

## 초미립 WC-10 wt%Co 초경 분말의 소결시 입자 성장 억제제 첨가 효과 연구

김병기 · 하국현 · 김보수\*

한국기계연구원 소재성형그룹

\*경상대학교 금속재료공학과

### Effect of Grain Growth Inhibitor on Sintering of Nanophase WC-10 wt%Co

B.-K. Kim, G.-H. Ha and B.-S. Kim\*

Korea Institute of Machinery & Metals, 66 Sangnam Dong, Changwon, Kyungnam, Korea

\*Department of Metallurgical Materials Engineering, Gyeongsang National University,

Chinju 660-701, Korea

(Received September 15, 1994)

**ABSTRACT** A radically new approach to the *in situ* synthesis of the constituent phases of a composite structure has enabled the production of a new WC/Co materials with an ultrafine microstructure. The process for synthesizing nanophase WC/Co powders consists of spray drying from solution to form a homogeneous precursor powder, and thermochemical conversion of the precursor powder to the nanophase WC/Co powder. Near theoretical density of pure nanophase WC-10 wt%Co has been obtained in only 30 sec at 1400°C. But WC particles were grown up very rapidly with longer sintering time to get full density. To overcome coarsening of WC particle during sintering, VC, TaC and VC/TaC were used as the grain growth inhibitor with different amount respectively. VC/TaC doped WC-10 wt%Co was shown superior hardness and TRS and microstructure was maintained ultrafine scale (average WC size is less than 0.1 μm).

## 1. 서 론

WC/Co계 초경 합금의 특성은 화학적 조성, WC 입자의 입도 분포 및 합금중의 탄소량, 미세 조직, 기공도, 이 물질과 같은 결합 등에 의하여 영향을 받는다.<sup>1,2)</sup> 이 중에서 특히 WC 입자의 크기와 WC와 Co의 분포도는 초경 합금의 특성을 결정하는 가장 중요한 변수로서 WC 입자의 크기가 감소할 수록 초경 합금의 경도, 압축 강도, TRS 뿐만 아니라 내마모 특성이 향상되며 분포도가 양호할 수록 초경 합금의 기계적 특성이 향상되므로 WC/Co 초경 합금의 특성을 향상시키기 위해서는 WC 입자의 크기가 작고 또한 Co와 WC의 혼합 균일성을 높이는 것이 필요하다.<sup>3)</sup> 공구의 특성을 향상시키기 위하여 초경 합금의 WC 입자를 미세화시키는 연구가 오랫동안 진행되어서 현재는 WC 입자의 크기가 약 0.5 μm인

초경 합금이 산업화되어지고 있으나, 기존의 WC/Co 초경 합금 제조법은 분쇄, 혼합 공정에 의하여 이루어지므로 공정 온도가 높고, 오랜 공정 시간이 요구되며 또한 공정중 불순물의 혼입 등의 문제점이 있으므로 입자 크기가 0.1 μm 이하의 nano 결정립 수준의 초경 합금을 제조하는 데에는 한계가 있다.<sup>4)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 새로운 화학적 분말 제조법이 개발되었다.

화학적 방법에 의한 nano 결정립 수준의 초경 합금 제조 방법은 정밀한 화학적 방법을 이용하여 분자 크기로부터 nano 크기의 탄화물 입자를 생성할 수 있으며 기존 제조 방법보다 공정 온도가 낮고 시간이 절약되며 고순도의 분말을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>5,6)</sup>

그러나 초미립 WC/Co 합금의 경우 WC 입자와 Co 입자 사이의 계면이 넓어서 소결 및 입자 성장

속도가 대단히 빠르므로<sup>7)</sup> 초미립 WC/Co 합금의 장점을 살리기 위해서는 소결시에 WC 입자의 조대화를 억제하는 것이 필요하다. 소결시에 입자 성장의 구동력은 WC 입자 표면적의 감소이고 성장 기구는 용해에 따른 재석출이다. 일반적으로 WC 입자 성장을 억제하기 위하여 천이 금속 탄화물이 사용되고 있으며<sup>8-10)</sup> 이 천이 금속 탄화물의 효과는 그것의 열역학적 안정화와 관련이 되며 요구되는 입자 성장 억제제의 양은 결합상의 양과 입자 크기에 따라 결정된다.<sup>11-15)</sup>

본 연구에서는 새로운 화학적 방법에 의하여 초미립 WC-10 wt%Co 분말을 제조하기 위한 공정을 개발하고 여기서 제조된 초미립 WC-10 wt%Co 분말의 소결 조건을 확립하기 위하여 이론 밀도와 높은 기계적 특성을 얻을 수 있는 입자 성장 억제제의 종류 및 양을 결정하고자 하였다.

