

H₂/N₂ 혼합가스 혼합가스 소결분위기 변화가 사출성형한 Fe-Ni 혼합분말의 탄소량과 기계적 성질에 미치는 영향

具光德·姜昌龍*·鄭 迺**·朴星勳***·成章鉉

동아대학교 공과대학 금속공학과

*부산공업대학교 공과대학 금속공학과

**울산대학교 공과대학 재료공학과

***경남지방 중소기업사무소

Effect of H₂/N₂ Sintering Atmosphere on the Carbon Content and Mechanical Properties in the Metal Injection Molding of Fe-Ni Mixed Powder

Kwang-Duk Koo, Chang-Yong Kang*, Eun Jung**,

Sung-Hoon Park*** and Jang-Hyun Sung

Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University,

Pusan 604-714, Korea

**Department of Metallurgical Engineering,*

Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, Korea

***Department of Materials Engineering, Ulsan University,*

Ulsan 680-749, Korea

****Kyung Nam Regional Small and Medium Business Office*

(Received January 18, 1996)

ABSTRACT The effect of H₂/N₂ gas sintering atmosphere on the carbon content and mechanical properties during the metal injection molding process of carbonyl iron-nickel powder was studied. The carbon content of the specimen after debinding in the pure N₂ atmosphere appeared 0.78 wt.%. After showing the maximum value of 1.48 wt.% in the debinding atmosphere of 10%H₂/N₂ gas mixture, the carbon content of the debinded specimen decreased gradually with increasing the H₂ content in the H₂/N₂ gas mixture. The carbon contents of the sintered specimen were 0.46~0.63 wt.% in N₂ gas atmosphere, while they appeared extremely low above 40%H₂/N₂ gas atmosphere. The relative sintered density increased abruptly from 88~90% to 93~96% with the addition of Ni, while the density nearly unchanged above 2% Ni addition. The sintered density increased with increasing the fraction of H₂ in H₂/N₂ gas mixture. Tensile strength and hardness increased, and elongation decreased with increasing carbon and Ni content. In spite of high carbon content of 0.63 wt.%, the superior elongation value of 10% was shown.

1. 서 론

철분말을 이용한 금속사출성형에서 카보닐철 분말은 성형성, 소결성, 특성의 안정성 등의 관점에서 일반적으로 사용되고 있으며,¹⁻³⁾ 니켈은 소결 치밀

화의 증가, 강도, 인성, 경화능, 부식 저항 및 변태 구동력을 향상시키고, 현미경 조직의 조절과 소결 후 열처리 성질 등을 쉽게 개선하기 때문에 철 재료의 중요한 합금 원소로 사용된다.⁴⁻⁹⁾

금속사출성형에서는 금속 분말과 유기체의 결합

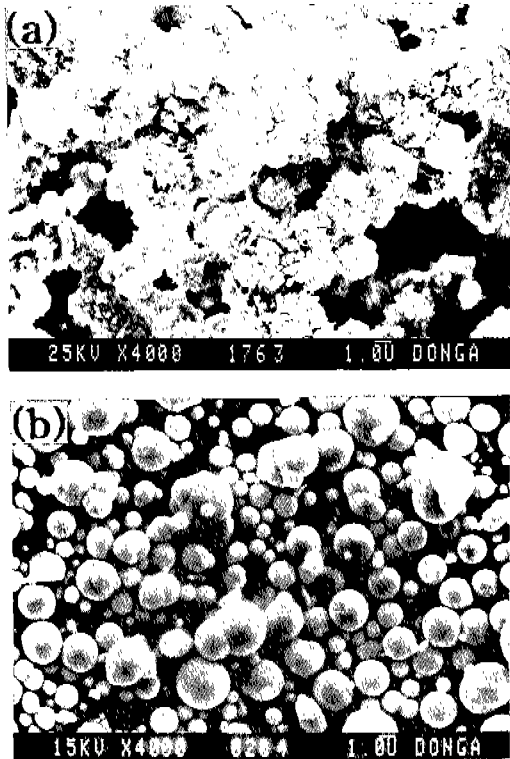


Fig. 1. SEM micrographs showing the powder morphologies. (a) nickel powder, (b) carbonyl iron powder.

