# 粉體의 物性이 燒結性과 微構造에 미치는 影響

池　應　業
<仁荷大學校 敎授>

## Ⅰ. 序　論

粉體의 特性이 燒結性과 形成되는 微構造에 미치는 直接的인 影響에 대해서는 아직까지 充分한 硏究가 이루어지지 않고 있어서 未知의 部分이 많다. 粉體의 調製와 最終으로 얻어지는 微構造 사이에는 많은 中間過程이 介在되어 있고 또한 이들 中間過程의 하나하나에는 많은 變數가 包含되어 있어서 이들 變數의 調節은 容易한 일이 아니다. 이 論文의 目的은 粉體의 特性이 燒結性 및 微構造에 미치는 影響을 例示하고 이들에 대하여 學術的으로 考察하는데 있다. 따라서 여기서 論議하는 事例들은 實驗對象인 特定粉體에 限하고 다른 種類의 粉體에 있어서도 類似한 一般的인 效果가 얻어질 수는 있으나 變數의 微細한 變化로서도 이같은 效果의 一般化는 얻어질 수 없다는 點을 미리 強調해 두고자 한다. 그러나 燒結性과 微構造의 成功的인 調節을 위해서 가장 重要한 要素는 粉體調製에서 일어나는 中間過程의 變數들을 어떻게 調節하느냐에 달려 있는 것이다.

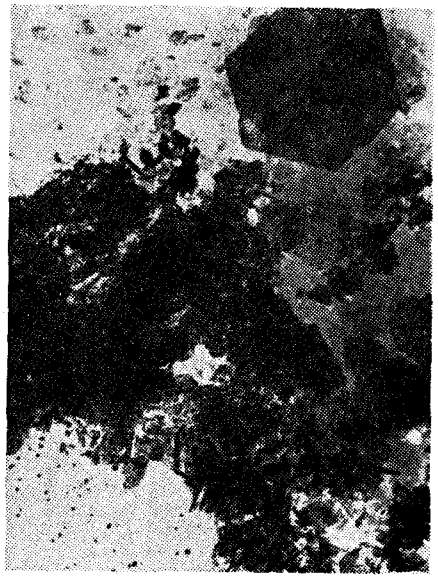
## Ⅱ. 粉體의 特性과 母體物質의 特性

$Mg(OH)_2$가 MgO로 되는 것과 같은 熱分解反應으로 얻어지는 酸化物의 粉體特性에 대하여 考察해 보면 反應하는 동안에 母體粒子의 하나하나 속에서 無數히 많은 酸化物의 核이 生成됨으로써 比容積의 큰 變化를 수반한다. 그리고 이와같은 熱分解反應에 있어서는 分解溫度 바로 위에서 가장 높은 表面積을 얻을 수 있으며 얻어진 酸化物粉體의 粒子形態와 크기는 母體粒子의 特性에 따라 크게 달라지는 것이 一般的이다.

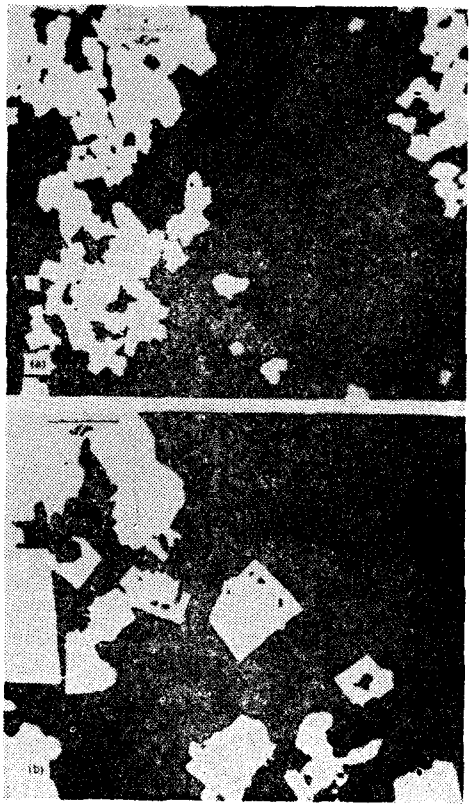
<Fig-1>은 $Mg(OH)_2$를 400°C에서 熱分解하여 얻은 MgO인데 母體粒子의 形態를 그대로 維持하고 있으며[1] BeO[2], $ThO_2$[3] 및 $UO_2$[4] 에서도 같은 現象을 나타낸다. <Fig-2>는 $Th(C_2O_4)_2$ (10°C 및 100°C에서 沈澱시킨)의 熱分解로부터 얻어진 $ThO_2$의 粒子들인데[3] $Th(C_2O_4)_2$가 沈澱할 때는 立方型으로 生成하였으며 沈澱溫度가 높을수록 粒子는 커지는데 이것을 熱分解로서 $ThO_2$로 될때에도 立方形態는 그대로 維持된다. 또한 $Th(OH)_4$, $Th(CO_3)_2$ 및 $Th(C_2O_4)_2$로부터 각각 얻어진 3種의 $ThO_2$는 母體化合物에 따라 각각 상이한 粉體 特性을 나타낸다.[5,6] $Th(OH)_4$ 및 $Th(CO_3)_2$로부터 얻어진 $ThO_2$는 粒度에 있어서 $Th(C_2O_4)_2$로부터 얻은 $ThO_2$보다

