

## 원심분무 입자의 비산 및 냉각 모델링

김형섭 · 조성석 · 천병선 · 김선재\*

충남대학교 금속공학과 및 급속응고신소재연구소

\*한국원자력연구소

### Modelling for the Flying and Cooling Behaviors of the Centrifugally Atomized Particles

Hyoung Seop Kim, Seong Seock Cho, Byong Sun Chun and Sun-Jae Kim

Department of Metallurgical Engineering and Rapidly Solidified Material

Research Center, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea

(Received October 24, 1995)

**ABSTRACT** Flying and solidification behaviors of the particles manufactured by centrifugal atomization were investigated. Both models were solved by the explicit FDM. Flying calculation supported the experimental results that the finer particles flied shorter than coarser particles and that particles flied shorter for lower rotation velocity than for higher velocity. Cooling curve and dendrite arm spacing were predicted by use of heat transfer analysis.

### 1. 서 론

원심분무에 의한 금속분말의 제조법은 비교적 용이하게 청정한 금속분말과 합금분말을 얻을 수 있는 기술로서 근년에 상업용 생산이 시도되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 원심분무법은 분무인자와 분말의 성질 사이의 관계가 명확하지 않은 점이 많고, 장치설계 및 조업조건에 결정의 많은 부분을 경험에 의존하고 있다. 분무조건을 결정하는데는 생성된 금속용적의 비산거리 문제가 장치의 크기와 회전조건에 결정에 아주 중요한 인자이다. 비산거리가 크면 금속용적은 용기 벽에 충돌하여 판상의 금속파편을 생성하거나 용기벽에 용착되어 후막을 생성할 수 있다. 최근에 경험에만 의존하던 원심분무공정을 이론적으로 규명하기 위해 수모델실험,<sup>2)</sup> 비산거리해석,<sup>3)</sup> 입도해석<sup>4)</sup> 등 여러 가지 인자에 대한 연구가 있다. 그러나 이들은 단순히 동력학에 기초한 비산거리 해석이나 입도해석에만 관점을 두었고 응고해석을 실시한 연

구는 없다. 실제 공정에서는 이미 고체로 응고된 입자들은 용기벽에 충돌되어도 입형 문제나 용기 벽에 용착될 염려가 적기 때문에 단순비산거리나 입도해석만으로는 원하는 공정최적화 및 설계자료로서 불충분하고, 이들을 응고와 연결시켜야 공정이나 장치설계에 적용할 수 있는 기술로 의미가 있다.

이 연구에서는 원심분무 공정시 입자의 비산거동과 응고거동을 수치적 방법으로 모사하여 여러 가지 공정 변수가 공정에 미치는 영향을 파악하여 최적의 조건에서 공정이 이루어지도록 하고자 한다.

### 2. 이 론

그림 1은 원심분무 공정의 개략도이다.

용탕을 종류 제트 형태로 회전 선반에 주입하면 주입된 용탕은 원심력을 받아 회전 선반 위에 얇은 막으로 퍼져 회전 선반의 주변에 미립화된 용적이 된다. 용적은 자기의 표면장력에 의해 구상화된 상

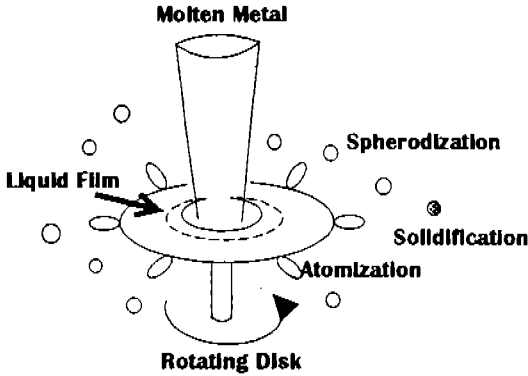


Fig. 1. Schematic diagram of the centrifugal atomization process.

태에서 냉각되어 응고되므로 구상분말이 형성된다. 이 때의 공정변수<sup>5)</sup>로는 회전반조건(회전속도, 원반 반경, 재료, 형상, 온도), 용탕조건(재료, 온도, 밀도, 점도, 표면장력, 주입속도), 분위기 조건(분위기 종류, 온도, 밀도, 점도, 열전도도, 유속)이 있는데, 이들 각 인자의 효과를 독립적으로 고찰할 필요가 있다. 이를 위해 이 연구에서는 원심 분무된 입자의 거동을 입자생성 및 비행거동과 응고거동으로 나누어 해석하였다.

