

## W-Cu 합금의 액상소결을 위한 새로운 공정의 개발 : 유동층 환원법

印泰炯 · 李石運 · 朱承基

서울대학교 금속공학과

### A New Process for Liquid Phase Sintering of W-Cu Composite ; Fluidized Beds Reduction Method

Tae-Hyoung Ihn, Seok-Woon Lee and Seung-Ki Joo

Seoul Nat'l Univ. Dept. Met. Eng.

**초 록**  $1\mu\text{m}$  이하의 텅스텐 분말에 구리를 균일하게 코팅하는 공정을 새로이 개발했다. 구리가 코팅된  $1\mu\text{m}$  이하의 텅스텐 분말을 이용하여 액상소결하였으며, 구리가 균일하게 분포된 W-Cu 합금을 얻을 수 있었다. 본 연구에서 개발된 방법에 의해 구리의 함유량을 10wt.% 이하로 낮추면서도 균일한 W-Cu 합금을 얻을 수 있었으며, 특히 코발트를 같은 방식에 의해 첨가하면 구리액상이 형성된 후 급격히 치밀화하여 96% 이상의 상대밀도를 갖는 W-Cu 합금을 제작하는데 성공하였다. 코발트 첨가에 의한 급격한 치밀화의 증가는 텅스텐과 구리액상 사이의 접착성 향상에 기인하는 것으로 밝혀졌다.

**Abstract** A new process for uniform coating of copper to submicron tungsten powder has been developed. W-Cu alloy where copper can be uniformly distributed has been made by the liquid phase sintering of thus prepared tungsten powder. It has been found that copper content can be lowered less than 10wt.% in our new process, maintaining the uniform distribution of copper in W-Cu alloy. Relative density above 96% was obtained after the liquid phase sintering when small amount of cobalt was added. It was revealed that the rapid increase of densification rate was due to the enhancement of wettability between tungsten particle and liquid copper.

## 1. 서 론

W-Cu 합금은 높은 강도를 갖고 있는 텅스텐과 구리의 큰 전기 전도도, 열전도도를 이용하여 전기접점재료<sup>1,2,3)</sup> 등에 널리 이용되어 왔다. 또한 최근에는 고출력 집적회로에서 발생하는 열을 제거하기 위해 열흡수재(heat sink)로써 W-Cu 합금이 대두되고 있다<sup>4)</sup>. W-Cu 합금은 텅스텐의 높은 용점 때문에 주로 분말야금법에 의해 제조되며, 특히 W-Cu 상호간에 고용도가 거의 없다<sup>5)</sup>는 점에서 액상소결보다는 주로 용침법에 의해서 제작되어 왔다<sup>6,7)</sup>. 용침법은 예비소결을 통해 텅스텐의 골격을 미리 형성시킨 뒤 이 골격들 틈새로 구리를 용침시켜 치밀한 W-Cu 합금을 제작하는 공정으로, 제작된 W-Cu 합금의 구리농

도가 예비소결된 텅스텐의 기공도에 의해서 결정된다. 따라서 원하는 구리조성을 얻는 것이 쉽지 않고, 특히 10wt.%(이하의 조성을 나타내는 %는 wt.%를 의미함) 이하의 구리가 함유된 W-Cu 합금은 용침방법으로는 제작이 어렵다. 또한 복잡한 형상을 갖는 W-Cu 합금의 경우는 공정상의 특수성으로 인해 제작이 불가능하다. 따라서 다양한 조성과 복잡한 형상의 W-Cu 합금을 제작하기 위한 방법으로서 액상소결 쪽으로 연구가 진행되고 있다.

액상소결에 의해 소결체를 제작하기 위해서는 소결에 참여하는 고상물질과 액상간에 어느 정도의 용해도가 존재하고<sup>8)</sup> 고상과 액상간의 접착각이 작아야만 쉽게 치밀화할 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>9)</sup>. 그러나 텅스텐과 구리는 상호간에 고용도가 거의 없고 접착각도

어느 정도 큰 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>. 또한 큰 비중 차이로 인해 균일한 혼합이 쉽지 않다는 점이 액상소결법에 의해 W-Cu 합금을 제작할 때의 또 다른 문제점이다.

Huppmann<sup>11)</sup>은 고상물질과 액상물질이 소결 전에 미리 균일하게 섞여 있어야 액상 소결시 유리하며, 특히 고상물질 주위에 액상물질이 코팅되었을 때를 혼합도 100%라고 제안하였다. 따라서 혼합도를 높이기 위해서는 구리로 코팅된 미세한 텅스텐 분말을 사용하는 것이 액상소결시 가장 유리하다.

