

산화처리된 구형 Fe 분말 성형체의 방전플라즈마 소결거동에 관한 연구

권영순 · 김윤호 · 김지순 · 석명진* · 문진수 · 김환태
울산대학교 지역협역연구센터, 첨단소재공학부
*삼척대학교 금속공학과

Densification Behavior of the Oxidation-treated Spherical Fe-powder Compact during Spark-Plasma Sintering Process

Young-Soon Kwon, Yun-Ho Kim, Ji-Soon Kim, Myung-Jin Suk*, Jin-Soo Moon and Hwan-Tae Kim
Regional Research Center(RRC)/ReMM, School of Materials Engineering, Univ. of Ulsan, Ulsan, Korea
*Department of Metallurgical Eng., Samchok National University
(Received January 22, 2001)

Abstract Spark-Plasma Sintering(SPS) is one of the new sintering methods which takes advantages both in conventional pressure sintering and electric current sintering. It is known that SPS is very effective for the densification of hard-to-sinter materials like refractory metals, intermetallic compounds, glass and ceramics without grain growth. However, a clear explanation for sintering mechanism and an experimental evidence for the formation of weak plasma during SPS are not given yet. In this study, fundamental study on sintering behavior and mechanism of SPS was investigated. For this study, various spherical Fe powders were prepared such as as-received, as-reduced, and as-oxidized and then sintered by SPS facility. In order to confirm the surface cleaning effect during SPS neck region and fracture surface of sintered body was observed and analyzed by SEM/EPMA. Densification behavior was analyzed from the data of deflection along the pressure axis. Some specimens were additionally produced by Hot Pressing and the results were compared with those of SPS.

1. 서 론

방전플라즈마 소결법(SPS)은 ON-OFF DC pulse 통전법을 이용한 가압 소결법의 일종으로써 분말에 전기에너지(DC pulse energy)와 압력을 동시에 가하여 분말간의 결합을 유도해 성형과 소결을 동시에 행하는 방법이다.

SPS는 저온에서 2000°C이상의 초고온 영역까지 온도 제어가 가능하고 종래의 소결법에 비해 200~500°C의 낮은 온도 영역에서도 승온 유지 시간을 포함하여 5~20분 정도의 단시간에 소결을 하거나 소결 접합을 가능하게 하는 차세대 재료 합성 또는 가공 기술법이라고 할 수 있다. 또한 기존의 소결법에 비해 소결 시간이 짧고, 소결 직전의 분말 및 die의 온도가 낮고, 전류를 직접 분말에 가해 분말 자체에

서 발생하는 열로 소결과정이 진행되기 때문에 소결 후 냉각 속도가 빠르다. 또, 방전 현상에 의한 분말 표면의 산화피막이 제거됨으로써 진공 및 불활성 분위기, 대기 중에서도 소결이 가능하다는 장점이 있다.¹⁻⁶⁾

그리고 장시간 소결시 발생하는 불필요한 용질원자의 석출이나 미세 석출물, 결정립 성장을 억제할 수 있기 때문에 급냉 응고 분말의 성형 소결에 이상적인 방법으로 고려된다.

따라서 SPS법으로 종래의 난소결계인 whisker, fiber 등이 포함된 지르코니아, 알루미늄 등의 세라믹계 복합재료(Fiber Reinforced Compound) 및 금속계 복합재료(Metal Matrix Compound)의 소결, 비정질재료, 금속간 화합물 등의 합성 및 소결이 가능해졌다.

방전 플라즈마 소결법에서 방전 플라즈마의 발생으로 인하여 생기는 여러 가지 작용들을 요약·정리하면 다음과 같다.^{1,7-8)}

① 분말 접촉부에서의 방전 발생에 의한 표면 산화 피막의 절연 파괴와 입자 표면의 수증기 및 흡착된 오염층의 제거.(표면 청정화 작용)

② 분말/표면 산화 피막 계면에서의 금속 부분의 용융 및 기화에 의한 표면 산화 피막의 파괴 및 neck 형성.

③ neck 부에서의 전류와 Joule열의 집중으로 인한 neck 성장의 촉진.

④ neck 부에서의 전류와 Joule열의 집중에 기인한 neck 부와 입자 중심부의 온도차로 원자 또는 이온의 이동이 촉진되는 효과.(열확산 효과)

⑤ 펄스 전원의 전계가 원자 또는 이온의 이동을 촉진하는 효과.(전계 확산 효과)

⑥ 가압력에 의한 소성변형 또한 소결을 촉진하는 요인으로 작용.

