

Ti-Ni계 합금분말의 미세조직 및 상변태거동에 미치는 밀링조건의 영향

강상호 · 남태현

경상대학교 재료공학부, RECAPT

The Effect of Milling Conditions on Microstructure and Phase Transformation Behavior of Ti-Ni Based Alloy Powders

Sang-ho Kang and Tae-hyun Nam

RECAPT, Division of Materials Engineering, Gyeongsang National University,

Chinju, Gyeongnam 660-701, Korea

(Received December 7, 2000)

Abstract Ti-50Ni(at%) and Ti-40Ni-10Cu(at%) alloy powders have been fabricated by ball milling method, and their microstructure and phase transformation behavior were investigated by means of scanning electron microscopy/energy dispersive spectrometry, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffractions and transmission electron microscopy. In order to investigate the effect of ball milling conditions on transformation behavior, ball milling speed and time were varied. Ti-50Ni alloy powders fabricated with the milling speed more than 250 rpm were amorphous, while those done with the milling speed of 100 rpm were crystalline. In contrast to Ti-50Ni alloy powders, Ti-40Ni-10Cu alloy powders were crystalline, irrespective of ball milling conditions. DSC peaks corresponding to martensitic transformation were almost discernable in alloy powders fabricated with the milling speed more than 250 rpm, while those were seen clearly in alloy powders fabricated with the milling speed of 100 rpm. This was attributed to the fact that a strain energy introduced during ball milling suppressed martensitic transformation.

1. 서 론

Ti-Ni합금은 우수한 형상기억효과, 연성 및 내식성을 가지므로 여타의 형상기억합금에 비하여 실용화에 매우 유리한 위치를 차지하고 있다. 그러나 Ti-Ni 형상기억합금을 실용화하는데 있어서 다음의 2가지 측면이 장애요인으로 지적되고 있다. 그 중 하나는 변태온도의 조성의존성이 매우 크다는 사실로 등원자비 조성으로부터 Ni농도가 0.1 at% 변화하면 변태온도는 10 K 변화한다.¹⁾ 둘째는 가공성의 문제로 Ti-Ni 형상기억합금은 소성가공성은 우수하지만 절삭, 연마 등의 기계기공성이 열악하므로 최종 형상이 복잡한 경우 제조가 어렵다.

상술한 장애요인을 극복하기 위하여 분말야금법을 적용하기 위한 시도가 다각적으로 이루어져 왔다. 순금속 Ti과 Ni분말을 이용한 최근의 연구결과를 요약

하면 첫째, Ti-Ni 합금의 평형상태도에 나타난 바와 같이 TiNi의 금속간화합물 주위에는 안정상인 $TiNi_3$ 와 Ti_2Ni 가 생성된다.^{2,3)} 둘째, 등원자비 조성의 TiNi 소결체를 제조하기 위하여 열처리하면 Ni의 확산속도가 Ti보다 매우 빠르므로 소결시 Ni의 위치에 Kirkendall 공공이 형성된다.⁴⁾ 셋째, 소결시 고상반응만을 이용하는 경우 균일한 소결체를 얻기 위해서는 장시간의 소결이 필요하다. 넷째, 급속한 가열은 Ti과 Ni의 연소반응을 일으켜 소결체의 밀도가 낮아지고 형상이 크게 변화한다.^{5,6)}

연소반응 속도를 감소시키고 동시에 균일한 소결체를 제조하기 위해서 Zhang⁷⁾은 고상소결과 액상소결을 조합한 방법을 제안하였다. 그 결과 소결체의 밀도는 이론밀도의 80-85%에 이를 수 있고 약 4.6%의 변태변형율을 얻을 수 있었다. Green⁸⁾은 고상소결과 액상소결에서 치밀화의 차이점과 이것이

형상기억효과에 미치는 영향을 조사한 결과 고상소결의 경우 밀도는 이론밀도의 약 85%에 이르지만 액상소결의 경우 약 65%에 머무름을 일았고 합금의 균질성은 액상소결의 경우가 우수하여 변태생성열이 주조법에 의해 제조된 합금의 80%에 이름을 보고하였다. 이들 결과로부터 순금속 분말을 이용하여 소결체를 제조하는 경우 밀도는 이론밀도의 85% 이상에 이를수 없어 치밀화에 한계가 있음을 알 수 있고 85% 이상의 밀도를 갖는 경우 소결체의 균일성을 확보할 수 없음을 알 수 있다. 따라서 Ti과 Ni 순금속 분말을 이용하여 Ti-Ni 합금 소결체의 치밀화와 균일성을 동시에 달성하는 것은 매우 곤란하다.

