

Co와 Fe+Co혼합미분의 소결치밀화 특성

임태환

선문대학교 공과대학 금속·재료공학부

Characteristics of Sintering Densification of Co and Fe+Co Fine Powders

T.-W.Lim

Department of Metallurgical Engineering and Materials Science, University of Sunmoon,
Asan 337-840, Korea

(Received April 29, 1996)

ABSTRACT The densification of the compacts of pure Co, Fe+50% Co and Fe+25% Co sintered under H₂ gas or in vacuum was investigated. The effects of Al, Nb, Ti, and V additions on the densification were also studied. The sintered compact of Co was fully-dense when the density of the compact was lower than Dg^c. However, above Dg^c, it was never fully-dense regardless of sintering atmosphere, temperature, and time. The densification of sintered compacts of Fe-50% Co and Fe-25% Co were always incomplete. While the addition of Al made all compacts fully-dense, the addition of Ti was effective for the compacts of Co and Fe-25% Co. V was effective only for the Fe-25% Co. These results tell us that the particle size of Co powder, the amount of Fe, and the amount of additives forming stable oxides play an important role for the complete densification. Therefore it is desirable to reduce or eliminate the equilibrium pressure of H₂O or CO in isolated pores to obtain a fully-dense sintered compact.

1. 서 론

금속 사출성형법을 적용하여 제작되는 소결부품은 일반적으로 형상이 3차원적으로 복잡하고, 고성능, 고기능 및 완성품에 가까운 형상(near net shape)을 요구하므로, 사출성형에는 5~15 μm의 미분이 사용된다¹⁾. 실제, 사출 성형법을 적용하여 제품을 생산하고 있는 Cu계, Fe, Fe+Ni미분^{2,3)}에 대하여 소결특성에 미치는 제 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다. (1) Cu계 미분에 대하여는 수소(H₂)중 소결의 경우 소결체의 상대밀도는 소결조건에 관계없이 95%정도에서 포화하여 100%로는 되지 않았다. 그 원인은 소결 후기단계에서 소결체 내부에 미량 잔류하는 산화물이 수소(H₂)가스에 의해 환원되어 생성되는 H₂O평형 가스압력이 소결체의 고립기공 내에서 매우 높기 때문에 고립기공은 소멸 수축되지 않았다고 생각하였다. (2) Cu계 미분에 대하여 H₂O가 생성되지 않는 진공분위기로 소결한 결과 소결체는 완전치밀화 되었

다. (3) 미량의 탄소(C)를 포함하고 있는 Fe(0.03 mass% C) 및 Fe+Ni, Ni(0.065 mass% C)미분에 대하여는 소결 분위기를 H₂ 및 진공으로 하여도 소결체의 상대밀도는 93~95%정도에서 포화하여 100%로는 되지 않았다. 그 원인은 소결체 내부에 미량 잔류하고 있는 산소(O)가 C 또는 H₂와의 환원반응에 의하여 생성되는 CO 또는 H₂O평형 가스압력이 소결체의 고립기공 내에서 높기 때문이라고 생각하였다.

여기서, 본 연구는 연자성 재료의 성분인 Co 및 Fe+Co미분에 대하여上記와 같은 관점으로부터 소결에 의한 치밀화 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

원료분말로는 Co미분(평균입도는 1.40 μm ; 산소량: 0.71 mass%; 탄소량:0.015 mass%), 카보닐(Carbonyl) Fe미분(평균입도는 5.30 μm; 산소량: 0.40 mass%; 탄소량: 0.030 mass%) 및 Fe분말과 Co분말

을 배합하여 만든 Fe+50 mass% Co, Fe+25 mass% Co 혼합분말을 사용하였다. 그 외로도 Fe-51 mass% Al, Fe-66 mass% Nb, Fe-43 mass% Ti, Fe-51 mass% V 혼합분말(평균입도: 44 μm ; 산소량: 0.04~0.17 mass%)을 Co, Fe+50% Co Fe+25% Co 분말과 배합하여 제3의 Al, Nb, Ti, V 원소량이 4 mass%로 되도록 만든 혼합분말도 사용하였다. 이와 같은 분말에 대하여 결합제, 첨가제를 사용하지 않고, 금형성형하여 압분체의 상대밀도(Dg)를 52~84% 범위에서 변화시켜 성형체를 만들었다. 소결 분위기는 H₂(노점, 213 K)와 진공($\sim 10^{-2}$ Pa)으로 하여 승온속도는 0.17Ks⁻¹로 하였다. 소결온도(Ts)는 1223~1673 K 사이에서 변화시켜 소결시간(ts)은 7.2 ks로 하였다. 얻어진 소결체에 대하여 소결체의 상대밀도(Ds) 측정, 조직관찰(기공, 결정입도), 산소 탄소 분석 등을 하였다.

