

## Na 환원법에 의한 희석제량에 따른 탄탈 분말 제조와 특성

윤재식<sup>†</sup> · 박형호 · 배인성 · 김병일\* · 정성만\*\*

희유금속 소재 연구소  
\*순천대학교 재료금속공학과  
\*\*(주) 대성공업

### Characteristics and Production of Tantalum Powder on the amount of Diluent By Na Reduction Method

Jae Sik Yoon<sup>†</sup>, Hyeoung Ho Park, In Seong Bae, Byung Il Kim\* and Sung Man Jung\*\*

Korea Research Institute of Rare Metals

\*Material Science and Metallurgical Engineering Suncheon National University

\*\*Dae Sung Inc. Corporation

(2002년 4월 27일 받음, 2002년 9월 6일 최종수정본 받음)

**Abstract** High-pure tantalum powder was fabricated through Na reduction process and has been produced by using  $K_2TaF_7$ , and KCl, KF for raw material and diluent, respectively. A raw material and diluent were charged at the hest alloy bomb by the weight rate of 1:2, 1:1, 1:0.5 and 1:0.25 each other, investigated properties of morphology, chemical composition and yield and particle size after reduced. Ta metal has been achieved by reduction of  $K_2TaF_7$ , 500g with 1% sodium in excess of stoichiometric amount in the charge at a reduction temperature of 850°C for 3hours. According to amount of the diluent, a formation of the powder doesn't have an effect. The diluent prevented the temperature rising caused from the heat of reaction and it maintained the speed of reducing reaction. But in the mixture ratio of raw material and diluent in the 1:2 and 1:0.25, an oxide and partially not reacted K were detected. As the amount of diluent increased, the size of tantalum powder decreased. According as raw material and the mixture ratio of diluent change from 1:0.25 to 1:2, the size is decreased from 5 $\mu$ m to 1 $\mu$ m, and a particle size distribution which is below 325 mesh in fined powder increases from 71% to 83%. In the case of average size of Tantalum powder which is the mixture ratio (1:0.5), we would get the Ta powder with grain size about 3 $\mu$ m, which come close to the average size (2~4 $\mu$ m) of tantalum powder which is used commonly in the present is Ta powder about 3 $\mu$ m

**Key words:** Ta powder, raw material, reductant, diluent, particle size distribution, yield, morphology, chemical composition

### 1. 서 론

탄탈(tantalum)은 표면에 유전율이 높고 매우 안정된 산화피막을 형성시킬 수 있는 특성이 있기 때문에 소형 콘덴서의 양극소재로 널리 사용되고 있다. 탄탈 콘덴서의 성능을 결정하는 주요 특성으로는 정전용량(capacitance), 누출전류량(leakage current), 파괴전압(breakdown voltage) 등이 있으며 이외에 제조 공정에서 필요한 분말의 흐름성(flowability), 성형성 등도 매우 중요하다. 콘덴서용 탄탈분말은 고순도, 높은 공극율, 균일한 공극의 크기 그리고 작은 입도등의 특성이 요구된다. 탄탈 분말은 전체적으로 콘덴서용으로 55%, 초경공구용으로 30%, 기타(광학용, 내열내식용등)로 15%정도가 이용된다. 또한 이외에 진공관용 재료 및 의과용 재료로서도 사용된다. 탄탈 분말을 제조하는 방법으로는  $Ta_2O_5$ 의 탄소 및 칼슘에 의한

환원법<sup>1)</sup>과  $TaCl_5$ 의 수소에 의한 환원법<sup>2)</sup> 그리고  $K_2TaF_7$ 의 용융염 전해나 나트륨에 의한 환원법<sup>3~5)</sup>으로 나눌 수 있다. 이들 중  $Ta_2O_5$ 의 탄소 및 칼슘에 의한 환원법은 잔류산소의 양이 높고<sup>6)</sup>  $TaCl_5$ 의 수소에 의한 환원법은 탄탈의 입도가 크게 거칠다.<sup>2)</sup> 용융염 전해에 의한 환원법은 비교적 고순도의 탄탈를 얻을 수 있으나 아직까지 기술적으로 양극으로 사용되는 탄소의 부식에 의한 오염을 완전히 해결치 못하고 있으며 또한 탄탈분말이 수지상의 형태로 생산되므로 직접 콘덴서 원료로는 사용할 수 없다.<sup>7)</sup> 또한 이러한 탄탈분말 제조는 반응공정과 실험방법, 장치형태 등이 단순한 장점이 있기 때문에 최근까지도 시료 혼합방법과 장치형태를 개선한 유사한 방법들이 이용되고 있다.<sup>8)</sup>

