

TiAl 합금의 고온 산화에 미치는 Fe의 영향

김미현, 이동복

성균관대학교 금속재료공학부

Effect of Fe on the High Temperature Oxidation of TiAl Alloys

M. H. Kim, D. B. Lee

School of Metallurgical & Materials Eng., Sungkyunkwan
University, Suwon 440-746

Abstract

To understand the effect of Fe on the oxidation behavior of TiAl alloys, TiAl-(2, 4, 6at%)Fe were oxidized at 800 and 900°C in air. The oxidation resistance of TiAl-Fe alloys increased with increasing an iron content. The scales formed consisted of an outer TiO₂ layer, an intermediate Al₂O₃ layer, and an inner mixed (TiO₂+Al₂O₃) layer, being similar to other common TiAl alloys. But, the scales formed on TiAl-Fe alloys were generally thin compared to those formed on pure TiAl, and contained dissolved iron. Below the oxide scale, an oxygen affected zone was formed. This beneficial effects of Fe on increasing the oxidation resistance and scale adherence of TiAl alloys were attributed to the refinement of oxide grains, increased scale adherence and the enhanced alumina-forming tendency.

1. 서 론

Ti합금은 우수한 비강도, 인성 및 내부식성을 가져 항공기 부품과 화학공장 등에 널리 사용되고 있으나, 고온 내산화성이 열악하여 사용온도가 최고 600°C로 제한되어 있다¹⁾. 현재 항공기 엔진 소재 또는 고온 구조용 재료로 가장 널리 사용되는 Ni기 초내열 합금을 경량인 Ti합금으로 대체하기 위해서는 초내열 합금의 최고 사용온도인 1100°C 이상에서도 견딜 수 있는 Ti합금을 개발할 필요가

있어, Ti을 기지로 하는 Ti-Al계 금속간 화합물의 실용화가 큰 관심을 끌고 있다. 이들 중 특히 γ -TiAl은 용융점이 높고 상대적으로 밀도가 낮으며 상평형도에서 넓은 존재영역을 가져 제 3원소의 첨가를 통한 합금설계가 용이한 장점을 가지고 있다. 그러나, γ -TiAl합금의 상용화에 따른 가장 큰 장애는 (1) 저온 및 상온에서 연성 및 파괴 인성이 낮고, (2) 빠른 피로균열 성장속도를 지니고 있고, (3) 900°C이상에서의 급격한 내산화성의 감소이다²⁾.

지난 20여 년간 γ -TiAl 합금에 합금 원소가 미치는 물리적, 화학적 성질에 관한 많은 연구를 통해 현재 상용의 TiAl 합금은 (46~52)%Al과 1~10% M (M=V, Cr, Mn, W, Mo, Nb, Ta) 범위의 화학 조성으로 선정되었으며, 존재하는 상의 종류에 따라 γ -TiAl의 단상 합금과 (γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al)의 2상 합금으로 분류된다. Ti-Al 상평형도에서 γ /(γ + α_2) 상경계는 49%Al 근처에 위치한다. 단상 γ 합금은 강도와 내산화성을 증진시키기 위해 Nb, Ta과 같은 제3원소를 첨가하며, (γ + α_2) 2상 합금에서는 주로 β 상 안정화 원소인 Fe, V, Cr, Mn, Nb을 첨가하여 인성을 부여하며, Nb, Ta는 내산화성을 증진시키기 위해 첨가된다^{3,4)}. 그런데, TiAl계 합금에서 인성을 증진시키는 원소인 Cr, V, Nb의 물리적, 화학적 영향에 대해서는 많은 연구가 되어 있으나, Fe의 영향에 대해서는 연구보고가 거의 없고 용탕의 유동성을 증가시켜 주조성을 향상시킨다는 연구만 보고되어 있는 실정이다⁵⁾. 따라서, 최근 국내에서는 TiAl 합금 주조품 개발을 위하여 현재 Fe 첨가에 따른 제반 기계적, 물리적 특성 변화를 조사하고 있다. 그래서, 고온 구조용 재료인 TiAl 합금에서의 산화성질에 관한 연구도 반드시 병행되어야 하므로, 본 연구에서는 (γ + α_2) 2상 조직을 가질 수 있는 Ti₅₂Al₄₈- (2, 4, 6)%Fe 합금을 대기 중 800, 900°C에서 산화시킬 때의 고온 산화거동과 기구를 규명하고자 하였다. 한편, Shida와 Anada⁶⁾는 TiAl 합금에 각종 원소를 첨가한 후 900°C, 100시간 산화시켰을 때의 무게 변화 실험으로부터 내산화성 증진원소는 Nb, Mo, W, Si, Al, C, B 이고, 내산화성 감소원소는 V, Cr, Mn, Pb, Pt, Cu이며, 효과가 없는 원소는 Y, Zn, Hf, Ta, Co, Ni, Ag, Au, Sn, O 및 Fe임을 보고하였는데, 본 연구와 관련된 TiAl-Fe계 합금에 대해서는, 그들은 단지 TiAl-2wt%Fe 합금에 대해서만 실험하였으며, 이 합금에 대해서는 무게증가량 측정 이외에는 어떤 추가 분석실험을 행하지 않았기 때문에 Fe가 TiAl 합금의 산화거동에 미치는 효과