크고 粒子의 形態에 있어서도 不規則性을 나타내었으며 이들 酸化物들의 燒結性에 있어서도 각각 상이한 性質을 나타낸다.

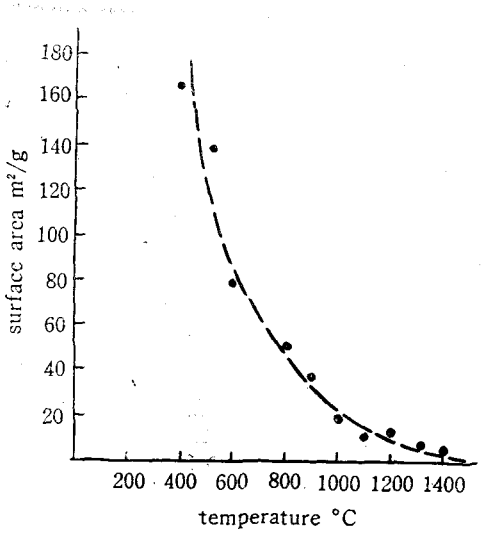
熱分解에 의하여 얻어지는 酸化物의 表面積은 그 煅燒溫度에 따라 상당히 큰 變化를 나타내는데 <Fig-3>은 $Mg(OH)_2$의 熱分解로부터 얻은 MgO의 表面積과 煅燒溫度사이의 關係를 나타낸 것이며 <Fig-4>는 여러가지 상이한 煅燒溫度에서 얻은 MgO의 電子顯微鏡寫眞이다. 煅燒溫度가 높아짐에 따라서 表面積의 減少는 심하며 낮은 溫度에서는 母體粒子의 形態가 그대로 維持되나 溫度가 높아지면서 母體粒子의 形態와는 전혀 달라지고 잘 成長된 結晶形態를 볼 수 있으며 燒結性이 良好해지면서 表面積은 크게 減少하는 傾向을 나타낸다. 煅燒溫度가 높아짐에 따라서 結晶이 成長하는 機構는 아직까지 완전히 究明되지 않았으나 몇가지 가능한 解析을 내릴 수 있는 現象들은 찾아볼 수 있다.



<Fig-1> Magnesia prepared from $Mg(OH)_2$ at 400°C



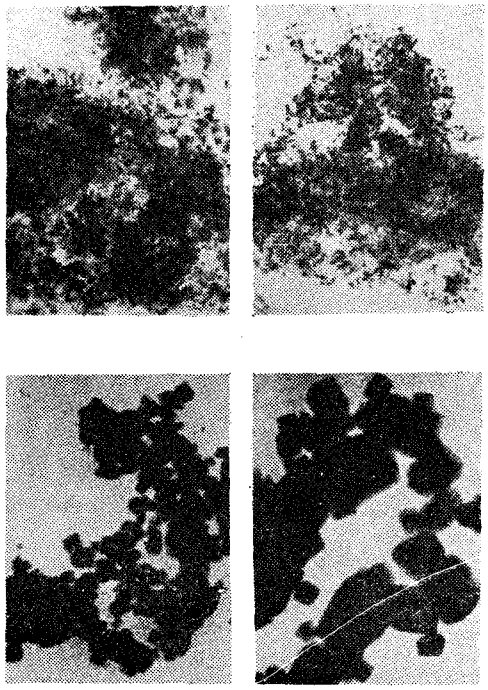
<Fig-2> Thoria prepared from oxalate precipitated at (a) 10°C and (b) 100°C



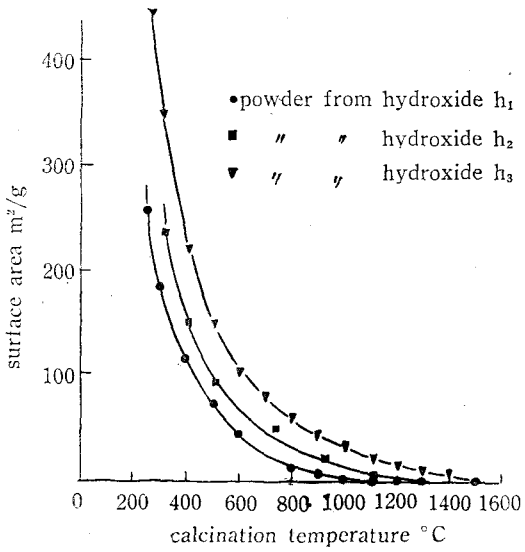

<Fig-3> Surface area—temperature of calcination relationship for MgO prepared from $Mg(OH)_2$

