

나노 Fe 분말을 이용하여 사출 성형된 Fe 소결체의 제조

김기현 · 임재균* · 최철진** · 이병택[†]

공주대학교 나노소재응용공학부

*충남대학교 재료공학과

**한국기계연구원 나노분말재료그룹

Fabrication of Injection Molded Fe Sintered Bodies Using Nano Fe Powder

Ki-Hyun Kim, Jae-Kyun Lim*, Chul-Jin Choi** and Byong-Taek Lee[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 182, Shinkwan-dong,
Kongju City, Chungnam, 314-701, Korea

*Dept. of Materials Engineering, Chungnam University, Daejeon, 305-764, Korea

**Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam, 641-010, Korea

(2004년 9월 16일 받음, 2004년 11월 2일 최종수정본 받음)

Abstract The injection molded Fe sintered bodies were fabricated using two kinds of Fe powders having 50 nm and 3~5 μm in diameter. In the using of Fe powder having 50 nm in diameter, the comparatively dense bodies (94~97%) were obtained even at low sintering temperature (600~700°C), while in the sintered bodies (1000°C) using 3~5 μm Fe powder, their relative densities showed low values about 93%, although they were strongly depend on the sintering temperature and volume ratio of Fe powder and binder. In the sintered bodies using of 50 nm Fe powders, the volume shrinkage and grain size increased as the sintering temperature increased, but the values of hardness decreased. In the sample sintered at 650°C, the values of relative density, volume shrinkage and grain size were 96%, 37% and 0.97 μm , respectively and the minimum value of wear depth was obtained due to combination of fine grain and comparatively high density.

Key words Fe nano powder, injection molding process.

1. 서 론

최근 Fe-나노 재료에 대한 관심과 기대로 인해 산업 전반에 걸쳐서 나노 기술개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노 재료란 약 100 nm 이하의 직경을 갖는 입자 또는 결정립으로 구성된 재료를 의미하며,^{1,2)} 입자의 크기가 나노 크기로 미세화되면 비표면적이 매우 커져서, 기존의 입자들의 특성과 큰 차이를 나타내며 기존의 벌크재료에서 기대될 수 없는 새로운 특성들을 발현시킬 수 있다. 나노 입자들은 표면적의 급격한 증가로 인해 이물질의 흡착능, 강한 응집력, 모세관 응축 등의 현상을 유발할 수 있다. 이러한 특성을 갖는 나노 분체를 벌크재료로 제조할 경우 기계적 특성을 혁신적으로 개선시킬 수 있기 때문에 커다란 새로운 응용분야를 창출할 수 있다. 대표적인 응용가능분야로서, 촉매제, 자기기록 유체, 자성유체, 의학분야의 약물전달매체, 페인트의 안

료, 초전도재료 등에 첨단산업 전반적인 분야에 활용이 가능하다.^{3,4)}

이러한 특성을 갖는 Fe 나노 분체를 벌크재료로 성형하는 여러 방법 중에 초 소형의 부품을 제조할 수 있는 금속사출 성형을 들 수 있다.⁵⁾ 금속사출성형 공정이란 금속분말과 유기 결합제를 혼합하여, 플라스틱 사출성형과 같은 원리로 사출하는 방법이다. 이 공정은 분말유동의 제한이나 압축전달의 어려움 때문에 통상적인 분말야금법으로 얻을 수 없는 소형이면서, 복잡하고 대량으로 부품을 제조할 수 있는 공정으로 고가이며, 정밀한 부품을 얻을 수 있는 기술이다.^{6,9)} 그러나 분말의 사이즈가 미세할수록 분말의 가격이 고가이며, 화학 반응성 및 건조에 유해할 수 있다는 단점이 있다.¹⁰⁾

기존에는 상용화된 마이크론 사이즈의 Fe 분말을 사용하여 금속사출성형에 대한 연구가 진행되어 왔으나, 나노 사이즈를 갖는 Fe 분말을 사용한 연구결과는 아직까지 보고되지 않았다. 마이크론 사이즈의 Fe 분말을 사용할 경우 소결온도가 높아 소결 후 결정립이 조대하게 성

[†]E-Mail : lbt@kongju.ac.kr

장하여 물성의 저하 및 소형의 부품을 만드는데 제한을 받는다. 따라서, 나노 분말을 사용하여 초 소형부품을 제조할 시 초기분말이 나노 크기를 가져 초 소형 기어와 같은 정밀한 부품을 제조할 수 있을 것으로 기대한다. 또한 소결 후, 실험상에 가까운 제품 생산도 가능할 것으로 예상되지만, 나노 Fe 분말을 이용한 금속사출성형의 연구는 Fe 나노 분말의 가격경쟁력과 분말의 화학 반응성으로 인하여 활발한 연구가 진행되지 못하였다.¹¹⁾