이상과 같은 현상들로 인해 기존의 소결법과 비교할 때 분말 표면층에서의 급속한 승온과 빠른 neck 형성 및 소결 후 급속 냉각이 가능하여 원료분말이 입자성장 억제와 함께 저온·단시간에 소결이 완료되는 것이 방전 플라즈마 소결법의 특징이다. 그리고 이런 고속 소결의 특징을 활용하여 비정질구조나 nano 결정조직을 가진 분말을 이용한 초미립자 bulk 재의 제조에 대한 유효한 소결법으로서의 기대감도 있다.⁹⁻¹¹⁾

그러나 방전플라즈마소결법은 소결과정에서 실제로 플라즈마가 발생되는가에 대해서는 아직 실험적으로 증명되지 않았으며, 구체적인 소결기구에 대해서도 아직 불명확한 점이 많은 것이 사실이다.

본 연구에서는 소결과정 및 소결기구 해석을 위한 기초자료를 구하기 위하여 구형 Fe 분말을 이용하여 무처리 분말과 표면에 산화피막을 형성시킨 분말, 환원처리 분말 등에 대해 SPS 장치를 이용하여 소결체를 제조하였다. 얻어진 소결체에 대해서 SPS의 특징으로 알려진 방전플라즈마 형성에 따른 산화피막의 파괴 및 분말입자표면 청정효과에 의한 neck 형성 촉진을 확인하고자 하였으며, SPS 소결 거동을 조사하여 소결기구를 실험적으로 확인하고자 하였다. 또한 이들 결과를 통상적인 소결법 중 하나인 Hot Press에 의한 소결 결과와 비교하였다.

2. 실험방법

원재료 분말은 순도 99.9%, 입도 100~140 μm 인 구형 Fe 분말을 사용하였다. 방전 플라즈마 소결의 표면 청정효과를 관찰하기 위해 원료분말(이하 FNP)을 전기로를 이용하여 대기 중에서 400°C, 12시간 동안 산화 처리(이하 FSOP), 200°C, 12시간 동안 산화 처리(이하 FOP)하였으며, 수평 관상로를 이용하여 600°C에서 1시간 동안 수소분위기에서 환원 처리한 분말(이하 FRP)을 제조하였다.

각각의 방법으로 제조한 분말은 (주)Izumi Tech. Comp., LTD사 제조 방전 플라즈마 소결 장치(model SPS-515S)를 이용하여, 소결압력 30 MPa, 승온속도 100°C/min, 소결온도 1000°C, 유지시간 5 min의 조건으로 진공분위기(3×10^{-2} torr)에서 소결체를 제조하였다. 이때 사용한 Mold는 내경 10 ϕ 의 Graphite Mold를 사용하였다. 소결시 Die, Punch와 시료의 분리를 위해 이형제로 BN spray를 사용하였으며, 온도 측정은 R-type 열전대를 이용하였다.

소결 과정의 조밀화 속도 변화가 급격하게 나타나는 부근(600, 800, 1000°C)에서 유지시간 없이 바로 냉각한 소결체를 제조하고, 그 파면을 관찰하여 neck 성장과 분말표면에 존재하는 산화물의 거동을 조사하였다.

또한, SPS 소결법과 비교를 위해 FOP 분말에 대해 Vacuum Hot Press 장치를 이용하여 소결압력 30 MPa, 승온속도 10°C/min으로 600°C와 800°C에서 120 min, 1000°C에서 60 min 동안 진공분위기(10^{-2} torr)에서 유지한 소결체의 시편을 제작하여 각 온도에서의 상대밀도와 파단면을 비교하였다.

각각의 조건에서 제조된 분말에 대하여 EPMA를 이용하여 Fe와 산소에 대해 정량분석을 행하였다. 산화시킨 분말 표면에 형성된 산화물의 상분석을 위해 FSOP, FOP 분말에 대해 XRD를 행하였다.

소결 과정에서의 가압 방향 변위의 변화와 초기 성형체 밀도로부터 소결 과정에서의 밀도 변화와 조밀화 속도 변화 그래프를 구하였다. 제조된 소결체는 Electronic Densimeter(Model SD-120, Mirage Co., Japan)로 밀도를 측정했고, FSOP와 FOP의 소결체에 대해서 XRD를 이용해 상분석하여 소결 후의 상 변화를 관찰하였다. SEM을 이용하여 연마면의 미세조직과 파면조직을 조사하였다. 그리고 EPMA를 이용

해서 Fe와 산소에 대하여 Line-Profile과 정량분석을 행하여 소결체 내의 산화물의 거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말의 분석

각 분말들의 EPMA에 의한 Fe와 산소의 정량분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

FSOP는 21.8 wt%, FOP는 3.7 wt%, FNP는 0.6 wt%, FRP는 0.0 wt%의 산소를 함유하고 있었다. 그러나 이러한 조성분석결과는 EPMA의 투과 깊이를 고려하지 않은 상태의 것이므로 FOP, FNP와 FRP의 경우 실제 분말 표면의 산화층이 EPMA의 투과 깊이 보다 얇은 산화층(<5 μm)을 형성하고 있으므로 산화층의 산소 함유량은 이보다 더 많을 것으로 예상된다. FNP가 FRP분말에 비해 약간 높은 0.6 wt%의 산소를 함유하고 있는 것은 대기 중에서 산소와 반응하여 일부 Fe 분말표면이 산화되었기 때문으로 판단된다.