한편 Kato⁹⁾은 순금속 분말이 아닌 Ti-Ni 합금분말을 이용하여 소결체를 제조한 후 형상기억효과를 조사한 결과 우수한 형상기억특성을 나타냄을 보고하였다. 이는 우수한 형상기억특성을 나타낼 수 있는 Ti-Ni합금 소결체를 제조하기 위해서는 합금분말을 사용하여야 함을 의미한다. 한편 Ti-Ni-Cu 형상기억 합금은 Ti-Ni합금과는 달리 형상기억특성이 우수한 B2-B19 변태를 유기시킬 수 있어 실용화의 측면에서 매우 유망한 합금이다.¹⁰⁾ 그러나 Cu농도가 10at% 이상이 되면 가공이 불가능하므로 동 합금의 실용화를 위해서는 제조시 분말야금법이 매우 유리할 것으로 지적되고 있다.

본 연구진은 형상기억합금 제조에 분말야금법을 적용하기 위한 전 단계로서 볼 밀링법을 이용하여 Ti-Ni 및 Ti-Ni-Cu 형상기억합금 분말을 제조하고 제조된 분말의 미세구조 및 상변태특성을 연구한 바가 있다.^{11,12)} 그 결과 열탄성형 마르텐사이트 변태거동을 나타내는 합금분말이 성공적으로 제조되고 합금분말의 상변태거동은 볼 밀링조건에 의존함을 알았다. 그러나 볼 밀링조건이 합금분말의 상변태거동에 미치는 원인에 관한 연구는 아직 수행되어 있지 못하다.

따라서 본 연구에서는 합금분말 제조를 위한 볼밀링 조건을 체계적으로 변화시키고 얻어진 합금분말의 미세조직 및 상변태거동을 조사하여 볼 밀링조건이 합금분말의 상변태거동에 미치는 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

순 Ti, Ni 및 Cu 분말을 볼 밀링하여 Ti-50Ni(at%) 및 Ti-40Ni-10Cu(at%) 합금 분말을 제조하였다. 그림 1은 본 합금분말제조에 사용된 Ti, Ni, Cu 원료분말을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. Ti, Ni, Cu 원료분말의 평균 입자 크기는 각각 25 μm, 2 μm, 15 μm이다. 밀링매체로서 용기 및 볼은 스테인레스강을 이용하였고 볼과 분말의 비율은 50:1로 하였다. 합금분말의 미세조직 및 상변태거동에 미치는 밀링조건의 영향을 조사하기 위하여 밀링조건을 350 rpm 10시간, 250 rpm 10시간, 100 rpm 100시간, 100 rpm 30시간, 100 rpm 10시간으로 변화시키면서 분말을 제조하였다. 볼 밀링에 의하여 제조된 분말의 형상 및 합금원소의 분포를 조사하기 위하여 주사전자현미경관찰 및 EDS(energy dispersive spectrometer) 분석을 하였고, 결정구조를 조사하기 위하여 X선회절시험을 하였으며 미세구조관찰을 위하여 투과전자현미경관찰을 하였다. 제조된 분말은 석영관에 진공봉입하고 850°C에서 1시간 유지한 후 열음물에 훈칭하였다. 열처리된 분말의 결정구조를 조사하기 위하여 X선회절시험을 하였고 상변태거동을 조사하기 위하여 시차주사열분석을 하였다. X선회절시험은 CuKα를 이용하여 수행하였고 시차주사열분석시 가열·냉각속도는 10°C/min이었다. 투과전자현미경 시료는 합금분말을 Ni에 매몰시킨 후 직경 3 mm의 원판으로 절단하고 이온밀링하여 제조하였다. 투과전자