본 연구에서는 나노 분말 제조방법 중에 아크방전법¹²⁾의 단점인 낮은 생산성을 개선하여 균일하며 안전한 분말을 제조할 수 있는 PAD (Plasma Arc Discharge)공정으로 평균입도 50 nm 이하의 Fe 나노 분말을 제조하였다. 이 Fe 나노 분말을 사출성형공정을 이용하여 성형하였으며 기존에 사용된 상용 Fe 분말 평균입도(3~5 μm)인 분말을 동일한 실험공정을 통해 소결체를 제조하여 이들의 물성을 비교하였다. 이를 위하여 소결 전, 후의 밀도, 수축률 등을 구하고, 소결 온도와 조성비의 변화에 따른 미세조직의 변화와 그에 따른 경도의 변화를 측정하였으며, 마모시험을 통하여 소결체의 마모특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 초기분말

원료분말로서 평균입도 50 nm인 구형의 Fe 분말을 PAD 공정을 이용하여 제조하였다. 양극으로 사용된 Fe(High Purity Chem., Japan)은 99.9% 순도로 지름 16 mm, 길이 150 mm의 봉 타입을 이용하였으며, 텅스텐(2% 토륨 함유)봉을 음극으로 사용하였다. 불순물 오염을 방지하기 위해 챔버 내 압력을 $4 \times 10 \text{ Pa}^{-1}$ 까지 진공 배기 한 뒤 아르곤과 수소가스로 치환하였다. 대류가스로 사용될 아르곤과 수소를 사용하는 조건에서 먼저 아르곤을 챔버 내에 채운 뒤 두 전극을 붙이고 아크 전원을 작동하여 동시에 양극을 분리하여 아크 발생을 시킨 뒤 수소를 천천히 유입시켜 전류 200A, 가스분압 Ar(50%)-H₂(50%), 챔버 압력 760 torr의 조건으로 제조하였다. Fe 나노 분말이 대기와 접촉 시 급격한 산화반응으로 인한 폭발의 위험을 방지하기 위한 안정화 처리는 혼합가스(Ar+1%O₂)를 유입시켜 2시간 동안 Fe 나노 입자 표면에 산화층이 생성된 안전한 분말을 제조하였다. 또한 평균입도 3~5 μm 를 갖는 상용 Fe 분말 (High Purity Chem., Japan)을 이용하여 비교 분말로 사용하였다.

2.2. 혼합공정 및 성형공정

Fe 분말과 혼합할 바인더로는 3종으로 EVA, Paraffin wax, Stearic acid를 사용하였다. 주 결합제로 EVA(Ethylene Vinyl Acetate, EVA210, Dupont)을 사용하였으며,

유동성을 증가시키기 위해 파라핀왁스(Paraffin wax: PW)를 첨가하였으며, 분말과 바인더 간의 습윤성을 증가시키기 위해 스테아린 산(Stearic acid: SA)을 첨가하였다. 이들의 혼합비는 EVA : PW : SA = 50 wt.% : 45 wt.% : 5 wt.%의 조성으로 하여 Fe 분말과 혼합하였다. 다른 입자크기를 갖는 두 종류의 철 분말과 바인더의 혼합은 부피비 50 vol.%(Fe 분말) : 50 vol.%(바인더)와 55 vol.%(Fe 분말) : 45 vol.%(바인더)의 두 조건으로, 자체 설계하여 제작한 전단 혼합기를 이용하여 혼합하였다. 이때 산화방지를 위해 아르곤 분위기에서 온도를 120°C까지 충분히 유지한 후, 속도 60 rpm의 속도로, 20 분간 유지하며 혼합체를 제조하였다. 혼합체를 사출 성형기에 (Fig. 1) 장입하여 성형압력 130 MPa, 온도 100°C에서 직경 10 mm, 두께 2.5 mm의 원형시편을 각 조건에 동일하게 성형하였다. 성형 후 시료의 성형밀도를 측정하였으며, SEM으로 Fe 원료분말과 유기 결합제의 균일하게 혼합된 여부를 관찰하기 위해 성형체 표면의 미세조직을 관찰하였다.