텅스텐 분말에 소량의 전이금속을 첨가하면 텅스텐의 소결온도가 현저히 낮아지게 되며<sup>12~14)</sup> 이들 첨가원소 중에서도 니켈이 가장 우수한 것으로 알려져 있다. W-Cu 합금에도 니켈이나 코발트등의 전이금속을 첨가하여 액상소결한 실험이 있기는 하였으나, 이들은 주로 전기접점재료의 특성을 향상시키기 위한 것에 집중되어 있었으며, 액상소결을 위한 조건을 최적화시키지 못해 전이 금속 첨가시 나타나는 급격한 치밀화현상을 발견하지 못했다<sup>15, 16)</sup>.

본 연구는 다양한 구리 조성의 W-Cu 합금을 액상소결에 의해 제작하기 위해 필수적인 균일한 혼합을 위해 유동층환원법(Fluidized Bed Reduction Method)을 이용하여 텅스텐 분말에 구리를 코팅하여 텅스텐과 구리의 혼합도를 극대화하였고, 텅스텐과 구리의 화학적 상호관계를 변화시켜 액상소결을 활성화시키기 위해 전이금속인 코발트를 소량 첨가하였다. 소결시 텅스텐 분말의 입도에 따른 소결특성을 보기 위해 평균입도가 0.89 $\mu\text{m}$ 와 9.9 $\mu\text{m}$ 의 두 종류의 텅스텐 분말을 사용하였고, 구리 액상량변화에 따른 소결양상을 알아보기 위해 [구리+코발트]의 조성을 5~25%로 변화시켜 액상소결 하였다. 또한 코발트량의 변화에 따른 소결양상의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용한 텅스텐 분말은 대한 중석에서 제공된 것으로서 평균입도는 0.89 $\mu\text{m}$ , 2.33 $\mu\text{m}$ 와 9.9 $\mu\text{m}$ (이하에서 W(0.89)), W(2.33)와 W(9.9)는 각각 텅스텐의 평균입도가 0.89 $\mu\text{m}$ , 2.33 $\mu\text{m}$ 와 9.9 $\mu\text{m}$ 인 것을 의미)고, 텅스텐 분말에 구리와 코발트를 코팅하기 위해 99%의 순도

를 갖는  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  분말을 각각 준비하였다. 염화물 분말을 환원된 후의 조성으로 환산하여 측량한 후 유리병 내에서 텅스텐 분말, 이온 교환수(deionized water)와 함께 혼합하였다. 코발트가 첨가되지 않은 경우는  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 만을 사용하였고 코발트를 첨가한 경우는 두 염화물을 함께 혼합하였다. 이 혼합물을 자석봉에 의해 주기적으로 교반(stirring) 하였으며 이 때 용액의 온도는 110 $^{\circ}\text{C}$  정도로 유지하여 혼합과 동시에 물을 증발시켰다. 물에 녹은 염화물은 텅스텐에 매우 쉽게 정착하기 때문에 물을 완전히 증발시킨 후 얻어진 [염화물+텅스텐] 덩어리를 분쇄하여 텅스텐 분말에 염화물이 코팅된 분말을 얻을 수 있었다. 염화물이 코팅된 텅스텐 분말을 그림 1에서 보는 것과 같은 수직으로 장치된 석영관 내로 장입하여 아르곤 가스로 유동(fluidized)시켰으며, 저항가열법에 의해 800 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 수소가스에 의해 환원시켜 구리 또는 구리와 코발트가 코팅되도록 하였다. 제작된 분말을 텅스텐을 75%로 고정하고 첨가되는 코발트량을 0~4%까지 변화시킨 조성과 코발트를 0.5%로 고정하고 [구리+코발트]의 조성을 5~25%까지 변화시킨 분말을 제작하였다.