산화 분말에 형성된 산화물의 상 분석을 위해 FSOP, FOP, FNP 분말에 대해 XRD 패턴을 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 상분석 결과 FSOP 분말에서는

Table 1. EPMA results of oxygen content for fe powder used in this study

FSOP		FOP		FNP		FRP	
mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
49.2	21.8	11.7	3.7	2.0	0.6	0.1	0.0

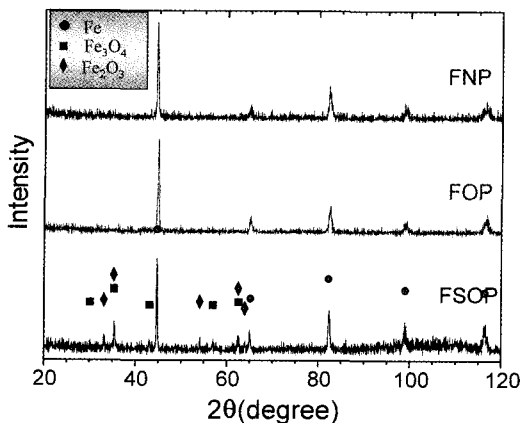


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of FSOP, FOP and FNP powders.

α-Fe에 Fe₃O₄와 Fe₂O₃상이 minor상으로 산화물 상이 관찰되었고, FOP와 FNP에서는 표 1에 나타난 EPMA 데이터에서 보인 것과 같이 표면에 산화물이 존재하고는 있으나, 피크는 관찰되지 않고 α-Fe상만이 나타났다. 이것은 산화물이 표면에만 국한되어 있고, FOP와 FNP는 앞에서 나타난 EPMA 결과에서 보듯이 XRD 분석에서는 나타나지 않는 미량의 산소가 존재(<5 wt%)하기 때문으로 판단된다.

3.2. SPS에 의한 Fe 구형 분말의 조밀화 거동

소결 과정 중 온도에 따른 밀도 변화와 조밀화율 변화를 그림 2에 나타내었다. 제조한 네종류의 분말 모두 비슷한 형태의 곡선을 보였으며 밀도 및 조밀화속도의 증가는 가열 과정에서 600°C와 900°C부근에서 최대가 됨을 알 수 있으며, 유지 과정에서는 서서히 증가함을 알 수 있었다. 그러나 FRP의 경우 유지 과정에서의 밀도 증가가 다른 분말에 비해 현

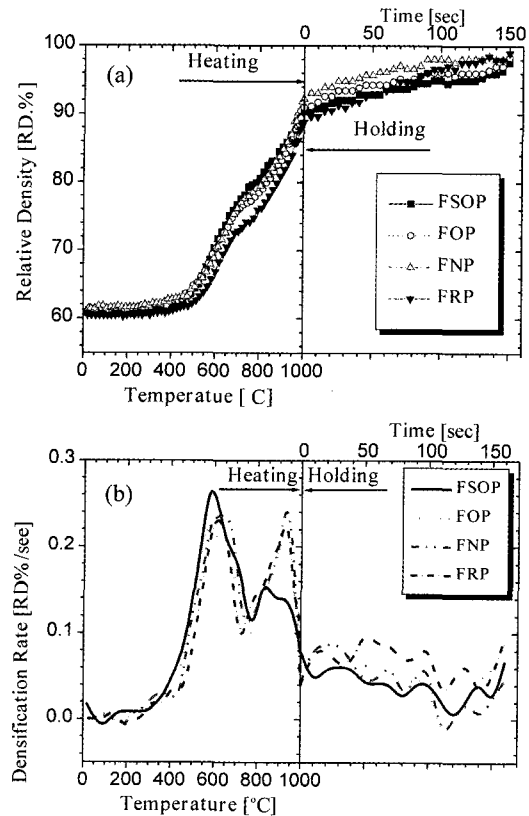


Fig. 2. Changes in (a) relative density and (b) densification rate during SPS processing.