3. 실험결과

그림 1에는 Co, Fe+50 mass% Co, Fe+25 mass% Co 혼합분말에 대하여 소결체 상대밀도(Ds)에 미치는 압분체의 상대밀도(Dg) 영향을 H₂분위기에서 조사한 것을 나타내었다. Co소결체의 Ds는 Dg의 임계밀도(Dg^c: Ds값이 저하하기 시작하는 점의 Dg값) 이하에서는 거의 100%로 되었으나, 임계밀도 이상에서는 저하하였다. 본 소결 조건하에서 Dg^c는 67~77%의

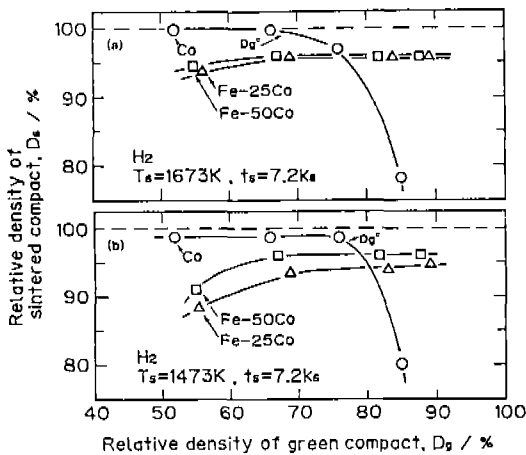


Fig. 1. Effects of the relative density (Dg) of green compacts on the relative density (Ds) of Co, Fe-50 mass% Co, Fe-25 mass% Co sintered compact. The compact was heated at the rate of 0.17 Ks⁻¹ and sintered at (a) 1673 K or (b) 1473 K for 7.2 ks in H₂ gas.

범위이고, 이와 같은 결과는 Cu분의 경우²⁾와 거의 동일하였다. Fe-50% Co, Fe-25% Co 소결체의 Ds는 어느 경우에 있어서도 Dg에 관계없이 95~96% 정도에서 포화하여 100%는 되지 않았다. 그림 2에는 Ds에 미치는 Ts와 Dg의 영향을 조사한 결과를 나타내었다. Dg가 52~69% 범위에서 Co소결체의 Ds는 1673 K에서 거의 100%로 완전치밀화 하였으나, Dg가 76~84% 범위에서는 Ts가 1480 K까지는 Ds가 상승하여 최대 98%로 되었으나, 그 이상의 Ts에서는 저하하는 것을 알 수 있다. Fe-50% Co, Fe-25% Co 소결체의 Ds는 어느 경우에 있어서도 100%에는 도달되지 않고, 치밀화는 불완전하였다. 그림 3에는 Co, Fe+Co 혼합분의 H₂ 중 소결체의 광학현미경 조직 예를 나타내었다. 조직적으로도 Ds의 결과와 상응하여 Co소결체는 100%로 되어 기공이 잔류하지 않는 것을 알 수 있다. 그러나, Fe-50% Co, Fe-25% Co 소결체에는 10 μm 정도의 기공이 잔류하여 치밀화는 불완전하였다. 한편, Co, Fe-50% Co, Fe-25% Co 소결체의 결정입도는 다수의 사진관찰을 통하여 정밀분석한 결과, 각각 90, 1230, 1560 μm 정도로 원료분에 비하여 꽤 입자성장 되어 있는 것을 알 수 있다. 그림 4에는 소결분위기를 진공으로 하였을 경우, Ds에 미치는 Ts의 영향을 나타내었다. Dg가 52~55%인 경우 Co소결체의 Ds는 1580 K에서 거의 100%로 완전치밀화 되었으나, Dg가 76~84% 범위인 Co소결체