## 2.1. 입자생성 및 비행해석

원심력에 의해 입자화된 액적은 원반 주변에서 이탈되면서 입자화되어 용기내를 비행한다. 일반적으로 원심분무법에 의해 생성된 입자의 크기  $d$ 는 다음의 관계가 알려져 있다.<sup>4)</sup>

$$d = \frac{B}{\omega \sqrt{2R}} \sqrt{\frac{\gamma_p}{\rho_p}} \quad (1)$$

위에서  $\omega$ 와  $R$ 는 회전반의 각속도와 반지름,  $\gamma_p$ 와  $\rho_p$ 는 분무된 액적의 표면장력과 밀도이고  $B$ 는 비례 상수이다. 실제의 공정에서는 입자의 크기가 한 가지가 아니고 분포를 가지며, 주입유속  $Q(m^3/s)$ 인 공정에서 평균입자직경  $d_{50}$ , 최소 입자직경  $d_{min}$ , 최대 입자직경  $d_{max}$ 는 다음의 실험식이 사용된다.<sup>4)</sup>

$$d_{50} = 4.27 \times 10^6 \cdot \frac{1}{\omega^{0.95}} \cdot \frac{1}{(2R)^{0.61}} \cdot \left(\frac{\gamma}{\rho}\right)^{0.42} \cdot Q^{0.12}$$

$$d_{min} = 0.74 \times 10^6 \cdot \frac{1}{\omega^{0.95}} \cdot \frac{1}{(2R)^{0.44}} \cdot \left(\frac{\gamma}{\rho}\right)^{0.42} \cdot Q^{0.01}$$

$$d_{max} = 2.91 \times 10^6 \cdot \frac{1}{\omega^{0.85}} \cdot \frac{1}{(2R)^{0.43}} \cdot \left(\frac{\gamma}{\rho}\right)^{0.42} \cdot Q^{0.10} \quad (2)$$

입자화되어 비행하는 액적은 응고되며 용기내의 분위기 기체에 의해 감속된다. 이때 액적의 비산속도를  $v$ , 분위기 기체의 저항계수를  $C_D$ , 입자의 단면적을  $A$ 라 하면 비행 중 감속저항력  $F_R$ 는 다음과 같이 된다.<sup>6)</sup>

$$F_R = \rho_f v^2 C_D A / 2 \quad (3)$$

여기서 비행체를 강체구로 가정하면 저항계수  $C_D$ 는 레이놀드수  $Re$ 와 다음의 관계가 알려져 있다.<sup>7)</sup>

$$\begin{aligned} Re < 0.1 & : C_D = 24/Re \\ 0.1 < Re < 1.0 & : C_D = 24(1 + 3Re/16 - 19Re^2/1280)/Re \\ 1.0 < Re < 20 & : C_D = 24(1 + 0.136Re^{0.803})/Re \\ 20 < Re < 100 & : C_D = 24(1 + 0.138Re^{0.793})/Re \\ 100 < Re < 1000 & : C_D = 24(1 + 0.125Re^{0.72})/Re \\ 1000 < Re & : C_D = 0.44 \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 사용되는  $Re$ 는 비산속도  $v$ 와 입자직경  $d$  및 유체의 밀도  $\rho_f$ 와 점성계수  $\mu_f$ 의 함수로 아래와 같이 표시된다.

$$Re \equiv \rho_f dv / \mu_f \quad (5)$$

수평방향으로의 힘  $F_x$ 의 평형을 고려하면

$$\begin{aligned} F_x &= ma_x + F_R = 0 \\ &= \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p \frac{dv_x}{dt} + C_D \pi r^2 v_x^2 \rho_f / 2 \end{aligned} \quad (6)$$

이 된다. 위에서  $m$ 은 액적의 질량,  $a_x$ 는 수평방향의 가속도,  $r$ 은 액적의 반경,  $t$ 는 시간이다. 이로부터 지배방정식과 초기조건은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \text{지배방정식} : \frac{dv_x}{dt} &= -\frac{3}{4} \frac{\rho_f C_D}{\rho_p r^2} v_x^2 \\ \text{초기조건} : v_{x,0} &= R\omega \end{aligned} \quad (7)$$

위 식을 양해법(explicit scheme)으로 차분화<sup>8)</sup>하면

$$v_{x,i+1} = v_{x,i} - \frac{3}{4} \frac{\rho_f C_D}{\rho_p r^2} v_{x,i}^2 \Delta t \quad (8)$$

다음으로 수직방향으로의 힘 평형을 고려하면

$$F_y = ma_y + F_R - mg = 0$$

$$= \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p \frac{dv_y}{dt} + \frac{C_D}{2} \pi r^2 v_y^2 \rho_f - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_p g \quad (9)$$

