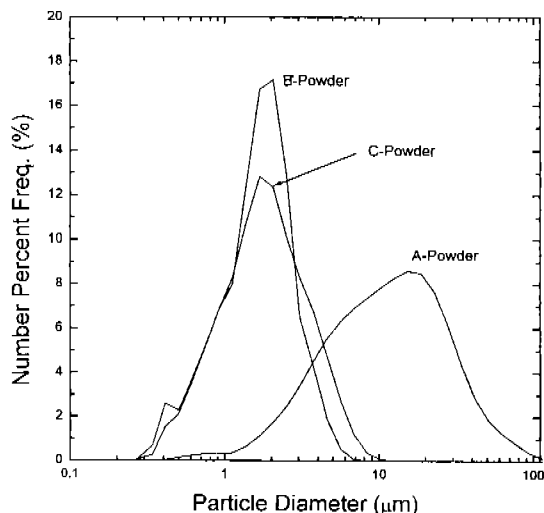


Fig. 2. Particle size distributions of MoSi₂ powder before ball milling(A-powder) and after ball milling for 72hrs(B- and C-powder). B-powder was milled by stainless steel ball in stainless steel vessel, while C-powder by WC ball in plastic vessel.

Table 1. The chemical compositions of MoSi₂ powders used in this study. A is the starting MoSi₂ powder before ball milling. B and C are MoSi₂ powders milled by using tungsten carbide balls in a plastic vessel and stainless steel balls in a stainless steel vessel, respectively. (weight %)

| | Fe | Ni | Cr | Al | Ca | C | O ₂ |
|---|-------|--------|-------|------|--------|------|----------------|
| A | 0.041 | 0.0026 | 0.020 | 0.80 | 0.1400 | 0.05 | 0.3 |
| B | 0.024 | 0.0042 | 0.001 | 0.77 | 0.0073 | 0.40 | 1.8 |
| C | 1.740 | 0.2100 | 0.360 | 0.81 | 0.1100 | 0.35 | 1.8 |

된 것으로 생각된다.

그림 3(a)는 원료 A-분말과 C-분말에 대한 X-선 회절 분석결과이다. 72시간 볼밀링한 C-분말이 A-분말에 비하여 회절피크의 크기가 감소되고 회절반가폭(half-width)이 증가되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 밀링에 의한 결정입도의 감소와 변형률의 증감여부를 MoSi₂의 (110), (103), (200), (114), (211) 회절선을 사용하여 Hall Plot 법^{8,22)}에 의해 반정량적으로 분석하였다. 그림 3(b)에 그 결과를 나타내었다. 그림 3(b)에서 직선을 표시하는 식은 아래의 식(1)과 같다.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{2\epsilon \sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{d} \quad (1)$$

여기서, β는 회절선의 반가폭(half-width)으로부터 장비에 의해 발생하는 instrumental broadening 효과를 아래의 식(2)에 의해 계산을 통해 제거된 크기이다. 식(2)에서 β_{inst}는 원료분말을 이용하여 구했다. λ는 X선의 파장(1.542 Å), θ는 회절각, 2ε는 결보기변형률, d는 평균결정립의 크기이다.

$$\beta^2 = \beta_{\text{tot}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2 \quad (2)$$

따라서 식(1)의 직선의 기울기를 통해 변형률을 알 수 있다. 원료분말 보다 72시간 동안 볼밀링한 C-분말의 결보기변형률은 약 1.5%로 증가하였다. 결정립의 크기는 그림 3(b)의 종축 절편으로부터 약 30 nm 정도로 추정된다.