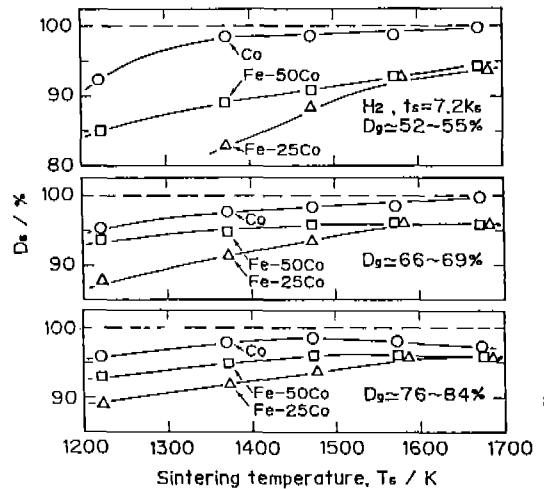


Fig. 2. Effects of the sintering temperature (Ts) and the relative density (Dg) of green compact on the relative density (Ds) of Co, Fe-50 mass% Co, Fe-25 mass% Co sintered compact.

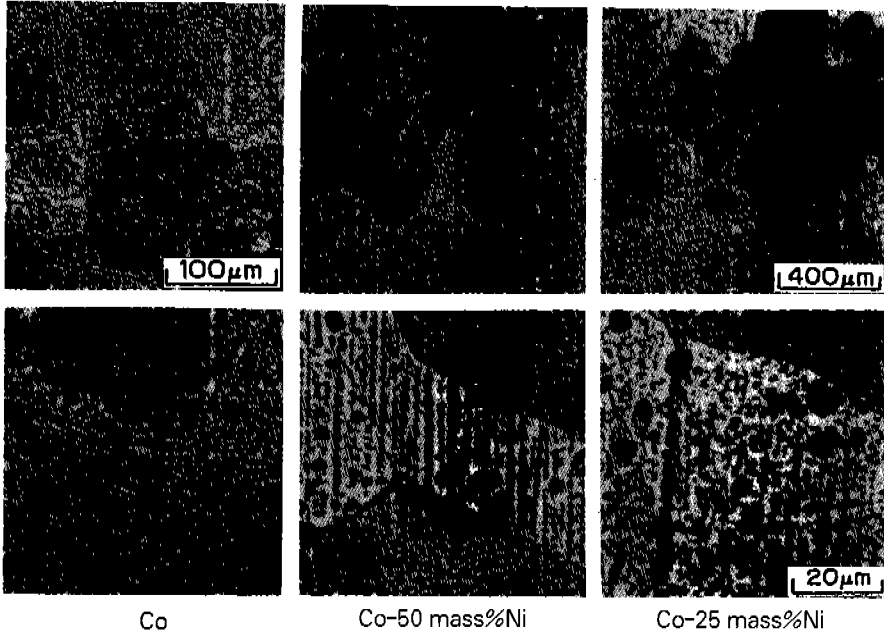


Fig. 3. Typical microstructures of Co, Fe+50 mass%Co and Fe+25 mass%Co compacts sintered at 1673 K for 7.2 ks in H₂ gas. (Upper; $\times 150$ for Co and $\times 35$ for Fe-50%Co, Fe-25%Co. Lower; $\times 600$).

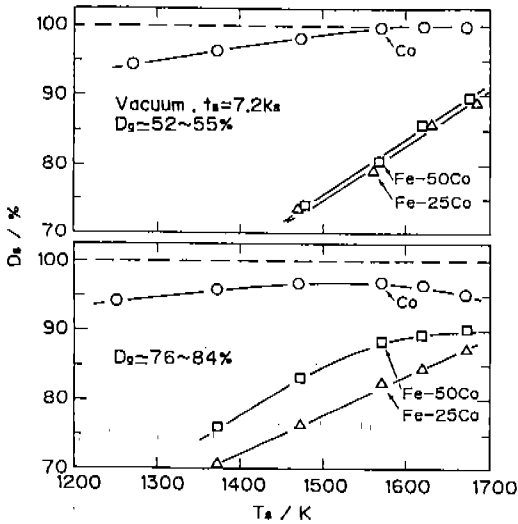


Fig. 4. Effects of the sintering temperature (T_s) and the relative density (D_g) green compact on the relative density (D_s) of vacuum-sintered compact of Co, Fe-50 mass%Co and Fe-25 mass%Co.