2.3. 바인더 탈지 및 소결공정

결합제의 탈지 및 소결은 수소환원처리를 위해 수소환원기에서 실시하였다. 결합제 제거를 위한 열처리 온도는 상온에서 450°C까지 각 바인더의 분해온도를 고려해 승온하여 450°C에서 1시간 유지 후, 450°C에서 0.5°C/min 속도로 승온하였다. 또한 나노 Fe 분말은 각각 600°C, 650°C, 700°C에서 1시간 소결을 실시하였으며, 3~5 μm 의 상용 Fe 분말은 1100°C, 1시간에서 소결하였다.

2.4. 물성평가

소결 후, 소결체의 상대밀도 측정과, 수축률을 계산하였다. 또한 두 조건의 소결체를 화학에칭 후, SEM으로

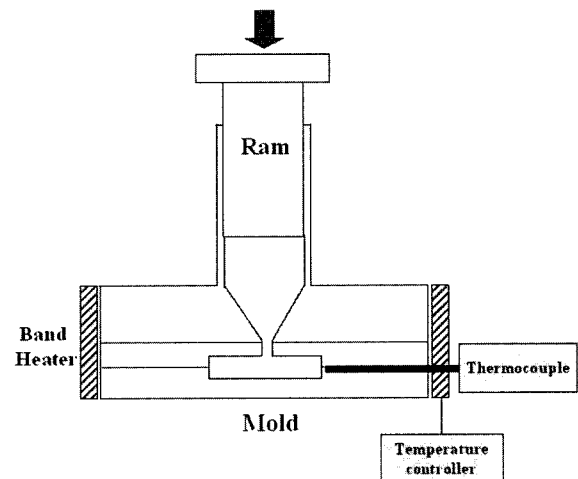


Fig. 1. Schematic diagram of injection molding apparatus.

소결온도 변화에 따른 결정립 크기변화를 관찰하였으며, 비커스 경도계를 이용하여 200 g의 하중으로 10초간 유지하여 경도를 측정하였다. 나노 사이즈 Fe 분말과 3~5 μm 사이즈 Fe 분말을 이용하여 제조한 소결체의 마모 특성을 비교하기 위하여 마모시험을 실시하였다. 마모시험기(Friction & Wear tester, R&B Inc. Korea)는 ball on disk 타입으로 하중 1 kg, 속도 30 rpm, 유지시간 2 hr, 볼의 회전반지름 1.5 Φ 의 실험조건으로 실시하였으며, 상대구는 3 mm의 강구(steel)이며, 윤활유로서 유화액(emulsion)을 사용하였다. 마모 시험 후, 조도시험기(PGK120, Mahr, German)로 소결체의 마모깊이를 측정하였으며, 소결체의 마모된 미세조직을 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 출발원료로 사용된 Fe 분말을 SEM과 TEM으로 관찰한 미세조직으로 (a)는 평균입도 3~5 μm 인 상용 Fe 분말이며, (b)는 PAD 공정으로 제조된 평균입도 50 nm인 Fe 분말이다. 전체적으로 두 분말의 형상은 사출성형에 용이하게 구형으로 비교적 균일한 형상 및 입도를 보였다.

Fig. 3은 사출 성형체 표면의 미세조직으로 나노 사이

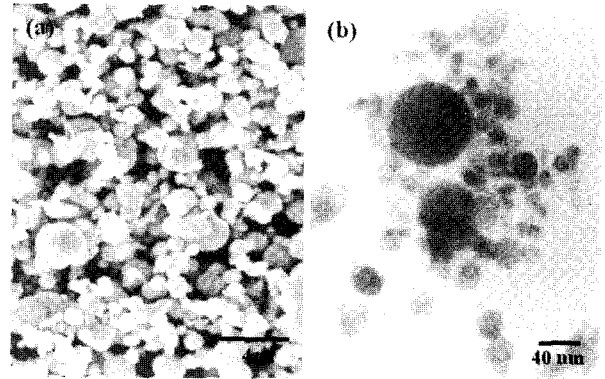


Fig. 2. SEM and TEM micrographs of starting Fe powders; (a) 3~5 μm size powder, (b) nano size powder.

즈와 마이크로 사이즈 철 분말을 바인더와 혼합 후 분말과 바인더의 혼합여부를 SEM으로 관찰한 조직이다. (a, c)는 3~5 μm 사이즈인 Fe 분말을 사용한 것으로 분말과 바인더의 조성을 (a)는 50 vol.%(Fe):50 vol.%(binder), (c)는 55 vol.%(Fe):45 vol.%(binder)인 성형체의 미세조직이다. (b, d)는 나노 사이즈 Fe 분말을 사용하여 (b)는 50 vol.%(Fe) : 50 vol.%(binder), (d)는 55 vol.%(Fe):45 vol.%(binder)로 혼합한 성형체의 미세조직이며, 분말의 평균입도가 나노 사이즈이므로 미세조직 관찰을