3.2. 볼밀링한 분말의 소결특성

그림 4는 B, C-분말의 소결온도(소결시간, 10분)의 증가에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸다. B, C-분말의 소결성 향상 효과를 상대적으로 비교하기 위하여 그림 4에 소결시간을 3시간으로한 원료 A-분말의 소결밀도 값과 평균입도가 각각 10 μm 및 1 μm인 순수 MoSi₂ 분말에 대한 Petrovic 등¹⁵⁾의 1시간 소결밀도 값도 함께 표시하였다. 볼밀링을 하지 않은 원료 A-

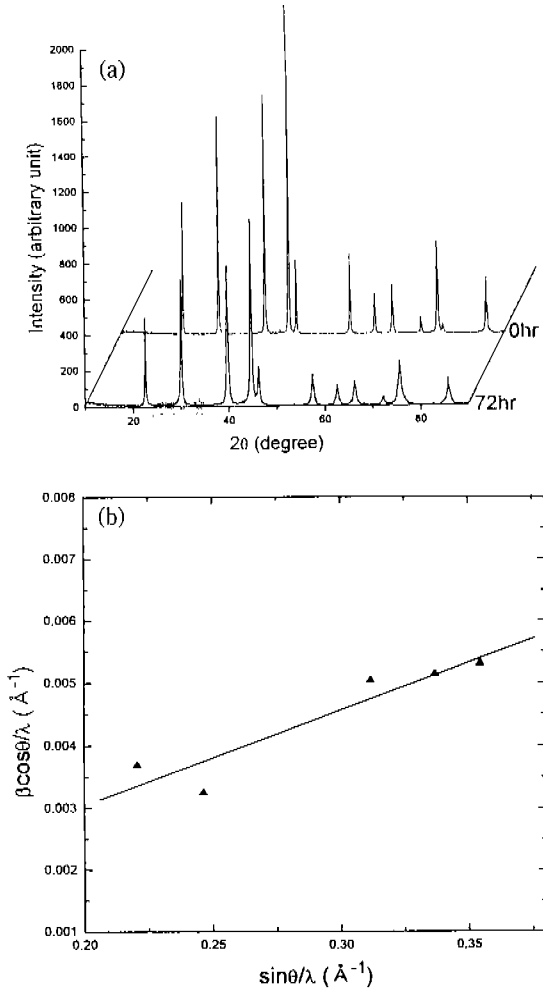


Fig. 3. (a) XRD patterns for MoSi₃ powder before ball milling(A-powder) and after ball-milling for 72hrs(C-powder). (b) Hall plot of XRD peaks for MoSi₃ powder (C-powder) ball-milled for 72hrs.

분말(10 μm)의 경우에는 1550 °C의 온도에서 3시간 소결하여도 70%정도의 비이론밀도값을 나타낼 수 있다. 반면에 불밀링한 B, C-분말의 경우 소결성이 급격히 향상되었다. 초경볼과 플라스틱용기를 사용하여 밀링한 B-분말의 경우 1150-1450 °C의 온도 범위에서 소결이 급격히 진행되었으며 1450 °C에서 90%정도의 비이론밀도가 얻어졌다. 스테인리스스틸 볼과 스테인리스스틸용기를 사용하여 밀링한 C-분말의 경우에는 1150-1250 °C의 온도범위에서 소결이 보다 더 급격히 진행되었으며 비슷한 입도(그림 2)를 갖는 B-분말보다 200 °C정도가 낮은 1250 °C에서

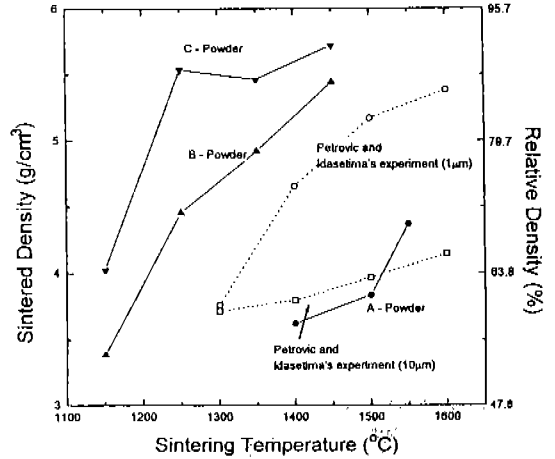


Fig. 4. Sintered density as a function of sintering temperature in hydrogen atmosphere. B- and C-powders were sintered for 10minutes, while A-powder for 3hrs and the reference data by Petrovic and Idasitima¹⁵⁾ for 1hr.