제를 함께 사용하므로 결합제 제거 및 소결 공정에서 사용한 가스 분위기에 따라 탄소량이 변화^{10,11)}하고, 잔류 탄소량 변화에 따라 소결재료의 기계적 성질이 변화한다. 따라서 금속사출성형법으로 소결 합금강을 제조하는 공정에서 탄소 함량과 조직을 조절하는 것은 매우 중요하다.¹²⁾

탄소 함량은 원료 분말 중의 탄소와 산소 함량, 결합제 제거 및 소결 공정에서의 분위기에 따라 달라지지만, 이 중에서 결합제 제거 및 소결 공정에서 가스 분위기를 조절함으로써 최종 소결체의 탄소 함량을 제어하는 것이 가능¹³⁾하고, 이에 따른 소결재료의 기계적 성질 변화를 기대할 수 있지만 이에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 카보닐철 분말과 니켈 분말 및 왁스계 결합제를 사용하여 사출성형할 때, 결합제 제거 및 소결 공정에서 수소와 질소 가스 혼합 비율을 변화시킨 다음 탄소 함량 변화, 소결밀도 및 조직 변화를 고찰하고 이에 따른 기계적 성질 변화를

조사하였다.

2. 실험방법

원료 분말은 사출성형용으로 많이 쓰이는 미세한 구형 분말인 카보닐철 분말(BASF OM; 평균입경 4.3 μm)과 둥근 스펀지형상의 니켈분말(Mitsubishi; 평균입경 2.59 μm)을 사용하였다. 이들 분말의 탄소 함량은 카보닐철 분말이 0.91 wt.%, 니켈 분말은 0.25 wt.%이었고, 산소의 함량은 각각 0.17 wt.%와 0.15 wt.%이었다. 그림 1에 카보닐철 분말과 니켈 분말의 입자 형상을 나타내었다.

니켈 분말을 무게비로 각각 2, 4, 8 wt.%가 되게 카보닐철 분말과 함께 V형 믹서(mixer)를 사용하여 알곤가스 분위기에서 혼합하여 원료 분말로 사용하였다.

결합제는 분말 사출성형시 가장 많이 쓰이는 파라핀왁스(paraffin wax; PW), 카나우바왁스(car-nauba wax; CW), 스테아린산(stearic acid; SA) 및 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene; HDPE)을 82 wt.%PW+11 wt.%CW+5 wt.%HDPE+2 wt.%SA의 혼합결합제를 선택하였다. 이 혼합결합제와 원료 분말을 부피비로 60 vol.% 분말+40 vol.% 결합제가 되게 칭량한 후 시그마형 믹서를 사용하여 160°C에서 60 rpm의 속도로 60분간 혼합한 다음, 사출기 실린더에 장입을 용이하게 하기 위하여 작은 덩어리의 혼합체(pellet)로 만들었다.

분말과 결합제를 혼합한 각각의 시료는 플런저(plunger)형 사출기에서 사출온도 140°C, 사출압력 1000 psi, 사출속도 20 cm^3/sec , 유지시간 10초의 조건으로 25°C로 유지한 인장 시험편 몰드로 사출하였다.

결합제 제거는 형체유지 및 결합제 제거에 유리한 wicking법과 열분해법을 병행하였고, wicking 재료는 평균직경 0.3 μm 의 알루미늄 분말을 사용하였다. 결합제 제거를 위한 열처리에는 dry 수소(dew point -82°C)와 기화시킨 액화질소 가스를 각각 0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 및 100% H_2/N_2 의 비율로 변화시킨 혼합가스 분위기에서 1l/min의 유량으로, 승온속도를 1°C/min으로 하고 120°C에서 180분간 및 450°C에서 180분간 유지하여 결합제 제거 및 가소(pyrolysis)시킨 후, 500°C에서 60분간 예비소결하여 결합제를

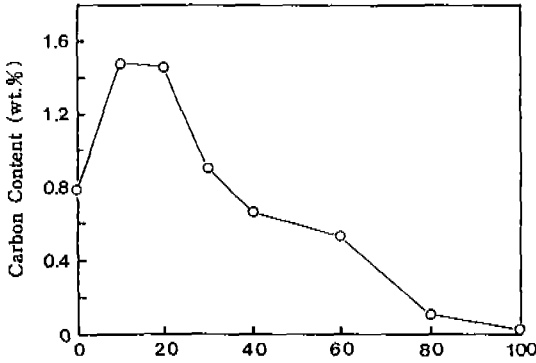


Fig. 2. Carbon content versus fraction of hydrogen for a carbonyl iron powder-binder mixture after debinding in H₂/N₂ gas mixtures.

제거한 시료의 조작을 편리하게 하였다. 결합제를 제거한 후 잔류 탄소량을 측정하였다.