는 아직까지 체계적으로 조사되지 않은 실정이다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Ti₅₂Al₄₈- (0, 2, 4, 6at%)Fe 조성의 합금을 저 진공의 Ar 분위기하에서 아르 용해로를 이용하여 160 g의 장방형 잉고트로 제조하였다. 원소재는 고순도의 Ti (99.7%이상), Al (99.9%), Fe (99.9%)를 사용하였으며, 잉고트를 4회 이상 뒤집어가며 용해하여 균질한 조성의 합금을 얻었다. 제조된 잉고트는 균질화 처리를 위해 1200°C에서 12시간 진공열처리를 한 후 2×5×10mm³ 크기로 절단하고, 표면을 SiC 연마지 #1000까지 미세연마한 후 아세톤과 알콜에 넣어 초음파 세척한 후 산화실험을 행하였다. 산화실험 위해 Shimadzu사의 51H 열칭칭 (Thermogravimetric Analyzer)을 사용하여 800과 900°C의 두 온도에서 대기 중, 30시간 동안 연속적으로 산화시키면서 산화물의 무게 증가량을 박리된 산화물의 양까지 포함하여 측정하였다. 실험온도까지 승온시 산화를 방지하기 위하여 열칭칭 내로 Ar가스를 흘려주었으며, 실험온도에 도달하면 1기압의 공기를 흘려주었다. 산화실험 후 형성된 표면 산화물의 미세조직과 성분분포 등을 X선 회절법, 주사전자현미경 (SEM) 및 EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer) 등을 이용하여 분석하였다. 산화물의 횡단면을 관찰하기 위하여 cold mount 후 알루미나 분말로 0.5 μ m까지 연마한 후 주사전자현미경의 해상도를 높이기 위하여 Au로 스퍼터링했다. X선 분석 시에는 CuK α target을 사용하였고 40kV, 40mA 및 주사속도는 10°/min의 조건으로 회절각 (θ)이 20~80°인 범위에서 검사하였으며, 회절선을 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)을 이용하여 비교 검색하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 준비된 TiAl-Fe합금의 대표적인 모재 미세조직 사진으로서, 아크 용해에 따른 급냉 조직인 미세한 간격을 지닌 라멜라 조직과 균질화 열처리시 생성된 $100\mu\text{m}$ 내외의 결정립들로 이루어진 등축 조직으로 모재는 구성되어 있다. 이들 합금에 대한 대표적인 X-선 분석결과를 나타낸 Fig. 1(b)로부터 모재는 단상의 γ -TiAl이 이루어져 있음을 알 수 있다. Ti-Al-Fe 상태도에 의하면⁷⁾, TiAl합금 내에는 최고 24%까지 Fe가 고용될 수 있으므로 소량의 첨가된 Fe는 검출되지 않았다. 또한, 시편 조성인 $\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48}$ - (2, 4, 6at%) Fe합금