## 2. 실험방법

W이 함유된 수용성 염인 Ammonium metatungstate(AMT=(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>((H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)4H<sub>2</sub>O))와 Co nitrate (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 분말을 증류수에 녹여 용액으로 만든 후 회전 분무기를 이용하여 분무 건조하였다. 이때 용액의 유입량은 20~40 cc/min, 회전 속도는 11,000 rpm이었으며 chamber 내부 공기의 inlet 온도와 outlet 온도는 각각 250°C와 135°C였다. 이렇게 제조된 구형의 시초 분말은 내부의 유기물을 제거하기 위하여 400°C에서 1시간 동안 열처리하였다. WC/Co 분말의 제조는 회전 관상로를 사용하여 환원, 침탄, 탈탄 세 가지 단계로 이루어졌으며 시초 분말을 순수한 WC/Co 분말로 제조하기 위하여 먼저 750°C의 수소 분위기에서 4시간 동안 환원하였고, 완전히 환원된 W/Co 분말은 순수한 CO 분위기에서 3시간 동안 침탄시켰다. 침탄 처리 후 WC/Co 분말내에 존재하고 있는 유리 탄소는 CO/CO<sub>2</sub> 분위기에서 2시간 동안 탈탄 처리하여 제거되었으며 순수한 WC-10 wt%Co 분말이 제조되었다. 제조된 초경 분말의 소결 특성을 조사하기 위하여 소결시 입자 성장 억제제를 첨가하였는데 입자 성장 억제제로는 입자 성장 억제 효과가 강력한 VC와 입자 성장 억제 효과는 작지만 인성을 높일 수 있는 TaC를 첨가하였으며, 입자 성장 억제 효과와 인성의 향상을 동시에

연구 위하여 VC와 TaC를 1:1로 혼합하여 첨가하였다. 첨가제는 밀링에 의하여 분쇄하여 평균 입도를 2.0 μm되게 하였다. 성형 보조제로는 파라핀을 사용하였으며 파라핀을 n-Hexane에 녹인 후 초경 볼을 사용하여 36시간 동안 습식 밀링하였다. 초경 분말은 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였으며 분말 성형체는 400°C의 수소 분위기에서 2시간 동안 유지시켜 성형 보조제를 제거하였으며 소결은 10<sup>-5</sup> torr의 고진공 분위기에서 5~40분간 각각 소결하였다. 승온 속도는 1100°C까지 1시간이 소요되었으며 1100°C에서 소결 온도인 1350°C와 1400°C까지는 각각 40분과 1시간이 소요되었다. 초미립 초경 분말 및 소결 초경 합금은 SEM, TEM으로 분말의 입도 및 조직을 관찰하였으며, 마이크로 경도 및 항절력 실험을 통하여 소결 초경 합금의 기계적 특성을 측정하였다.

## 3. 연구결과 및 고찰

### 3.1. 초미립 WC-10 wt%Co 초경 분말 제조

#### 3.1.1. 시초 분말의 특성

AMT-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액을 분무 건조하여 제조된 시초 분말은 둥근 껍질을 가진 평균 입도가 30~40 μm인 구형의 형상을 가지고 있으며 그림 1에서 보는 바와 같이 용액의 농도가 높고 분무 건조기에서 유입되는 용액의 양이 많아질 수록 시초 분말의 평균 입도는 증가하였다. 이렇게 분무 건조된 시초 분말에는 약간의 수분이 존재하고 있으며 이러한 수분의 양은 분무 건조기에 유입되는 용액의 양이 많은 경우 증가하였다. 이러한 미량의 잔류 수분과 함께 시초 분말내에 존재하고 있는 수분과 친화력이 강한 염을 제거하기 위하여 시초 분말은 400°C의 공기중에서 열처리 하는 경우 약 30%의 무게 감소와 함께 시초 분말내의 수분 및 염들이 제거되었다.

#### 3.1.2. 시초 분말의 환원

시초 분말을 수소 분위기에서 환원할 때 시편의 무게 감소량을 그림 2에 나타내었다. 시편의 무게는 400°C 부근에서 대부분 염들이 제거되면서 급격히 감소하며, 800°C에서 40분 유지하면 분말에 남아 있는 산소가 거의 제거되어 환원이 완료되는 것을 알 수 있었으며 최종 환원처리 후 분말의 무게는 약 40% 정도 감소되었다. 그림 3은 500~800°C 온도에서 1시간 동안 환원한 분말들의 XRD 결과로서



Fig. 1. SEM micrographs of spray dried precursor powders (a) saturated solution, 20 ml/min, (b) saturated solution, 40 ml/min, (c) diluted solution, 20 ml/min.