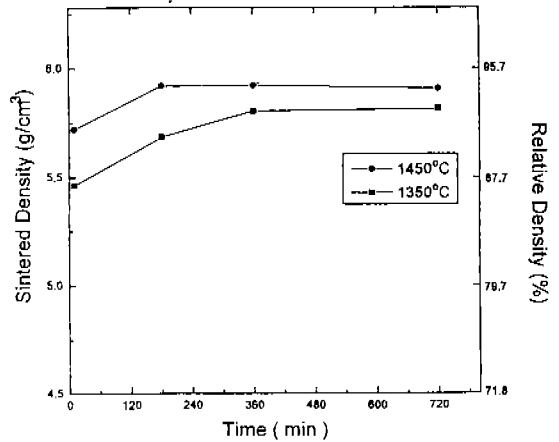


Fig. 5. Sintered density of C-powder as a function of sintering time at 1350 °C and 1450 °C in hydrogen atmosphere.

90%에 가까운 비이론밀도를 나타내었다.

그림 5는 C-분말을 1350, 1450 °C에서 10분, 3시간, 6시간, 12시간 소결한 소결체의 밀도 변화를 나타낸다. 1350-1450 °C 범위에서는 10분만 소결하여도 90%에 가까운 비이론밀도가 얻어졌고, 소결시간이 3시간 일 때 소결밀도는 모두 91- 93%로서 소결시간의 연장에 따른 더 이상의 소결밀도 증가는 일어나지 않았다. 따라서 대부분의 소결은 3시간 이전에 이루어지고 있음을 알 수 있다.

이상과 같이 각 불밀링조건에서 얻은 분말의 소결 밀도를 비교해보면 불밀링에 의한 MoSi₂분말의 소결 성향상에 미치는 영향으로 1) 분말의 미세화 효과(그림 2), 2) Fe 또는 Ni에 의한 활성소결 효과(표 1), 3) 불밀링 중에 도입된 변형에너지(전위 밀도)의 효과(그림 3(b))를 생각해 볼 수 있다. 그러나 MoSi₂의 경우 슬립변형에 의해서 도입된 전위는 소결이 시작되는 온도인 1100 °C¹⁹보다 낮은 약 1000 °C근방(MoSi₂의 연성취성전이온도)에서 climb에 의해 빠른 속도로 방출된다고 알려져 있다²³. 따라서 불밀링 후의 분말의 결보기 결정입도가 약 30 nm 정도로 매우 미세하였고 MoSi₂에 도입된 전위는 일반적으로 이동도가 큰 전위임을 고려할 때 불밀링 중에 축적된 변형에너지는 가열 초기에 빠른 속도로 소멸될 수 있다²⁰고 가정하면 성형체의 수축을 일으키는 치밀화 거동에 미치는 영향은 무시할 수 있다고 생각된다. 따라서 A-분말에 비해서 B, C-분말의 소결성 향상은 다음의 분말 미세화 및 활성소결의 관점에서 이해될 수 있다.

3.2.1. 분말의 미세화 효과

Hansen²⁵에 의하면 소결시 성형체의 선수축율, 즉 치밀화 속도는 아래의 식(3)과 같이 표현된다.

$$d \ln L / dt = (\gamma \Omega / kT) (\delta D_b \Gamma_b / G^4 + D_v \Gamma_v / G^3) \quad (3)$$

여기서, L은 시간 t에서의 시편의 길이, γ 는 표면에너지, Δ 는 원자부피, δ 는 입계에서의 확산폭, D_b 는 입계에서의 확산계수, D_v 는 체확산계수 그리고 G는 분말입도 또는 결정입자의 반경이며 Γ_b , Γ_v 는 소결속도에 영향을 미치는 미세구조나 다른 요건(입자의 곡률, 평균확산거리, 입계면적 등)에 의한 함수이다. 분말입도 또는 결정입도 G값이 작을수록 확산경로가 많이 제공되므로 치밀화 속도가 증가됨을 알 수 있다.