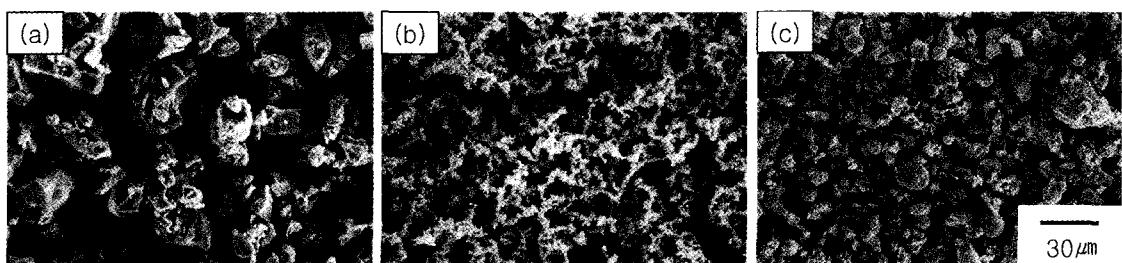


Fig. 1. SEM micrographs of elemental Ti, Ni and Cu powders: (a) Ti powders, (b) Ni powders and (c) Cu powders.

현미경관찰은 JEOL-2010을 사용하였고 가속전압은 200 kV이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 밀링분말의 미세조직

그림 2는 그림 1의 원료분말을 볼 밀링하여 얻어진 Ti-40Ni-10Cu(at%) 분말의 주사전자현미경 관찰 결과이다. 그림 2(a)는 350 rpm에서 10시간, 2(b)는 100 rpm에서 30시간, 그림 2(c)는 100 rpm에서 100시간 밀링하여 얻어진 분말의 결과로 350 rpm의 경우 불규칙한 형상을 하지만 100 rpm의 경우에는 구형의 형상을 갖는다. 또한 동일한 100 rpm의 밀링속도의 경우 밀링시간이 30시간에서 100시간으로 증가함에 따라 분말의 크기도 30 μm에서 100 μm로 증가함을 알 수 있다. 유사한 결과가 Ti-50Ni 2원합금 분말에서도 관찰되었다.

볼 밀링에 의하여 제조된 분말의 합금화 상태를 조사하기 위하여 X선회절시험을 하였고 그 결과를 그림 3에 나타낸다. 그림 3(a)는 Ti-50Ni(at%) 2원합금의 결과이고, 3(b)는 Ti-40Ni-10Cu(at%) 3원합금의 결과이다. 먼저 Ti-Ni 2원합금에서 350 rpm, 250 rpm에서 밀링한 경우 X선회절도형상에 뚜렷한 결정질에 대응하는 회절피-크가 관찰되지 않는다. 그러나 밀링속도가 100 rpm이 되면 원료분말인 Ti, Ni에 해당하는 회절피-크가 관찰된다. 350 rpm에서 밀링하여 얻어진 분말의 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰하고 얻어진 결과를 그림 4에 나타낸다. 그림 4(a)는 명시야상이고 그림 4(b)는 이에 대응하는 전자선회절도형이다. 그림 4(b)의 전자선회절도형은 비정질에 대응하는 전형적인 halo pattern이다. 따라서 350 rpm의 밀링속도로 제조된 Ti-Ni 합금 분말은 비정질상태

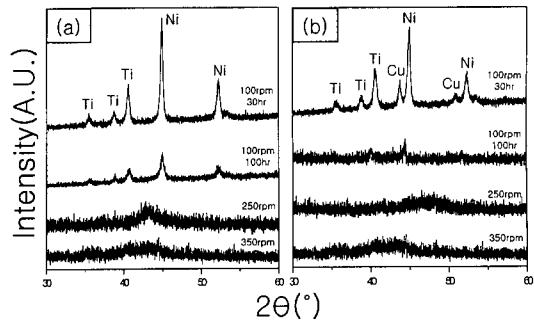


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of as-milled alloy powders fabricated by ball milling method: (a) Ti-50Ni (at%) alloy powders and (b) Ti-40Ni-10Cu (at%) alloy powders.

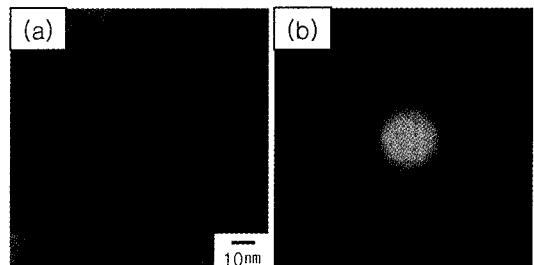


Fig. 4. TEM observation results of as-milled Ti-50Ni (at%) alloy powders fabricated by ball milling at a rotating speed of 350 rpm: (a) is a bright field image and (b) is an electron diffraction pattern corresponding to (a).