500°C 에서 환원한 경우에는 환원 처리 후에도 분말 내에 많은 양의  $\text{CoWO}_4$ 와  $\text{WO}_2$ 상들이 존재하고 있다. 환원 온도가 높아지면 이들 상들이 점차 없어졌으며 800°C 에서 1시간 동안 환원 열처리 후에는 순수한 W/Co 상만이 존재하고 있다. 환원된 분말은 시초 분말과 같은 구형을 유지하고 있었지만 그림 4에서 보는 바와 같이 다공질로서 크기가 약 20~30% 감

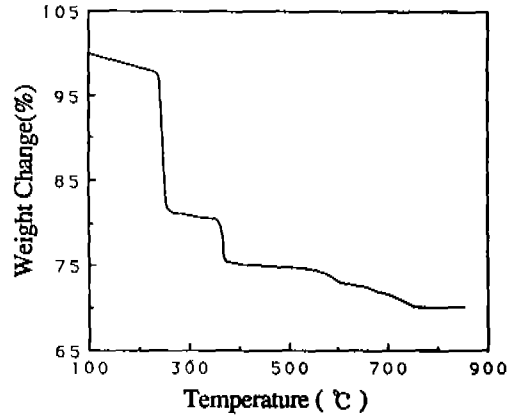


Fig. 2. TGA trace showing weight loss during reduction of spray dried  $\text{AMT-Co(NO}_3)_2$  powder in flowing  $\text{Ar:H}_2=1:3$ .

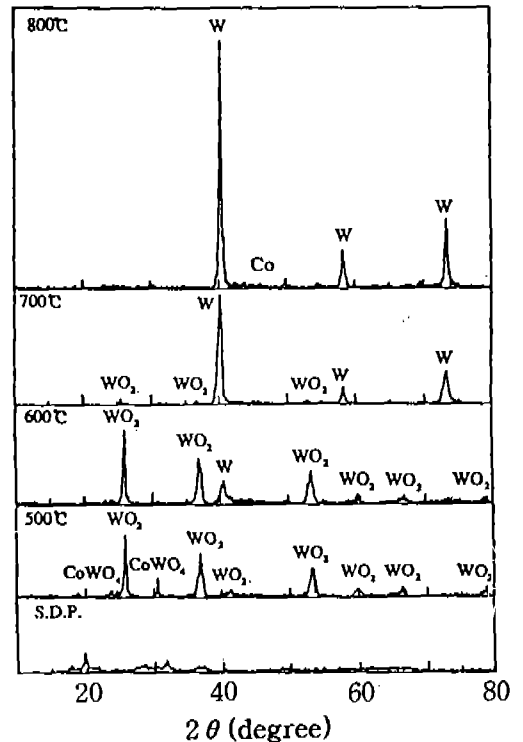


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of spray dried and reduced W-Co powders, which processed for 1 hour.

소하였다. 이것은 환원에 의한 분말 내부의  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$  등 염들의 제거에 따른 것으로 사료되며 환원 온도가 높을 수록 기공이 크기가 증가하였다. 그림 5의 BET 결과에서 나타낸 것과 같이 환원 온도가

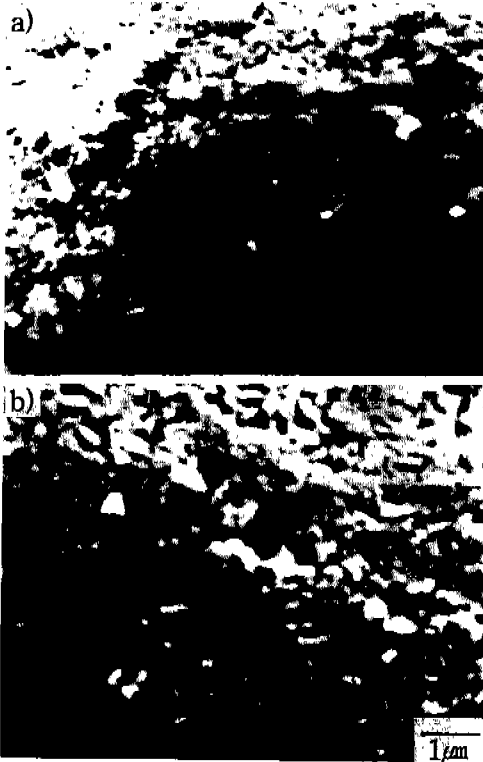


Fig. 4. SEM micrographs of W/Co powders reduced at (a) 700°C, (b) 800°C.

높을 수록 분말의 표면적은 감소하였다. 따라서 환원 온도가 증가하면 기공이 성장 및 합쳐지면서 분말의 표면적은 감소하는 것을 알 수 있다.