결합제를 제거한 시편을 승온속도 조절이 가능한 로(furnace)에서 수소와 질소 가스를 각각 0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 및 100% H₂/N₂의 비율로 변화시킨 혼합가스 분위기를 사용하여 1200°C에서 60분간 소결하여 탄소함량을 변화시켰다. 이때 시료의 예상 변태온도¹⁴⁻¹⁶⁾ 구간인 700°C에서 800°C까지는 1°C/min으로 상승시켰으며 나머지 구간에서는 10°C/min으로 상승시켰다. 소결한 시료의 물성검사를 위하여 소결밀도를 ASTM B 328-73 방법으로 측정하였다.

소결이 끝난 시료는 탄소량 측정과 현미경 조직을 관찰하였다. 인장시험은 크로스헤드 속도(cross-head speed)를 0.1 mm/min로 정하여 시험하였다. 또한 열처리 특성을 조사하기 위하여 800°C에서 질소 가스 분위기로 1시간 유지시킨 후 급냉한 시료의 조직 관찰과 경도 측정을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 가스 분위기에 따른 탄소량 변화

최종 소결제품의 재질에 큰 영향을 미치는 탄소 함량은 원료 분말의 탄소량과 산소량, 그리고 결합제 제거 및 소결분위기에 따라 달라진다.¹⁰⁾ 그림 2는 니켈이 첨가되지 않은 카보닐철 분말만의 사출성형체를 H₂/N₂ 혼합가스 분위기에서 결합제를 제거할

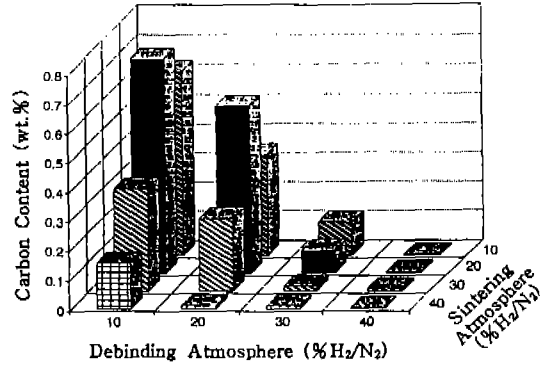


Fig. 3. Carbon content as a function of H₂ content of debinding and sintering atmospheres for carbonyl iron powder after sintering at 1200°C for 1 hr in H₂/N₂ gas mixtures.

때 수소함량 증가에 따른 탄소량 변화를 나타낸 것이다. 순수 질소 분위기에서는 탄소의 함량이 0.78 wt.%를 나타내었으나 10% H₂/N₂에서 1.48 wt.%로 최대의 탄소량을 나타내었고, 20% H₂/N₂의 혼합가스 분위기 이상에서는 점차 감소하여 순수 수소 분위기에서는 0.035 wt.%로 거의 탄소를 함유하고 있지 않았다. 이 현상은 성형체중의 산소량과 밀접한 관계를 나타내는 것으로 생각된다. 10% H₂/N₂와 20% H₂/N₂의 혼합가스 분위기, 즉 수소농도가 낮은 분위기에서는 산소에 의한 탈탄 반응이 수소가스에 의해 억제되고 결합제 제거과정 말기에 잔류하고 있는 소량의 결합제의 탄소 성분이 철중에 침탄되어 탄소량이 증가되는 것으로 생각된다.¹¹⁾

한편, 사출성형 제품의 탄소함량은 분말자체의 탄소량 또는 결합제 제거공정과 소결공정의 가스 분위기에 의해 영향을 받는다. 원료 분말에 함유된 산소는 탄소와 직접적으로 반응하기 때문에 혼합가스중 수소농도가 증가하면 수소에 의한 탈탄반응이 크게 되고 결과적으로 잔존 탄소량도 감소하게 된다.¹⁷⁾

카보닐철 분말에서, 혼합가스 분위기를 10% H₂/N₂에서 40% H₂/N₂까지 변화시켜 결합제를 제거한 후, 1200°C에서 1시간 소결한 시료의 탄소량 변화를 그림 3에 나타내었다. 탄소량은 결합제 제거 및 소결시의 혼합가스 분위기 중의 수소 함량이 증가할수록 감소하였고, 10% H₂/N₂의 분위기에서 결합제를 제거한 후 20% H₂/N₂에서 소결한 시료의 탄소 함량이 0.728