Anderson과 Morgan[7]의 硏究에 의하면 1000°C에서 MgO의 生成을 觀察하면 眞空에서의 成長率은 4mmHg의 水蒸氣存在下에서의 成長率의 약 1/1000[8] 程度 느리다. 이와같은 觀察은 結晶粒子의 成長은 일종의 表面現象으로서 表面擴散이 절대적인 役割을 하고 있다는 것을 시사하고 있다.

水蒸氣가 結晶成長에 주는 影響 以外에 다른 種類의 不純物도 역시 結晶成長에 상당한 影響을 주는 것으로 期待된다[8]. <Table-1>은 3種의 $Be(OH)_2$의 ($H_1$, $H_2$ 및 $H_3$) 不純物含量을 分析한 것으로 存在하는 不純物들 中에서 Si, Na, F 및 S의 네가지가 主要한 不純物인데 이 中에서 S는 一般的으로 BeO 結晶成長에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 따라서 $H_1$, $H_2$ 및 $H_3$의 세가지 $Be(OH)_2$에서 Si, Na 및 F의 不純物 含量을 보면 各各 10,700, 5,700 및 465 ppm이다. 이들 3種의 $Be(OH)_2$를 여러 溫度에서



<Fig-4> **Electron microsgraphs of MgO powders after calcination at various temperatures (13,000×).**




<Fig-5> **Surface area—temperature of calcination relationships for BeO powders.**

煆燒하여 BeO를 生成시켜 그 表面積을 測定하면 <Fig-5> 不純物含量과는 反對方向으로 增加하는 傾向을 나타낸다. 즉 不純物含量이 작은 $H_3$型의 表面積이 가장 많은 것으로 나타났는데 이것은 結晶粒子의 成長이 가장 양호하기 때문이다. 또한 電子顯微鏡의 觀察에 의하면 $H_1$型의 $Be(OH)_2$에서는 煆燒溫度 700°C까지는 生成하는 BeO의 粒子形態가 母體粒子의 形態와 같았는데 800°C부터는 針狀結晶으로 변하는 現象을 볼수 있었으며, $H_3$型의 $Be(OH)_2$를 煆燒할 경우에는 結晶粒子가 훨씬 작아졌으며 1200°C~1400°C까지 溫度를 上昇하여도 生成된 BeO의 粒子는 母體粒子의 形態를 그대로 유지하고 있었다.

분명히 化合物의 熱分解로부터 얻어지는 酸化物粉體의 特性은 다음과 같은 變數에 의하여 相

當히 큰 影響을 받는다.

① 母體化合物의 種類

② 母體化合物中에 包含되어 있는 不純物의 種類와 量

③ 假燒溫度

④ 假燒雰圍氣

<Table-1> **Chemical analyses of beryllium hydroxides**

| Element | Impurity Content (ppm of BeO content) | | |
|---|---|---|---|
| | $H_1$ | $H_2$ | $H_3$ |
| Fe | 140 | 200 | 67 |
| Si | 1,700 | 1,300 | 170 |
| Al | 30 | 50 | 35 |
| Mg | 200 | 420 | 170 |
| Na | 6,000 | 2,000 | 85 |
| Li | 200 | 0.5 | <0.2 |
| Ca | 150 | 170 | 25 |
| B | 0.5 | 0.5 | 4 |
| F | 3,000 | 2,400 | 210 |
| S | <3 | 1,200 | 50,000 |

## Ⅲ. 燒結性과 微構造에 미치는 影響

一般的으로 粉體의 壓縮成形體를 燒成하였을 때 最高密度의 燒結體는 中間程度의 假燒溫度(900°C~1,100°C)에서 製造된 酸化物粉體를 試料로 使用하였을 때 얻을 수 있다. 그 以下의 너무 낮은 溫度에서 假燒하여 製造된 酸化物은 粉體自體에 氣孔이 많고 表面積이 높아 낮은 壓縮密度를 招來하기 때문이다. 또한 이러한 低溫假燒粉體의 壓縮成形物을 燒成할 때 높은 密度의 燒結體를 얻지 못하는 이유로서는 다음과 같은 2個의 影響을 들 수 있을 것이다.

① 過度로 微粒이기 때문에 燒結되는 힘은 대단히 強하고 粒子 하나 하나의 속에서 자체적으로 燒結의 中心部를 이룩하게 되어 內部收縮이 強하게 일어난다.