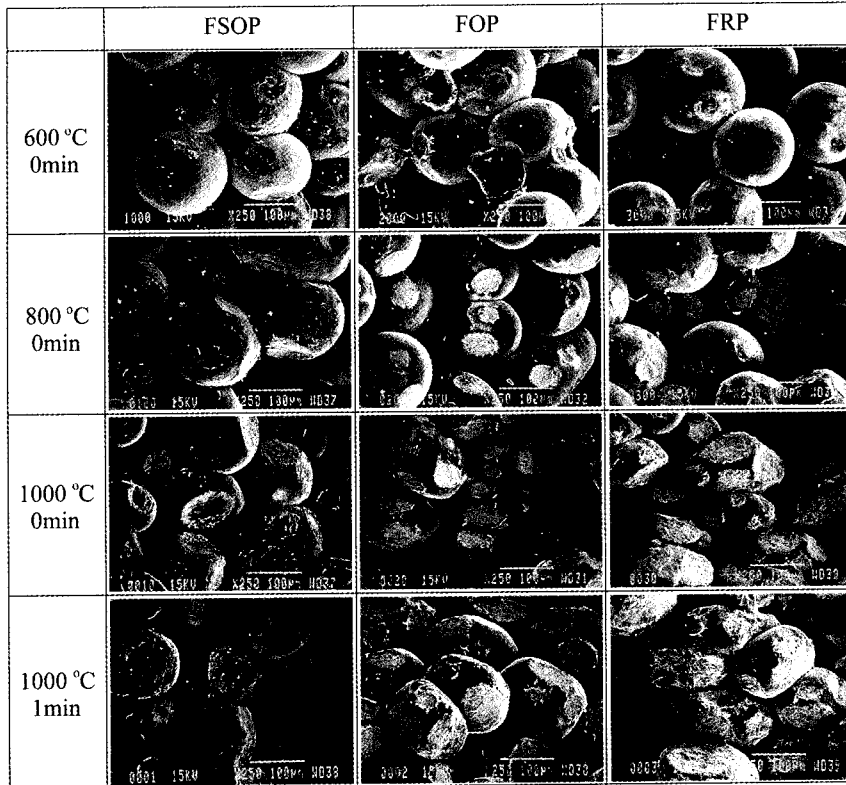


Fig. 3. SEM images of fracture surface of FSOP, FOP and FRP compacts.

저함을 알 수 있으며, FRP의 경우 환원 처리에 의해 산화물층이 제거된 분말 표면과 관련이 있을 것으로 판단된다.

조밀화율 변화가 최대값을 보이는 온도 근처에서 소결성과의 관계를 확인하기 위해 본 연구에서는 600, 800, 1000°C로 승온 후 유지시간 없이 바로 냉각한 소결체를 제조하여 그 파면을 SEM, XRD, EPMA 분석을 행하였다.

그림 3은 FSOP, FOP, FRP 분말을 600, 800°C, 1000°C 0 min, 1000°C 1 min 유지하여 제조한 소결체의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. FSOP의 경우 두꺼운 산화층에 의해 분말 입자가 800°C까지 완전한 neck을 형성하지 못하고 소성변형에 의한 산화층간의 접촉과 일부의 neck이 형성되었고 1000°C에서 표면 산화층이 파괴되어 neck을 형성하고 있음을 알 수 있다. FOP의 경우 600°C에서 이미 neck이 형성되어 800°C이상에서 neck 성장이 계속됨을 알 수 있었다. 특히 FRP의

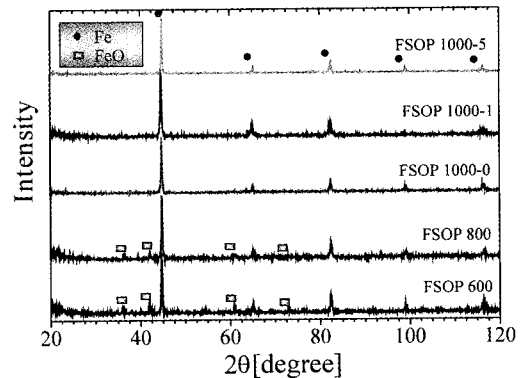


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of sintered FSOP compacts.

경우, 1000°C에서 유지시간 증가에 따라 소성변형이 심하게 나타남을 알 수 있으며, 조밀화가 일어나고 있음을 말해주고 있다.

FSOP 분말소결체의 소결온도에 따른 상 분석 결과를 그림 4에 나타내었는데, 600와 800°C에서 α -Fe와

FeO 산화물이 분석되었으며, 1000°C에서는 α-Fe상만 확인되었다. 이는 산소가 결핍된 진공의 소결 분위기에서 Fe 산화물의 산소 농도가 Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO₁₂로 감소되기 때문으로 사료된다. 즉, Die와 Punch 재료로 사용된 Graphite 존재하의 진공 중에서 Fe 산화물의 환원 경향은 커질 수밖에 없으며, (Fe:O)의 비가 (2:3) → (3:4) → (1:1)로 산소 양이 감소하는 방향으로 환원이 일어난 것으로 사료된다. 특히, 1000°C에서는 FeO가 동정되지 않았는데, 이는 FeO가 C 존재 하에서 FeO + C → CO(↑) + Fe 또는 2FeO + C → CO₂ + 2Fe의 환원반응이 일어나면서

FeO의 양이 감소되었기 때문으로 판단된다. 이와 같은 예상은 그림 5에 나타난 소결과정에서의 진공도 변화 곡선에서도 확인 할 수 있는데, 600~800°C에서의 급격한 진공도 감소는 Fe₂O₃와 Fe₃O₄의 부분적 환원에 기인하고 800~1000°C 사이의 변화는 FeO의 환원과 연관지을 수 있을 것으로 사료된다.