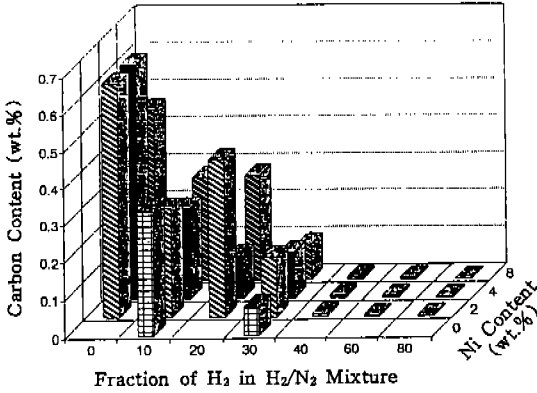


Fig. 4. Carbon content as a function of H₂ content and Ni content after sintering at 1200°C for 1 hr in H₂/N₂ gas mixtures.

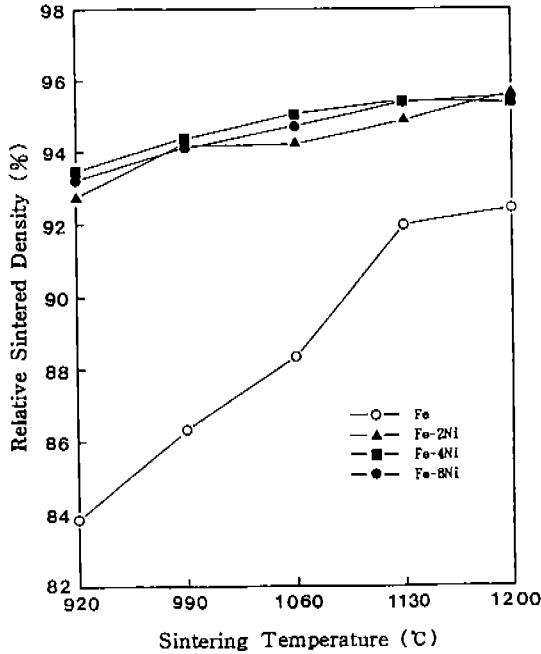


Fig. 5. Relationship between relative sintered density and sintering temperature for 1 hr in H₂ gas atmosphere.

wt.%로 가장 높게 나타났으며, 40% H₂/N₂에서 결합제를 제거하여 소결한 시료는 탄소가 거의 잔류하지 않았다.

따라서 H₂/N₂ 가스 분위기를 사용하여 소결할 때는 40% H₂/N₂ 이하의 혼합가스 분위기를 사용하여 탄소량을 제어하여야 한다고 생각된다.^{10,11)}

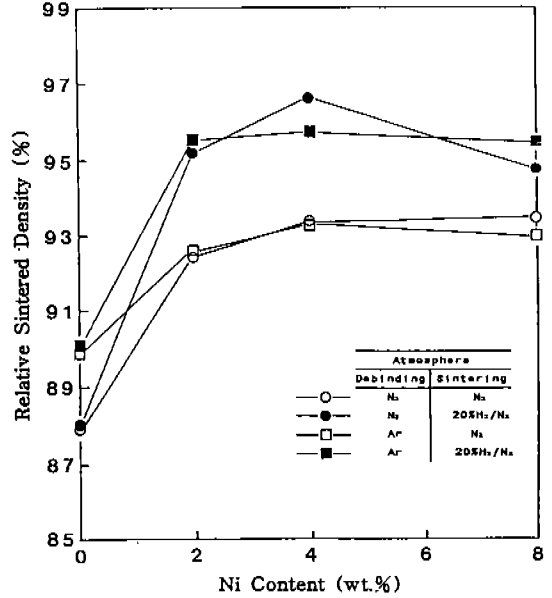


Fig. 6. Relative sintered density as a function of Ni content after sintering at 1200°C for 1 hr.

그림 4는 순수 질소 분위기에서 결합제를 제거한 시료를 질소와 수소의 혼합가스 분위기로 1200°C에서 1시간 동안 소결하였을 때 수소 함량과 니켈함량 변화에 따른 잔류 탄소량을 나타낸 것으로서 순수 질소 분위기에서는 탄소함량이 0.46~0.63 wt.%로 비교적 많은 양의 탄소가 잔류하고 있으나, 10% H₂/N₂에서 0.241~0.329 wt.%로 급격히 감소한 후 수소가스 함량이 증가함에 따라 감소하여 40% H₂/N₂ 이상의 혼합가스 분위기에서는 수소가스에 의한 탈탄반응으로 거의 탄소가 잔류하지 않았다.