3.1.3. 초미립 WC/Co 분말제조

환원된 W/Co 분말은 CO, CO<sub>2</sub> 가스를 사용하여 침탄, 탈탄 중 탄소의 활동도를 조절함으로써 WC/Co 분말을 제조할 수 있는데 이때 탄소의 활동도는 아래의 수식에서 보는 바와 같이 가스 비율, 온도, 압력에 따라 의존을 하는데 800°C에서는 0.04 < a<sub>c</sub> < 1.0의 탄소 활동도 범위에서 WC/Co의 생성이 가능하다.

$$a_c = [p(r)/(1+r)] \exp(-\Delta G/RT), r = P_{CO_2}/P_{CO}$$

시초 분말의 침탄 속도에 미치는 탄소 활동도의 영향을 그림 6에 나타내었다. 침탄 속도는 탄소 활동도가 높아질 수록 빨라지며, 활동도가 높은 경우에는 초기에 흡수되는 탄소의 양이 커서 준안정상의 양이 감소한다. 침탄 공정 후에 분말 내부에 존재하는 유리탄소는 CO/CO<sub>2</sub>(a<sub>c</sub>=0.5) 분위기내에서 쉽게 제

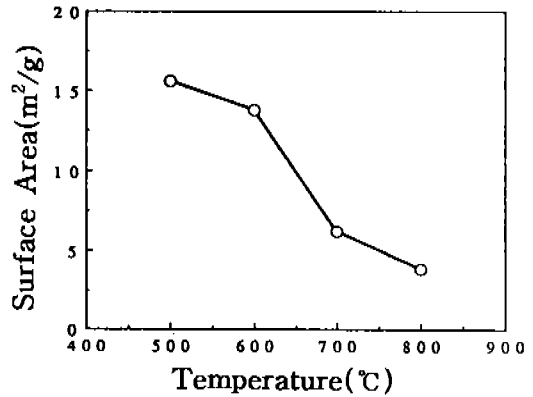


Fig. 5. Specific surface area of reduced powders measured by BET method as a function of reducing temperature.

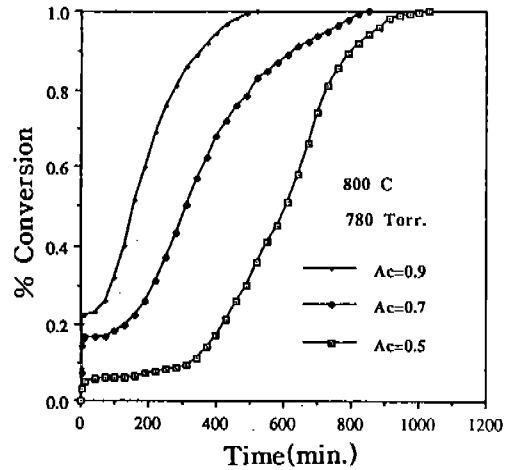


Fig. 6. The effect of carbon activity on carburization kinetics of W/Co powders (WC-10 wt%Co composition).

거된다. 700~800°C에서의 침탄 반응 경로가 그림 7에 각각 나타내었다. 그림 7에서 나타낸 초기의 급속한 탄소 증가는 Co상에 의한 CO가스의 촉매 분해 효과를 나타낸다. 그러므로 초미립의 W/Co의 미세 기공을 통하여 잉여의 분해 탄소가 채워지며 이것은 W 입자와 급속히 반응하여 WC로 된다. CO 분위기에서 침탄 온도 800°C, 10분 동안 유지하는 경우 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C의 중간 탄화물상들이 여전히 존재하고 있었으나, 20분 유지 후에는 침탄이 완전히 완료된 것을 XRD로서 확인할 수 있었다. 침탄이 완료된

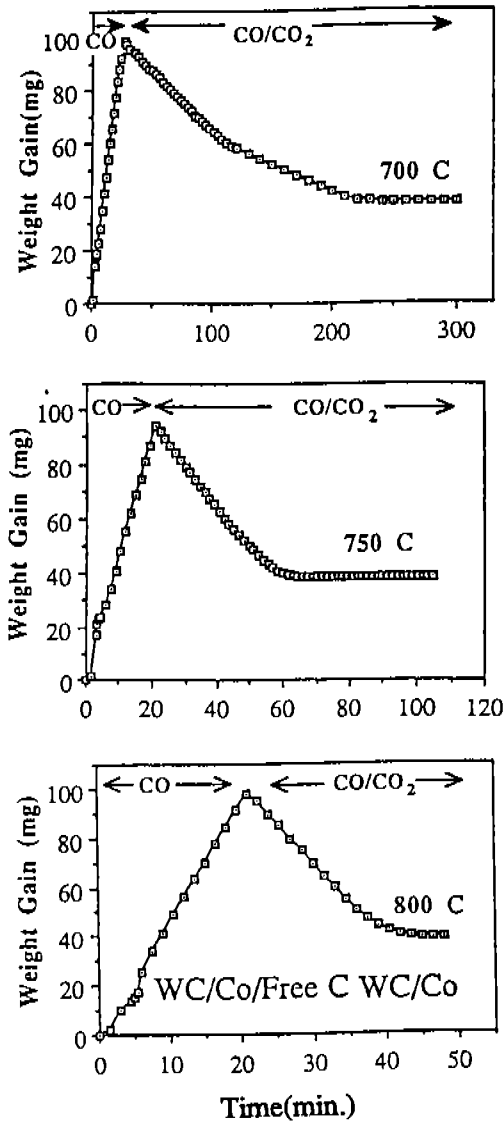


Fig. 7. The reaction pathway of WC-10 wt%Co powder depend on temperature.