그림 6에 FSOP, FOP 그리고 FRP를 600, 800, 1000°C에서 방전 소결한 시편의 neck 부위 접촉면의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 그림 6에서 보는 것과 같이 FSOP의 경우에는 두꺼운 산화층을 명확히 확인할 수 있으며, FOP와 FRP는 800°C의 소결온도까지 서로 상이한 형상을 나타내는 것을 확인할 수 있으나, 1000°C의 소결온도에서는 거의 유사한 파단면 형상을 보이고 있다. FOP의 800°C에서 neck이 형성된 영역을 EPMA로 Fe와 산소에 대하여 선분석한 결과(그림 7), neck 형성 접촉면의 산소 농도에 비해 neck 가장자리부위에서 다량의 산소가 검출되어 소결 과정에서 표면의 산화물이 neck 형성부 주위 외부 측으로 이동한 것으로 판단된다.

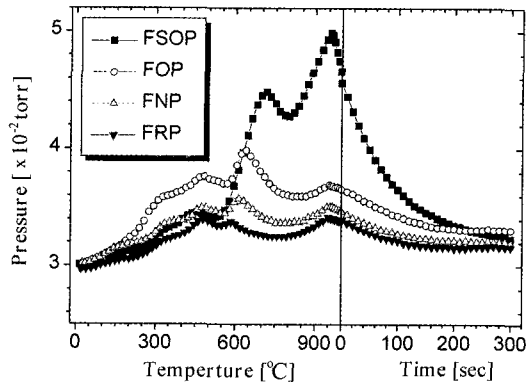


Fig. 5. Change in vacuum degree during SPS process.

3.3. Fe 구형 분말의 SPS 과정 분석

소결과정에서 600°C와 800°C 부근에서 조밀화 속도가 급격히 증가하는 이유를 확인하기 위하여

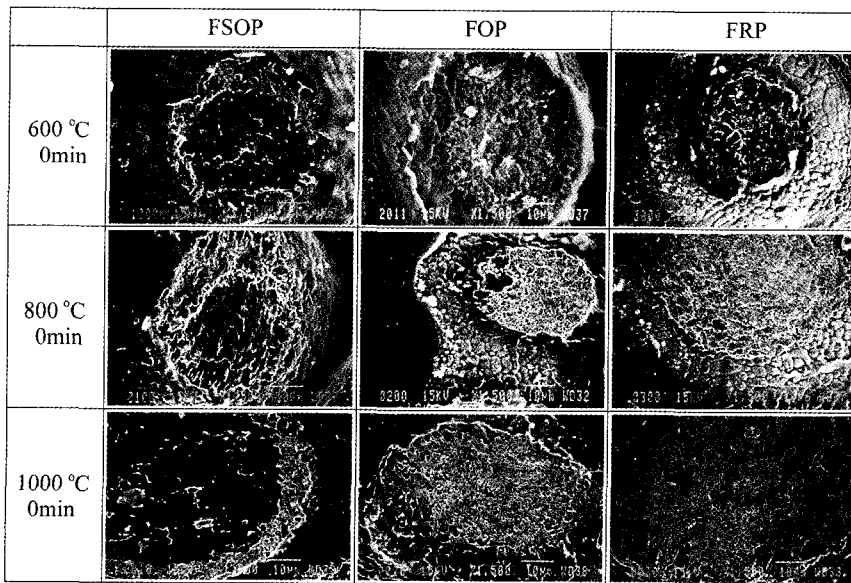


Fig. 6. SEM images of fracture surface of FSOP, FOP, and FRP powder compacts sintered at 600, 800, 1000°C.

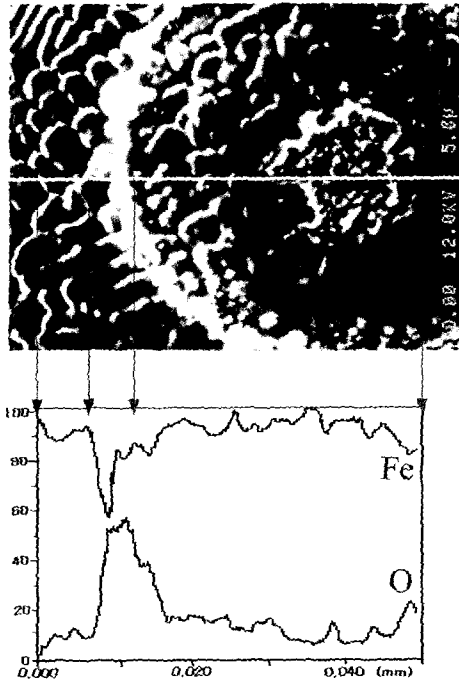


Fig. 7. Microstructure of fractured neck and line-profile result for Fe and O.