임을 알 수 있다. 또한 250 rpm에서 볼 밀링하여 얻어진 분말도 투과전자현미경관찰 결과 비정질임을 확인하였다. 이상의 결과로부터 Ti-50Ni 2원합금의 경우 볼 밀링속도가 250 rpm 이상이 되면 비정질 합금상이 얻어짐을 알 수 있다.

한편 그림 3(a)로부터 알 수 있듯이 100 rpm에서 30시간 볼밀링한 경우 뚜렷한 결정질의 피-크가 관

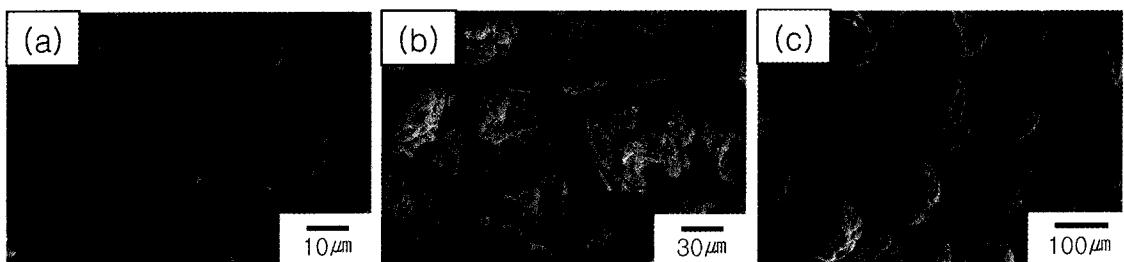


Fig. 2. SEM micrographs of as-milled Ti-40Ni-10Cu (at%) powders fabricated by ball milling method: (a) 350 rpm, (b) 250 rpm, (c) 100 rpm.

찰되지만 100시간 볼 밀링한 경우에는 회절피-크의 강도가 크게 감소함을 알 수 있다. 이러한 원인을 규명하기 위하여 투과전자현미경 관찰을 하였고 얻어진 결과를 그림 5에 나타낸다. 그림 5(a)는 명시야상이고 그림 5(b) 및 5(c)는 각각 그림 5(a)의 A 및 B영역에서 얻은 전자선회절도형이다. 그림 5(b)의 회절도형은 전형적인 halo pattern과 강도는 약하지만 결정질에 대응하는 회절점이 관찰된다. 따라서 영역 A는 주로 비정질이고 약간의 결정질이 존재하는 것으로 판단된다. 한편 그림 5(c)의 회절도형은 완전한 결정질에 대응함을 알 수 있다. 따라서 영역 B에는 결정질만이 존재하는 것으로 판단된다. 즉 100시간 볼 밀링한 경우에 회절피-크의 강도가 크게 감소한 이유는 비정질이 존재하기 때문이라고 판단된다.

Ti-40Ni-10Cu합금 분말의 X선회절시험결과에서도 (그림 3(b)) Ti-50Ni합금과 같이 250 rpm 이상의 밀링속도에서는 결정질의 피-크가 관찰되지 않지만 100 rpm에서는 원료분말의 회절피-크가 나타나고 동일한 100 rpm에서는 밀링시간이 증가함에 따라 회절피-크의 강도가 감소하였다. 250 rpm이상 밀링속도의 경우 X선회절도형에서 결정질 피-크가 관찰되지 않은 원인을 규명하기 위하여 350 rpm 밀링속도에 의

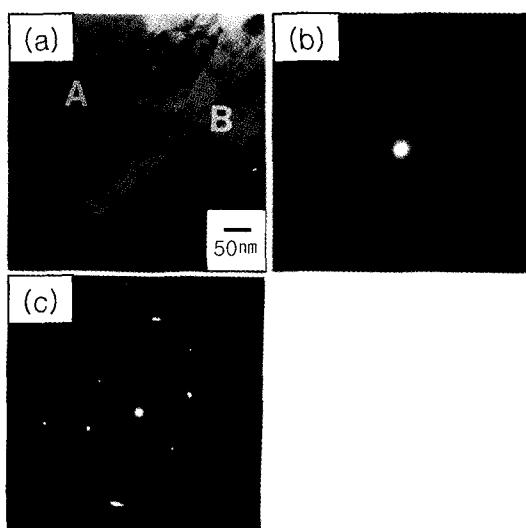


Fig. 5. TEM observation results of as-milled Ti-50Ni(at%) alloy powders fabricated by ball milling at a rotating speed of 100 rpm: (a) is a bright field image, (b) and (c) are electron diffraction patterns corresponding to A and B in (a).