이 된다. 위에서  $a_y$ 는 수직방향가속도,  $g$ 는 중력가속도이다. 이로부터 지배방정식과 초기조건은 아래와 같이 된다.

$$\begin{aligned} \text{지배방정식: } \frac{dv_y}{dt} &= g - \frac{3}{4} \frac{\rho_f C_D}{\rho_p r^2} v_y^2 \\ \text{초기조건: } v_{y,0} &= 0 \end{aligned} \quad (10)$$

위 식을 양해법으로 차분화하면

$$v_{y,i+1} = v_{y,i} + \left( g - \frac{3}{4} \frac{\rho_f C_D}{\rho_p r^2} v_{y,i}^2 \right) \Delta t \quad (11)$$

시간  $t$  경과 후 비산거리  $l$ 은 다음 식으로 구한다.

$$l = \int v_i dt \quad (12)$$

액적의 초기 비산속도를 회전반의 주변속도와 같다고 가정하면 차분화에서 초기조건은  $v_{x,0} = R\omega$ 이 되고, 수직방향으로는 액적이 자유낙하하므로  $v_{y,0} = 0$ 가 된다. 해를 구하는 방법은 양해법이므로 전 단계의 속도  $v_i$ 로부터  $C_D$ 를 구하고, 식 (8), (11)로부터  $v_{x,i+1}$ ,  $v_{y,i+1}$ 을 구한 후, 비산거리는  $x_{i+1} = x_i + v_{x,i+1} \Delta t$ ,  $y_{i+1} = y_i + v_{y,i+1} \Delta t$ 에서 구한다.

위에서 유도한 차분화식을 이용하여 원심분무공정의 비산거동을 해석하였다. 해석대상으로는 계산 결과의 타당성을 확인하기 위해 참고문헌<sup>2)</sup>의 수모델을 선택하여 실험결과와 비교하였다. 이 경우 액적은 물감을 혼합한 볼로서 물성<sup>2)</sup> 및 공정조건은 다음과 같다.

원반반경  $R = 10 \text{ mm}$

회전속도  $w = 10000 \sim 25000 \text{ rpm}$

액적밀도  $\rho_p = 1010 \text{ kg/m}^3$

공기밀도  $\rho_f = 1.2223 \text{ kg/m}^3$

공기의 점성계수  $\mu_f = 0.01813 \text{ CP}$

계산조건은  $\Delta t$ 를  $10^{-6}$ 초로 하였고, 계산시간은 Pentium(90 MHz)에서 20초 소요되었다.

## 2.2. 열전달 해석

원심력에 의해 입자화된 액적의 크기는  $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 로 작기 때문에 액적내의 온도구배를 무시하면

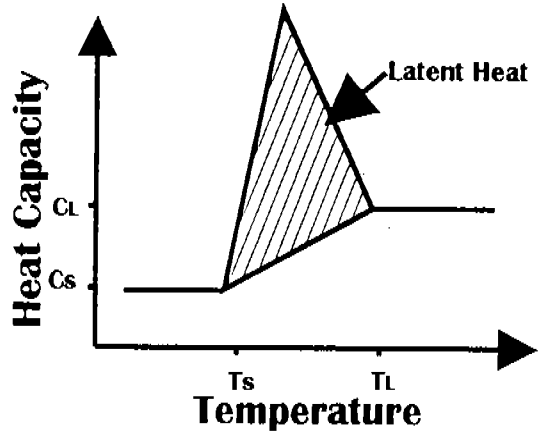


Fig. 2. Heat capacity calibration.

덩어리해석<sup>9)</sup>(lumped analysis)을 행할 수 있다. 따라서 온도  $T$ 의 지배방정식은 다음과 같다.

$$\rho_p \frac{4}{3} \pi r^3 C_p \frac{dT}{dt} = h 4\pi r^2 (T_{amb} - T) \quad (13)$$

위에서  $T_{amb}$ 는 분위기의 온도,  $h$ 는 열전달계수,  $C_p$ 은 액적의 열용량으로서 온도의 함수이다. 열전달계수  $h$ 는 유체내의 구형입자에 적용되는 다음의 Ranz-Marshall식<sup>10)</sup> (14)를 적용하였다.

$$h = \frac{k_f}{2r} \left[ 2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \right] \quad (14)$$

위에서  $Pr = \frac{C_p \mu_f}{k_f}$  이고  $k_f$ 는 유체의 열전도도,  $C_p \mu_f$ 는 유체의 열용량이다.