FSOP, FOP와 FRP의 600°C와 800°C에서의 소결체의 neck 부위와 접촉면의 파단면을 SEM으로 확대하여 관찰한 결과를 그림 8에 나타내었다. 600°C에서 FSOP는 neck 인접부의 분말표면 산화층이 파괴되었음을 알 수 있었고, FOP에서는 neck 부위에 솜털모양(spiky or fuzzy)의 형상이 나타나고 있는 반면, FRP의 경우 매끈한 표면을 보이고 있다. 800°C에서는 FSOP는 산화층에서 나온 산화물들이 neck 형성부 밖으로 빠져 나오는 모습이 관찰되었으며, FOP와 FRP는 neck 부위와 접촉면이 모두 서로 유사한 양상을 보이고 있다. 여기서 600°C에서 neck 부위에 솜털모양의 형상이 나타나는 것은 표면 산화층이 방전현상과 극부적인 저항발열에 의해 분말표면으로부터 기화되는 것과 연관지을 수 있을 것으로 판단되어 아래와 같은 분석실험을 행하였다.

그림 8, 9는 조밀화 속도 곡선상에 나타나는 최대점인 600, 800°C에서 0분 동안 SPS를 이용해 소결한 시편과 진공가압로(HP)를 이용하여 소결한 시편의 neck 부위에 대한 SEM 관찰과 EPMA에 의한 산소 정량분석에 대한 결과이다. 앞에서 기술한 바와 같이 그림 8에서의 FRP는 비교적 매끈한 표면을 갖

Table 2. EPMA results of the neck regions of FOI sintered specimen

System	SPS			HP		
	Sintering Temperature	600°C	800°C	600°C	800°C	1000°C
Oxygen (wt%)	A	20.9	3.6	3.4	2.4	2.5
	B	2.6	2.3	3.6	2.3	1.7
	C	1.9	0.8	1.9	0.8	0.5

는데 반해 FOP는 neck 부분에서 솜털모양의 표면을 나타내고 있다. 분말입자간 접촉면(그림 8, 9. C영역)과 분말입자표면(그림 8, 9. B영역)의 산소농도에 비해 neck 형성부(그림 8, 9. A영역) 근처의 솜털모양 영역의 산소 농도가 FRP에서 보다 FOP에서 현저히 높음을 알 수 있으며(표 2 참조), 분말입자간 접촉면의 산소 농도 역시 FOP가 FRP보다 높은 값을 나타내고 있다. 800°C에서 0 min 동안 소결된 시료의 경우, FOP와 FRP간 미세조직상의 차이를 찾아보기 어려우며, 다만 FOP의 neck 형성부에서 산소 함량이 급격히 감소하고, 접촉면의 산소 함량이 같아진 것을 알 수 있다. 분말표면상의 산소 함량은 여전히 FRP보다 FOP에서 더 높은 것으로 확인되었다.

이러한 미세조직 관찰 결과는, 치밀화 곡선상의 첫 번째 최대값이 나타나는 부분이 분말접촉점간의 neck 형성과 관계가 있음을 시사해 주고 있으며, 특히, 600°C에서 소결된 FOP 시료의 neck 부분이 솜털모양의 표면을 가지는데 반해, 800°C에서는 차이가 없다는 사실은 분말접점사이에서 방전에 의해 형성되는 플라즈마에 의한 청정효과와 연관지을 수 있을 것으로 판단된다.

반면에 진공 Hot Press 시킨 시편의 경우 그림 9(a), 10(b)에 나타낸 바와 같이 600, 800°C에서 제조한 시편의 neck 부위와 접촉면의 파단면 근처에서의 SEM 사진과 EPMA를 이용하여 산소 농도를 정량분석한 결과 600°C에서 120 min 소결된 시편의 경우 앞서 SPS 시편의 neck 부위에서 관찰되었던 솜털모양의 형상을 관찰할 수 없었으며, 800°C에서 neck이 형성되고 있음을 알 수 있다. Neck 부위의 산소분석결과는 표 2에 나타내었으며 (Neck 부위(A), Neck 부위 입자표면(B), 접촉면(C)), 이들 결과에 나타난 바와 같이 SPS에서와는 달리 600°C와 800°C의 소결온도에서 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있