초미립 WC/Co 분말내에는 유리 탄소들이 존재하고 있으며 이 유리 탄소들은 탄소 활동도를 조절하여 CO/CO<sub>2</sub> 분위기내에서 제거할 수 있다. 그림 7에서 보면 CO/CO<sub>2</sub> 분위기에서 탈탄처리시 더 이상의 무게 감소가 일어나지 않는 구간에서 탈탄 반응이 완료된 것으로 간주할 수 있는데 반응에 걸리는 시간은 반응 온도가 높아질 수록 감소하였으나, 각각의 온도에서 제조된 초미립 WC/Co 분말의 XRD peak의 반각 폭을 비교해 보면(그림 8) 반응 온도가 높을 수록

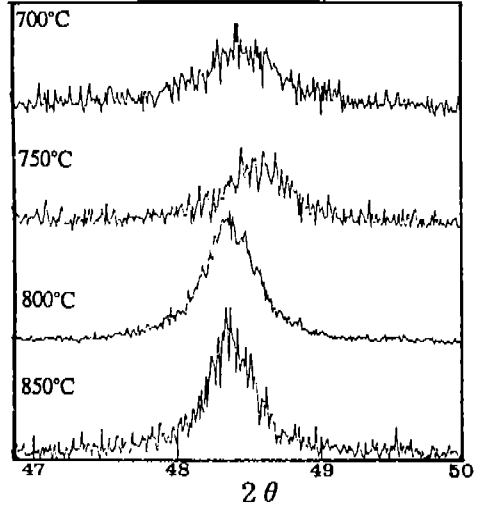


Fig. 8. Comparison of line broadening of WC-10 wt%Co produced at 700, 750, 800 and 850°C.



Fig. 9. TEM micrographs of carburized WC/Co powders.

공정 시간은 줄어들었지만 제조된 분말의 WC 크기는 증가하는 것을 알 수 있고 750°C에서 제조된 WC/Co의 WC 입자의 크기는 약 50 nm임을 TEM으로 확인할 수 있었다(그림 9).

3.2. 초미립 WC/Co 분말의 소결 공정 연구

3.2.1. pure WC/Co의 소결 거동

그림 10은 WC-10 wt%Co의 1340°C 와 1400°C에서의 소결 시간과 상대 밀도와의 관계를 나타내고

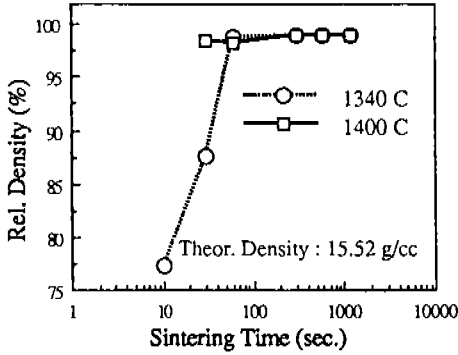


Fig. 10. Sintering curves for nanophase WC/Co powders at 1340°C and 1400°C.

있다. 1340°C 에서 1분 동안 소결 후 급속한 수축이 일어났고 급속한 수축 후에는 수축 속도는 현저히 저하되었다. 1400°C 에서의 소결의 경우 30초내에 급속한 수축이 일어나서 이론 밀도의 99%까지 수축이 일어나지만 미세 기공들은 여전히 존재하고 있다. 소결의 초기 상태에서는(소결 시간 30초) 탄화물은 둥근 형태로 존재하고 있으나 소결이 진행됨에 따라 입자의 계면과 표면은 사각형으로 이상 성장하는 경향이 있다.

3.2.2. 입자 성장 억제제의 첨가 효과

입자 성장 억제제로는 VC(0.3~0.7 wt%), TaC (0.7~1.3 wt%), VC+TaC(0.7~1.0 wt%)를 사용하였다. 평균 입도 30 μm 정도의 과립 형태로 제조된 초미립 WC/Co 분말을 36시간 동안 밀링하여 30 μm에서 2 μm로 분말 크기를 감소시켰다. 그림 11은 TaC/VC를 첨가한 초미립 WC/Co의 각각의 소결 온도 변화에 따른 밀도와 소결 시간과의 관계를 보여주고 있으며 1340°C, 5분 동안의 소결 밀도는 이론 밀도의 98%까지 이르고 이후 소결 속도는 점차 감소하였다. 이론 밀도에 도달하기 위한 조건으로는 1350°C 에서는 약 40분, 1400°C 에서는 20분이 각각 소요되어 입자 성장 억제제를 첨가하지 않은 경우보다 소결이 느리게 되었으며, 이것은 TaC/VC의 첨가가 액상의 출현 온도, 액상의 유동성, 액상중의 W, C의 고용량에 영향을 주기 때문으로 사료된다. 또한 소결 속도는 입자 성장 억제제의 첨가 양에는 민감하지 않으나, 그림 12의 SEM 사진에서와 같이 VC, TaC, VC/TaC의 양이 증가할 수록 WC의 입자 크기는 감소하였다. 탄화물 입자는 둥근 형상을 보