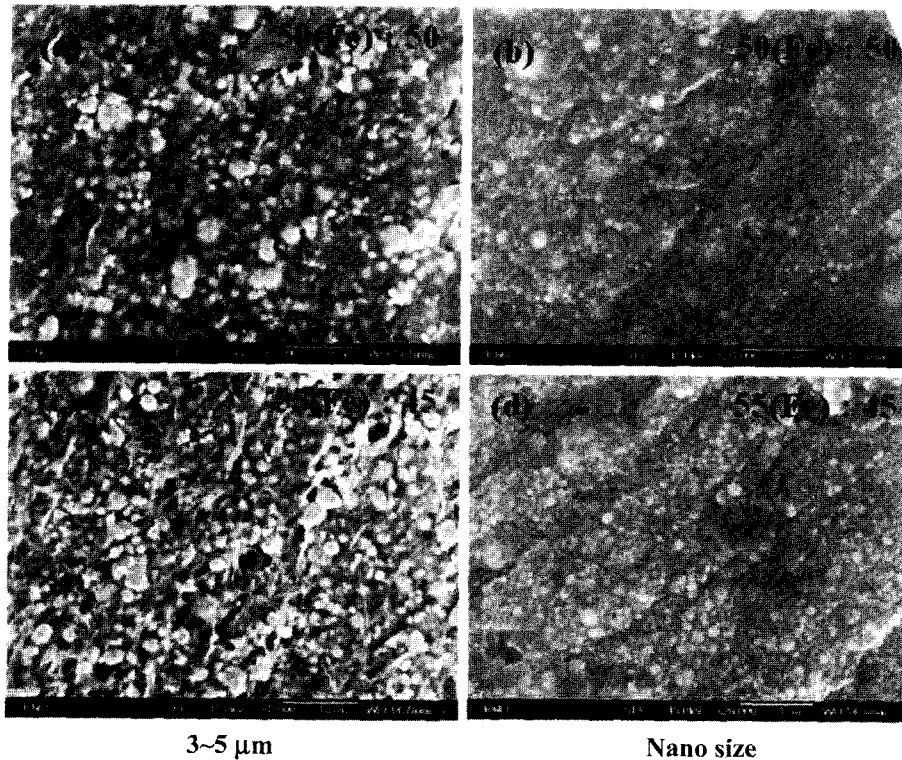


Fig. 3. SEM micrographs of brown bodies having 3~5 μm and nano size powders; (a) and (b) 50(Fe):50 vol.%, (c) and (d) 55(Fe):45 vol.%.

(a, c)보다 높은 배율에서 관찰하였다.

전체적으로 성형체에서 분말과 바인더는 균일하게 혼합되어 있으며, 철 분말의 부피가 증가할수록 성형체의 미세조직에서 분말의 양이 증가함을 관찰하였다.

Fig. 4는 나노 사이즈와 마이크론 사이즈 Fe 분말을 사용하여 제조한 성형체와 소결체를 소결온도의 변화에 따라 상대밀도를 측정하여 나타낸 결과이다. 사선막대 그래프는 성형체의 성형밀도를 나타내며, 검은 막대 그래프는 소결체의 밀도를 나타내고 있다. 중앙의 점선을 기준으로 왼쪽은 부피비로 50 vol.%(Fe):50 vol.%(binder)를 오른쪽은 55 vol.%(Fe):45 vol.%(binder)의 성형밀도와 소결밀도를 구분하여 나타내었다. 동일한 성형조건으로 제조한 성형체는 86~88%의 성형밀도를 보였으나, 소결 후에 나노 분말을 사용한 경우 91~97%의 최고 소결밀도를 보였다. 그러나 3~5 μm 분말을 사용하여 제조한 소결체는 1100°C의 고온 소결온도 임에도 불구하고, 나노 분말을 사용하여 600°C에서 소결한 소결체 보다 낮은 소결밀도를 보였다. 또한 조성에 따른 소결체의 밀도를 비교해 볼 때, 철 분말의 부피가 큰 55(Fe):45(binder)에서 더욱 높은 소결밀도를 보였다. 이것은 철 분말의 부피가 클수록 분말간의 접촉거리가 가까워져 원자간 확산이 용이하기 때문으로 판단된다. 따라서 나노 분말을 사용할 경우 마이크론 사이즈 분말을 이용한 경우보다 훨씬 낮은 소결온도에서도 더욱 치밀한 소결체를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 나노 사이즈 분말과 3~5 μm 분말을 사용하여 제조한 Fe 분말과 바인더의 혼합비가 55:45의 조성을 갖는 소결체의 수축률을 측정한 결과이다. 나노 사이즈 분말을 사용한 경우 600°C, 650°C, 700°C의 온도에서 소결하였으며, 3~5 μm 사이즈의 분말의 경우 1100°C로 소결한 것으로 수축률은 나노 사이즈의 경우에는 비교적 36.5%에서 39%로 증가함을 보였지만, 3~5 μm 분말을 사용한 경우에는 높은 소결온도임에도 불구하고 32%로 낮은 수축률을 보였다. 이러한 현상은 나노 사이즈 분말은 마이크론 사이즈 분말에 비하여 높은 비표면적으로 인한 표면에너지 증가에 따른 소결 구동력의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 나노분말의 경우 소결온도가 증가할수록 수축률이 증가하며 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