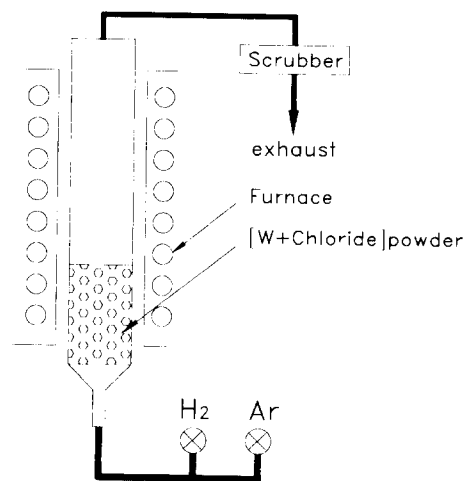


Fig. 1. Schematic diagram of fluidized bed reduction system

구리가 코팅된 텅스텐 분말은 원통형 가압틀에 넣어서 일방향 가압방식으로 200MPa의 압력으로 성형하여, 50%의 초기밀도를 갖는

압분체를 얻었다. 성형된 원판의 직경은 20mm이며 두께는 3~4mm였다. 가압된 성형체는 siliconit 발열체를 사용하는 수평관상로를 이용하여 수소 분위기에서 소결하였다. 상온에서 1000°C까지는 10°C/min으로 상승시켰으며, 이 이후의 온도까지는 5°C/min으로 상승시켰다. 승온 과정 중에 1000°C~1200°C에서 50°C 간격으로 승온을 중단하고 노냉한 후 수축율을 측정하였다. 수축율은 마이크로미터를 사용하여 5번 이상 반복 측정하였고, 이를 평균하여 부피를 계산하였다. 분말의 상변화를 알아보기 위해 x-ray를 행하였고, 분말의 모양과 소결조직을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다.

텅스텐 위에서 구리 액상의 접착성 변화를 직접 관찰하기 위해  $10^{-5}$ Torr의 진공도를 갖는 투명한 반응기 내에서 텅스텐 판위에 구리 분말을 놓고 1150°C로 온도를 증가시켜 구리를 용해시켰다. 또한 구리 분말에 코발트 분말을 24.5:0.5의 비로 올려놓고 마찬가지로 방법으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

미세한 텅스텐 분말의 경우는 분말들 간의 뭉치려는 성질이 매우 강하므로 이들 분말과 구리를 고르게 섞는 공정이 일반적인 혼합방법에 의해서 쉽게 얻을 수 없다. 그러나 본 연구에서와 같이 염화물을 코팅한 후 이를 환원시키는 방법을 이용하면 염화물이 수용액상태로 텅스텐 분말에 코팅된 후 그대로 건조되기 때문에 이를 환원시키면 개개의 텅스텐에 구리가 균일하게 코팅된 복합분말을 얻을 수 있다. 2.33 $\mu$ m 직경을 갖는 텅스텐 분말과 혼합된  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  분말을 110°C에서 가열하며 물을 증발시켜 물이 완전히 건조된 후 얻어진 염화물 덩어리를 분쇄하여 구리염화물이 텅스텐 분말에 코팅된 상태의 분말과 환원시킨 후의 분말을 X-ray로 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. a)는 수소에 의해 환원시키기 전의 X-ray 분석결과인데  $\text{CuCl}_2$ 가  $\text{CuCl}$ 로 바뀐 것을 확인할 수 있었는데, 물에 용해된  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가  $\text{CuCl}$ 로 분해되어 텅스텐 분말에 코팅되는 것으로 생각된다.

일반적으로 용해성 염화물을 금속분말에 코팅한 후 이를 수소 분위기에서 환원시키는 공

정은 많은 연구들에서 행해져 왔다<sup>17,18)</sup>. 이들 연구는 주로 소량의 전이 금속을 첨가할 경우에만 이러한 방법을 사용했으므로 [금속+염화물] 분말덩어리를 수소에 의해 환원시킨 후 분쇄하는 공정이 가능하였다. 그러나 다량의 금속을 코팅하는 경우는 건조시킨 덩어리를 수소에 의해서 환원시킨 후 분쇄하는 공정이 불가능하다. 즉 염화물량이 많으면 [금속+염화물] 덩어리를 고르게 환원시키는 공정이 불가능하므로 본 연구에서는 환원시키기 전에 미리 분쇄하여 유동층(Fluidized Beds) 환원법에 의해 환원시킴으로서 균일하게 구리로 코팅된 텅스텐 분말을 얻을 수 있었다. 그림 2 b)는 환원시킨 후 분말을 X-ray로 분석한 결과인데 염화물이 모두 구리로 환원된 것을 알 수 있었다. 순수한 텅스텐 분말의 SEM 사진