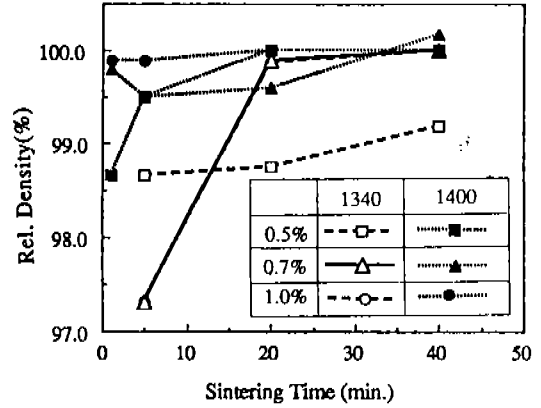


Fig. 11. Sintering curves for TaC/VC doped nanophase WC/Co powders.

이고 있으나 소결 시간이 길어질 수록 부분적으로 이상 성장된 입자들이 보이고 있으며, 0.7 wt%VC와 1.0 wt%VC/TaC를 첨가한 경우에는 대부분의 탄화물 입자는 여전히 분말 자체의 형상인 둥근 모양과 크기를 유지하고 있다. 그러나 VC를 0.5 wt% 이하, TaC를 1.3 wt% 이하, TaC/VC 혼합체를 1.0 wt% 이하로 각각 첨가한 경우에는 조직이 이상 성장을 하였으며, 이상 성장 정도는 입자 성장 억제제의 종류 및 첨가량에 의존되었다. 이와 같이 VC가 TaC보다 입자 성장 억제 효과가 큰 것은 소결 온도인 1400°C 부근에서 Co에 고용되는 VC의 양이 TaC보다 많기 때문으로 사료된다. 입자 성장 억제제로서 0.7 wt% VC, 1.3 wt%TaC, 1.0 wt%VC/TaC를 각각 첨가한 경우에도 (V, W)C나 (Ta, W)C같은 탄화물 석출의 흔적은 조직상에 발견되지 않았다. 그림 13은 VC, TaC, TaC/VC를 미량 첨가한 초미립 WC/Co와 상용 WC/Co분말의 경도값을 나타내었는데, VC를 첨가한 경우 가장 높은 경도값을 나타내고 있다. VC, TaC, TaC/VC의 양이 증가할 수록 더욱 미세한 미세조직을 얻을 수 있으며, VC첨가의 경우 입자 성장 억제제의 양이 증가됨에 따라 Vickers경도는 1700 kg·f/mm<sup>2</sup>에서 1940 kg·f/mm<sup>2</sup>으로 증가되었으며 최대 경도값은 0.7 wt%VC를 첨가하였을 때의 1940 kg·f/mm<sup>2</sup>으로 나타났다. VC/TaC첨가는 두번째로 효과적이었으며 경도값은 1600 kg·f/mm<sup>2</sup>에서 1850 kg·f/mm<sup>2</sup>으로 점차 증가하였다. 그러나 TaC를 첨가한 경우에는 WC 입자의 조대화도 경도값은 크게 변화