3.2. 밀도 변화

그림 5는 순수 수소 분위기에서 결합제 제거 및 소결한 시료의 소결온도 변화에 따른 상대 소결밀도 변화를 나타낸 것으로 소결 온도가 상승할수록 밀도가 증가하였다. 소결온도 920°C에서 니켈이 첨가되지 않은 시료는 83.83%로 밀도가 낮았으나, 니켈을 2~8% 첨가한 시료는 93.19±0.31%로 비교적 높은 밀도를 나타내었고, 니켈함량 증가에 따른 소결밀도 변화는 작게 나타났다. 니켈이 첨가된 시료는 점진적으로 밀도가 증가하여 1200°C에서 약 95.60%의 높은 밀도를 나타내었는데 이것은 그림 1에서와 같이

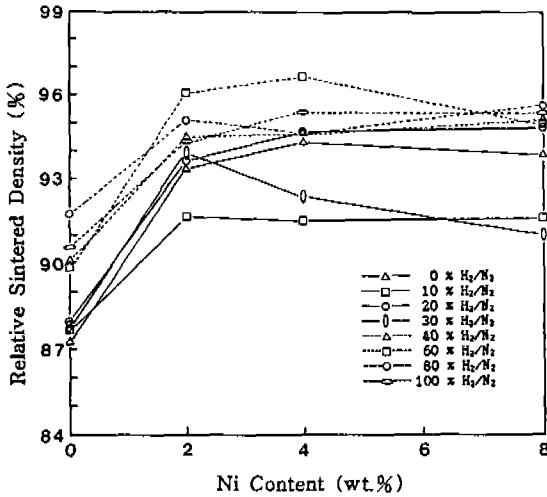


Fig. 7. Relationship between relative sintered density and Ni contents after sintering at 1200°C for 1 hr in H₂/N₂ gas mixtures.

니켈 분말이 전체적으로는 등근 형태를 하고 있으나, 표면이 스펀지 형태의 플레이크(flake) 모양을 하고 있기 때문에 이것이 소결 구동력으로 작용하였고 니켈이 소결치밀화에 기여하였기 때문이라고 생각된다.⁹⁾

그림 6은 알콘과 질소 분위기에서 결합제를 제거한 후, 질소와 20%H₂/N₂ 분위기로 1200°C에서 1시간 소결한 시료의 상대 소결밀도를 나타낸 것이다. 니켈이 2% 첨가되면 밀도가 5% 이상 급격히 증가하고 있으나, 그 후 니켈의 함량이 증가함에 따라 큰 차이는 나타나지 않았다. 알콘과 질소가스 분위기에서 결합제를 제거한 후, 질소 분위기에서 소결한 시료의 밀도는 니켈이 첨가되지 않은 시료에서는 약 2%의 밀도 차이를 나타내었으나, 니켈이 첨가된 시료에서는 밀도 차이가 거의 없었다. 한편 니켈이 첨가되지 않은 시료는 20%H₂/N₂ 분위기에서 소결하면 순수 질소 분위기에서 소결한 경우와 비슷한 밀도를 나타내었으나, 니켈이 첨가된 시료에서 약 2~3% 높게 나타났다. 결합제 제거시 알콘과 질소가스 분위기를 사용하여 결합제를 제거한 시료가 소결밀도에 미치는 영향에 대한 차이는 거의 없었다.

그림 7은 순수 질소 분위기에서 결합제를 제거 후 1200°C에서 소결한 시료의 상대 소결밀도를 니켈함량 변화와 수소 가스량의 변화에 따라 나타낸 것으