Fig. 6은 나노 사이즈 Fe 분말과 3~5 μm Fe 분말을 사용하여 제조된 Fe 분말과 바인더의 혼합비가 55:45의 조성을 갖는 소결체의 미세조직으로 소결온도 변화에 따른 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 부식 후 SEM으로 관찰한 조직이다. (a), (b) 및 (c)는 나노 분말을 사용한 소결체로서 각각 600°C, 650°C, 700°C에서 소결하였으며, 3~5 μm 분말을 사용한 (d)는 1100°C에서 소결한 미세조직이다. 소결온도가 증가할수록 평균 결정립의 크기

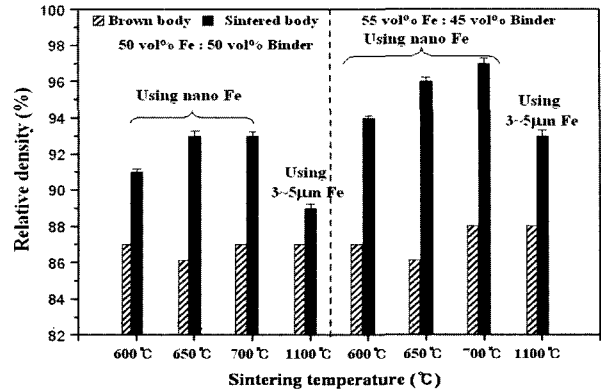


Fig. 4. Relative density of brown bodies and sintered bodies depending on the sintering temperatures and compositions.

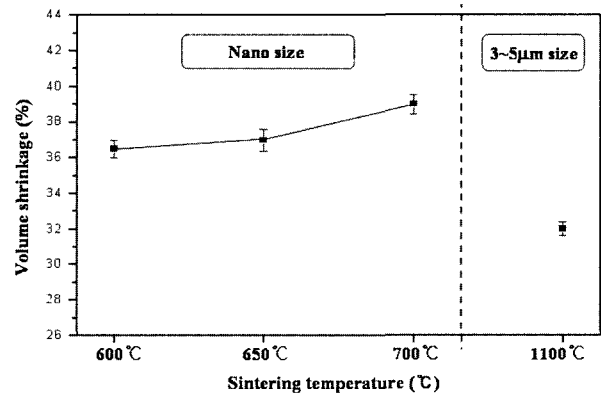


Fig. 5. Volume shrinkage of Fe sintered bodies using nano and 3~5 μm powders depending on the sintering temperatures (using the vol.% of 55(Fe):45(binder)).

는 0.89 μm에서 2.4 μm 로 입성장이 일어날 수 있음을 알 수 있다. 또한 나노분말의 경우 600°C에서 소결한 경우 다수의 잔류기공이 관찰되나 700°C의 경우 잔류기공이 극히 적은 치밀한 소결체임을 알 수 있다. 한편 3~5 μm의 Fe 분말을 이용한 경우 결정입계 및 입내에 미세한 잔류기공들이 다수 관찰되었다. 3~5 μm Fe 분말을 사용한 (d)의 경우 평균 결정입의 크기는 200 μm 이상으로 존재하였다.