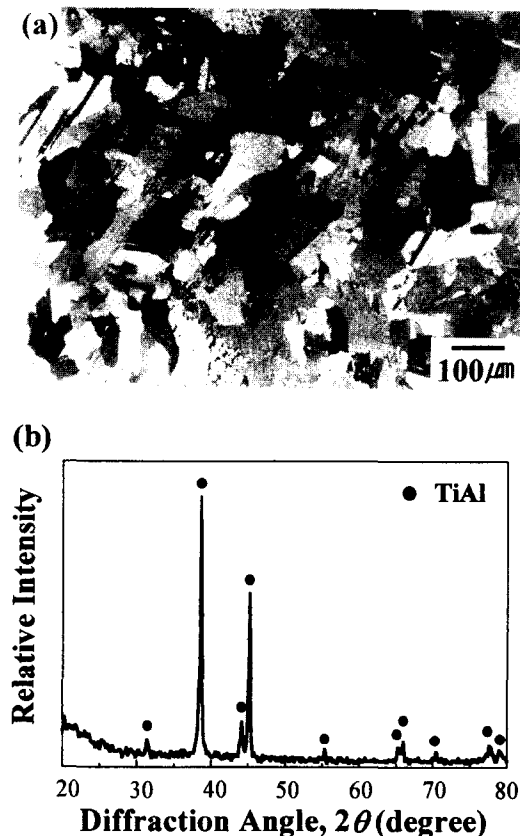


Fig. 1. (a) Optical micrograph of the $\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48}$ -4%Fe alloy, etched with (5%HF+15% HNO_3 +80% H_2O). (b) XRD pattern of the $\text{Ti}_{52}\text{Al}_{48}$ -2%Fe alloy.

은 (TiAl+ Ti_3Al)의 두 평형상으로 이루어져 있어야 하지만 실험 시편은 아크 용해된 것으로서 Ti_3Al 은 Fig. 1(a)에서 관찰되지 않았으며, 존재하더라도 그 양이 작아서 Fig. 1(b)에는 보이지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 2는 공기 중 800, 900°C에서 30시간 동안 등온산화 시켰을 때의 시편 표면적당 무게 증가량, $\Delta W/A$ 대 시간, t 의 관계를 나타낸 것이다. Fe 첨가효과를 비교하기 위하여 문헌상의 순수한 TiAl의 공기 중 등온산화곡선⁸⁾도 포함시켰다. 전반적으로 모든 산화온도에서 순수한 TiAl합금과 TiAl-Fe합금은 포물선적 산화거동을 나타내어 산화반응은 분위기로부터의 산소이온의 내부확산 또는 모재 구성원소의 외부확산에 의해 지배됨을 알 수 있으며, 온도가 증가하면 산화량도 증가하여 시편의 내산화성이 저하됨을 알 수 있다. 온도 상승과 함께 산화속도는 크게 증가하여 온도 변화에 민감하게 대응하는 순수한 TiAl과 비교하여, TiAl-Fe합금은 온도 증가에 상대적으로 둔감하며 Fe

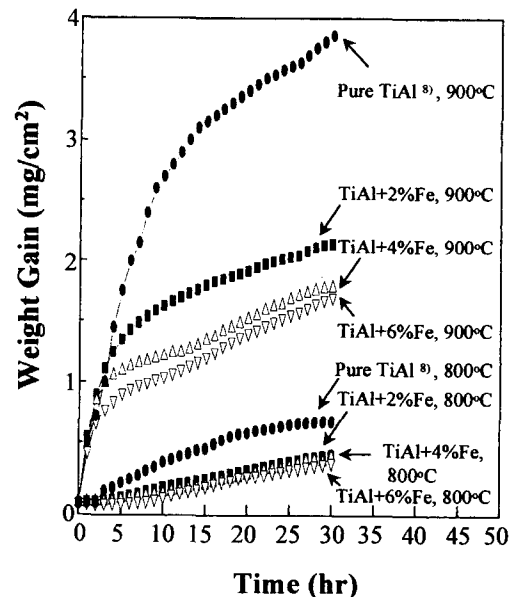


Fig. 2. Weight gain vs. oxidation time curves during oxidation for 30 hr at 800 and 900°C in air.

양이 많을수록 더 좋은 내산화성을 유지하였다. 한편, 산화물층의 박리 현상은 모든 시편에서 산화반응이 진행될수록 증대되었으나, 실험 후 육안 관찰을 통하여 Fe양이 많을수록 도가니 내에 박리된 산화물의 양도 줄어들 수 있었다. 따라서, TiAl-Fe합금은 TiAl합금과 비교하여 좋은 내산화성과 산화막의 접착성도 좋음을 알 수 있었다.

Fig. 3(a)는 TiAl-6%Fe합금을 900°C에서 1시간 동안 산화 시켰을 때의 산화막에 대한 X선 분석 결과로서, 생성된 산화물은 거의 박리되지 않았으며 다량의 TiO_2 와 소량의 $\alpha-Al_2O_3$ 로 이루어져 있다. 이는 TiAl합금에서는 Ti와 Al의 활동도가 비슷하여⁹⁾ TiO_2 와 Al_2O_3 가 초기 산화단계에서는 경쟁적으로 생성되지만, 시간이 경과함에 따라 Al_2O_3 보다 더 빠른 성장 속도를 지닌 TiO_2 가 산화막의 대부분을 차지하기 때문이다¹⁰⁾. Fig. 3(b)는 동일 합금을 동일 온도에서 30시간 동안 산화시킨 후의