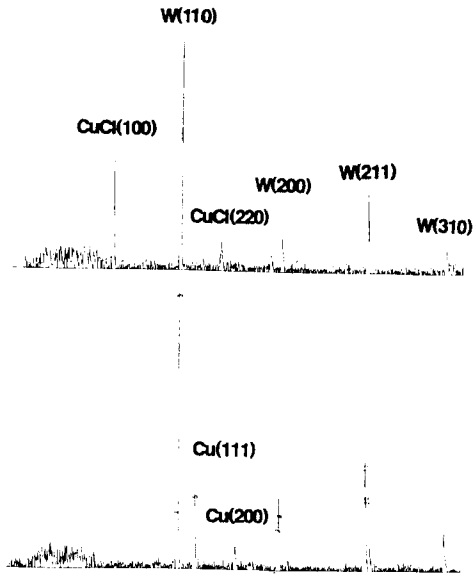


Fig. 2. X-ray diffraction patterns.

- a) copper-monochloride coated tungsten powder, and
- b) copper coated tungsten powder.

과 구리가 코팅된 텅스텐 분말의 사진을 그림 3에 나타내었다. 원래 텅스텐 분말은 각진 형태 a)이나 구리에 의해 코팅된 후의 분말은 둥근 형태 b)로 바뀌어 있음을 확인할 수 있었다. 즉 본 연구에 의해 개발된 유동층 환원법에 의해 개개의 텅스텐 분말에 구리를 균일하게 코팅하는 것이 가능하게 되었고, 이는 가장 높은 혼합도를 얻을 수 있었음을 의미하는 것이다.

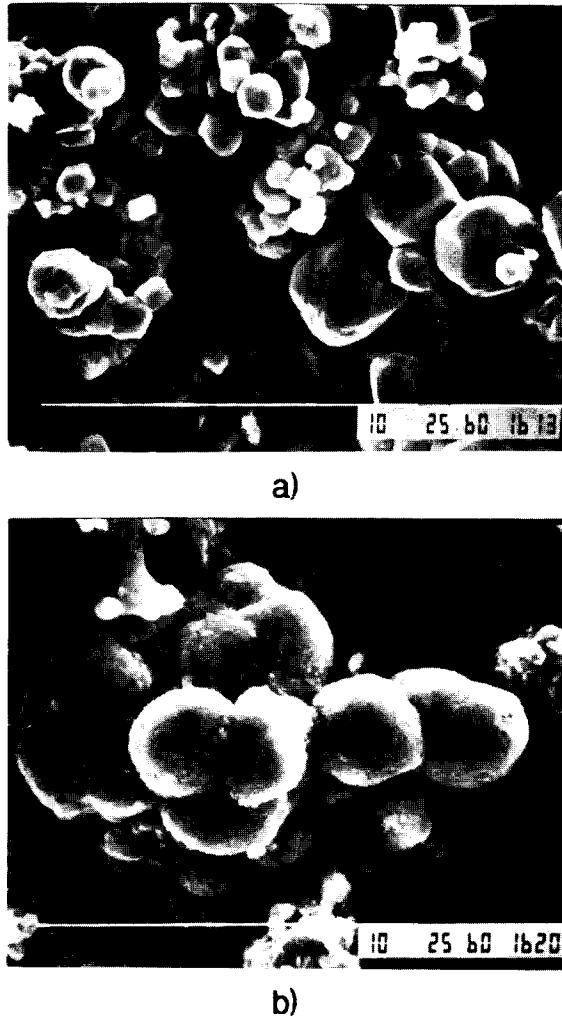


Fig. 3. Scanning electron micrographs of tungsten powders.

- (a) original tungsten powder of  $2.33\mu\text{m}$ , and  
 (b) copper coated tungsten powder  
 (75W-25Cu).

그림 4는 텅스텐분말에 25%의 구리를 코팅하고 성형한 후  $1200^\circ\text{C}$ 까지 승온시키며 소결했을 때의 온도증가에 따른 상대밀도의 변화를 나타낸 것이다. 이 때 같은 시편을 반복해서 열처리했으며 각 온도에서의 소결시간은 0시간이었다. W(9.9)와 W(0.89) 모두 구리액상이 형성되는 온도를 지나면서 급격히 치밀화하였고,  $1200^\circ\text{C}$ , 0시간의 액상소결 후 W(9.9)는 63%의 상대밀도를 나타내었고, W(0.89)는 68%의 상대밀도를 얻을 수 있었다. 즉 텅스텐 분말의 입도가 작으면 액상형성시