Fig. 7은 Fig. 6의 SEM 조직으로부터 얻은 소결온도 증가에 따른 나노 Fe 분말 및 3~5 μm Fe 분말의 결정립 크기 및 경도를 나타낸 결과이다. Fe 나노 분말을 사용한 경우 소결온도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 600°C~650°C 온도범위에서 1 μm 이내의 미세한 결정을 보였지만, 700°C의 경우 급격한 입성장에 의해 평균 결정립 크기는 2.4 μm를 나타내었다. 한편 경도값은 나노 Fe 나노분말을 이용한 경우 600°C에서 216 Hv로 최고값을 나타내었으며, 소결온도의 증가에 따라 결정립의 조대화로 인해 경도값의 감소현상이 관찰되었다. 특히

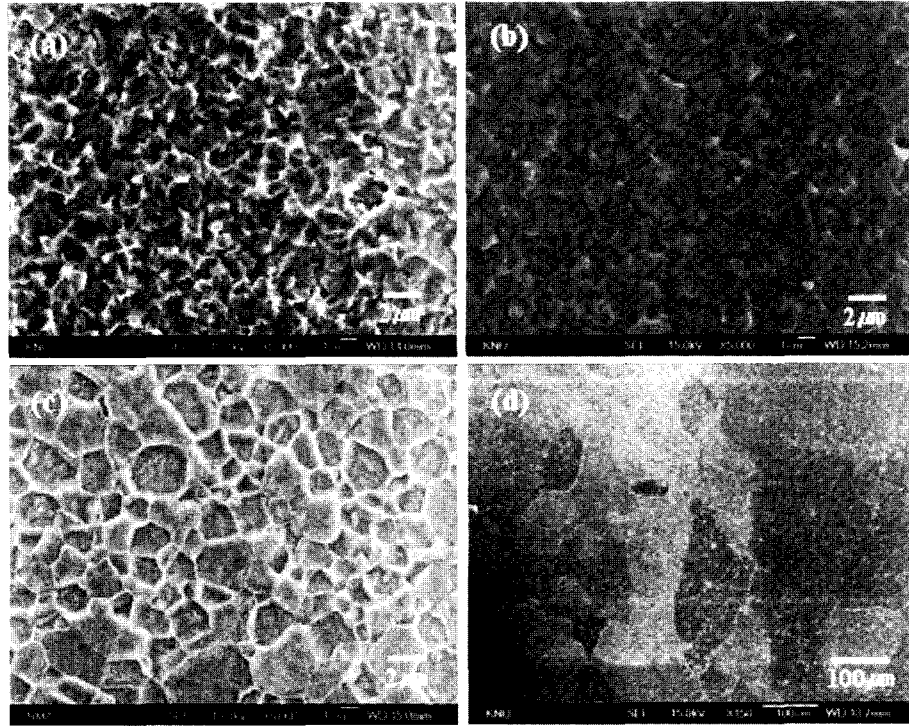


Fig. 6. Microstructures of Fe sintered bodies using nano and 3~5 μm powders after etching depending on the sintering temperatures; (a) 600°C, (b) 650°C and (c) 700°C nanosize powder, (d) 1100°C 3~5 μm powder.

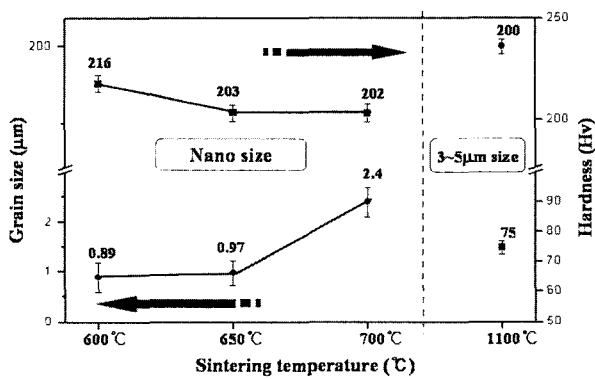


Fig. 7. Grain size and hardness of Fe sintered bodies depending on the sintering temperatures (using the vol.% of 55(Fe):45(binder)).

600°C의 경우 Fig. 4 및 6(a)에서 확인되었듯이 다수의 잔류기공이 존재함에도 불구하고 높은 경도값을 보이는 것은 결정립 미세화의 효과가 크게 영향을 주기 때문으로 사료된다. 한편 3~5 μm Fe 분말의 경도값은 결정립의 조대화뿐만 아니라 입내 및 입계에 존재하는 다수의 잔류기공에 의해 비교적 낮은 경도값으로 75 Hv를 나타내었다.