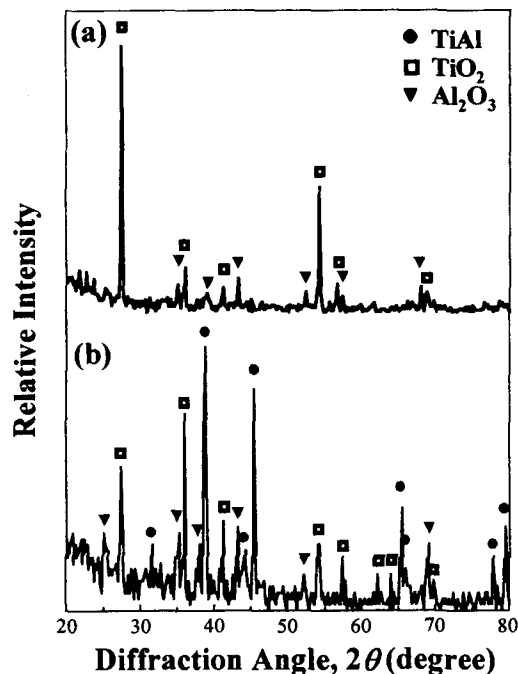


Fig. 3. XRD pattern of the scale formed on $Ti_{52}Al_{48}$ TiAl-6%Fe after oxidation at 900°C in air. (a) 1 hr, (b) 30 hr.

X선 분석결과로서 생성된 산화물의 일부가 박리되어 모재인 TiAl의 회절선도 보인다. 본 연구에서는 모든 산화조건에서 생성된 산화물은 항상 다량의 TiO_2 와 소량의 $\alpha-Al_2O_3$ 만으로 이루어져 있었으며, Fe 산화물은 X선 분석에서 검출되지 않을 정도로 존재량이 적거나, TiO_2 산화물 내에 고용되어¹¹⁾ 관찰되지 않았다.

모재 표면에 형성되는 산화물은 800°C에서의 산화 또는 900°C의 초기산화 단계에서는 미세한 둥근 입자들로 구성되어 있었으며, Fe의 함량이 증가할수록 산화물 입자는 미세하였다. (Fig. 4(a)-(d)) 특히, 가장 우수한 내산화성을 나타내었던 TiAl-6%Fe합금의 경우, 극미세 산화물 핵들이 시편 준비과정중의 연마 자국이 보일 정도로 얇게 표면을 덮고 있다. 표면 산화물은 산화시간 또는 온도가 증가할수록 표면 요철과 함께 특유의 원주 형태를 지닌 TiO_2 결정립으로 성장하였다. (Fig. 4(e), (f)) 상이한 산화물 형성에 따른 이방성 부피 팽창, 산화막이 충분히 치밀하고 보호적이지 못하여 산소가 내부로 확산함에 의한 잔류 응력의 발생, 그리고 TiO_2 결정립의 불규칙적이고 다양한 방향으로의 성장은 기지합금으로부터 산화물의 박리 및 산화물 내부 또는 모재와의 경계면에 공공 또는 기공의 형성을 초래한다¹²⁾. 이들 기공은 응력 집중원으로 작용하여 열충격시 산화물의 균열과 박리를 촉진시키며, 층상형태로 산화막을 박리시키기 때문에¹³⁾, 내산화성이 나쁠수록, 즉 Fe 함량이 낮을수록, 더 많은 산화물의 박리가 관찰되었다. (Fig. 4(e)) 하지만 Fe 함량이 높을수록 산화물의 결정립이 미세화 되어 산화물 성장 응력을 효과적으로 감소시켜¹⁴⁾ 산화물층과 기지금속 사이의 접착성이 향상됨을 볼 수 있었다. (Fig. 4(f))

Fig. 5는 순수한 TiAl합금과 TiAl-6%Fe합금을 900°C, 30시간 동안 산화시켰을 때의 EPMA 산화막 횡단면사진과 성분 분석결과를 나타낸 것이다. 두 합금 모두에서 산화막은 분위기로부터 TiO_2 외부층/ Al_2O_3 중간층/내부 ($TiO_2 + Al_2O_3$) 혼합층 및