따라서 그림 4의 B, C-분말이 원료 A-분말에 비해 소결성이 크게 향상된 이유는 분말의 표면에너지가 소결의 주된 구동력이라고 생각할 때 불밀링한 분말의 높은 소결밀도는 그림 2에서와 같이 불밀링에 의한 분말의 입도 미세화 효과가 작용한 것으로 사료된다. MoSi₂의 분말입도 미세화에 의한 소결성의 향상은 Petrovic 등¹⁵의 결과와 잘 일치하는 경향이다. 그러나 B, C-분말의 경우 분말 평균입도가 서로 유사하면서 소결거동이 다르게 관찰된 이유는 분말입도의 미세화 효과 이외에 다른 소결성 향상요인이 존재함을 의미한다.

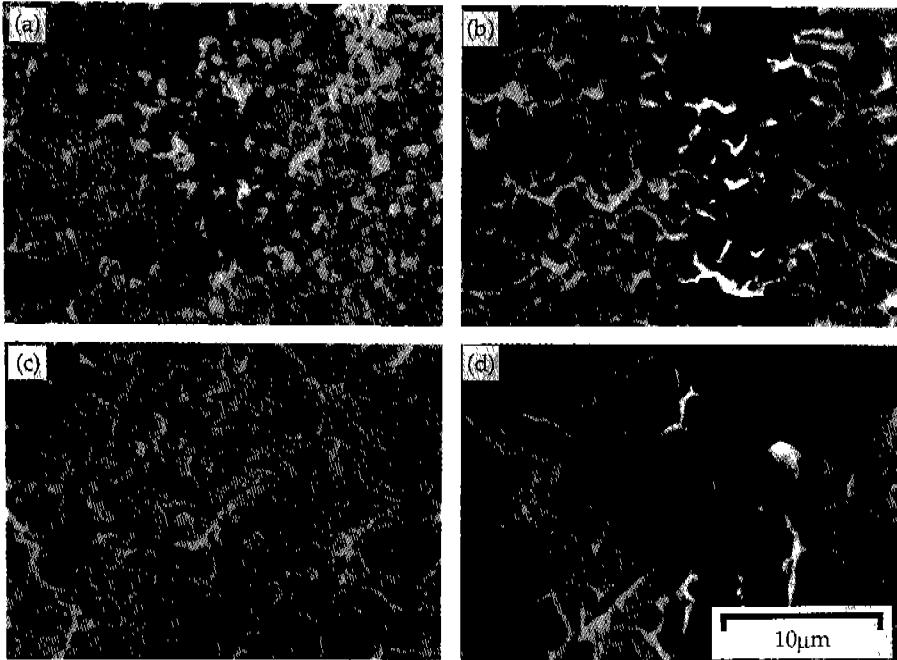


Fig. 6. SEM micrographs of (a) B-powder, (b) C-powder sintered at 1250 °C and (c) B-powder, (d) C-powder sintered at 1450 °C.

3.2.2. 활성소결효과

그림 2와 같이 불밀링 후 분말의 평균크기가 유사함에도 불구하고 C-분말의 소결밀도가 B-분말에 비해 보다 더 증가하였다(그림 4). B-분말과 C-분말의 성형체를 1250 °C, 1450 °C에서 각각 10분간 소결한 소결체의 과단면을 주사전자현미경으로 관찰한 미세조직을 그림 6에 나타내었다. C-분말의 소결체가 B-분말의 그것에 비해 급격히 치밀화가 진행되었음을 알 수 있다. 1250 °C에서 소결한 C-분말 소결체의 결정립 크기가 1450 °C에서 소결한 B-분말 소결체의 결정립 크기보다 오히려 더 성장하였음을 관찰할 수 있다(그림 6(b)와 (c)의 비교). 그리고 1450 °C에서 소결된 C-분말의 결정립 성장은 B-분말에 비해서 현격히 진행되어 있음을 알 수 있다(그림 6(d)). 이러한 결과로부터 스테인리스스틸볼과 용기에서 밀링한 C-분말은 초경볼과 플라스틱용기에서 밀링한 B-분말과 다른 확산기구에 의해 조밀화가 진행된 것을 추측할 수 있다.