Fig. 8은 나노 사이즈 Fe 분말과 3~5 μm Fe 분말을 사용하여 제조한 Fe 분말과 바인더의 혼합비가 55:45의 조성을 갖는 소결체를 마모시험 후 관찰한 미세조직이

다. (a)는 나노 사이즈 분말을 이용하여 소결온도 700°C에서 (b)는 3~5 μm 철 분말을 이용하여 1100°C의 소결온도에서 제조한 소결체의 마모시험 후 표면의 미세조직을 SEM으로 관찰한 사진이다. 동일한 실험조건으로 실시한 결과 육안으로 구별할 수 있을 정도로 뚜렷한 차이를 보이며, (a)보다 (b)에서 마모된 형상이 크게 나타남을 관찰할 수 있다. (a)의 마모된 부분을 확대하여 관찰한 (c)에서는, 연삭마모(Abrasive wear)와 응착마모(Adhesive wear)가 관찰된다. 또한 (b)의 사진을 확대한 (d)에서는 연삭마모 및 입자탈락 현상이 관찰되며 다수의 기공이 관찰된다. 연삭마모는 상대재로 쓰인 강구가 미끄럼 운동을 하며 흠이나 긁힌 자국을 나타내는 것이며, 응착마모는 상대재와의 결합강도(cohesive strength) 크기차에 따라 결정되며, 재료의 일부가 떨어져 나가는 현상을 나타낸다. 두 종류의 소결체 마모 현상을 비교해 본 결과 나노 사이즈 Fe 분말을 사용하여 제조한 소결체는 3~5 μm Fe 분말을 이용한 소결체에 비하여 보다 치밀하고 소결밀도가 높아 마모량이 작으며 다수의 기공에 의한 입자간 결합력이 약하여 발생하는 입자탈락 현상도 관찰되지 않는 것으로 생각된다. 또한 상대재에 비해 소결체의 표면이 연질이기 때문에 모두 연삭마모가 발생된다.

Fig. 9은 나노 Fe 분말과 3~5 μm Fe 분말을 이용하여 소결온도 변화에 따라 제조한 Fe 분말과 바인더의 혼합

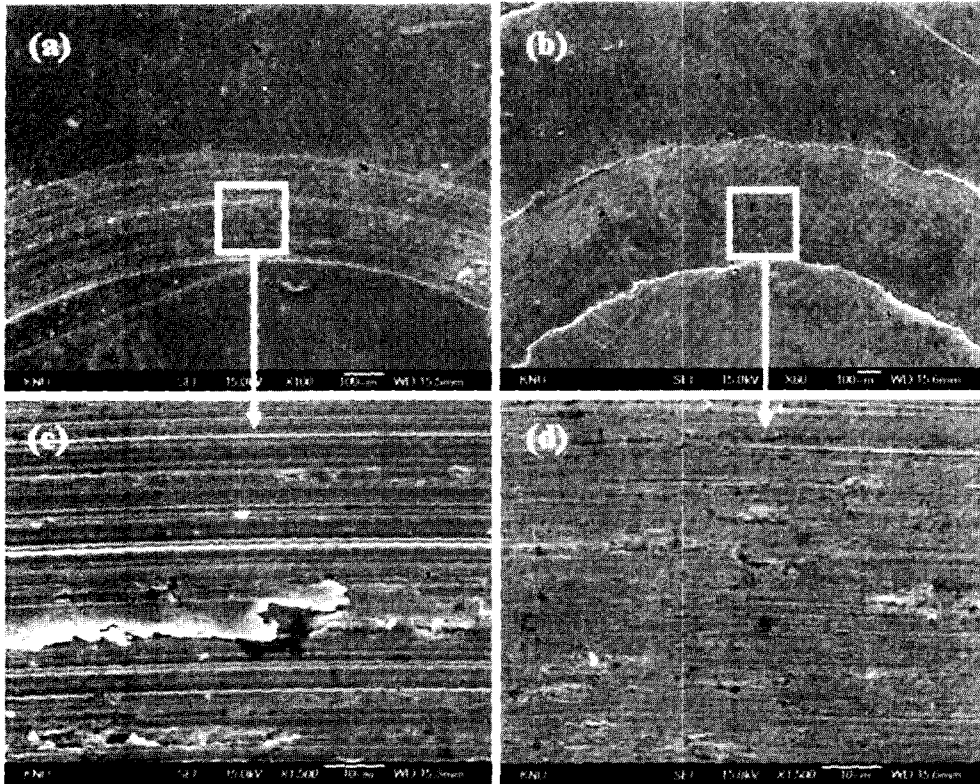


Fig. 8. Wear surface of Fe sintered bodies using nano (a, c) and 3~5 μm (b, d) powders (using the vol.% of 55(Fe):45(binder)).