배열에 의한 치밀화가 큰 텅스텐 분말에 비해 쉽게 일어날 수 있으므로 빠르게 치밀화되는 것이다. W(9.9)와 W(0.89)를 각각  $1200^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결할 경우 각각 72%, 90%의 상대밀도로 증가하였다. 분말들을 혼합했을 때보다는 텅스텐 분말에 구리를 코팅한 경우가 치밀화에 훨씬 유리함<sup>11)</sup>에도 불구하고 75W-25Cu 합금은  $1200^\circ\text{C}$ , 0시간의 열처리로는 낮은 치밀화율을 나타내었다. 무전해 도금방식에 의해 구리를 코팅한 다른 연구<sup>2)</sup>에서도 액상소결만으로는 높은 밀도를 얻지 못한 것으로 보고되어 있다.

텅스텐의 조성을 75%로 고정하고 이 합금에 코발트를 0.5% 첨가하여 온도를 증가시키며 액상소결했을 때의 상대밀도의 변화를 보

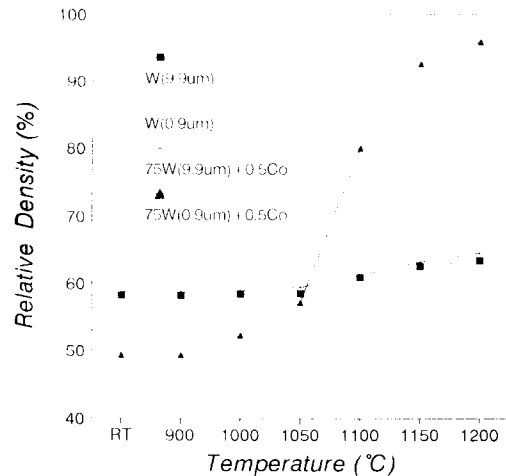


Fig. 4. The effect of sintering temperature and tungsten powder size on the densification of 75W-25Cu and 75W-24.5Cu-0.5Co. Sintering time at each temperature was 0 hour.

면(그림 4), 코발트가 첨가되지 않은 경우는 구리 액상이 형성되는 온도를 지나도 점진적인 치밀화를 나타냈으나 코발트가 0.5% 첨가된 경우는 구리액상의 형성과 동시에 급격히 치밀화하여  $1200^\circ\text{C}$ , 0시간의 소결로도 96%의 상대밀도를 나타내었다. 텅스텐 소결시 소량의 전이금속을 첨가하여 소결온도와 시간을 단축시킨 연구결과는 오래 전부터 보고되어 왔다. 그러나 본 실험에서와 같이 액상소결조건을 최적화하고 소량의 전이금속 첨가가 치밀화를 급격히 촉진시킨 결과는 매우 흥미로

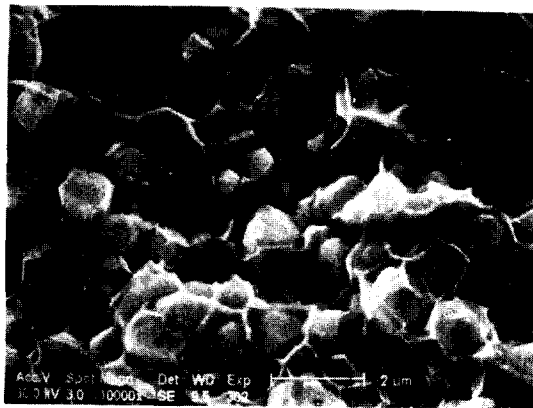
운 사실이다. 그림 5는 0.5%의 코발트를 첨가하여 75W(0.89)-24.5Cu-0.5Co의 조성으로 만든 뒤 1150°C에서 30분간 열처리하여 상대 밀도가 98%인 시편의 표면과 내부조직사진으로 텅스텐 입자들의 모양은 거의 변함없이 텅스텐 분말 사이에 구리가 균일하게 분포되어 있는 치밀한 조직임을 확인할 수 있었다. 텅스텐 입자크기가 변함없이 치밀도만 증가된 것으로 미루어 구리 액상이 형성된 후에 나타난 급격한 치밀화는 주로 텅스텐 입자의 재배열이 증가하여 나타난 것으로 생각할 수 있고, 이러한 재배열은 주로 고상입자와 액상간의 접착각과 밀접한 관련이 있으므로 소량의 코발트가 첨가될 경우에 나타난 치밀화율