해 얻어진 Ti-40Ni-10Cu 분말을 투과전자현미경 관찰을 하였다. 그럼 6(a)는 명시야상이고, 6(b)는 전자선회절도형이다. 그림 6(b)의 전자선회절도형은 결정질에 대응하는 전형적인 ring pattern이다. 또한 그림 6(a)로부터 결정질의 결정립크기는 약 25 nm임을 알 수 있다. 따라서 Ti-40Ni-10Cu 합금분말의 X선회절도형에서 결정질의 피-크가 관찰되지 않았던 것은 Ti-50Ni 합금분말에서와 같이 밀링에 의한 비정질화에 기인하는 것이 아니고 결정립미세화에 기인하는 것으로 판단된다. 이전의 연구에 의하면 Cu농도가 5at%이하인 합금의 경우 350 rpm의 밀링속도로 합금분말을 제조하면 비정질이 얻어지고 Cu농도가 20at%가 되면 결정질이 얻어짐이 보고되었다.¹¹⁾ 본 연구에서 사용된 Ti-40Ni-10Cu 합금에서도 결정질의 분말이 제조되므로 Cu첨가가 비정질화를 억제시킬 수 있다고 결론지을 수 있다. 한편 Ti-Ni-Cu 합금 분말을 100 rpm에서 볼밀링하여 제조하는 경우 결정립의 크기는 0.2 μm이상으로 증가함이 보고되어 있다.¹²⁾

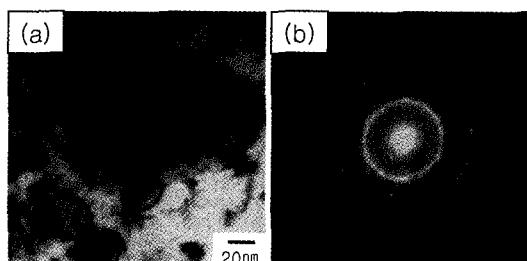


Fig. 6. TEM observation results of as-milled Ti-40Ni-10Cu(at%) alloy powders fabricated by ball milling at a rotating speed of 350 rpm: (a) is a bright field image and (b) is an electron diffraction pattern corresponding to (a).

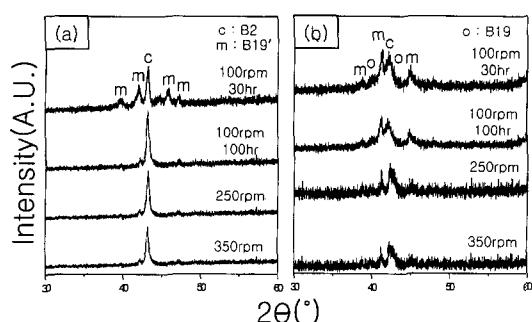


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Ti-50Ni and Ti-40Ni-10Cu(at%) alloy powders heat treated at 1123 K for 1 hr after ball milling.

3.2. 밀링후 열처리한 합금분말의 상변태거동

그림 7은 볼 밀링에 의하여 제조된 합금분말을 열처리한 후 결정구조를 조사하기 위하여 X선회절시험한 결과이다. 그림 7(a)는 Ti-50Ni 합금의 결과로서 볼밀링조건에 관계없이 B2 모상과 B19' 마르텐사이트에 대응하는 피-크가 관찰됨을 알 수 있다. 한편 그림 7(b)는 Ti-40Ni-10Cu 합금의 결과로서 볼 밀링 조건에 관계없이 B2 모상, B19 마르滕사이트, B19' 마르滕사이트의 피-크가 동시에 관찰됨을 알 수 있다. 이와같이 Ti-Ni의 Ni을 Cu로 치환함으로 인하여 B19 마르滕사이트가 유기되는 사실은 주조법에 의하여 제조된 합금에서도 이미 보고된 바가 있다.^{10,13)}