현재 상업적으로 사용되고 있는 탄탈 분말 제조법은  $K_2TaF_7$ 을 Na로 환원하는 방법이다. 이 방법은 원료 물질인  $K_2TaF_7$ 을 750°C ~ 950°C에서 Na로 환원하여 탄탈분

<sup>†</sup> E-mail: tametal@dreamwiz.com

말을 제조할 수 있으며 생산된 분말의 순도가 매우 높기 때문에 콘덴서용으로 적합한 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 금속열환원법 (Metallothermic Reduction: MR)에 의해 원료물질을 Na로 환원하여 탄탈 분말을 제조하였으며 희석제의 양에 따른 탄탈 분말 형성시 미치는 여러 가지 특성, 즉 석출 탄탈 분말내 미량 불순물의 거동과 입도, 회수율 및 형태학적면 등을 비교 검토하므로써 차후 상업적인 탄탈분말제조에 필요한 기초자료를 얻고자 본 실험을 실시하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서 전체 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 크게 환원반응이 진행되는 반응부와 불활성 가스의 취입 및 배출을 포함한 기타 장치로 구성되었다.

그림에서 보는 바와 같이 환원부는  $3 \times 10^{-3}$  torr를 유지할 수 있는 진공챔버 (Fig. 1 ②, SUS제,  $\phi$ : 200mm, t: 5mm)와 진공챔버 내에  $K_2TaF_7$ 의 원료물질과 KCl과 KF의 희석제 그리고 Na의 환원제를 혼합장입 할 수 있는 Hestalloys (고 Ni합금) 제질의 반응용기 (Fig. 1 ③,  $\phi$ : 130mm, t: 2mm)를 사용하였다. 한편 본 실험에서 환원반응 동안 용융된 원료물질, 환원제의 물리적 접촉을 증대시키기 위하여 반응용기의 중앙지점에 Ni계 교반기를 설치하였다. 또한 반응동안 발생하는 반응가스와 일부 미 반응가스의 배출은 2차 여과기를 통하여 배출하였으며, 고온조업 시 진공챔버의 과열을 막기 위해 진공챔버 외부에 냉각장치를 부착하였다.

이와 같이 실험장치가 완료된 후, 실험공정으로는 반응용기내에 원료물질인  $K_2TaF_7$ 을 500g, 환원제로서 Na는 원료물질인  $K_2TaF_7$ 의 500g을 전체 환원시킬 수 있는 이론적 화학양론 양을 기준으로 하여 1%과잉첨가 하였으며, 희석제로서 KCl : KF를 4 : 1 무게비로 하여 원료물질과 희석제의 양을 1 : 2, 1 : 1, 1 : 0.5 그리고 1 : 0.25의 무게비로 하여 반응용기 내에 혼합, 장입하였다. 상기 시료들의 장입위치는 희석제는 반응용기의 최저부에 약간 장입한 후 최상부에 나머지를 장입하였다. 또한 희석제 사이에 원료물질과 환원제의 원활한 반응을 위하여 교대로 장입하였다. 반응용기내 시료들의 장입이 완료되면, 진공펌프를 이용하여  $3 \times 10^{-3}$  torr까지 진공을 실시한 후 고순도 Ar가스를 주입하였다. 한편 본 실험에서는 진공챔버 내의 용존산소량을 최소화하기 위해 진공 및 Ar가스의 주입, 배출에 관한 일련의 조작을 5회에 걸쳐 실시하였다. 이후, 환원반응 온도, 850℃까지 상승시켜 3시간 환원반응을 실시하였다. 한편 반응용기내의 온도가 목적온도에 도달하면, 외부에 설치된 교반기를 이용하여, 장입물간의 반응을 촉진시키기 위해 반응용기 최하부에서 약 10mm 상부위치의 지점에서 70~80rpm/min의 속도로 1시간 동안 교반을 실시하였으며, 반응종료 후에는 로의 온도를 상온까지 냉각시켜 반응용기 내에 석출된 시료를 회수하였다. 회수 분말들에 대해서 미 반응 Na 및 염등을 제거하기 위해 메탄올 및 수세를 수차례 실시한 후, 최종적으로 아세톤으로 세척하고 진공 건조로에서 80℃, 8시간 건조시킨 후 분말을 회수하여 차