② 앞 章에서 설명한 結晶成長이 粒子內部에서 일어나고 이에 따른 原子의 移動(擴散)은 全體的으로 볼 때 氣孔을 形成하는 結果가 된다.

또한 反對로 너무 高溫에서 假燒된 酸化物은 結晶粒子의 成長이 너무 良好하여 粒子가 크기 때문에 高密度의 燒結體를 얻을 수가 없다. 따라서 本章에서는 最高密度를 얻을 수 있는 中間假燒溫度와 關聯하여 不純物의 影響 粒子의 集合狀態 및 處理方法의 影響 등에 따라 粉體의 燒結特性이 어떻게 變하느냐에 대하여 論議하고저 한다.

### 3-1 不 純 物

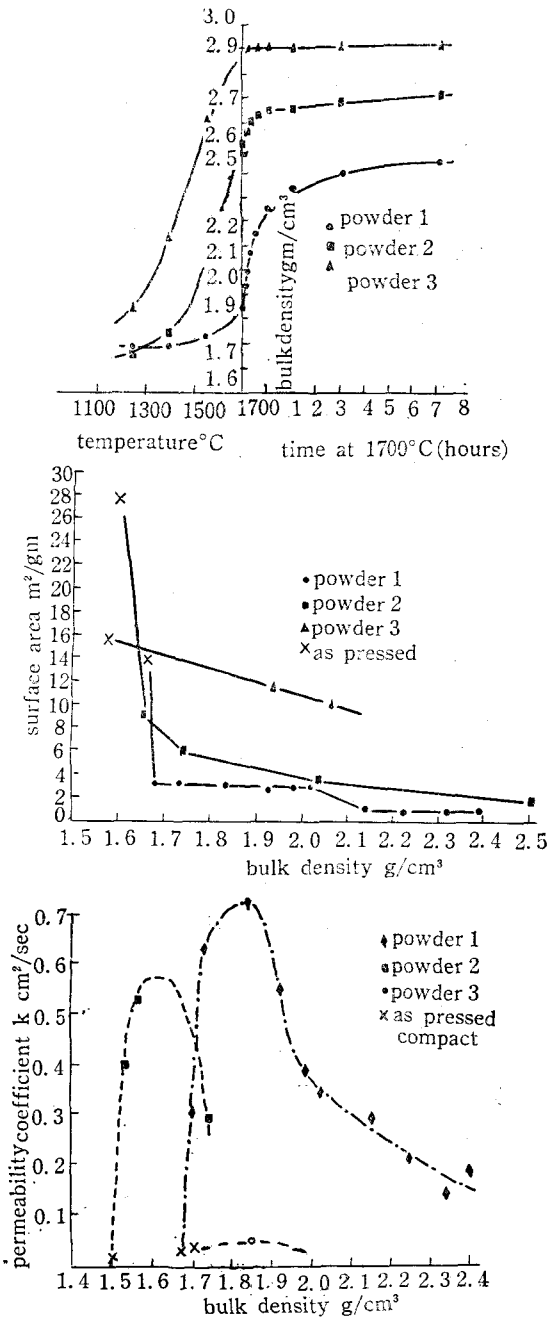
<Table-2>와 같은 3種의 BeO 粉體에 대하여 不純物 燒結性에 미치는 影響을 考慮하고저 한다. 粉體 1 및 2의 BeO는 <Table-1>에 있는 $Be(OH)_2$ $H_1$ 및 $H_2$를 假燒하여 얻은 것이고 粉體 3은 市販의 BeO이다. 粉體 3을 燒成하면 96% 理論密度로 容易하게 燒結되었다. 따라서 粉體 1 및 2의 表面積을 調節함으로써 粉體 3과 같은 物理的 狀態가 되도록 努力하였다. 粉體 1 및 2가 粉體 3과 같은 表面積을 갖기 위해서는 $H_1$-$Be(OH)_2$ 및 $H_2$-$Be(OH)_2$를 각기 800°C 및 925°C에서 假燒하여야 하였으며 이들을 電子顯微鏡으로 觀察한 結果 類似한 形態 및 粒度가 나타났다.

<Table-2> **Chemical analysis of BeO powders**

| Element | Powder | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| Fe | 40 | 110 | 65 |
| Al | 10 | 35 | 80 |
| Mg | 200 | 300 | 40 |
| Li | 300 | 0.5 | 1 |
| Ca | 100 | 150 | <100 |
| B | 0.4 | … | … |
| S | 330 | 1170 | 1670 |
| Na | 3800 | 1400 | 100 |
| Si | 1600 | 1400 | 40 |
| F | 700 | 500 | 80 |