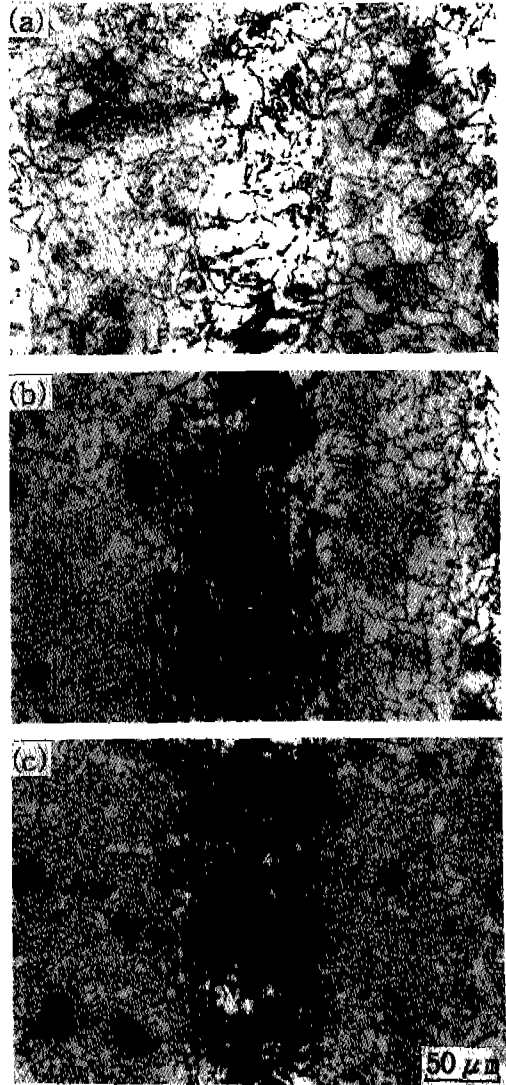


Fig. 8. Optical micrographs of the sintered specimen in N₂ gas atmosphere showing the microstructural changes with the addition of Ni contents. (a) 2%Ni, (b) 4%Ni, (c) 8%Ni.

로써 그림 5에서 언급한 것처럼 니켈이 첨가되면 밀도가 급히 증가하지만, 그 후 니켈함량 증가에 따라 밀도는 크게 달라지지 않고 있다. 한편 수소 가스의 비율이 40% 이상이 되면 밀도가 비교적 높게 나타나고 있다. 수소 가스 40% 이상에서 소결하면 그림 3과 4에서와 같이 시료에 탄소가 거의 함유되지 않은 것으로서 수소의 환원 작용으로 인하여 시료내의 불순물이 제거¹⁴⁾되기 때문에 밀도가 증가한 것으로

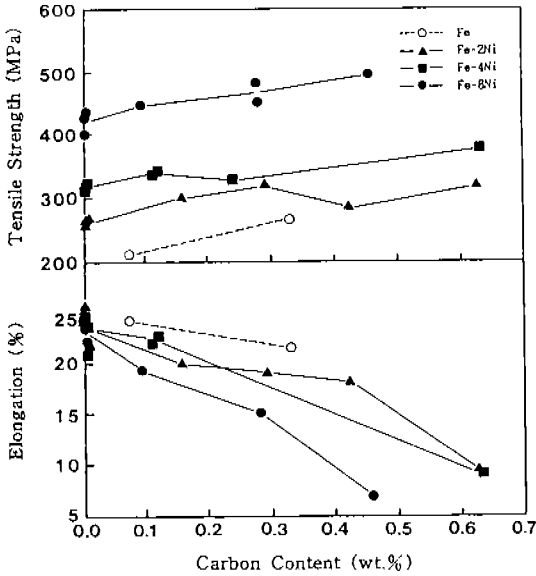


Fig. 9. Variation of tensile strength and elongation as a function of carbon content after sintering at 1200°C for 1 hr.

생각되지만, 순수 수소가스 분위기에서도 이론밀도 100%로 완전 치밀화가 이루어지지 않았다. 그 원인은 Hayashi 등¹⁸⁾에 의하면 사출성형용으로 사용되는 카보닐철 분말의 소결치밀화 거동은 수소 분위기에서의 소결체 성분내에 포함되어 있는 산화물이 수소가스와 환원 반응에 의해 가스를 발생시켜 작고 고립된 pore를 형성한다고 보고^{19,20)}하였는데, 이 고립된 pore에 의해 완전 치밀화가 일어나지 못하고 최고 소결밀도를 갖는 시료도 상대밀도가 96.7% 이하로 나타난 것으로 생각된다.

3.3. 조직관찰 및 기계적 성질

그림 8은 니켈 함량변화에 따른 미세조직의 변화를 관찰한 것으로 2, 4 및 8 wt.%Ni의 시료를 순수 질소분위기로 1200°C에서 1시간 소결한 것이다. 이 그림 (a), (b) 및 (c)에 해당되는 시료의 탄소 함량은 각각 0.63, 0.63 및 0.46%이었다. 이 사진에서 백색으로 나타난 부분은 페라이트(ferrite)이고, 검은 부분은 퍼얼라이트(pearlite), 작은 점의 형태로 나타난 것은 기공 및 etch pit이다. 한편 그림 (c)에서 니켈 입자는 소결중 Fe 입자에 완전 고용되지 못한 상태로 관찰되었으나 단지 일부분만이 반점의 형태로 나타



Fig. 10. Optical micrographs of the heat treated specimen for 4%Ni content at 800°C for 1hr after changing the sintering gas atmosphere at 1200°C for 1 hr. (a) 0%H₂/N₂, (b) 20%H₂/N₂, (c) 40%H₂/N₂.