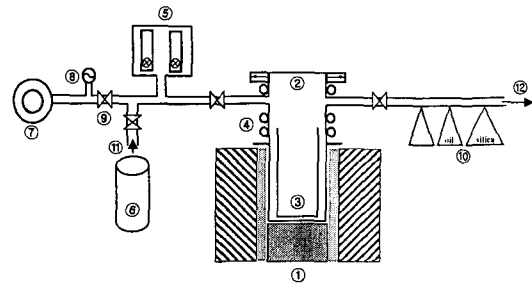


Fig. 1. Schematic diagram of production of Ta powder equipment.

후 분석을 실시하였다.

한편, 본 실험에서는 원료물질과 환원제간의 환원반응 동안에 희석제의 양에 따라 Ta 분말에 미치는 영향 등을 조사하기 위하여 회수분말의 입도, 회수율 및 형태학적 특성 등을 비교, 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 화학분석

Table 1은 MR법에 의해 제조된 Ta분말의 ICP 분석 결과 화학조성을 나타낸다.

Table 1에서 보는바와 같이 본 실험에서 얻어진 분말들의 경우 대부분 미량 불순물의 화학조성이 상용 탄탈륨 분말에서 요구되는 허용범위 내에 존재함을 알 수 있다.

하지만 희석제의 양이 원료물질에 비해 많은 경우 일부 미반응 K화합물이 검출되었다. 이는 원료물질과 환원제가 반응시 반응온도를 떨어뜨림으로 완전히 반응이 완료되지 않은 것으로 사료된다. 희석제는 원료물질과 환원제가 반응시 반응열에 의한 급격한 온도상승을 억제시킴으로서 적절한 환원반응온도 및 반응속도를 유지하는 역할을 한다. 따라서 희석제의 양이 많을 경우 목적온도보다 반응온도를 떨어뜨려 일부 미반응 물질이 형성된다. 하지만 희석제 양이 감소함에 따라 분말의 불순물의 양은 급격히 감소하였으며 원료물질의 양에 비해 많은 경우를 제외하고는 Ta 분말형성에는 큰 영향을 미치지 않는다고 생각된다. 또한 Ta 분말내의 산소, 질소 및 탄소의 함량은 CNO 분석기로 측정하였으며 그 함량은 Table 2에 나타낸다. 본 실험의 조업조건으로 반응용기내의 진공은  $3 \times 10^{-3}$  torr로 진공도가 약간 떨어지며, 또한 Table 2에서 보는 바와 같이 희석제의 양이 적은 경우, 즉 원료물질과 희석제의 양의 비가 1 : 0.25에서는 산소의 양이 매우 높게 나타났다. 이는 조업시 온도상승 중에 본 실험의 목적온도 (850℃)에 도달하기 전 일부 용해된 환원제인 Na에 의해 급격히 온도 상승과 함께 원료물질과 일부반응하면서 반응용기내의 산소와 결합된 것으로 생각된다. 따라서 반응용기 내의 진공도를 높이고, 원료물질인  $K_2TaF_7$ 과 희석제를 적절히 혼합함으로써 산소의 함량을 제어할 수 있을 것으로 생각된다.

Table 2에서 보는 바와 같이 C의 경우 모든 조건에서 일반 표준시료보다 약간 높게 나타났으며 대부분이 원료물질 ( $K_2TaF_7$ )이 함유하고 있는 탄소의 함량 2,000ppm이 환원

Table 1. Chemical compositions of Ta powder analyzed by ICP on the amount of  $K_2TaF_7$  and a diluent.

Ratio of amount Composition	(unit: ppm)				*Capacitor grade
	1 : 2	1 : 1	1 : 0.5	1 : 0.25	
Al	<50	<50	<50	<50	50
Ca	<40	<40	<40	<40	50
Cr	55	60	30	55	50
Fe	75	50	45	110	100
Ni	15	10	45	60	50
Mn	<20	<20	<20	<20	20
K	2,300	160	120	230	100
Ti	<50	<50	<50	<50	50
Nb	<40	<40	<50	<50	100

\*S.C. Jain, D.K. Bose and C.K. Gupta, Trans. Indian Inst. Met., No. 24, 1 (1971).