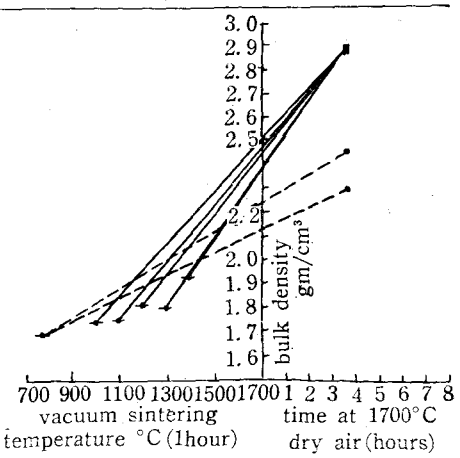
以上과 같이 調製된 3種의 BeO 粉末로부터 壓縮 成形한 試片은 1700°C 에서 維持時間을 달리하여 燒成하고 겉보기 比重, 表面積 및 透氣率을 測定하였다(<Fig-6>). 겉보기 比重은 粉體1에서 2및 3으로 나아가면서 增加하였다. 表面積과 透氣率에 있어서는 粉體 1과 2는 急激한 變化를 나타내는데 粉體 3은 점차적인 變化를 나타내었다. 이와같은 急激한 變化가 粉體 1및 2에서 일어나는 原因으로서는 不純物로서 存在하는 F成分의 作用으로[$BeF_2(g)+H_2O(g)=BeO(S)+2HF$] 成形體內에서 密度의 增加는 없이 結晶粒子의 成長現象이 일어난 것으로 생각된다.

다음으로 眞空에서 假燒한 粉末의 壓縮成形體의 透氣率은 0.22($cm^2$/sec)인데 대하여 空氣中에서 假燒한 粉末의 壓縮成形體의 透氣率은 0.03($cm^2$/sec)로 測定되었다. 이들 두가지 種類의 粉末의 粒度는 서로 近似하나 成形體의 氣空形態에 差가 생기는 것을 觀察할 수 있었다. 眞空에서 處理된 粉末은 큰 氣孔을 形成하는데 대해 空氣中에서 處理된 粉末은 高密度로 燒結될 수 있는 均一하게 分布된 작은 氣孔을 形成하는 것을 觀察할 수 있었다. 따라서 만일 800°C의 空氣中에서 假燒한 粉體를 成形한 다음 一次 眞空中에서




<Fig-6> **Density, surface area, and permeability changes during the sintering of beryllia powders.**

加熱處理함으로써 結晶粒子의 成長을 억제하고 그 後에 空氣中에서 燒成하면 高密度의 燒結體를 얻을 수 있을 것으로 推理된다. 空氣中에서 假燒한 BeO를 1500°C 眞空中에서 4時間 一次 燒成한 다음 空氣中에서 1700°C로 3時間半동안 燒成하였더니 2.95g/cm³의 燒結體를 얻을 수 있었다(<Fig-7>).




<Fig-7> **Densification data for compacts of hydroxide $H_1$ powder (air-calcined at 800°C) sintered combined vacuum and air treatment.**

### 3-2 粒子의 集合狀態

粒子의 集合狀態가 燒結性에 미치는 效果가 크다는 것은 두가지 種類의 BeO 粉體에 대한 實驗에서 알 수 있다. <Table-3>은 이들 두가지 粉末의 分析 結果인데 化學組成이 類似하고 粒子의 크기도 거의 같다. 그러나 粒子의 集合狀態는 대단히 相異하다. 즉 UOX 粉末은 쉽사리 小粒子로 分散되는데 Minox 粉末은 分散이 잘되지 않는다. Ultrasonic 分散裝置로서 UOX 粉末은 10分間에 完全 分散되었는데 Minox 粉末은 100分이 所要되었다. 이 두가지 種類의 粉末의 成形體에 대한 燒結性 曲線을 <Fig-8>에 나타내었는데 UOX 粉末이 월등하게 우수한 燒結性을 보여주고 있는 바 이것은 粉末의 集合狀態의 差異에서 오는 것이다.

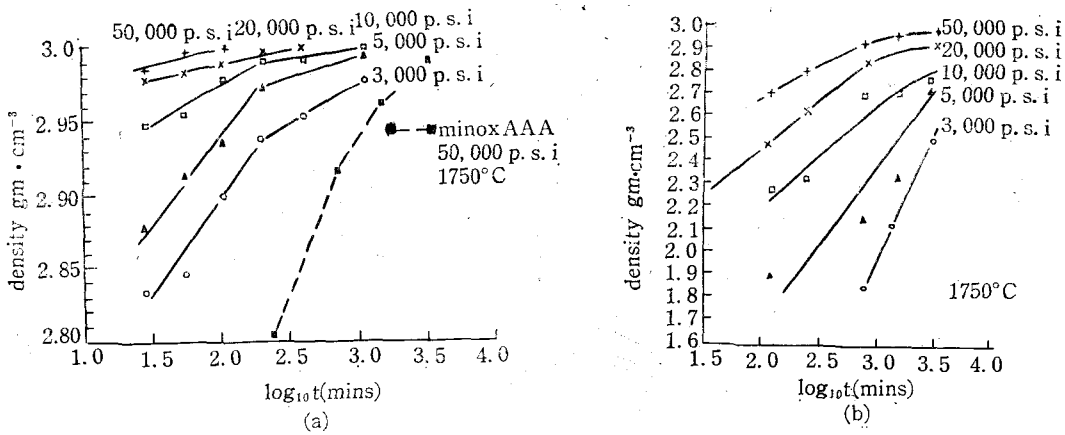
<Table-3> **Chemical analyses of BeO powders**