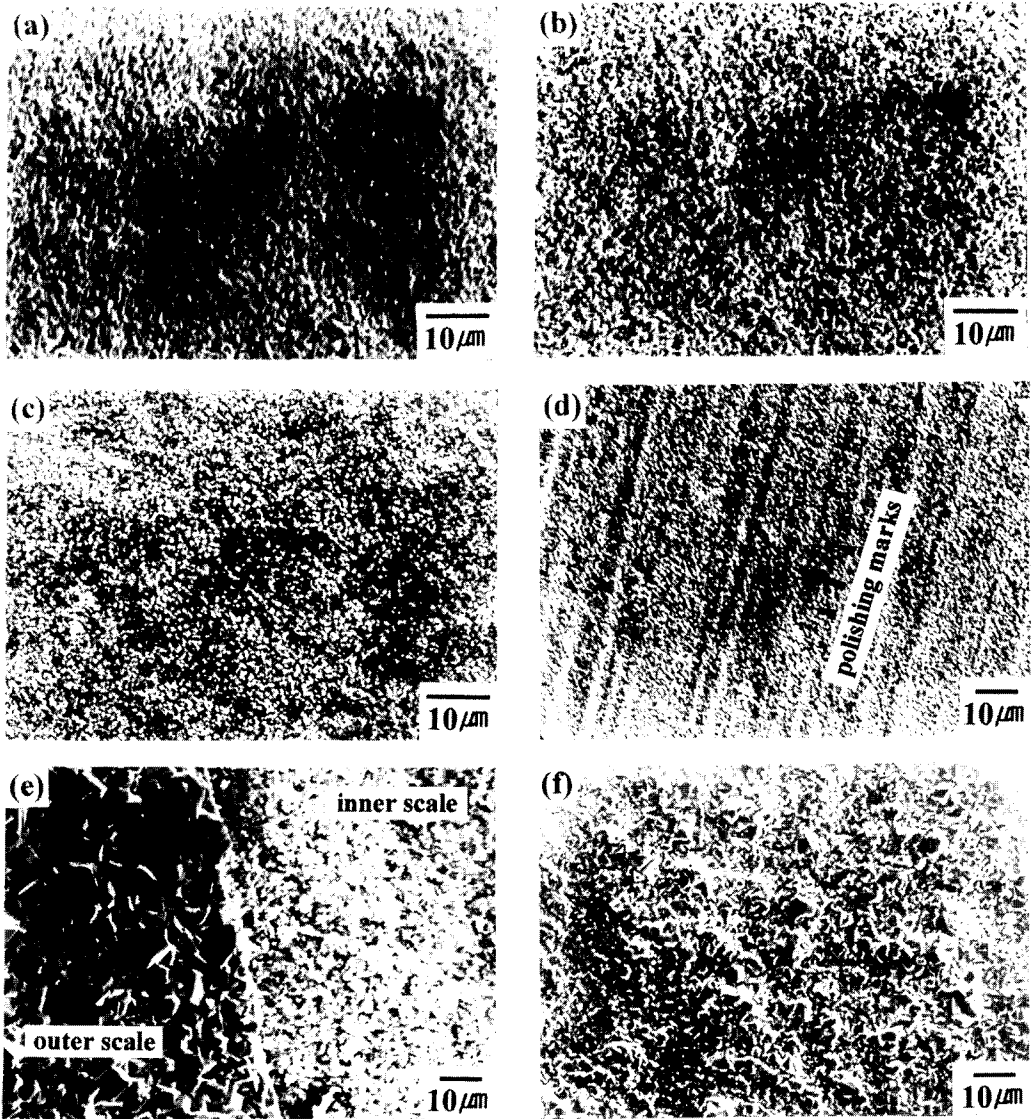


Fig. 4. SEM micrographs of top view of the scales formed after oxidation in air.
 (a) Pure TiAl, 900°C for 1 hr, (b) $Ti_{52}Al_{48}$ -2%Fe, 900°C for 1 hr,
 (c) $Ti_{52}Al_{48}$ -4%Fe, 900°C for 1 hr, (d) $Ti_{52}Al_{48}$ -6%Fe, 900°C for 1 hr,
 (e) $Ti_{52}Al_{48}$ -2%Fe, 900°C for 30 hr, (f) $Ti_{52}Al_{48}$ -6%Fe, 900°C for 30 hr.

산화막 아래의 산소영향지역으로 구성되어 있어 기존의 많은 TiAl 합금에서 관찰되는 산화막 구조와 동일하다^{10,15)}. 그런데, 산화막의 두께를 보면 순수한 TiAl은 약 34 μm 인데 반해, TiAl-6%Fe 합금은 약 24 μm 으로 더 얇으므로 내산화성이 좋을

알 수 있었지만, 산화막은 두 종류 모두 모재와의 계면이 취약하여 모재로부터 쉽게 박리될 수 있음을 알 수 있다. 참고로, 본 실험에서 순수한 TiAl 합금 및 저 Fe 농도의 TiAl 합금의 경우 산화막의 박리가 심하여 모재 위에 형성된 산화막의 많은