Table 2. Impurities of Ta powder analyzed on the amount of  $K_2TaF_7$  and a diluent by Oxygen, Nitrogen and Carbon determinator.

rate of amount ( $K_2TaF_7$ : Diluent)	unit: ppm		
	Impurities Oxygen	Nitrogen	Carbon
1 : 2 (500g : 1000g)	2,500	240	150
1 : 1 (500g : 500g)	3,100	250	180
1 : 0.5 (500g : 250g)	2,250	120	150
1 : 0.25 (500g : 125g)	6,100	230	170
*Capacitor grade	5,000	400	100

\*S.C. Jain, D.K. Bose and C.K. Gupta, Trans. Indian Inst. Met., No. 24, 1 (1971).

반응중에 제거되지 않고 잔존한 것으로 생각된다. 산소나 질소의 경우 Ta분말에 대한 열처리 및 균집화 처리<sup>9)</sup>를 행함으로써 제거가 가능하지만 탄소의 경우 제거가 불가능하므로 이에 대한 대책을 연구해야만 한다.

따라서 Ta분말에 대한 열처리 및 균집화 처리에 대해서는 차후 실험을 실시하기로 한다.

### 3-2. X-선 회절분석

Fig. 2는 본 실험에서 제조된 Ta 분말의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 일반 상용 탄탈 분말의 회절 주피크와 일치함을 알 수 있었으며 회석제의 첨가량이 증가함에 따라 불순물의 혼입이나 분말 형성 과정에서 큰 변화는 관찰되지 않았다. 따라서 금속열환원법에 의한 Ta분말의 형성과정에서 회석제, 즉 KCl과 KF는 반응열에 의한 급격한 온도상승을 방지함으로써 적절한 환원반응속도를 유지하는 역할을 하며 환원반응에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

금속열환원법의 경우 환원반응이 식(1)에서 보는 바와 같이 원료물질과 환원제의 물리적인 접촉에 의해 진행되며

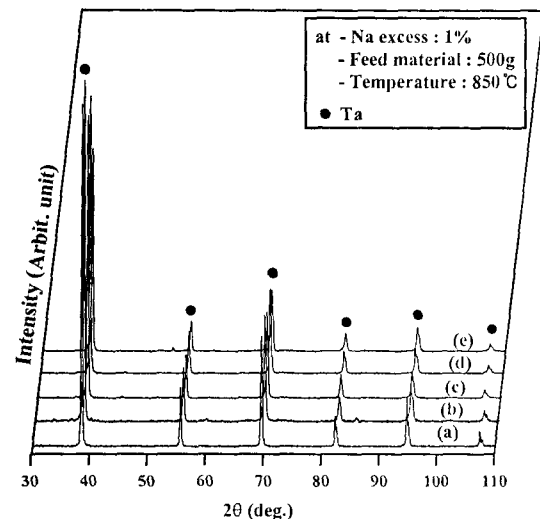
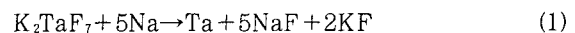


Fig. 2. The X-ray pattern of Ta-powder for amount of  $K_2TaF_7$  and a diluent.

온도나 환원제 양에 따라 불순물의 혼입정도가 다르다.



식 (1)에서와 같이 반응온도 및 환원제에 따라 반응물질들의 물리적 접촉에 의한 환원반응이 진행된다. 따라서 회석제의 경우 직접 환원반응에는 참여하지 않고 반응온도와 밀접한 관련이 있다. XRD 피크에서 보는 바와같이 원료물질, 즉  $K_2TaF_7$ 의 양과 회석제의 양이 1 : 1 (500g : 500g)과 1 : 0.5 (500g : 250g)인 경우 가장 양호한 X-선 회절 피크를 얻을 수 있었다.