| Impurity | UOX (ppm) | Minox AAA (ppm) |
|---|---|---|
| Ca | 20 | 35 |
| Fe | <5 | 35 |
| Mg | 30 | 12 |
| Na | 30 | 80 |
| Al | 15 | 50 |
| Li | 1 | 1 |
| Si | 40 | 70 |
| B | 0.6 | 5 |
| Zn | <10 | 15 |
| K | <10 | 30 |
| S | 400 | 133 |
| Cl | 13 | 5 |
| F | 10 | 50 |

또한 Steele 등은[12] BeO와 $UO_2$의 成形體의 透氣率을 粒度와 粉末의 集合狀態와 關聯시켜서 硏究하였다. 試料로 使用한 $UO_2$ 自由粉末의 BET 表面積은 0.8m²/g이며 結晶粒子徑*은 0.68$\mu$이며 BeO 自由粉末의 BET 表面積은 10m²/g이며 結晶粒子徑은 0.20$\mu$이었다. 成形體의 氣孔平均 크기 및 表面積은 透氣率로부터 Adzum, Carman 및 Arnell[13] 公式을 使用하여 計算하였다. 計算된 平均氣孔 크기는 <Table-4>에, 1600°C에서 燒成한 試片의 密度와 같이 표시하였다.

計算된 平均氣孔 크기는 粒子의 크기에 比해서 월등히 작게 나타났는데(粒子의 크기는 30~40$\mu$) 오히려 結晶粒子의 크기에 가까운 값이다. $UO_2$와 BeO 粉末의 成形體는 <Table-4>의 最

*結晶粒子徑 : 粒子 크기(一般的)가 아니고 結晶粒子 하나의 平均 크기임.




<Fig-8> **Densification data for (a) UOX and (b) Minox powder compacts at 1750°C.**

高成形壓에서 (48tons/in²) 平均氣孔 크기가 각각 0.13 $\mu$ 및 0.043 $\mu$인데 이 값은 結晶粒子徑 0.68 $\mu$ 및 0.20 $\mu$의 약 1/5에 해당하는 값으로 이것은 공의 單純立方配列에서 생기는 氣孔의 크기가 공의 直徑의 약 1/5이 되는 것과 一致한다. 따라서 粉末의 壓縮成形에서 생기는 氣孔構造를 決定하는 要素는 單結晶粒子의 크기라는 것을 알 수 있다. 또한 $UO_2$ 및 BeO 粉末의 成形體에 대한 密度, 透氣率 및 BET 表面積들의 값은 <Table-5>와 같다. <Table-5>에서 보면 BeO의 경우에는 透氣率로부터 計算된 表面積의 값과 BET 表面積의 값이 서로 잘 부합하는데 이것은 BeO의 成形에 있어서는 낮은 成形壓力下에서도 集合粒子들이 單結晶粒子로 分散되고 氣孔構造가 均一한 分布를 하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 $UO_2$의 경우를 보면 낮은 成形壓力下에서 透氣率로부터 計算된 表面積의 값이 BET 表面積의 값보다 대단히 작다. 이것은 氣體의 흐름이 集合粒子들 사이에 생긴 큰 氣孔들을 통하여 주로 일어나기 때문이며 낮은 成形壓力으로

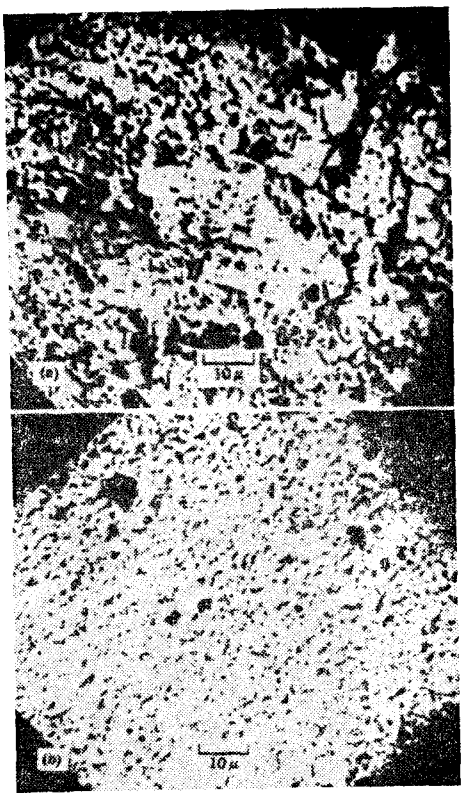
<Table-4> **Characteristics of powder compacts**