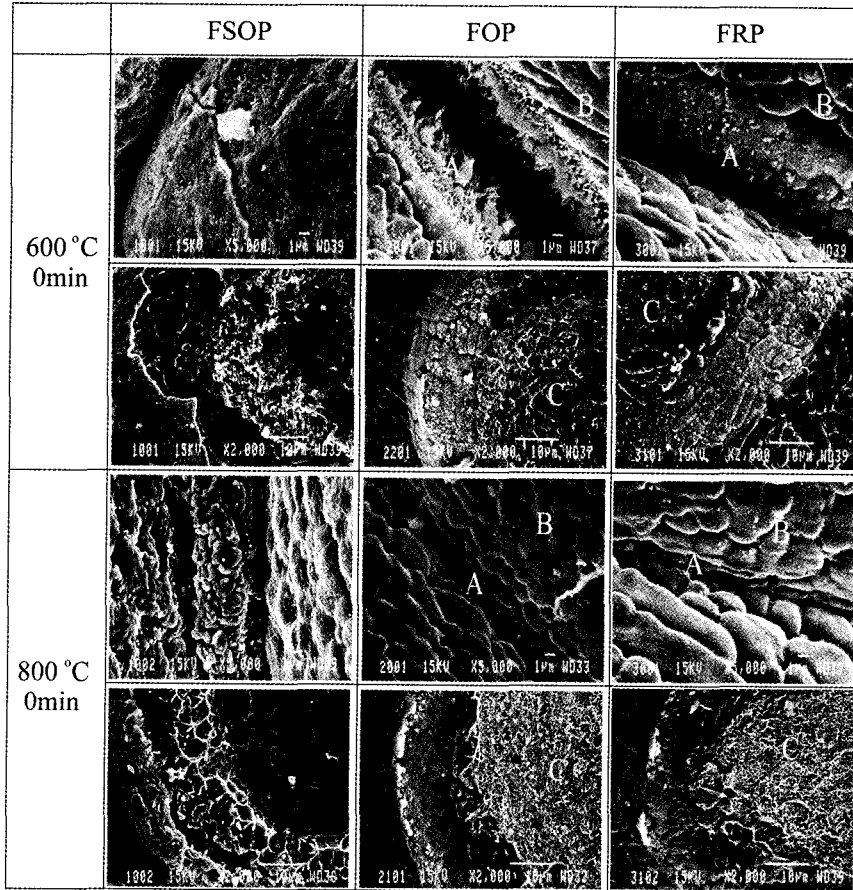


Fig. 8. SEM images of neck regions of FSOP, FOP, and FRP powder compacts sintered at 600 and 800°C.

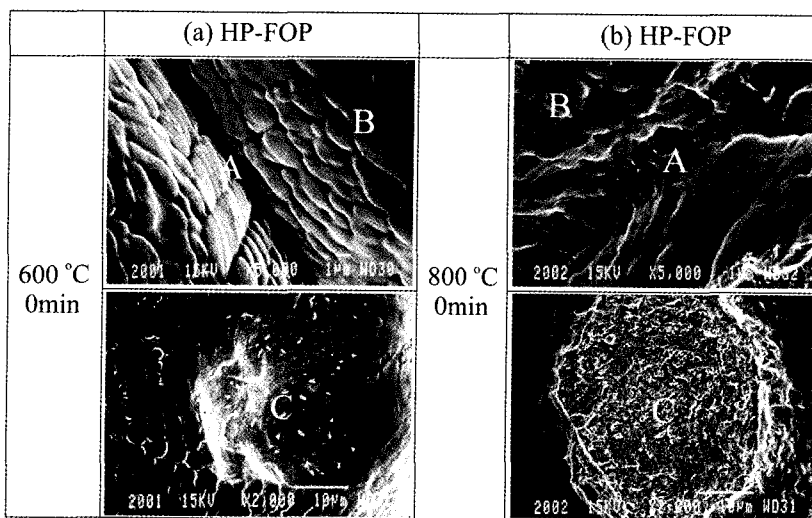


Fig. 9. SEM images results of the neck regions: HP-FOP specimen sintered at 600°C (a) and 800°C (b).

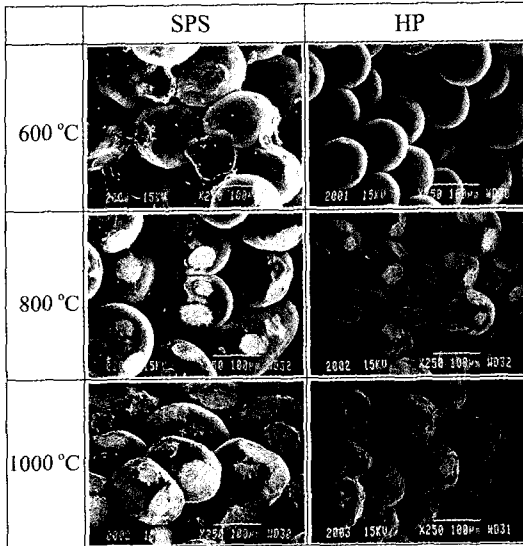


Fig. 10. Comparison of fracture surface of specimen sintered with FOP powder by SPS and HP processes.