### 3-3. 입도 및 형태학적 분석

Fig. 3은 회석제의 첨가량비에 따른 Ta 분말의 전자현미경 사진을 보여준다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 탄탈 분말의 형태학적 측면을 고려해 볼 때 전체적으로 탄탈 분말은 흐름성 및 성형성이 우수한 구형을 형성하고 있으며

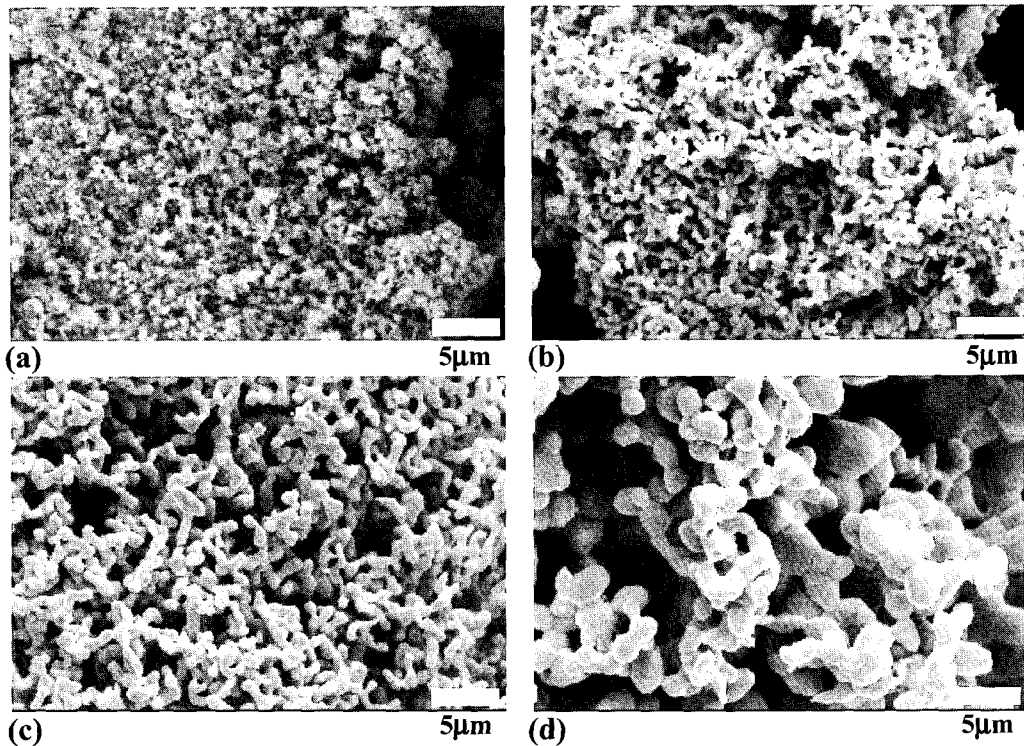


Fig. 3. SEM photographs of tantalum deposits on the amount of  $K_2TaF_7$  and a diluent. ( $\times 2000$ ).

따라서 희석제 양에 따라 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 하지만 그림에서 보는바와 같이 희석제의 첨가량이 감소함에 따라 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다. Fig. 3(a)은 원료물질과 희석제의 혼합비가 1 : 2로 희석제의 양이 원료물질에 비해 많은 경우 반응용기 내의 온도를 저하시킨다. 따라서 목적온도 ( $850^\circ C$ )의 실제 조업온도보다  $30 \sim 40^\circ C$  정도 낮음을 확인할 수 있었다. 따라서 실제 반응온도가 낮을 경우 탄탈 분말은  $0.2 \sim 0.4 \mu m$ 로 매우 미세함을 알 수 있었다. 또한 반응온도가 낮을 경우 불순물인 K는 미세분말 형태로 관찰되었으며 미 반응 K는 SEM 사진에서 보는 바와 같이 탄탈 분말의 표면에서 백색가루 형태로 존재함을 관찰할 수 있었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 희석제 첨가량의 비가 감소함에 따라 Ta분말의 입도는 크게 증가하였으며 원료물질과 희석제의 혼합비가 1 : 0.25인 경우 Ta분말의 입도는  $4 \sim 5 \mu m$ 로 나타났다.

Table 3은 회수된 Ta분말에 대해 FSSS (Fisher Sub-Sieve Sizer)로서 분말의 평균입도를 측정된 결과이다.

표에서 보는 바와 같이 희석제의 첨가량이 감소함에 따라 회수된 Ta분말의 입도는  $1.1 \mu m$ 에서  $5.2 \mu m$ 까지 증가하였으며 따라서 희석제의 양이 증가할수록 반응온도의 감소로 Ta 분말의 입도는 감소함을 알 수 있었다.