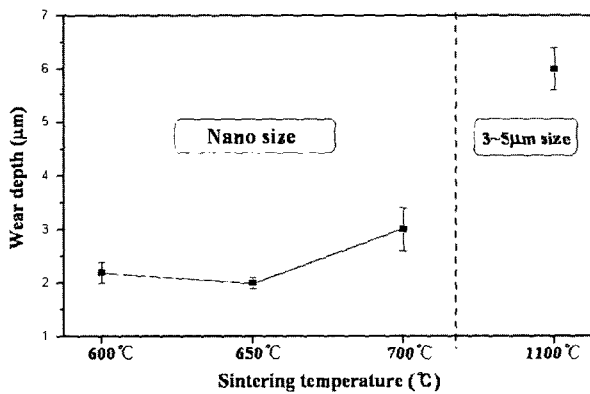


Fig. 9. Wear depth of Fe sintered bodies using nano and 3~5 μm powders after wear test depending on the sintering temperatures (using the vol.% of 55(Fe):45(binder)).

비가 55:45의 조성을 갖는 소결체의 마모시험 결과이다. 나노 분말을 이용한 경우 650°C에서 소결한 경우가 가장 낮은 마모깊이(wear depth)를 나타내고 있으며, 700°C에서 증가하는 경향을 알 수 있다. 이것은 650°C의 경우 Fig. 4 및 7에서 설명한 바와 같이 상대밀도와 결정립 크기가 각각 96% 와 0.97 μm로 비교적 치밀한 미세조직을 갖기 때문으로 해석된다. 그러나 700°C의 경우 97%의 가장 높은 상대밀도를 보이지만 결정립의 조

대화(2.4 μm)에 기인한 경도감소로 인해 마모깊이가 크게 증가함을 알 수 있다. 특히 3~5 μm Fe 분말의 경우 낮은 소결밀도 및 조대한 결정립에 의해 마모깊이가 현저하게 증가 된 것으로 이해된다.

4. 결 론

나노 Fe 및 3~5 μm 결정립을 갖는 Fe 분말을 이용하여 압력 130 MPa, 온도 100°C에서 사출성형공정을 이용하여 전전한 성형체를 제조한 후, 나노 Fe 분말의 경우 600~700°C, 3~5 μm 분말은 1100°C에서 수소분위기에서 소결하여 미세조직 및 물성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 나노 사이즈 분말을 사용하였을 경우에, 상대밀도는 97%로 비교적 높은 값을 보였다. 그러나, 3~5 μm Fe 분말을 사용하였을 경우, 1100°C의 고온 소결임에도 불구하고, 93%의 낮은 상대밀도를 보였다. 또한, 나노 사이즈 분말을 사용하였을 경우, 소결온도가 600~700°C로 증가됨에 따라 결정립 크기는 0.8~2.4 μm로 증가함을 보인 반면에, 경도는 감소함을 나타내었다. 나노 사이즈 분말을 이용한 소결체의 마모시험 결과 3~5 μm Fe 분말을 사용한 소결체의 경우에 비해서 마모특성이 우수하였다. 한편 Fe 분말과 바인더의 비가 50:50보다는 55:45의 조성에서 전반적인 소결체의 물

성이 향상되는 경향을 보였다. 특히 나노 분말의 경우 650°C에서 가장 우수한 내 마모특성을 보였으며, 이는 비교적 치밀한 미세조직에 기인한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호: 04K1501-00410)으로 수행하였습니다.

참 고 문 헌

1. Y. Chen, N. Glumac, B. H. Kear and G. Skandan, Nanostructured Mater., **9**, 101 (1997).
2. Z. H. Wang, C. J. Choi, B. K. Kim and Z. D. Zhang, Mater. Lett., **573**, 560 (2003).
3. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, Nanomaterials Synthesis, Properties and Application, Institute of Physics Publishing, London., **15**, (1996).
4. C. H. Chio and B. K. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **40**, 711 (2002).
5. G. Fu, N. H. Loh, S. B. Tor and Y. Murakoshi, R. Maeda, Mater. Design., **729** (2004).
6. Benzler T, Piotter V, Ruprecht R and Hausselet J, Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress and Exhibition., **3**, 9 (1998).
7. M. Dutlly, O. Ghouati and J. C. Gelin, J. Mate. Proc. Tech., **83**, 170 (1998).
8. N. H. Loh, S. B. Tor and K. A. Khor, J. Mate. Proc. Tech., **108**, 389 (2001).
9. L. Castro, S. Merino, B. Levenfeld, A. Varez and J. M. Torralba, J. Mate. Proc. Tech., **143**, 397 (2003).
10. A. R. Erickson and R. E. Wiech Jr, Metals Handbook (2nd ed.) ASM Met. Park, Ohio., **7**, 495 (1986).
11. Leader F. Pease III, Intern. J. P/M., **22**, 177 (1986).
12. C. J. Chio and X. L. Dong, J. Kor. Powder Metall. Inst., **11**, 16 (2004).