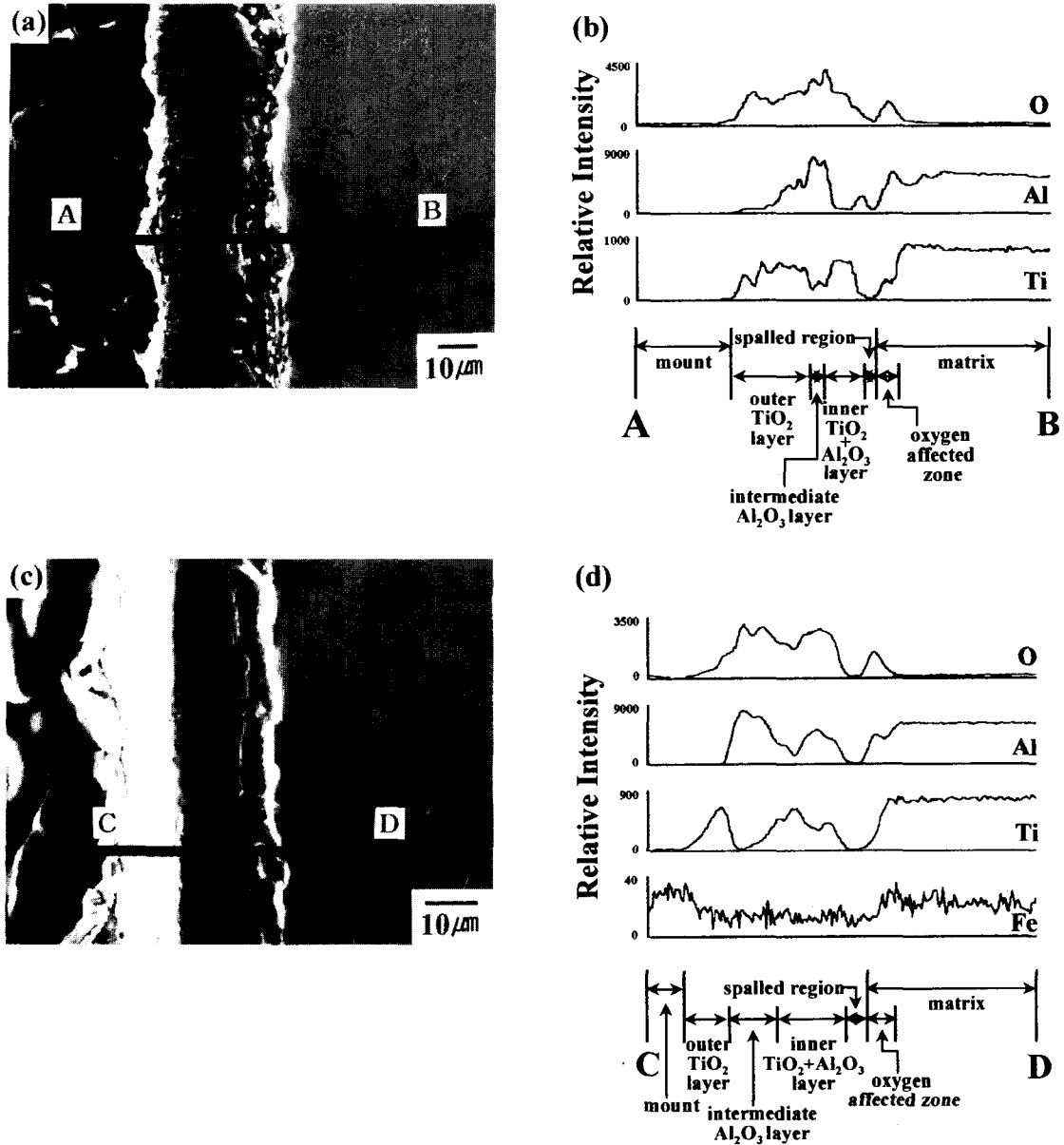


Fig. 5. Cross-sectional scale and EPMA line profile after oxidation at 900 °C for 30 hr in air.

(a) EPMA image of pure TiAl, (b) line profile across A and B,
 (c) EPMA image of Ti₅₂Al₄₈-6%Fe, (d) line profile across C and D.