현재 가장 널리 사용되는 상용 탄탈륨 분말의 평균 입도는  $2 \sim 4 \mu m$  정도이며 이러한 전지에서 볼 때 본 실험에서 원료물질과 희석제 양의 비가 1 : 0.5인 경우  $2 \sim 3 \mu m$ 로 가장 양호한 Ta분말의 입도를 얻을 수 있었다.

입자의 크기를 제어하는 방법으로는 여러 가지가 있는데 Boss 등<sup>10)</sup>은 반응온도가 낮고 희석제 양, 즉 KCl/KF의 양

Table 3. Influence of a diluent(KCl and KF) on the average particle size of Ta powder by Fisher Sub-Sieve Sizer.

Ratio of amount ( $K_2TaF_7$ : Diluent)	Average Particle Size ( $\mu m$ )
1 : 2 (500 : 1000)g	1.12
1 : 1 (500 : 500)g	1.7
1 : 0.5 (500 : 250)g	2.6
1 : 0.25 (500 : 125)g	5.2

이 많을수록, 그리고 Na 첨가량이 감소하면 분말의 입도는 미세화 된다고 보고하였다. 이는 반응온도가 낮을 경우 석출분말 입자들의 핵생성이 용이하지 않고 희석제의 첨가량이 많을수록 입자의 성장을 억제시키므로 석출분말이 미세화 된다고 보고하고 있다.

#### 3-4. 입도분포 및 회수율

Table 4는 희석제의 첨가량에 따른 원료물질인  $K_2TaF_7$ 을 환원하여 회수한 순수한 Ta분말의 회수율 및 입도분포를 나타낸다.

표에서 보는바와 같이 325mesh이하인 미세한 분말은 희석제의 양이 증가할수록 증가하였으며 반대로 200mesh이상의 조대한 분말은 감소하였음을 알 수 있었다. 희석제는 반응중 환원제인 Na를 희석시켜 분말성장을 억제하고 과다한 반응열을 낮추는 역할을 한다. 따라서 반응온도를 제어하는 방안으로 희석제를 첨가하며 본 실험에서 보는 바와 같이 원료물질과 희석제의 첨가 비가 1 : 0.5인 경우 분말

Table 4. Influence of a diluent(KCl and KF) on the particle size distribution and yield of Ta powder(Ta/K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>).

Ratio of amount (K <sub>2</sub> TaF <sub>7</sub> : Diluent)	Yield (%)	Particle size distribution (%)		
		+200mesh	200~325mesh	-325mesh
1:2 (500:1000)g	69.2	5	12	83
1:1 (500:500)g	78.1	6	15	79
1:0.5 (500:250)g	78.5	6	18	76
1:0.25 (500:125)g	79.2	13	16	71

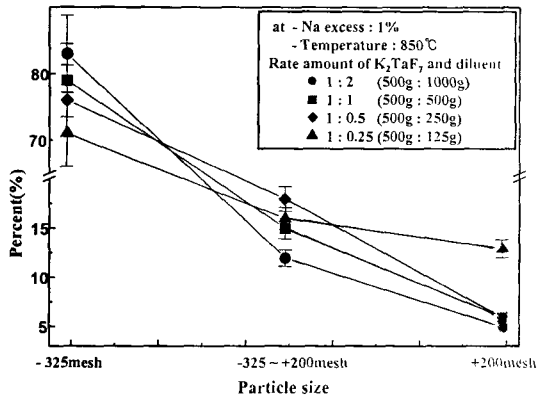


Fig. 4. Influence of a diluent on the particle size distribution of Ta powder.

의 입도분포는 200mesh 이상의 조대한 분말은 6%와 325mesh 이하의 미세한 분말은 76%를 나타냈다. 또한 Fig. 4에서 입도에 따른 분포도를 나타내며 대부분의 탄탈 분말은 325mesh이하의 범위내에 존재함을 알 수 있었다.

또한 Table 4에서 회석제의 첨가량에 따른 탄탈 분말의 회수율은 회석제의 양이 원료물질에 비해 많이 혼합된 경우를 제외하고는 큰 변화는 관찰되지 않았다. 회석제의 첨가량이 많을 경우 반응온도를 저하시키므로 회수율을 떨어뜨린다. 이것은 앞서 보고한 논문과도 일치한다.<sup>11)</sup>

하지만 회석제의 양이 증가함에 따라 탄탈 분말의 최종 회수율의 경우 큰 차이를 나타내지 않았다. 따라서 원료물질과 회석제의 혼합비가 큰 차이를 나타내지 않으면 회수율에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었으며, 본 실험에서의 탄탈 분말의 평균 회수율은 약 78%를 나타냈다.