열처리된 합금분말의 변태거동을 조사하기 위하여 시차주사열분석하고 얻어진 결과를 그림 8에 나타낸다. 그림 8(a)는 Ti-50Ni 합금분말의 결과이고, 8(b)는 Ti-40Ni-10Cu 합금분말의 결과이다. 볼 밀링속도가 250 rpm이상인 경우에는 합금분말의 조성에 관계없이 가열·냉각시 마르滕사이트변태에 기인하는 뚜렷한 흡열·발열피-크가 관찰되지 않는다. 한편 100 rpm에서 볼밀링한 Ti-40Ni-10Cu 합금분말의 경우에는 가열·냉각시 마르滕사이트변태에 기인하는 흡열·발열피-크가 관찰되고 볼밀링시간이 감소함에 따라 피-크의 형상이 뚜렷해지는 것을 알 수 있다. 그림 7의 X선회절시험에 의하면 볼밀링조건에 무관하게 모두 B19' 혹은 B19 마르滕사이트의 피-크가 관찰되었다. 그럼에도 불구하고 시차주사열분석곡선상에 큰 차이를 나타내는 이유로는 볼밀링조건의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

먼저 Ti-50Ni 합금분말의 경우 시차주사열분석 곡선에서 뚜렷한 흡열·발열피-크가 관찰되지 않았던

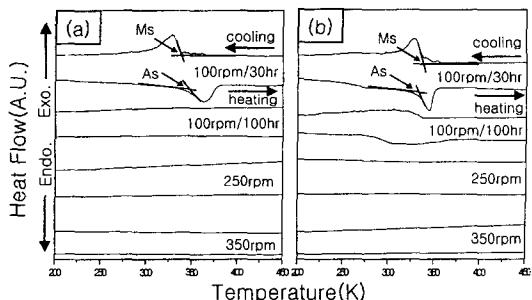


Fig. 8. DSC curves of alloy powders heat treated at 1123 K for 1 hr after ball milling: (a) Ti-50Ni alloy powders and (b) Ti-40Ni-10Cu alloy powders.

350 rpm, 250 rpm 밀링조건에서는 그림 4로부터 알 수 있듯이 비정질이었다. 그러나 시차주사열분석 곡선에서 뚜렷한 흡열·발열피-크가 관찰되었던 100 rpm 밀링조건에서는 그림 5로부터 알 수 있듯이 결정질이 관찰되었다. 따라서 볼 밀링에 의한 비정질화가 합금분말의 상변태거동에 영향을 미치는 것으로 생각할 수도 있다. 그러나 Ti-40Ni-10Cu 합금분말의 경우 그림 6으로부터 알 수 있듯이 뚜렷한 흡열·발열피-크가 관찰되지 않았던 350 rpm, 250 rpm 밀링 조건에서도 결정질이었다. 따라서 시차주사열분석 곡선에서 뚜렷한 흡열·발열피-크가 관찰되지 않았던 사실이 볼 밀링에 의한 합금분말의 비정질화에 기인하는 것은 아니라고 판단된다.

주조법에 의하여 제조된 Ti-Ni계 합금을 가공열처리(냉간가공 후 어닐링)하면 시차주사열분석 곡선에서 흡열·발열피-크의 폭이 증대되고 열량이 감소한다고 보고되어 있고 이는 냉간가공시 도입된 변형에너지의 영향인 것으로 알려져 있다.^{14,15)} 그림 8로부터 알 수 있듯이 100 rpm에서 볼밀링한 경우 볼밀링 시간이 30시간에서 100시간으로 증가함에 따라 시차주사열분석 곡선에서 흡열·발열피-크의 폭이 증대되고 열량이 감소된다. 볼 밀링에 의하여 합금분말을 제조하는 경우 도입되는 변형에너지에는 밀링속도가 증가함에 따라 밀링시간이 증가함에 따라 증가할 것으로 예상된다. 따라서 350 rpm, 250 rpm의 밀링속도로 제조된 합금분말의 시차주사열분석 곡선에서 뚜렷한 흡열·발열피-크가 관찰되지 않았던 것은 과도

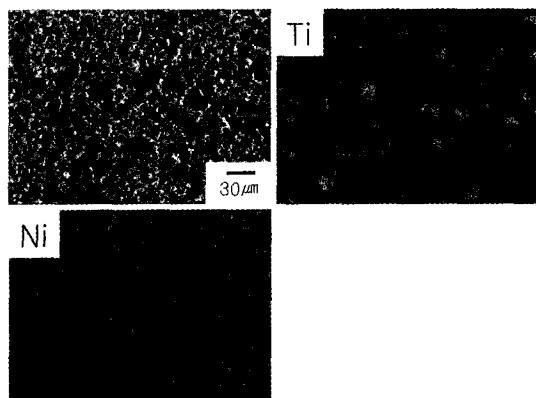


Fig. 9. Electron probe mapping of Ti-50Ni alloy(at%) powders fabricated by ball milling at a rotating speed of 100 rpm for 10 hr.