부분이 떨어져나가 횡단면을 관찰할 수 없을 정도였으며, Fig. 5(a)는 산화막이 모재에 잘 붙어 있는 것에 대해 촬영한 것으로서 순수한 TiAl합금 위에 생성된 산화막으로서는 비교적 치밀한 조직

과 연속적이고 뚜렷한 Al₂O₃ 중간층을 이루고 있다^{10,15)}. 또한, Fig. 5(d)로부터 TiAl-Fe합금 산화막내에서는 철이온이 균일하지만 모재쪽 보다는 낮은 농도로 고용되어 있어 Fe의 산화막으로의 의

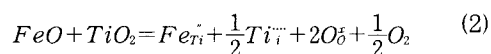
부확산은 느리게 일어남을 알 수 있다.

이상의 실험결과와 같이 Fe를 첨가함에 따라 TiAl의 내산화성이 증진된 이유는 다음과 같이 설명된다. TiAl합금의 산화시 형성되는 TiO_2 와 $\alpha-Al_2O_3$ 중, 비양론적 화합물인 TiO_2 는 많은 내부 결함을 가지기 때문에 빠른 성장속도를 지닌 비보호적 산화물이며, 양론적 화합물인 Al_2O_3 는 결함이 거의 없어 아주 느린 성장속도를 가지므로 TiAl 합금을 산화로부터 보호하는 주 역할을 한다. n형 반도체인 TiO_2 의 주요 결함은 외부 산소분압에 따라 +3가, +4가의 침입형 Ti이온 ($[Ti^{3+}]$, $[Ti^{4+}]$), 또는 +2가의 산소공공 ($[V_O^{\bullet}]$)인데, TiAl합금 산화시 외부 TiO_2 층은 침입형 Ti 이온의 외부확산에 의해, 내부 ($TiO_2+Al_2O_3$) 혼합층은 산소이온의 내부확산, 즉 산소공공의 외부확산에 의해 반응이 지배된다⁶⁾.

어떤 종류의 결함이 TiO_2 내에 지배적으로 존재하더라도 차후 서술 결과는 동일하므로 산소공공의 경우는 생략하고, +4가의 침입형 Ti이온이 지배적인 결함이라고 할 때 Kröger-Vink 기호식을 이용하여 TiO_2 내의 결함을 표시하면



여기서, e' 는 침입형 Ti이온과 전기적 중성을 이루기 위해 존재하는 -1가의 전자이다. 한편, 3성분계 FeO-Fe₂O₃-TiO₂ 상태도¹¹⁾에 의하면, TiO_2 내에는 철산화물이 일부 고용 가능한데, TiAl-Fe 합금에서 FeO가 생성되어 TiO_2 산화물 내에 고용될 때 아래 (2)식과 같이 침입형 Ti이온의 농도가 증가되어 Fe가 TiAl합금에 첨가되기 전(Fe가 doping되기 전)과 비교하여 합금의 산화속도가 증가하게 된다.



여기서, Fe_{Ti}^{\bullet} 는 Ti자리에 Fe이온이 치환되어 -2가의 유효전하 (effective charge)를 가짐을, O_2^{\bullet}

는 산소자리에 위치한 산소이온으로 전기적 중성을 의미한다. TiO_2 산화물 내에 낮은 전하의 양이온을 가진 FeO가 고용되면 TiO_2 의 성장 속도가 빨라짐을 의미하는 (2)식은, 본 실험에서 관찰된 Fe 첨가에 따라 TiAl합금의 내산화성이 증진된 사실과 반대 결과이다. 만약, FeO가 TiO_2 내의 고용한도를 넘을 정도로 충분히 많이 생겨 FeO로 석출되었다면, FeO의 성장속도는 TiO_2 에 비해 $10^{0.8} \sim 10^{1.4}$ 배, Al_2O_3 보다는 $10^{6.8} \sim 10^{7.8}$ 배 정도 빠르므로¹⁶⁾, 이 또한 본 실험에서 관찰된 Fe첨가에 따른 TiAl합금의 내산화성 증진 현상을 설명할 수 없다.