의 증가는 주로 접착각의 증가에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 코발트 첨가에 따른 구리의 접착각 변화를 10 Torr의 진공에서 관찰하였으며 그 결과를 그림 6에 도식적으로 나타내었다. 순수한 구리 분말을 텅스텐 판에 올려놓고 용점이상으로 온도를 가한 경우(a)는 매우 접착각이 컸으나 코발트와 섞여서(24.5 : 0.5) 구리 용점이상으로 온도를 가하면(b) 텅스텐 판위에 구리분말이 얇고, 균일하게 퍼졌고 텅스텐과 반응하여 Co<sub>3</sub>W<sub>6</sub>의 중간합속상이 형성되었다. 텅스텐기판 위에 약 500 Å 정도의 Co<sub>3</sub>W<sub>6</sub>를 형성시킨 뒤 구리분말을 올려놓고 녹인 경우에는(c) 접착각이 다소 작아지기는 하였으나 (b)와 같이 얇게 퍼지지는 않았다. 그림 (d)의 경우는 (c)와 마찬가지로 텅스텐 기판의 일부에 Co<sub>3</sub>W<sub>6</sub>를 형성시킨 후 이 위에 구리와 코발트 혼합분말(24.5 : 0.5)을 올려 놓고 용융시킨 것으로서 Co<sub>3</sub>W<sub>6</sub>위의 분말이 녹으면서 일정한 접착각을 보이거나 중간상을 형성시키지 않은 텅스텐 표면으로 액상이 흘러나오자마자 텅스텐 판위로 급격히 퍼지는 현상을 관찰할 수 있었다. 이상 일련의 실험으로 미루어 보아 구리에 코발트를 첨가한 경우에 접착각이 감소되는 것은 중간상인 Co<sub>3</sub>W<sub>6</sub>의 형성자체에 의한 계면변화 때문이 아니라 구리에 용해된 코발트가 텅스텐과 반응하여 중간상을 형성하는 과정에서 코발트의 확산에 의해 액상구리가 텅스텐 표면으로 퍼지기 때문인 것으로 생각된다.

코발트량을 변화시키며 온도에 따르는 상대 밀도의 변화를 조사하였다(그림 7). 코발트가 0.5% 첨가될 경우 가장 높은 치밀화율을 나타내었는데, 이는 Prill<sup>TM</sup> 등이 텅스텐 분말에 소량의 코발트를 첨가하여 고상소결했을 경우에 나타난다고 보고한 경향과 거의 일치하는 것이다. Prill은 최적의 코발트 조성이 존재하는 이유를 텅스텐 분말과 텅스텐 분말 사이에 존재하는 코발트량이 증가되면서 두 입자의 계면에 치밀한 중간상조직이 형성되고 이러한 중간상층이 텅스텐의 확산을 방해하는 층으로 작용하므로 수축율이 감소한다고 보고하였다. 그러나 본 실험은 다량의 구리가 함유된 액상소결이므로 Prill 등이 제시한 가설로는 치밀화의 감소를 설명할 수 없다. 본 실험에서 나



a)



b)

**Fig. 5.** SEM photographs of liquid phase sintered W-Cu. 0.5wt.% cobalt was added prior to the liquid phase sintering at 1200°C for 0 hour.