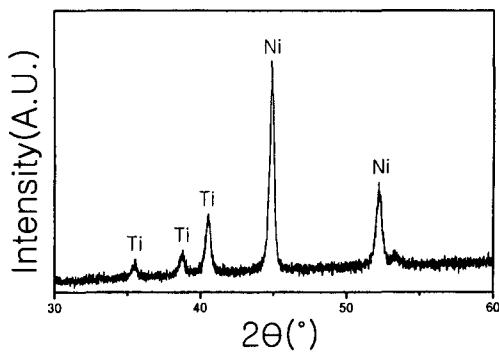


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of Ti-50Ni(at%) alloy powders fabricated by ball milling at a rotating speed of 100 rpm for 10 hr.

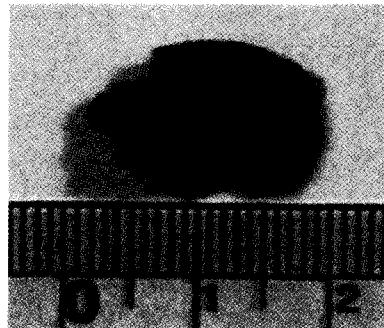


Fig. 11. The shape of the Ti-50Ni(at%) alloy powders heat treated at 1123 K for 1 hr after ball milling at a rotating speed of 100 rpm for 10 hr.

한 변형에너지 도입에 기인하는 것으로 판단된다. 볼 밀링시 부여되는 에너지를 더욱 감소시키기 위하여 100 rpm, 10시간 밀링하여 얻어진 Ti-50Ni합금 분말의 형상과 합금원소의 분포를 조사하기 위하여 주사전자현미경관찰 및 EDS 분석한 결과를 그림 9에 나타낸다. 그림으로부터 알 수 있듯이 볼 밀링 후 Ti과 Ni분말의 크기 및 형태는 원료분말과 유사하고 Ti과 Ni의 영역이 서로 명확히 구분된다. 그림 10은 합금분말을 X선화질시험한 결과로서 Ti과 Ni에 대응하는 희석피-크가 뚜렷하게 관찰된다. 따라서 100 rpm에서 10시간 볼밀링하여 제조된 Ti-50Ni 분말에서는 Ti과 Ni이 단순히 혼합되어진 상태임을 알 수 있다.

그림 11은 100 rpm에서 10시간 볼밀링하여 제조된 Ti-50Ni 분말을 850°C에서 1시간 열처리한 후 형상을 관찰한 결과이다. 열처리에 의하여 분말이 서로

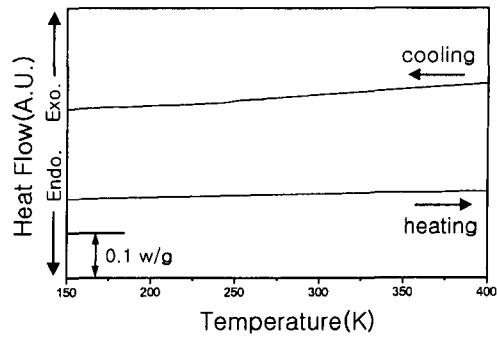


Fig. 12. DSC curves of Ti-50Ni(at%) alloy powders heat treated at 1123 K for 1 hr after ball milling at a rotating speed of 100 rpm for 10 hr.