표 1에서 B-분말과 C-분말의 Fe, Ni의 화학조성을 비교해 보면 Fe, Ni의 양이 각각 0.024wt.%와 1.74 wt.%, 0.0042wt.%와 0.21wt.%로 B-분말보다 C-분말에서 그 함량이 높음을 알 수 있다. 따라서 B, C-분말의 소결밀도 차이는 W, Mo에 천이금속(Ni, Fe등)을 미량 첨가한 활성소결계에서 관찰되는 활성효과와 가능성을 예상 할 수 있다.

MoSi₂의 산화실험과 크립실험데이터로부터 구한 MoSi₂ 내에서 Mo와 Si의 확산에 필요한 활성화에너지는 각각 350-540 kJ/mole²⁶⁾, 250 kJ/mole^{27,28)}이며 또한 Mo-Si 확산쌍(diffusion couple) 실험을 행한 Bowman²⁹⁾에 의하면 1250-1350 °C의 온도범위에서 Si의 확산이 Mo-Si의 상호확산에서 Mo보다 더 지배적으로 진행되어 MoSi₂상을 형성한다고 하였으며 Si의 확산에 필요한 활성화에너지는 239 kJ/mole이라고 보고하였다. 따라서 MoSi₂의 고상소결은 Mo의 확산에 의해 율속된다고 제안되어왔다¹⁵⁾. 한편 Mo-Ni계에서의 Mo의 확산에 필요한 활성화에너지는 207-230 kJ/mole으로 보고되어 있다³⁰⁾. 이는 Mo-Si계에서 Si의 확산에 필요한 활성화에너지와 비슷한 값으로 MoSi₂ 내에서 Mo의 확산에 필요한 값보다 약 2배 정도 작은 값에 해당한다.

기존보고와 같이 MoSi₂의 소결에서 Mo의 확산이 전체 소결속도를 결정한다고 가정할 때, Fe 또는 Ni

의 층을 통해서 Mo의 확산이 촉진될 수 있다는 사실³¹⁾로부터 C-분말의 경우 1200-1300 °C의 온도범위에서 급격한 치밀화 현상이 일어난 것은 Mo의 확산이 분말표면 또는 결정입계에 존재하는 Fe와 Ni의 활성층을 통하여 보다 빠르게 일어나기 때문으로 생각된다. 또한 최근 연구에 의하면 Mo-Si쌍(couple)에서 Ni이나 Co의 얇은 층을 통한 Si의 확산 촉진효과가 보고되었다^{32,33)}. 그러므로 C-분말의 경우 Fe, Ni의 활성층을 통한 Mo 및 Si의 확산이 촉진되어 같은 입도를 갖는 B-분말보다도 낮은 소결온도 범위에서 높은 소결밀도를 얻을 수 있었던 것으로 생각된다.

4. 결 론

평균입도가 약 10 μm인 MoSi₂ 분말을 불밀링하여 1150-1450 °C 온도범위에서 소결거동을 조사하였다. 불밀링은 초경볼과 플라스틱용기(B-분말), 또는 스테인리스스틸볼과 스테인리스스틸용기(C-분말)로 그 재질을 달리하여 실시하였다. 그 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 72시간 불밀링하였을 때 볼과 용기의 재질에 관계없이 분말의 평균입도가 1.5 μm으로 감소하였고, 이와 같은 입도의 감소에 따라 소결밀도의 증가를 보여주었다.

2. C-분말에 대해서는 분말입도 미세화 효과와 함께 Fe와 Ni이 각각 1.74wt.%, 0.21wt.% 첨가되는 효과가 발생하였으며, 소결 중 Fe와 Ni은 Mo 와 Si의 확산을 촉진시키는 작용을 하는 것으로 생각되었다. 이들 분말은 1250 °C, 10분 소결에서 90%이상의 비이론밀도를 나타냈으나, Fe와 Ni의 첨가 효과가 없는 B-분말의 경우, 동일 소결시간에서 90%정도의 비이론밀도는 1450 °C에서 얻어졌다.