식 (13)은 1차 상미분방정식으로 형태는 간단하지만 물성의 비선형으로 인해 수치적 풀이가 필요하다. 식 (13)을 양해법으로 차분화시키면 다음과 같이 된다.

$$\text{지배방정식: } T_{i+1} = T_i + \frac{3h}{\rho_p r C_p} (T_{amb} - T_i) \Delta t \quad (15)$$

$$\text{초기조건: } T_0 = T_{meh}$$

위에서 초기온도는 액적이 원반을 떠날 때의 온도가 되어야 하나 이를 측정하기는 매우 어려우므로 용탕의 주입온도  $T_{melt}$ 로 하였다. 응고는 고상선에서 시작하여 액선선까지 균일하게 진행된다고 가정하

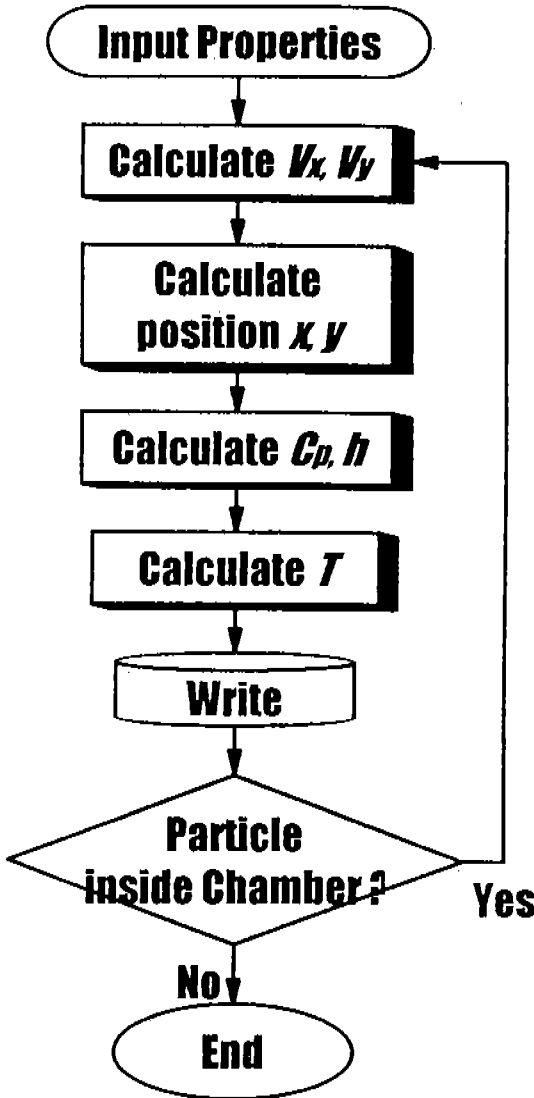


Fig. 3. Solution procedure.

였고, 응고잠열은 응고구간에서  $C_p$ 를 보정하는 방법<sup>11)</sup>을 사용하였고 이를 그림 2에 보였다. 해석계는 알루미늄합금(Al-12Si)으로 택하였고 공정조건은 다음과 같다.

주입온도  $T_0 = 750^\circ\text{C}$

회전속도  $\omega = 10000 \text{ rpm}$

액상선  $T_L = 566^\circ\text{C}$

고상선  $T_S = 538^\circ\text{C}$

응고잠열  $L = 469000 \text{ J/kg}$

열용량  $C_p = 1070 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$

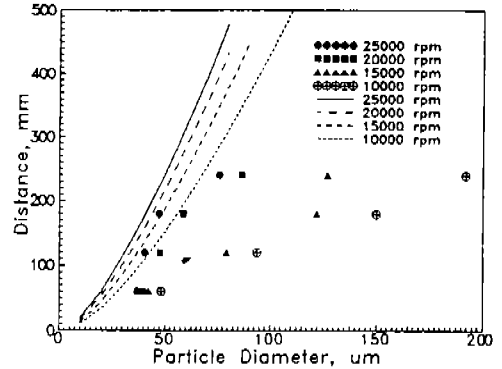


Fig. 4. Measured and calculated flying distance of powder.