Table 1. EDS analyses of Ti-50Ni(at%) alloy powders fabricated by ball milling at a rotating speed of 100 rpm for 10 hr

	Compositions (at%)		
	Area 1	Area 2	Area 3
Ti-Ni alloy powders 100 rpm/10 hr	46Ti-54Ni	49Ti-51Ni	45Ti-55Ni

융착되어 잉고트를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이는 순 Ti과 Ni이 열처리에 의하여 발열반응하고 그 결과 분말의 용해가 발생하였기 때문인 것으로 판단된다. 그림 12는 그림 11의 잉고트를 이용하여 시차주사열분석한 결과이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 마르텐사이트변태에 대응하는 흡열·발열피-크가 관찰되지 않는다. 변형에너지가 크게 감소하였음에도 불구하고 흡열·발열피-크가 관찰되지 않는 이유를 규명하기 위하여 잉고트내의 농도분포를 EDS 분석하고 그 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1로부터 알 수 있듯이 잉고트부위에 따라 4at%Ti의 농도차가 발생한다. Ti-Ni합금의 변태온도는 0.1at%Ti농도 변화에 의하여 약 10°C 변화함이 보고되어 있다. 따라서 4at%Ti의 농도차는 약 400°C의 변태온도의 변화를 야기시키며 그 결과 시편의 부위별로 변태온도의 차이가 크기 때문에 시차주사열분석 곡선상에서 흡열·발열피-크가 관찰되지 않는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Ti-50Ni(at%) 및 Ti-40Ni-10Cu(at%) 합금분말의 미세조직 및 상변태거동에 미치는 밀링조건의 영향

에 대하여 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. Ti-50Ni 합금분말에서 350 rpm, 250 rpm에서 밀링한 경우 비정질분말이 얻어졌다. 그러나 밀링속도가 100 rpm이 밀링시간이 100시간인 경우 합금분말은 비정질과 결정질의 혼합상태가 되며 밀링시간이 30시간 이하에서는 완전한 결정질 상태이었다.
2. Ti-40Ni-10Cu 합금분말에서는 Ti-50Ni 합금분말과는 달리 밀링조건에 관계없이 완전한 결정질 상태이었다. 따라서 Ti-Ni 합금의 Ni을 Cu로 치환하면 비정질화가 억제됨을 알았다.
3. 열처리한 합금 분말은 밀링속도가 250 rpm 이상인 경우 시차주사열분석 곡선상에 뚜렷한 흡열·발열 피-크를 나타내지 않았다. 그러나 밀링속도가 100 rpm인 경우에는 흡열·발열피-크를 나타내었으며 밀링시간이 100시간에서 30시간으로 감소함에 따라 보다 뚜렷하고 폭이 감소된 피-크를 나타내었다. 이는 밀링속도 및 밀링시간이 감소함에 따라 합금분말에 도입되는 변형에너지가 저하하기 때문이었다.
4. 볼 밀링에 의한 비정질화는 열처리 후 합금분말의 상변태거동에 영향을 미치지 않았다.

참고문헌

1. J. E. Hanlon, S. R. Butler and R. J. Wasilewski : Trans. TMS-AIME, **239** (1967) 1323
2. "Binary alloy phase diagram" : ASM, **2**, (1986) 1768
3. J. C. Hey and A. P. Jardine : Mater. Sci. Eng., **A188** (1994) 291
4. G. F. Bastin and G. D. Rieck : Metall. Trans., **5** (1974) 1817
5. H. C. Yi and J. J. Moore : Scripta Metall., **22** (1988) 1889
6. H. C. Yi and J. J. Moore : J. Mat. Sci. Lett., **8** (1989) 1183
7. N. Zhang, P. B. Khosrovaba, J. H. Lindenhoovious and B. H. Kolster : Mater. Sci. Eng., **A150** (1992) 263
8. S. M. Green, D. M. Grant and N. R. Kelly : Powder Metallurgy, **40** (1997) 43
9. H. Kato, T. Koyari, S. Miura, K. Isonishi and M. Tokizane : Scripta Metall., **24** (1990) 2335
10. T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu : Mat. Trans., JIM, **31** (1990) 959
11. T. H. Nam, S. G. Hur and I. S. Ahn : Metals & Mat., **4** (1998) 61
12. S. H. Kang, S. G. Hur, H. W. Lee and T. H. Nam : Metals & Mat., **6** (2000) 381
13. Y. Shugo, F. Hasegawa and T. Honma : Bull. Res. Inst. Mineral Dress. Metall., **37** (1981) 80
14. T. Todoroki : J. Jpn. Inst. Met., **49** (1985) 439
15. T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu : Mat. Trans., JIM, **33** (1991) 814