본 실험에서 회수율이 100%에 미치지 못하는 이유는 크게 두가지 원인으로 추정된다. 하나는 본 실험에서 반응용기 내에서 환원반응시 K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>의 원료물질과 환원제의 반응시 온도가 너무 낮은 경우에는 원료물질내의 탄탈은 완전히 반응하지 않고 일부 미 반응한 상태로 석출된다. 따라서 회석제의 첨가량을 감소시켜 반응온도를 증가시킨다면 회수율이 증가될 수 있을 것으로 생각되며, 다른 하나는 반응 후 반응물에서 Ta분말을 회수시 수세를 수차례 실시함으로써 이때 많은 양의 미세한 Ta분말이 유실되므로써 회수율을 저하시킨다.

#### 4. 결 론

탄탈륨 분말 제조시 분말제조에 필요한 기초자료를 얻고

자 원료물질로써 K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>, 회석제로써 KCl과 KF, 환원제로써 Na를 사용하여 MR법에 의한 원료물질과 회석제의 혼합비에 따라 회수 탄탈륨 분말의 미량불순물의 거동, 입도 및 회수율을 비교, 검토함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 회석제의 양에 따라 탄탈 분말 형성에는 크게 영향을 미치지 않았으며, 반응열에 의한 급격한 온도상승을 방지함으로써 적절한 환원반응 속도를 유지하는 역할을 한다.

2) X선 회절분석 및 ICP분석 결과 일반 상용화 탄탈륨 분말의 주피크와 일치함을 알 수 있었으며 원료물질과 회석제의 혼합비가 1:1이나 1:0.5인 경우 가장 양호한 탄탈 분말을 형성하였으며 불순물 또한 일반 상용 탄탈 분말의 허용범위내에 존재함을 알 수 있었다.

3) 회석제의 첨가량에 따른 탄탈 분말의 입도는 회석제의 첨가량이 증가함에 따라 탄탈분말의 입도는 감소하였으며 원료물질과 회석제의 혼합비가 1:0.25에서 1:2로 변함에 따라 탄탈분말의 입도는 5 $\mu$ m에서 1 $\mu$ m까지 감소하였으며, 혼합비가 1:0.5에서 일반 상용화 탄탈 분말의 입도, 2~4 $\mu$ m에 근접한 약 3 $\mu$ m로 가장 양호하였다.

4) 회석제 첨가량에 따른 분말의 형태학적 면을 고려해 볼 때 전체적으로 흐름성이나 성형성이 우수한 구형의 입도를 얻을 수 있었으며 입도 분포는 원료물질과 회석제의 혼합비가 1:2인 경우 325mesh이하의 미세한 탄탈 분말은 83%로 1:0.25인 경우에 비해 15%가량 증가하였다.

#### 참 고 문 헌

- G. L yudkovski, P.K. Rastogi and M. Bala, J. Met., No. 18 (1986).
- CIBA Limited, Belgium Patent 625, No. 22, 178 (1963).
- V. I. Kontantinov, S. I. Sklyarenko and E. A. Kholesbes: Poroskovaya Met. Acad. Nank SSR, 4, 47 (1961).
- S.C. Jain, D.K. Bose and C.K. Gupta, Trans. Indian Inst. Met., No. 24, 1 (1971).
- K. Wayne, H. Waban and J.P. Matin: U.S. Patent 2, 927, 855 (1960).
- J.H. Dowinng, N.B. Colton and C.G. Chadwick: U.S. Patent 3, 114, 629, Dec. 17 (1963).
- T. Iuchi and K.S. Ono: Repts Res-Instt. Tohoko Uni., Ser. A13, 456 (1961).
- R. H hn and D. Bahrens: U.S. Patent 4, 347, 084 (1982).

9. H. Vartanian, Newton and Mass : U.S. Patent 4, 141, 720, Feb. 27 (1979).
10. D.K. Bose, J.C. Sehra and P.K. Jena : Trans. Indian Inst. Met., 23, 1 (1970).
11. J.S. Yoon, H.H. Park, I.S. Bae. B.I. Kim : Korea Journal of Materials Research, vol. 11, No. 12 (2001).