- a) surface morphology as sintered
- b) crushed surface morphology

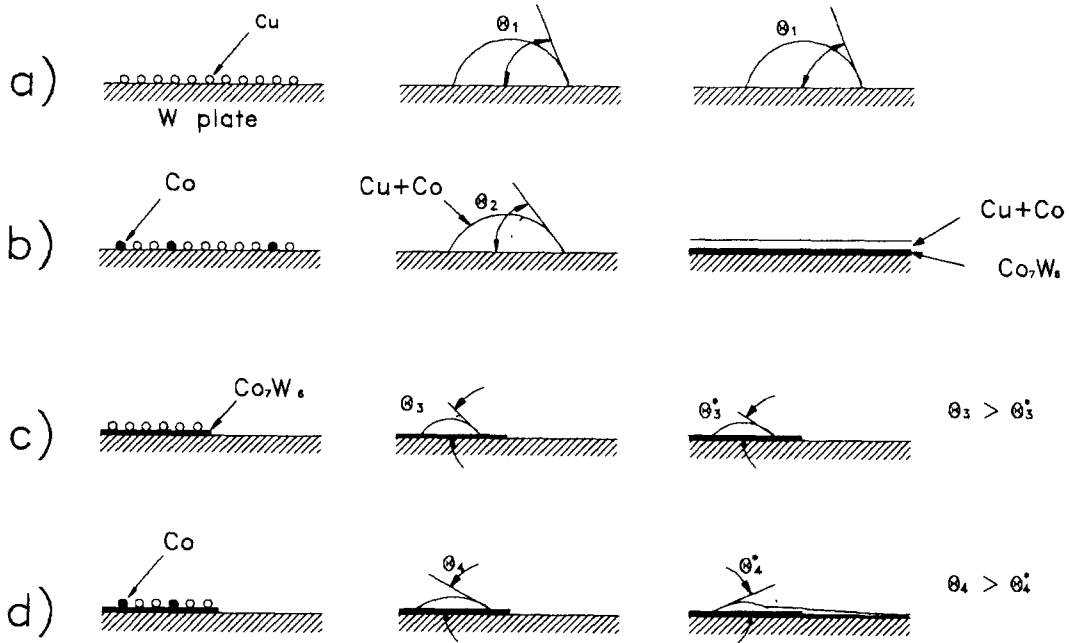


Fig. 6. Schematic illustration of wetting behavior of liquid phase copper on various substrates,  
 (a) copper on tungsten substrate  
 (b) copper + cobalt on tungsten substrate  
 (c) copper on  $Co_7W_6$  layer formed on tungsten substrate  
 (d) copper + cobalt on partially covered tungsten substrate with  $Co_7W_6$  layer

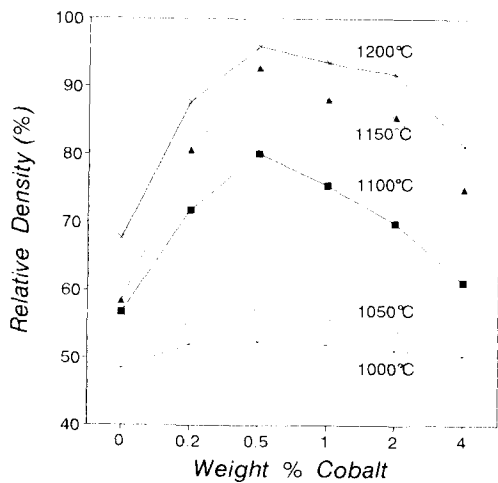


Fig. 7. Effect of the amount of cobalt addition on relative density at various sintering temperatures.

타난 치밀화율의 감소는 코발트량이 증가함에 따라 승온과정에서 텅스텐분말과 코발트가 반응하여 텅스텐 분말표면에 중간상이 형성<sup>20)</sup>된 영역이 증가하여 구리 액상이 형성된 후 나타

는 중간상형성에 기인하는 접착성의 증가효과가 감소되어 치밀화율이 감소하는 것으로 생각된다.

구리 함량이 낮은 W-Cu 합금의 제작 가능성을 알아보기 위해 본 연구에서는 첨가되는 구리량을 5~25%로 변화시키고 코발트 첨가량은 최적의 조성으로 밝혀진 0.5%로 고정하였으며, 텅스텐 입도는  $0.89\mu m$ 로 하여 1200°C 까지 승온시키며 수축율을 조사하였다. 그림 8에서 보는 것과 같이 액상량이 증가함에 따라 치밀도는 증가하였고, 15% 이상의 구리가 첨가된 경우에는 액상량에 무관하게 1200°C, 0시간의 소결로 거의 이론 밀도에 도달하였다. 95W-4.5Cu-0.5Co 합금의 경우에도 코발트가 첨가되지 않은 75W-25Cu의 조성을 갖는 시편과 비교해 액상량이 80% 이상 감소했음에도 불구하고 약 1.5배 정도의 수축율 증가를 나타내었다(그림 8). 고상소결온도에서는 구리함량에 관계없이 코발트가 첨가된 경우는 일정한 치밀화율을 나타내었다. 이에 대해서는 계속해서 연구가 진행되고 있다. 이

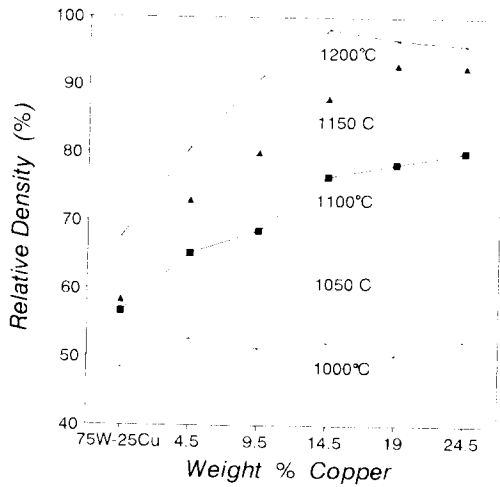


Fig. 8. Variation of relative density according to liquid amount after liquid phase sintering at each temperatures for 0 hour. The amount of cobalt addition was fixed at 0.5wt.%.