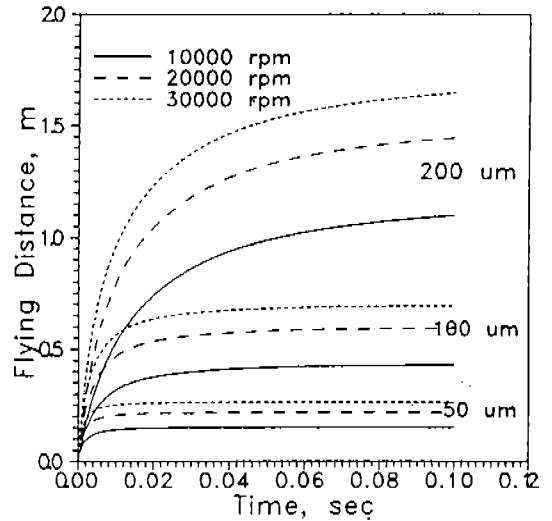


Fig. 5. Calculated flying distance of powder.

액적밀도  $\rho_p = 2700 \text{ kg/m}^3$

유체는 상온의 공기로서 열전도도  $k_f$ 는  $0.02925 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , Pr은  $0.698$ 이다. 해석 순서를 그림 3에 보였다. 양해법이므로 해의 안정성을 높이고, 응고구간에서의 응고잠열을 충분히 고려할 수 있도록 시간간격을  $10^{-6}$ 초로 하였다. 이 시간간격은 계속 시간간격을 줄여가며 계산을 수행한 결과, 더 이상 해의 변화가 없는 충분히 작은 간격이다. 계산시간은 비산해석을 같이하여 20초이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 비산해석

분산된 액적은 분위기 유체의 저항력으로 인해

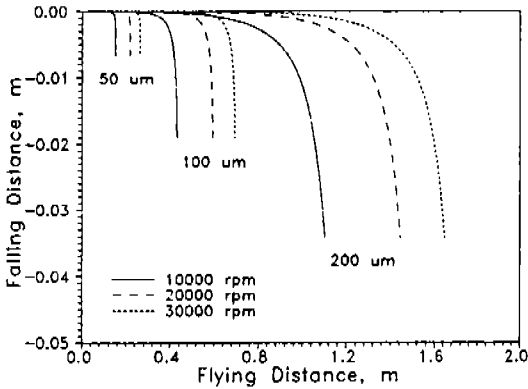


Fig. 6. Calculated trajectory of powder.

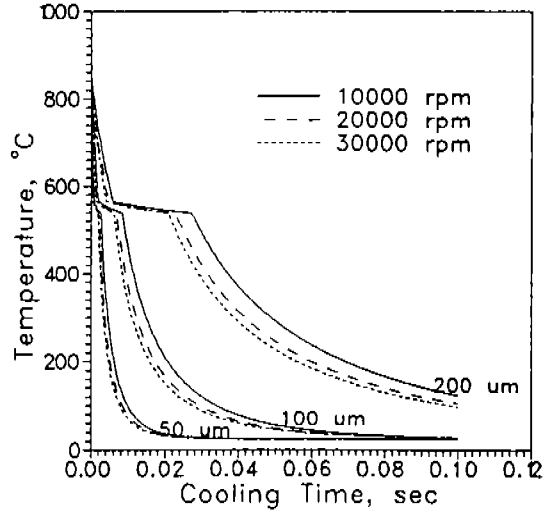


Fig. 8. Cooling curve of centrifugal atomized Al-Si alloy.

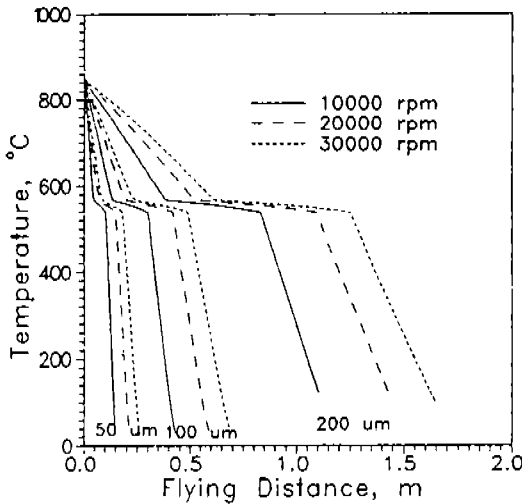


Fig. 7. Thermal history of centrifugal atomized Al-Si alloy.

수평방향으로는 감소되며, 수직방향으로는 중력의 가속력과 분위기 유체의 저항력의 합에 따라 가속속된다. Halada의 수모델 실험 결과와 계산결과를 비교하여 그림 4에 나타내었다. 계산 결과는 실험치와 정확하게 일치하지는 않으나 큰 입자의 비산거리가 크고, 회전속도가 빠르면 비산거리가 큰 경향이 잘 일치한다. 계산치와 실험치가 차이나는 이유는, 입자를 강체구로 가정한 점, 물성의 불일치, 물 입자 크기 측정시 종이에의 번짐 등이 있을 수 있다.