| Powder | Pressing Pressure (tons/in²) | Mean Pore Size ($\mu$) | Relative Sintered Density |
|---|---|---|---|
| $UO_2$ | 6 | 0.52 | 0.68 |
| | 12 | 0.36 | 0.75 |
| | 24 | 0.22 | 0.81 |
| | 48 | 0.13 | 0.88 |
| BeO | 6 | 0.052 | 0.78 |
| | 12 | 0.058 | 0.85 |
| | 24 | 0.052 | 0.90 |
| | 48 | 0.043 | 0.94 |

<Table-5> **Powder characteristics obtained from measurements on pressed cmpacts**

| Powder | Pressing Pressure (tons/cm²) | Density (g/cc) | Permeability Surface Area (m²/g) | B.E.T. Surface Area (m²/g) |
|---|---|---|---|---|
| $UO_2$ | 6 | 5.39 | 0.32 | 0.85 |
| | 12 | 5.29 | 0.49 | 0.95 |
| | 24 | 6.23 | 0.66 | 0.95 |
| | 48 | 6.71 | 0.90 | 1.05 |
| BeO | 6 | 1.44 | 11.0 | 11.1 |
| | 12 | 1.50 | 11.0 | |
| | 24 | 1.68 | 9.0 | |
| | 48 | 1.78 | 9.1 | |

서는 集合粒子들이 單結晶粒子들로 分散되지 않는다는 것을 시사하고 있다. 그러나 成形壓力이 높아짐에 따라 두 表面積의 값은 가까워지는데 이것은 BeO의 경우와 같이 集合粒子가 分散되어 均一한 氣孔分布를 가지게 되는 까닭이라 생각된다. $UO_2$粉末과 BeO粉末의 成形에서 일어나는 이와같은 氣孔構造의 差異點은 이들 두 粉末을 24tons/cm² 壓力으로 成形하여 理論密度의 80%로 燒結된 두 窯業體의 組織寫眞에서 볼 수 있다(<Fig-9>). <Fig-9>에서 보는 바와 같이 $UO_2$體는 不均一한 氣孔構造를 나타내고 있으며 BeO體는 均一한 構造를 보여준다.




<Fig-9> **Electron micrographs of replicated fracture surfaces of pellets sintered to 80% theoretical density (a) $UO_2$, (b) BeO.**

### 3-3 粉末의 處理

試料粉末의 특별한 처리가 燒結組織에 미치는 效果에 대한 硏究는 그다지 많지 않다. Evans 등에 의하여 硏究된 結果를 보면[17] UOX BeO를 아무 處理없이 받은 그대로 成形하여 燒成하면 容易하게 97% 理論密度의 燒結體를 얻을 수 있는데 그 組織에는 相當히 많은 氣孔을 가지고 있다. 이것은 集合粒子가 그대로 存在하기 때문이며 UOX BeO粉末試料를 100mesh 체를 通過시키면 組織에서 상당한 氣孔을 除去할 수 있었다고 한다.

또한 Reeve 등도 UOX BeO粉末의 處理에 대하여 硏究하였는데[18] 받은 그대로의 BeO粉末中에는 100μ程度의 상당히 큰 集合粒子도 볼 수 있었다고 한다. 받은 그대로의 UOX BeO粉末을 成形하여 燒成하였더니 不均一한 組織을 나타내었는데 粉碎함으로써 均一한 組織을 얻고저 많은 努力을 하였다. 이들은 두가지 粉碎方法을 採擇하였는데 ①磁器製 pot mill에 $Al_2O_3$- Ball을 사용하는 방법과 ② Neoprene 內張을 한 pot mill에 BeO-Ball을 使用하는 方法이다. ①의 方法으로서는 큰 集合粒子의 除去를 볼 수 있었는데 1時間 粉碎에서 效果가 나기 시작하여 10時間까지 效果가 더욱 좋아졌으며 ②의 方法에서는 BeO-Ball로부터 떨어져나온 粗粒子조각을 相當量 볼 수 있었으며 20時間의 粉碎에서 1% 까지 이와같은 粗粒의 量이 增加하는 것을 볼 수 있었다. 그리고 粉碎時間이 增加함에 따라 燒結密度는 繼續 減少하였다.