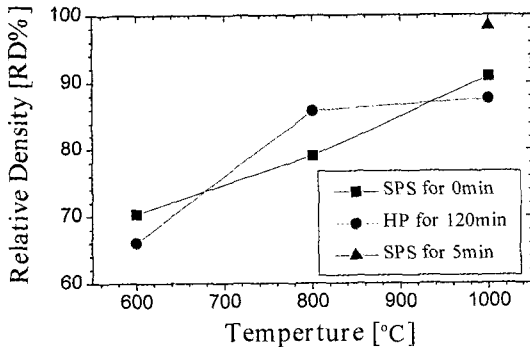


Fig. 11. Comparison of relative density between SPS and HP specimens.

으며, 표 1의 FOB의 산소농도와 일치함에 따라 neck 주위에 나타나는 솜털모양의 형상이 SPS 특유의 방전현상과 플라즈마 청정효과임을 간접적으로 확인할 수 있다.

그림 10은 FOP 분말을 이용하여 각 온도별 SPS 시편과 HP시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 600°C의 소결온도에서 SPS시편의 경우에는 유지 시간을 주지 않았음에도 불구하고 이미 neck이 형성되었으나, HP법으로 제조한 시편의 경우 neck이 거의 형성되지 않았음을 알 수 있을뿐 아니라, 800°C와 1000°C에서도 서로 다른 neck 형상을 보여, 소

결거동의 차이가 있음을 뚜렷이 나타내고 있다.

그림 11은 각각의 소결체에 대한 상대밀도를 비교한 그래프이다. 600°C에서는 SPS로 제조한 시편이 더 높은 밀도값을 나타내었으나, 800°C에서는 오히려 HP법으로 제조한 시편이 더 높은 밀도값을 나타냈고, 1000°C에서는 다시 SPS법으로 제조한 시편이 더 높은 밀도값을 나타내었다. 이는 SPS법이 HP법에 비해 상대적으로 같은 온도구간에서 시료자체의 온도가 더 높으므로 조밀화가 더 낮은 온도구간에서 진행되며, HP법의 경우 120 min동안 장시간 유지하였기 때문에 800°C에서는 밀도가 더 높게 나타났다고 판단된다.

4. 결 론

1) 출발 원료 분말의 산소 함량은 EPMA로 정량분석 결과, FSOP는 21.8 wt%, FOP는 3.7 wt%, FNP는 0.6 wt% 그리고 FRP는 0.02 wt%의 산소 양을 나타내었다.

2) 승온 과정에서 모든 분말들은 조밀화 속도 곡선 상에 각각 600°C와 900°C에서 2개씩의 최대값을 나타내었으며, 이것은 소결 초기 방전 효과에 의한 neck 형성과 관련이 있고, 소결 후기에는 가압에 의한 입자성장과 치밀화와 관련있는 것으로 확인되었다.

3) FSOP는 승온단계 초기에는 가장 많은 밀도 변화율을 보였으나, 1000°C 유지단계에서는 FRP가 현저하게 증가하였다.

4) 승온단계에서 FOP와 FRP 사이에 상대밀도와 치밀화율에서 차이점들은 없었으나, FOP의 neck 부위는 소결 초기단계에서 솜털모양(spiky or fuzzy)의 표면을 나타낸 반면 FRP는 깨끗하고 매끄러운 표면을 가지고 있었다. 이것은 분말표면의 다양한 전기적인 특성 때문에 발생하는 약한 플라즈마와 spark discharge 차이로부터 나온 결과로 보여진다.

5) FOP는 약 5 μm 이하의 산화층 두께를 가지며 이는 SPS 과정 동안 방전 발생 등의 효과에 의해 충분히 극복되는 것으로 관찰되었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. G. W. Weissler : Resistance Sintering with Alumina Dies, Int. J. Powder Metallurgy, Powder Tech. (1981) 107
2. S. Satio and A. Sawaoka : Fast Sintering of Metal Powders under Pressure, Powder Metallurgy, Int. **70** (1973)
3. 김기열 : 금속가공의 신기술, 월간금형, **7** (1990) 163
4. R. W. Boesel, M. I. Jacobson and I. S. Yoshioka : Spark Sintering Tames Exotic P/M Materials, Mater. Eng., Oct. (1969) 31
5. S. Satio, T. Ishiyama and A. Sawaoka : Bull. Tokyo Inst. Tech., **120** (1974) 137
6. D. K. Kim : Electro-Discharge Consolidation of Powders, Ph. D. Thesis, Univ. of Kentucky (1990)
7. 鴻田 正雄 : 紛體工學會誌 **30**(11) (1993) 790
8. M. Ishiyama : 1993 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, Japan, (1993) 931
9. 木村 傳, 小林 信一 : 日本金屬學會誌, **58**(2) (1994) 201
10. 洪性賢, 小澤 清, 目義雄 : 紛 および 紛末冶金, **42**(3) (1995) 323
11. 尾崎公洋, 小林慶三, 杉山 明 : 紛 および 紛末冶金, **44**(12) (1997) 1126
12. G. V. Samsonov : The Oxide handbook, IFI/Plenum, (1982) 421