났다. 니켈의 함량이 증가할수록 퍼얼라이트가 기지 내에 분산되어 나타났는데, 이는 그림 5에서 언급한 바와 같이 철분말 기지에 분산된 니켈 입자가 소결이

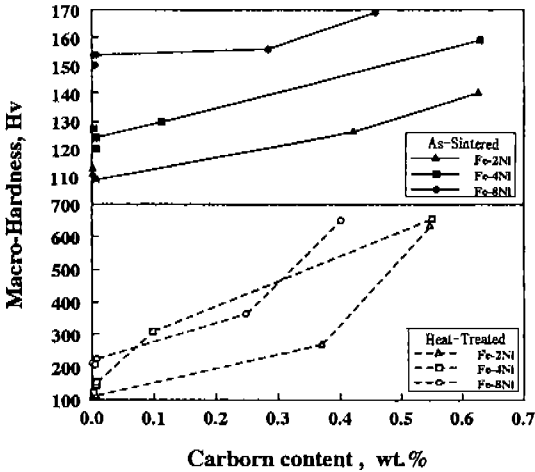


Fig. 11. Variation of hardness as a function of carbon content after sintering at 1200°C for 1 hr and heat treated at 800°C for 1 hr.

진행되는 동안 화학적 구배를 발생시켜 확산과 소결치밀화를 증진시켰기 때문이라고 생각되며, 이러한 현상은 소결재료의 강도, 인성, 경화능과 부식저항을 높이고, 변태 구동력에 영향을 미친다.²¹⁾

그림 9는 탄소함량 변화에 따른 인장강도와 연신율의 변화를 나타낸 것으로, 탄소량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하였으며, 니켈 함량이 많은 시료가 높게 나타났다. 한편 8 wt.%Ni인 시료는 탄소량 0.458%에서 인장강도 값이 494 MPa로 가장 높게 나타났다. 연신율은 0.0082% 이하의 탄소 함량에서 21~26%를 나타내었으며, 탄소 함량이 높을수록 감소하였지만 0.63% 탄소함량에서도 약 10%로 높은 값을 나타내고 있다. 소결 분위기 중의 수소 함량이 높을수록 앞의 그림 4에서와 같이 탄소함량이 저하하고, 페라이트 기지가 수소에 의한 환원 반응으로 깨끗해지기 때문에 탄소량이 증가할수록 점차 연신율이 감소한 것으로 생각된다. 한편 통상의 소결 Ni강(Fe-9%Ni-0.6%C, 상대밀도 93.5%)의 연신율이 3~4%²²⁾인 것에 비교하면 아주 양호한 연신율을 갖는다고 생각된다.

그림 10은 4 wt.%Ni 시료를 순수 질소 분위기에서 800°C로 1시간 동안 유지한 후 급냉한 조직사진이다. 사진 (a)는 순수 질소 분위기에서 소결한 시료로서 그림 4에 나타낸 바와 같이 잔류 탄소량이 0.63 wt.%C로 높기 때문에 조직의 대부분이 마르텐사이트

(martensite)로 형성되어 있었다. (b)는 20% H₂/N₂의 혼합가스 분위기에서의 잔류 탄소함량이 0.11 wt.%C의 시료를 열처리한 것으로 마르텐사이트 기지에 페라이트가 형성되어 있으며, 사진 (c)는 40% H₂/N₂의 분위기에서 소결한 시료로서 잔류 탄소가 거의 없는 상태이기 때문에 페라이트 단상으로만 나타났다.

그림 11은 탄소함량 변화에 따른 비커스 경도를 나타낸 것으로서 탄소량이 증가함에 따라 경도가 증가하는 일반적인 경향을 나타내었으나, 열처리하지 않은 시료의 경도는 그림 8에서 언급한 바와 같이 니켈 함량이 많을수록 고용강화 효과가 크게되어 경도값이 높게 나타났으며, 8 wt.%Ni 시료의 경우 탄소량 0.46%에서 Hv 169로 가장 높게 나타났다. 한편, 열처리 후에는 그림 10의 시료의 경우 마르텐사이트가 형성되어 있는 (a)시료는 탄소량 0.63%에서 경도값이 Hv 655로 높게 나타났고, (c)와 같이 페라이트 단상으로 나타난 40% H₂/N₂ 이상의 시료에서는 경도값이 Hv 105~227로 낮게 나타났다.