상의 결과로부터 소량의 코발트 첨가가 첨가된 W-Cu는 액상소결이 촉진되어 1200°C, 0시간의 소결로도 거의 이론 밀도에 도달하였고, 액상량이 감소하여 구리 액상량이 10% 이하일 경우에도 코발트가 첨가된 경우엔 치밀도가 높은 W-Cu 합금 제작이 가능한 것으로 밝혀졌다.

#### 4. 결 론

텅스텐과 구리의 균일한 혼합을 얻기 위해 유동층 환원법을 이용하여 1 $\mu$ m이하의 미세한 텅스텐 분말에 구리를 균일하게 코팅하여 혼합도를 극대화시켰으며, W-Cu의 액상소결을 활성화시키기 위해 소량의 코발트를 첨가하여 액상소결조건을 극대화하였다. 0.5%의 코발트 첨가시 10% 이상의 구리조성을 갖는 W-Cu 합금의 경우에는 12000시간의 소결로도 90%이상의 상대밀도를 나타내었다. 이러한 급격한 치밀화율의 증가는 중간상형성에 기인하는 집착성이 향상되어 나타난 것으로 밝혀졌다. 10% 미만의 구리 조성을 갖는 W-Cu 합금의 경우에도 순수한 구리만을 이용하여 액상소결한 75W-25Cu의 조성을 갖는 시편에 비해서 약 1.5배의 수축율 증가량을 나타내었다. 본 연구결과에 의해 코발트 첨가시 최적의 조성은 0.5%로 밝혀졌으며 코발트를 0.5

% 첨가한 경우엔 치밀도가 높은 저 구리 함유 W-Cu 합금의 제작 가능성을 제시하였다.

#### 후 기

본 연구는 93년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. *Metals Handbook*, Vol. 7, 9th Ed., American Society for Metals, (1984) 630
2. Takahiro Fujii, Kiyoshi Takatsu, Eiki Takeshima and Akira Sakakura : *ISIJ*, **76** (5) (1990) 101
3. J. Kaczmar : *Power metall.*, **32** (1989) 171
4. N. Fukawa, *Powder Metall.*, **33**(3) (1990) 213
5. *Binary Alloy Phase Diagrams*, APDIC, Vol. 2, 1503-1504
6. S. Stolarz : *Planseeber Pulvermet.*, **22**(1974) 188
7. J. Lezanski, W. Rutkowski : *Powder Met. Int.*, **19**(2) (1987) 29
8. V. V. Panichkina, M. M. Sirotyuk and V. V. Skorokhod : *Sov. Powder Met. Metal Ceram.*, **21**(1982) 447
9. R. M. German : *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, New York, 1985
10. V. N. Eremenko, Y. V. Naidich, and I. A. Lavrinenko : *Consultants Bureau, Liquid Phase Sintering*, New York, NY, 1970
11. W. J. Huppmann and W. Bauer : *Powder Metall.*, **18**(1975) 249
12. G. H. Gessinger and H. F. Fischmeister : *J. Less-Common Metals*, **27**(1972) 129
13. J. Vacek : *Planseeber Pulvermet.*, **7** 1959 (6)
14. I. J. Toth and N. A. Lockington : *J. Less-Common Metals*, **12**(1967) 353
15. W. Haufe, W. Reichel and H. Shreiner : *Z. Metalkunde*, **63**(1972) 651
16. I. H. Moon and J. S. Lee : *Powder Metall.*, **22**(1) (1979) 5
17. J. H. Brophy, H. W. Hayden, and J. Wulff

- : *Trans. Met. Soc. AIME*, **221** (1961) 1225
18. H. W. Hayden and J. H. Brophy : *J. Electrochem. Soc.*, **110**(1963) 805
19. A. L. Prill, H. W. Hayden, and J. H. Brophy : *Trans. Met. Soc. AIME*, 230 (1964), 769
20. S. K. Joo, S. W. Lee and T. H. Ihn : To be published in *Trans. Met. Soc. AIME*, 1994