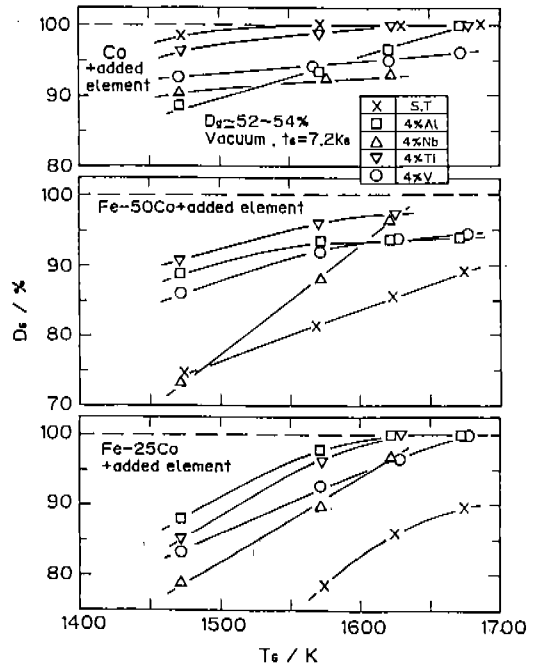


Fig. 5. Effects of the additives and the sintering temperature (T_s) on the relative density (D_s) of vacuum-sintered compact of Co, Fe-50 mass%Co and Fe-25 mass%Co.

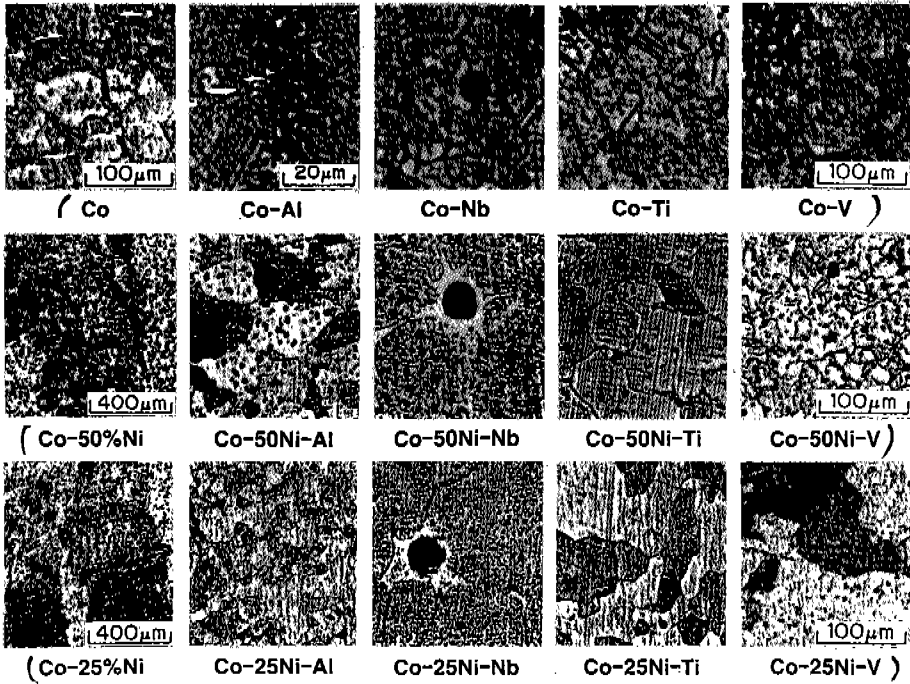


Fig. 6. Typical microstructures of various compacts sintered at 1623 K for 7.2 ks in vacuum.

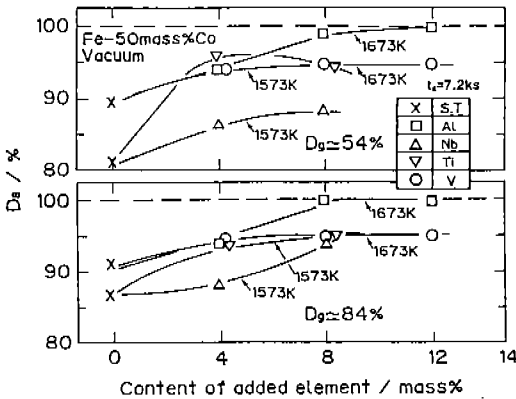
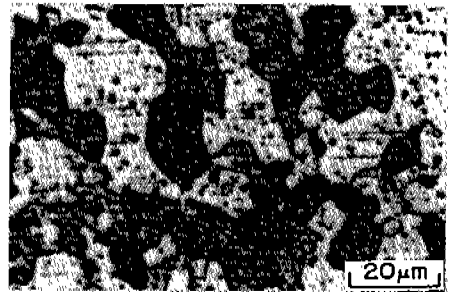


Fig. 7. Effect of the amount of the additives on the relative density (D_s) of Fe-50 mass%Co vacuum-sintered compact.