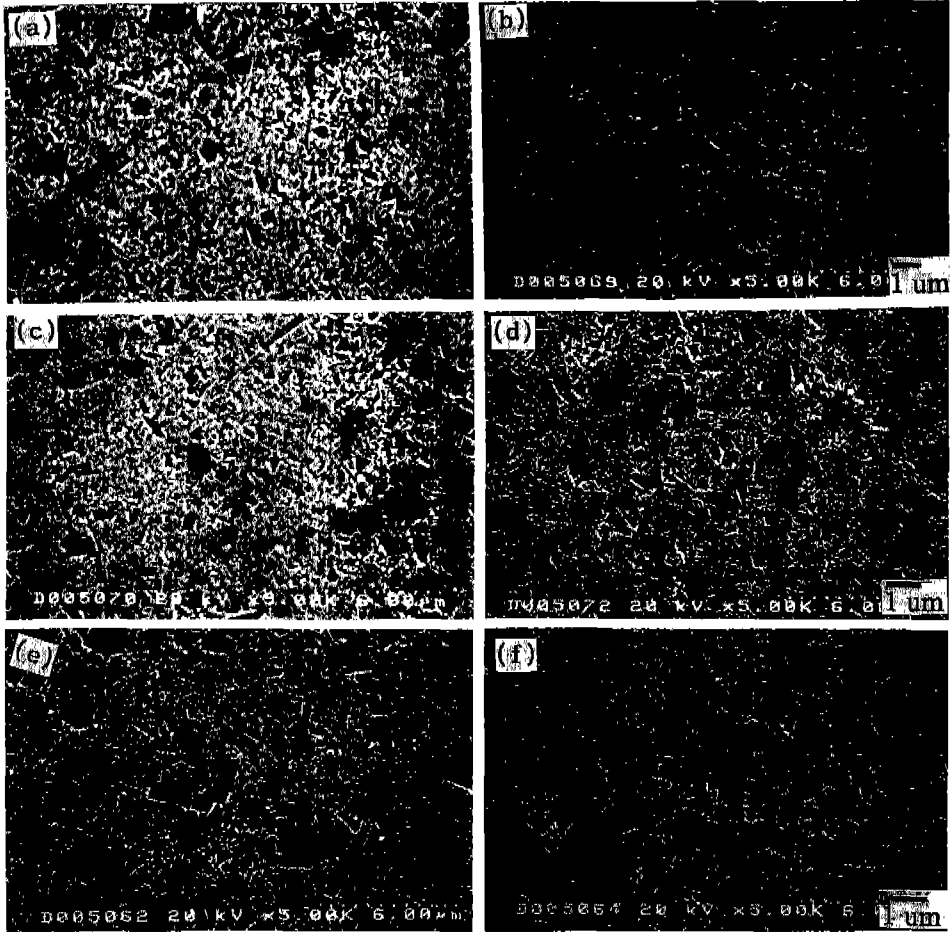


Fig. 12. SEM micrographs of sintered at 1350°C (a) 0.3 wt%VC, (b) 0.7 wt%VC, (c) 0.5 wt%TaC+VC, (d) 1.0 wt%TaC+VC and (e) 0.7 wt%TaC, (f) 1.3 wt%TaC.

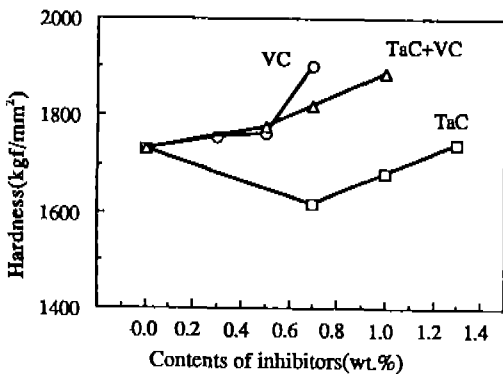


Fig. 13. Hardness of sintered nanophase and commercial WC/Co powder with various amount of VC, TaC, VC+TaC.

하지 않았다. 그림 14는 밀링 시간 변화에 따른 초미립 초경 합금의 경도값의 변화를 나타내고 있는데 0.5 wt%VC/TaC를 첨가하고 밀링 시간이 40시간에서 120시간으로 길어질 수록 경도는 1760 kg·f/mm<sup>2</sup>에서 1870 kg·f/mm<sup>2</sup>으로 증가되었으며 이와 같이 밀링 시간이 길어질 수록 첨가제와 WC/Co 입자가 미세하게 분쇄되면서 균일하게 혼합되므로 소결 후 부분적인 조대한 입자 성장이 감소되며 WC 입자의 크기가 감소되어 경도값이 증가되게 된다. 그림 15는 여러가지 입자 성장 억제제를 첨가 후 소결한 초미립 WC/Co의 항절력값을 보여주고 있다. 항절력은 VC의 첨가량이 증가할 수록 감소하는 경향이 있고

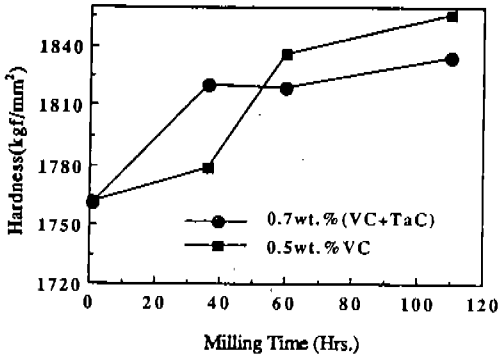


Fig. 14. Effect of milling time on mechanical properties of WC-10 wt%Co.

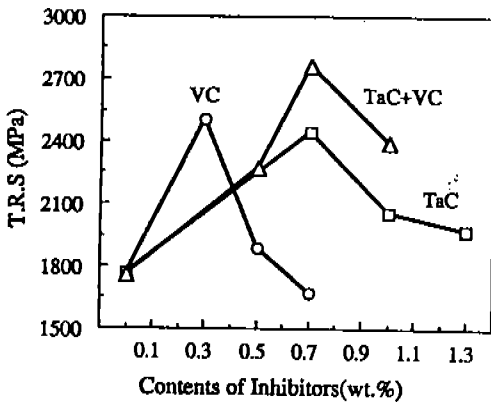


Fig. 15. TRS of sintered nanophase WC-10 wt%Co with various amount of VC, TaC, VC+TaC.