3. MoSi₂분말의 상압소결성은 분말입도의 미세화와 함께 천이금속원소로서 Ni과 Fe의 첨가효과가 달성될 수 있는 불밀링에 의해서 향상될 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic: Mat. Sci. and Eng., **A155** (1992) 1
2. Y. L. Jeng and E. J. Lavernia: J. Mat. Sci., **29** (1994) 2557
3. C. E. Ramberg, P. Beatrice, K. Kurokawa and W. L.

- Worrell: *Mat. Res. Symp. Proc.*, **322** (1994) 243
4. J. J. Petrovic: *Mat. Sci. and Eng.*, A192/193 (1992) 31
 5. R. K. Wade and J. J. Petrovic: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 1682
 6. R. K. Wade and J. J. Petrovic: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 3160
 7. R. Gibala, A. K. Ghosh, D. C. Van Aken, D. J. Srolovitz, A. Basu, H. Chang, D. P. Mason and W. Yang: *Mat. Sci. and Eng.*, **A155** (1992) 147
 8. 박형상, 신광선: *대한금속학회지*, **33** (1995) 750
 9. A. Costa e Silva and M. J. Kaufman: *Script. Metall. Mater.*, **29** (1993) 1141
 10. S. E. Riddle, S. Jayashankar and M. J. Kaufman: *Mat. Res. Soc. Proc.*, **322** (1994) 291
 11. K. Zeitsch and E. Fitzer: *High Temp.-High Press.*, **2** (1970) 471
 12. S. Bose: *Mat. Sci. and Eng.*, **A155** (1992) 217
 13. J. J. Petrovic, A. K. Bhattacharya, R. E. Honnell, T. E. Mitchell, R. K. Wade and K. J. McClellan: *Mat. Sci. and Eng.*, **A155** (1992) 259
 14. 조성원, 이기욱, 문종태, 김용석: *대한금속학회지*, **33** (1995) 107
 15. J. J. Petrovic and J. S. Idasetima: *Mat. Res. Symp. Proc.*, **322** (1994) 107
 16. H. Yamamoto, E. Pink and L. Bartha (Eds.): *The Metallurgy of Doped/Non-sag Tungsten*, Elsevier Science Publ., NY (1989) 40
 17. M. K. Yoo, Y. Hiraoka and J. Choi: *Metall. Mater. Trans. A*, **26A** (1995) 801
 18. R. M. German and Z. A. Munir: *Metall. Trans. A*, **7** (1976) 1873
 19. J. S. Lee and I. H. Moon: *Scr. Metall.*, **21** (1987) 1175
 20. 유명기, 박종구, 최주: *대한금속학회지*, **31** (1993) 1106
 21. I. J. Toth and N. A. Lockington: *J. Less-Common Metals*, **12** (1967) 353
 22. W. H. Hall: *J. Inst. Met.*, **75** (1950) 1127
 23. Y. Umakoshi, T. Sakagami, T. Hirano and T. Yamane: *Acta Metall. Mater.* **38** (1990) 909
 24. V. V. Panichkina, V. V. Skorokhod and A. F. Khrienko: *Soc. Powder Metall.*, **7** (1967) 558
 25. J. D. Hansen, R. P. Rusin, M-H. Teng and D. L. Johnson: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 1129
 26. K. Sadananda, C. R. Feng, H. Jones and J. J. Petrovic: *Mat. Sci. and Eng.*, **A155** (1992) 227
 27. R. W. Bartlett, P. R. Gage and P. A. Laßsen: *Trans. AIME*, **230** (1964) 1528
 28. P. Kofstad: *High-Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Sons, NY (1966) 300.
 29. K. J. Bowman: *MIAC Report 2, Refractory Metal Disilicides Research*, School of Mater. Engr., Purdue Univ., MIAC/CINDAS, (Dec. 1992)
 30. E. A. Brandes and G. B. Brook, in *Smithells Metal Reference Book*, 7th ed., p. 13-61.
 31. R. M. German and C. A. Labombard: *Int. J. Powder Metall. Powder Tech.*, **18** (1982) 147
 32. R. S. Rastogi, V. D. Vankar and K. L. Chopra: *Thin Solid Films*, **199** (1991) 107
 33. R. S. Rastogi, V. D. Vankar and K. L. Chopra: *Thin Solid Films*, **206** (1991) 34