비행시간에 따른 입자의 비산거리를 그림 5에 보였다. 50 μm의 작은 입자의 비산거리는 원판의 회

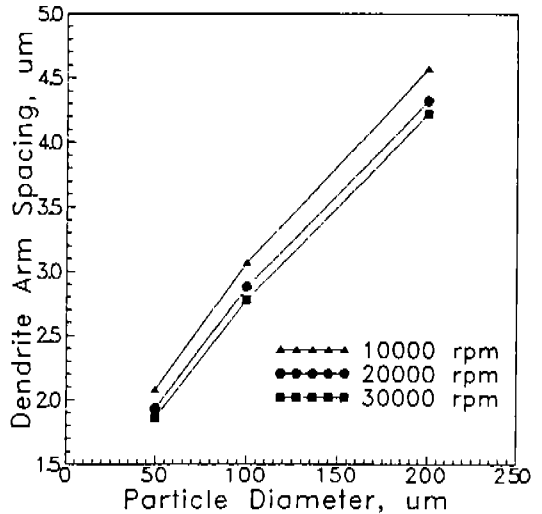


Fig. 9. Predicted dendrite arm spacing.

전속도에 영향을 덜 받으나 큰 입자의 비산거리는 회전속도에 따른 변화가 크다. 즉 빠른 회전속도에서는 큰 입자와 작은 입자 사이의 비산거리의 분포 범위가 크다. 그러나 입자생성 기구가 회전속도에 큰 영향을 받으므로,<sup>2)</sup> 비산거리에 미치는 회전속도의 효과는 생성입자의 크기 분포를 고려해야만 한다. 즉 빠른 회전속도에서는 작은 입자가 많이 생성되므로 오히려 원심분무장치의 안쪽에 많은 입자가

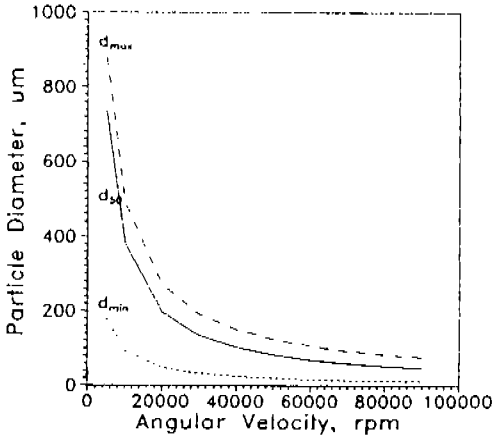


Fig. 10. Calculated particle size as a function of angular velocity.

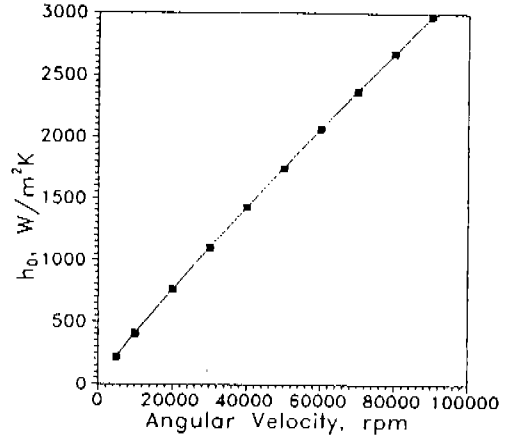


Fig. 12. Initial heat transfer coefficient as a function of angular velocity.

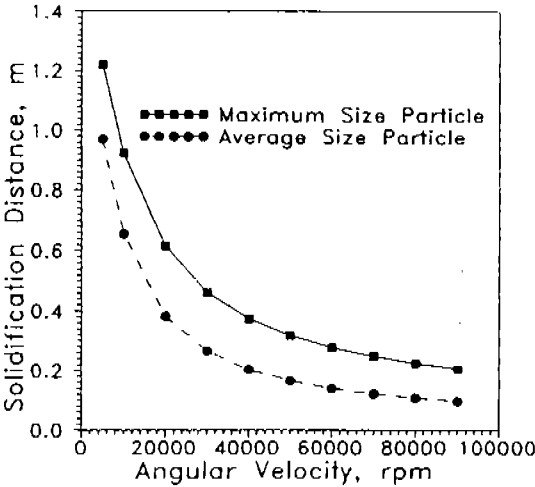


Fig. 11. Solidification distance as a function of angular velocity.