VC를 0.3 wt% 첨가한 경우 최대값을 보이고 있으며 VC양이 증가할 수록 항절력은 감소하였다. 그러나 TaC나 VC/TaC를 첨가하는 경우 항절력값은 모두 첨가량이 증가함에 따라 증가되었다가 최대값을 나타낸 후에 감소하는 경향을 나타내었으며 0.7 wt% VC/TaC를 첨가한 경우 TRS의 값이 최대 2758 MPa의 값을 얻었다. 이와 같이 항절력은 경도와는 직접적인 관련이 없었으며 첨가 원소의 종류에 따라 민감하게 변화하였다.

#### 4. 결 론

초미립 WC-10 wt%Co 초경 분말의 소결시 입자 성장 억제제 첨가 효과 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었을 수 있었다.

1) 분무 건조법에 의하여 제조된 시초 분말은 평균 입도가 30~40  $\mu\text{m}$ 의 구형이었으며 용액의 농도가 높을 수록 분말 크기가 증가하였다. 시초 분말은 수소 분위기하에서 환원 온도 800°C, 환원 시간 1 시간에 환원이 완료되었으며 환원된 분말도 시초 분말과 같은 모양을 가지고 있으나 크기가 20~30% 감소한 다공질의 모양을 보이고 있다. 환원된 분말은 800°C의 CO 분위기내에서 침탄되며 유리 탄소는 CO/CO<sub>2</sub> 분위기에서 제거되어 최종적으로 순수한 WC/Co 분말을 얻을 수 있었다. 화학적 방법에 의하여 제조된 초미립 WC/Co 분말은 WC의 평균 입자 크기가 50 nm 정도이고 WC와 Co가 균일하게 분산된 분말이었다.

2) 초미립 WC/Co 분말을 소결 온도 1350~1400 °C에서 소결할 경우 1분 이내에 이온 밀도의 99% 까지 도달되었으나 미세 기공들이 여전히 존재하고 있었으며 소결 시간이 길어질 경우 탄화물의 이상 성장이 일어났다.

3) VC, TaC는 초미립 초경 합금의 소결시 효과적으로 입자성장을 억제하였으며 VC는 Co내에서 용해도와 확산 속도가 높아 TaC나 VC/TaC보다 첨가 효과가 높았다. 초미립 WC 입자는 소결 후 둥근 형상을 유지하고 있으나 입자 성장 억제제의 첨가량이 적은 경우 부분적으로 이상 성장이 일어나서 각형의 형상을 나타냈다.

4) 입자 성장 억제제를 첨가하는 경우 소결 후 조직의 미세화로 소결 후 경도와 항절력이 크게 향상되었으며 경도값은 0.7 wt%VC를 첨가하였을 경우 1900 kg·f/mm<sup>2</sup>으로 최고 값을 나타냈으며 항절력은 0.7 wt%VC/TaC를 첨가하였을 경우 가장 높은 값을 나타냈다.

5) 밀링 시간이 길어질 수록 첨가제가 초미립 초경 분말과 균일하게 혼합되어 소결된 초미립 초경의 경도가 증가되었다.

#### 참 고 문 헌

1. H. E. Exner and J. Gurland : *Powd. Metall.* 13 (1970) 13
2. F. V. Lenel : *Powder Metallurgy Principles and Applications*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ (1980) 383



3. T. Fukatsu, K. Kobori and M. Uek : Refractory Metals and Hard Materials, **10** (1991) 57
4. R. S. Polizzotti, L. E. McCandlish and B. K. Kim : U. S. Patent Application Ser. 053, 267 (1988)
5. L. E. McCandlish, B. H. Kear, B. K. Kim and L. Wu : Proceedings of Materials Research Society, **132** (1987) 67
6. 김병기 : 기계와 재료, **3**(4) (1991) 63
7. 鈴木, 福家, 林 : 粉體および粉末冶金 **19** (1972) 106
8. Akira Egami, J. Kusaka and K. Kobayashi : Proc. 12th Int. Plansee Sym. **2** (1989) 53
9. D. R. Moyle and R. F. Northrop : Proc. 12th Int. Plansee Sym. **2** (1989), 97
10. E. A. Almond and B. Roebuck : Int. J. of Ref. and Hard Metals (1987) 137
11. K. Hayashi, Y. Fuke and H. Suzuki : J. Japan. Soc., Powder and Powder Metall. **19** (1972) 61
12. L. J. Prakash : Proc. Int. Powder. Metall. Conf. (1986) 261
13. E. Lardner : Powder Metallurgy, **3**(26) (1970) 394
14. E. A. Almond and B. Roebuck : Intern. J. Refractory Met. & Hard Mater., (1987) 137
15. L. J. Prakash, MPR, (1989) 835