$UO_2$粉末에서 받은 試料 그대로(未處理)와 Micronizing處理를 한 것에 대한 硏究結果를 보면[20] 未處理된 試料를 成形하여 1650°C에서 燒成하면 97%의 理論密度까지는 얻을 수 있는데

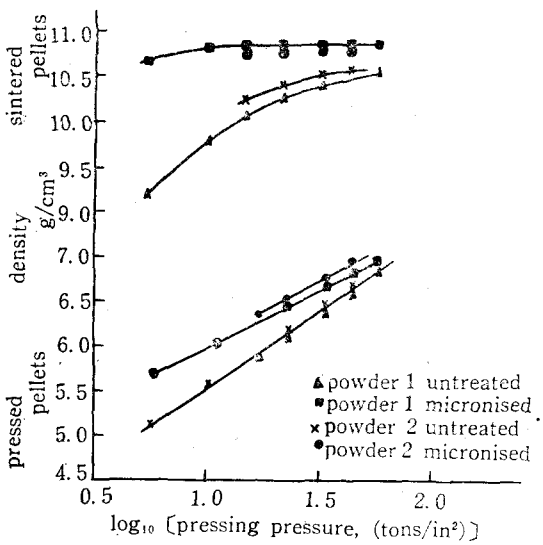
<Fig-10> Shaded replica of higher-density $UO_2$ pellet, 10.5g/cm³.

<Fig-11> Shaded replica of sintered pellet preparated from micronized $UO_2$ powder, 10.8g/cm₃.

그 燒結體의 組織에서는 比較的 氣孔이 많은 部分을 볼 수 있고(<Fig-10>) micronizing 處理를 한 試料를 成形한 다음 燒成하면 均一한 組織을 얻을 수 있다(<Fig-11>). <Fig-12>에서는 $UO_2$의 未處理試料와 micronizing 處理를 한 試料의 成形體와 燒結體에 대하여 成形壓力과 密度 사이의 關係를 나타내었다.

## Ⅳ. 結 論

單結晶粒子의 크기와 形態, 集合粒子의 크기와 形態 및 粒子의 集合狀態 등과 같은 粒子의 物理的 特性은 燒結性 및 그 組織構造에 대단히 큰 影響을 준다는 것을 몇가지 硏究例를 통하여 알 수 있었다. 또한 不純成分의 除去 또는 利用 및 集合粒子를 單結晶粒子로 分散시킬 수 있는 處理 등은 燒結體의 組織構造를 均一化하고 高密度化하는데 큰 效果를 나타낼 수 있었다.




<Fig-12> Effect of compacting pressure on the pressed and sintered densities of compacts prepared from treated and untreated $UO_2$ powder.

## References


1. P.J.Anderson and R.F. Horlock, *Trans.Faraday Soc.*, **58**, 1993(1962).
2. D.T.Livey and A.W.Hey, *Proc. Ist Int. Conf. Beryllium Oxide. J. Nucl. Mat.*, **14**, 285(1964).
3. U.D.Allred,S.R. Buxton, and J.P.McBride. *J. Phys. Chem.*, **61**, 117 (1961).
4. J.C.Clayton and S.Aronson,*J. Chem.Eng. Data*, **6**, 43(1961).
5. C.Elyard,unpublished work.
6. S. K. Kantan, R.V. Raghavan, and G.S. Tendokav, *proc. 2nd United Nations Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*,1958, P.1705.
7. P.J.Anderson and P.L.Morgan, *Trans. Faraday Soc*,.**60**, 930(1964)
8. A.W.Hey and D.T. Livey, U.K.A.E.A. unclassified Report AERE-R5066(1965).
9. M.J.Bannister, *Proc. 1st Int. Conf. Beryllium Oxide*,. *J. Nucl. Mat*,. **14** (1964).
10. E.A. Aitken, *J.Am. Ceram. Soc*,. **43**, 627 (1960).
11. J.S.O'Neill and D.T.Livey, U.K.A.E.A.Report AERE-R4912 (1965).
12. B.R.Steele,J.C.Ware,and B.W. Oldfield,*Proc.Brit. Ceram.Soc.*, **3**, 17(1965).
13. P. C. Carman, *Flow of Gases through Porous Media*, Butterworths, New York, 1956.
14. J.R.MacEwan,*J.Am.Ceram.*Soc,. **45**, 37 (1962).
15. H. J. Hamjian and W.C.Lidman, *Trans. AIME*, **197**, 696(1953).
16. P.E.Evans and D.W.Ashall,*Int.J.Powder Metallurg.*, **1**, 32 (1965).
17. J.S.O'Neill and D.T.Livey, U.K.A.E.A. Report AERE-R 4325(1965).
18. K.D.Reeve anb E.J.Ramm, AAEC/E80 (1961).
19. K.D.Reeve and E.J.Ramm, AAEC/E105(1963).
20. B.R.Steele and F. Rigby, unpublished work.