Al_2O_3 내에는 FeO가 거의 불용인데¹⁷⁾ 극소량의 FeO가 고용될 경우 +2가의 Fe이온이 +3가의 Al 격자자리로의 치환할 경우, (2)식과 같은 방법으로 Al이온의 농도를 증가시켜 Al_2O_3 의 성장속도를 촉진시킨다. 이 경우 내산화성이 증진될 수 있으므로 본 실험에서 관찰된 사실과 부합된다. 한편, 기존의 TiAl-Nb 합금의 산화에 관한 연구¹⁸⁾에 의하면, 산화시 생성된 Nb₂O₅가 상호 불용인 TiO_2 와 Al_2O_3 사이에 접착재 역할을 하여 치밀한 산화막을 형성시켜 이온의 빠른 확산을 방지하여 내산화성을 증진시켰는데, 본 연구에서도 FeO와 같은 철산화물이 TiO_2 와 Al_2O_3 사이에 접착재 역할을 하였다면 내산화성이 증진될 수도 있을 것으로도 추측할 수 있다. 이는 앞으로 3성분계 TiO_2 - Al_2O_3 -FeO 상태도가 도출되어 FeO가 TiO_2 와 Al_2O_3 간의 상호 고용도를 높임이 밝혀지면 확인될 수 있을 것이다. 이상의 설명을 요약하면, Fe 첨가에 따른 TiAl 합금의 내산화성 증진은, Fe산화물의 Al_2O_3 내로의 고용에 의한 Al_2O_3 성장 촉진효과가 TiO_2 내로의 고용에 의한 TiO_2 성장 촉진효과보다 우세하기 때문에, Al_2O_3 가 보다 많이 형성될 수 있었기 때문으로 사료된다. 또한, 산화막 내에 고용되어 있는 Fe산화물이 TiO_2 와 Al_2O_3 의 산화막의 접착력을 증가시켜 산화막을 치밀하게 하였을 가능성도 있다.

4. 결 론

Ti₅₂Al₄₈에 (2, 4, 6at%)Fe를 첨가한 합금에 대해 800, 900°C에서 등온산화실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 모든 온도구간에서 산화반응이 확산에 의해 지배됨을 의미하는 포물선적 거동을 나타내었고, 모든 합금에서 온도가 증가할수록 산화저항은 감소하였고 산화물의 박리가 관찰되었다.

2) Fe의 함량이 증가할수록 순수한 TiAl합금과 비교하여 내산화성은 증진되었으며 산화물의 접착력은 향상되었다. 이는 Fe 첨가에 따른 산화물 결정립 미세화에 의한 효과적인 성장응력 이완, Al₂O₃산화막 형성 촉진효과 때문으로 사료된다.

3) 생성된 산화물은 최외각으로부터 비보호적인 TiO₂ 외부층, 치밀하고 연속적인 Al₂O₃ 보호 중간층, 및 (TiO₂+ α -Al₂O₃) 내부 혼합층으로 구성되어 있었으며, 소량 첨가한 Fe는 산화막내에 균일하게 분포되어 있었다. 산화막-모재 계면에서는 취약한 산화막의 파괴가 일어났고, 산화막 아래에는 외부에서 침입한 산소에 의해 산소 영향부가 존재하였다.

참 고 문 헌

- H. A. Lipsitt : Proc. of MRS Symp, 39, C. C. Koch, C. T. Liu and N. S. Stoloff (ed.), MRS, Boston, MA, (1985) p. 351
- Y. W. Kim : J. Met., 46(7) (1994) 30
- B. Dongan, R. Wagner and P. A. Beaven : Scrip. Metall., 25 (1991) 773
- Y. W. Kim, and F. H. Froes : High Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler(ed.), TMS, Warrendale, PA, (1990) p. 465
- Y. W. Kim and D. M. Dimiduk : J. Met., 43(8) (1991) 40
- Y. Shida and H. Anada : Oxid. Met., 45 (1996) 197
- Ternary Alloys, G. Petzow and G. Effenberg (ed.), VCH, NY, vol. 5 (1992) p. 456
- J. M. Rakowski, F. S. Pettit, G. H. Meier, F. Dettenwanger, E. Schumann and M. Ruhle : Scrip. Metall., 33 (1995) 997
- G. H. Meier and F. S. Pettit : Mater. Sci. Eng., A153 (1992) 548
- 이동복 : 대한금속학회보, 10 (1997) 312
- R. W. Taylor : Am. Mineralogist, 49 (1964) 1026
- Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakugami and T. Yamane : J. Mater. Sci., 24 (1989) 1599
- 최송천, 조현준, 이동복 : 한국표면공학회지, 26 (1993) 235
- D. B. Lee, J. H. Park, Y. H. Park and Y. J. Kim : Mater. Trans., JIM, 38 (1997) 306
- S. A. Kekare, D. K. Shelton and P. B. Aswath : Structural Intermetallics, R. Darolia et al. (ed.), TMS, Warrendale, PA, (1993) p. 325
- I. C. I. Okafor and R. G. Reddy : J. Met., 51 (1999) 35
- K. Rosenbach and J. A. Schmitz : Arch. Eisenhuettenwes., 45 (1974) 843
- G. Welsch and A. I. Kahveci : Oxidation of High Temperature Intermetallics, T. Grobstein and J. Doychak(ed.), TMS, Warrendale, PA, (1989) p. 207