4. 결 론

카보닐철 분말에 니켈 분말을 혼합한 혼합분말을 사출성형하여 H₂/N₂의 혼합가스 비율을 변화시켜 결합제 제거 및 소결한 다음 탄소량과 기계적 성질 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 카보닐철 분말의 사출성형체를 H₂/N₂의 혼합가스 분위기에서 결합제 제거시 탄소량은 순수 질소 분위기에서는 0.78 wt.%를 나타내었으나 10% H₂/N₂에서는 1.48 wt.%로 최대값을 나타내었고, 20% H₂/N₂ 이상의 혼합가스 분위기에서는 점차 감소하여 순수 수소 분위기에서는 탄소가 거의 잔류하지 않았다.

2) 소결한 시료의 잔류 탄소량 변화는 순수 질소 분위기에서는 0.46~0.63%로써 비교적 많은 양의 탄소가 잔류하였으나, 수소 함량이 증가할수록 점차 감소하여 40% H₂/N₂ 이상의 혼합가스 분위기에서는 수소가스와의 반응으로 인하여 거의 탄소가 잔류하지 않는 것으로 나타났다.

3) 소결 밀도는 니켈 첨가에 의해 급격히 증가하였지만 니켈 함량의 증가에 따라서는 93~95%로 거의 변하지 않았으며, 수소 가스가 40% 이상의 분위기에서는 비교적 높은 밀도를 나타내었다.

4) 탄소와 니켈 함량 증가에 따라 인장강도와 경도는 점차 증가하였으며, 연신율은 감소하였지만 0.63 wt.%의 탄소를 함유하여도 약 10%로 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. R. M. German: *Powder Injection Molding*, MPIF, Princeton, NJ. (1990) 89
2. J. E. Japka: *Int. J. Powder Met.*, **27** (1991) 107
3. Catalog of Advanced Materials Group (Ltd.): AGF Carbonyl Iron Micropowders for PM/PIM Applications (1991)
4. L. F. Pease III: *Progress in Powder Metallurgy*, Vol. 43, 1987, compiled by C. L. Freeby and H. Hjort, MPIF, Princeton, NJ, p. 789
5. R. M. German; *Powder Injection Molding*, MPIF, Princeton, NJ. (1990) 340
6. H. Zhang, R. M. German and A. Bose: *Int. J. Powder Met.*, **26** (1990) 217
7. H. Zhang, R. M. German, K. Hens and D. Lee: *Indust. Heat.*, **57** (1990) 33
8. H. Zhang, R. M. German, K. Hens and D. Lee: *Powder Metall. Int.*, **22** (1990) 15
9. E. G. Bain and H. W. Paxton: *Alloying Elements in Steel*, 2nd., ASM, Metals Park, Ohio. (1966) 244
10. P. Crook, R. D. Rivers and H. J. Klein: *Industrial Heating*, **54** (1987) pp. 12~15
11. M. A. Phillips: *Int. J. Powder Met.*, **29** (1993) 15
12. S. T. Lin and R. M. German: *Metall. Trans. A*, **21A** (1990) 2531.
13. 三浦 秀士: *日本金屬學會會報* **31** (1992) 711
14. B. K. Lograsso, A. Bose, B. J. Carpenter, C. I. Chung, K. F. Hens, D. Y. Lee, S. T. Lin, C. X. Liu, R. M. German, R. M. Messler, P. F. Murley, B. O. Rhee, C. M. Sierra and J. Warren: *Int. J. Powder Met.*, **25** (1989) 337
15. R. M. German: *Powder Injection Molding*, MPIF, Princeton, NJ. (1990) 47
16. R. M. German: *Compendium on Metal Injection Molding II*, MPIF, Princeton, NJ. (1989) 159
17. 三浦 秀士, 權藤 寬, 河野 富夫, 本田 忠敏: *粉體および粉末冶金*, **40** (1993) 393
18. Koji Hayashi and Tai Whan Lim: *대한금속학회 제 2회 분말야금 심포지엄*, (1990) pp. 29~40
19. R. M. German: *Powder Metallurgy Science*, MPIF, Princeton, NJ. (1984) 145
20. F. V. Lenel: *Powder Metallurgy*, MPIF, Princeton, NJ. (1980) 241
21. H. Zhang and R. M. German: *Int. J. Powder Met.*, **27** (1991) 249
22. 花立, 眞島, 三谷: *粉體および粉末冶金*, **25** (1978) 122