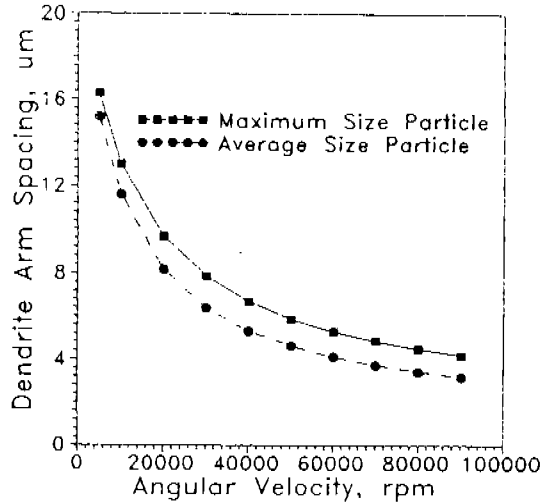


Fig. 13. Dendrite arm spacing as a function of angular velocity.

모일 수도 있다. 이는 다음 절의 입도연계해석에서 고찰하였다.

입자의 낙하궤적을 그림 6에 보였다. 작은 입자는 저항력으로 인해 곧 수평방향의 초기 힘이 소멸되어 자유낙하를 하게 된다. 같은 크기의 입자라면 회전수가 크면 비행거리가 더 길어 더 큰 장치가 필요하게 된다. 회전수가 작으면 입자의 크기가 커져 더 큰 장치가 필요하게 될 수도 있다. 또한 응고가 완료된 입자는 장치 벽에 충돌해도 되므로 장치의 설정에는 다음 절의 응고거동과도 연관시켜 이해해야 한다.

### 3.2. 응고해석

여러 가지 회전속도와 입자 크기의 경우, 비행 거리에 따른 온도이력을 그림 7에 보였다. 회전속도가 빠르고 입자가 클수록 냉각속도가 느리다. 이 그림으로부터 회전속도와 원하는 입자 크기에 따른 장치의 크기를 알아낼 수 있다.

그림 8에는 여러 가지 회전속도와 입자 크기의 경우 냉각곡선을 보였다. 입자가 크고 회전속도가 느리면 냉각속도, 즉 응고속도가 느리다. 그러므로 급속응고의 효과를 살리기 위해서는 빠른 회전판을 이용하여 미세한 분말을 생성시킴과 동시에 응고속

도도 증가시켜야 함을 알 수 있다. 그림에서 액상 온도, 고상온도, 응고시간을 얻고 Al-Si계 합금에 대한 냉각속도  $\epsilon$ 와 수지상팔간격  $\lambda$ 의 다음 관계식<sup>12)</sup>을 이용하면 응고조직의 예측이 가능하다.

$$\lambda \cdot \epsilon^{1/3} = 50 \tag{16}$$

그림 9에는 계산에서 얻은 수지상팔간격을 보였다. 이 그림으로부터도 회전속도를 높이면 회전수 효과와 더불어 입자미세효과를 부가시켜 미세한 조직을 얻을 수 있다.

**3.3. 입도-비산-응고 연계해석**

실제의 공정에서는 유량, 회전속도, 원반반경 등 공정조건에 따라 입도분포가 달라지고 따라서 비산 및 응고거동도 영향을 받으므로, 공정변수의 효과를 독립적으로 고찰하는 것 외에 이들을 연계하여 해석, 고찰하는 것이 공정설계를 위해 필요하다. 이를 위해 유량  $Q=5\text{ cm}^3/\text{s}$ , 원반반경  $D=1.5\text{ cm}$ 인 경우 Al-Si의 원심분무시 회전속도의 효과를 고찰하였다. 그림 10에 원반 회전속도에 따른 입도의 변화를 나타내었다. 회전속도가 빠를수록 입자의 크기는 작아지고 최대입자와 최소입자의 크기 차이도 작아진다. 그러나 입자가 미세화되는 비율은 둔화됨을 알 수 있다.

그림 11에 회전속도에 따른 응고거리의 변화를 보였다. 여기서 입도는 평균입도와 더불어 최대입도의 경우를 표시하였는데, 이는 분말의 수율을 높이기 위한 상계해(Upper Bound)의 관점에서 본 것이다. 같은 크기의 입자라면 회전수가 커짐에 따라 그림 5와 그림 6에서 보듯이 비행거리가 길어지나, 그림 10의 결과처럼 입도가 작아지므로 비행거리가 짧아지게 되고 그림 7과 같이 냉각이 빨라져 응고에 필요한 거리는 더욱 짧아지게 된다.

또한 그림 12를 보면 회전속도에 따른 냉각의 효과를 알 수 있다. 회전속도가 빨라질수록 초기열전달계수  $h_0$ 가 증가하고 증가속도는 거의 선형적인 경향을 보인다. 이는 그림 10에서 입자크기가 회전속도에 반비례하고 식 (14)에서 열전달계수는  $R^{1/2}/r$ 에 비례함에서 이해할 수 있다. 즉 다음 식에 의해 열전달계수  $h$ 는 회전속도에 비례한다.

$$h \propto Re^{1/2} r^{-1} \propto (rv)^{1/2} r^{-1} = (v/r)^{1/2} \tag{17}$$

그림 10으로부터  $r \propto \omega^{-1}$ 이고  $v \propto \omega$ 이므로  $h \propto \omega$ 의 관계가 성립한다.

즉 회전속도가 빨라지면 입자가 미세해서 냉각속도가 빨라지는 효과와 열전달계수가 증가하는 효과의 추가 효과로 냉각거리는 더욱 짧아지게 되는 것이다. 냉각거리의 고찰에서 특징할 것은 그림 11에서 냉각거리를 비산시 수평거리로 표시하였는데, 이 유는 대부분의 경우에 수평거리가 수직비행거리보다 훨씬 길기 때문이었다. 즉 대부분의 조업조건에서는 높이가 문제가 되지 않으나 회전속도 5000 rpm에서는 6.95 m, 10000 rpm에서는 1.56 m로 설계시 높이를 고려해야 한다. 그러나 20000 rpm에서는 0.281 m로 빠른 속도에서는 수평거리보다 훨씬 짧아 문제가 되지 않는다.

그림 13에 회전속도에 따른 수지상팔간격의 변화를 보였다. 회전속도가 빨라짐에 따라 입도가 작아지고 열전달계수가 커져, 응고속도가 빨라져 미세한 조직의 분말이 얻어진다. 그러나 같은 회전속도에서는 조대한 입자와 미세한 입자간의 차이는 크지 않음을 알 수 있다.

**4. 결 론**

원심분무시 생성되는 분말의 입도분포, 비행거동과 응고거동에 대해 동력학과 열전달이론을 적용시켰다. 일반적으로 사용하는 강체구 가정의 저항계수를 사용하여 비산거리에 미치는 입자직경 및 회전속도의 영향을 고찰하였다. 덩어리 열전달해석을 유한차분법으로 풀어 비산시 응고거동을 해석하였고 미세조직과 연관지었다. 입도분포-비행거동-응고거동을 연계시켜 해석한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 원반의 회전속도가 빠를수록 입자의 크기는 작아지고, 크기 분포가 균일해진다.
- 2) 회전속도가 빠를수록 열전달계수는 선형적으로 증가하고, 입도미세화 효과가 부가되어 냉각에 필요한 장치의 길이는 짧아진다.
- 3) 회전속도가 5000 rpm으로 느리면 장치의 높이가 높아져야 한다.
- 4) 회전속도가 빨라지면 입도미세화와 열전달계수 증가로 응고속도가 빨라져 수지상팔간격이 작아지고, 같은 회전속도에서는 조대한 입자와 미세한 입자간의 수지상팔간격 차이는 크지 않다.

5) 입도분포-비산-응고를 연계시켜야 공정 및 장치설계에 유용한 정보를 얻을 수 있다.

### 참 고 문 헌

1. ASM: Metals Handbook, 9th ed. Vol. 7, 49
2. K. Halada and H. Suga: 粉體および粉末冶金, **33** (1986) 7
3. K. Halada and H. Suga: 粉體および粉末冶金, **37** (1990) 153
4. R. Angers: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1992 Vol. 1 Powder Production and Spray Forming, J. M. Capus and R. M. German (Ed.), Proceedings of the 1992 Powder Metallurgy World Congress, San Francisco (1992) 79
5. K. Halada and H. Suga: 粉體および粉末冶金, **37** (1990) 8
6. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons Inc. (1984) 182
7. D. Bhattacharyya and W. H. Gauvin: AICHe J., **21** (1975) 879
8. W. F. Ames: *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, Academic Press (1977) 64
9. M. N. Ozisik: *Heat Transfer, A Basic Approach*, McGraw-Hill (1985) 101
10. W. E. Ranz and W. R. Marshall: J. Chem. Eng. Prog., **48** (1952) 141
11. 윤우석: 서울대학교 박사학위논문 (1988)
12. R. W. Cahn and P. Hassen: *Phys. Metall.*, Part 2, North-Holland Phys. Pub. (1983) 1786