및 Fe-50% Co, Fe-25% Co소결체의 치밀화는 어느 경우에 있어서나 불완전하였다. 특히 Fe-50% Co, Fe-25% Co소결체의 D_s 는 수소중 소결체에 비하여 5~10%정도 낮은 것을 알 수 있다. 조직적으로는 수소중 소결체와 거의 동일한 것을 확인하였다.

따라서, Fe, Fe+Ni, Ni의 경우^{6,7)}와 같이 안정한 산화물을 형성하는 원소인 Al, Nb, Ti, V을 첨가 하므



Co-50%Ni-8%Al

Fig. 8. Typical microstructures of Fe+50 mass%Co+8 mass%Al compact sintered at 1673 K for 7.2 ks in vacuum.

로써 완전치밀한 소결체가 얻어질까를 조사하였다. 그림 5에는 Co, Fe-50% Co, Fe-25%Co소결체에 대하여 첨가원소를 4mass%첨가할 경우 진공소결에서의 D_s 에 미치는 Ts의 영향을 나타내었다. Al, Ti를 첨가한 Co소결체, Al, Ti, V을 첨가한 Fe-25% Co소결체는 1623 K이상의 온도에서 거의 완전치밀화 되었다. Fe-50% Co소결체는 어느 경우에 있어서나 첨가원소에 관계없이 치밀화는 불완전하였다. 그림 6에는 진공소결의 경우 Co, Fe-50% Co, Fe-25% Co소결

체 및 Al, Nb, Ti, V을 4 mass%첨가한 소결체의 광학현미경 조직을 나타내었다. 조직적으로 Ds의 결과와 대응하고 있는 것을 알 수 있다.(완전치밀화 된 소결체의 경우 기공과 같이 보이는 작은 반점은 Fe^o의 경우와 같이 산화물 인 것을 확인하였다.)

여기서, 제3의 원소를 4 mass%첨가한 Fe-50% Co 소결체의 경우, Ds가 100%로 되지 않은 것은 첨가원소량이 부족하였다고 생각하였기에 그림 7에는 Fe-50%Co소결체의 Ds에 미치는 첨가원소량의 영향을 조사하였다. Nb, Ti, V의 경우는 첨가 원소량을 8 mass%이상 증가시켜도 Ds는 96%정도에서 포화하여 100%는 되지 않았다. 그러나, Al을 8%첨가한 소결체는 1673 K에서 완전치밀화 하였다. 광학현미경 조직 예는 그림 8에 나타내었다.

4. 고 찰

소결체의 치밀화에 영향을 미치는 인자에 대한 학

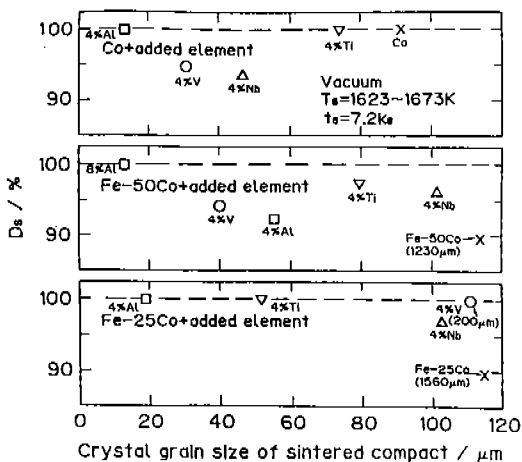


Fig. 9. Relationship between the relative density (Ds) and the crystal grain size of vacuum-sintered compacts.

설로는 소결체의 결정입도, 액상출현의 유무, 확산속도, 가스압설 등이 있으나, 먼저 결정입도와 Ds와의 관계를 조사하여 그림 9에 나타내었다. 예를 들어 Fe-25% Co소결체에 4%첨가하여 완전 치밀화한 Al, Ti, V소결체의 결정입도는 각각 20, 50, 200 μm정도이다. 한편, Fe-50% Co소결체에 4%첨가하여 치밀화가 불완전한 Al, Ti, V소결체의 결정입도는 각각 57, 80, 40 μm정도이다. 따라서 소결체가 완전치밀화 할까 않을 가는 소결체의 결정입도와는 상관관계가 없는 것을 알 수 있다. 다음은 액상 발생의 유무이나, Ts가 1623 K의 경우 Nb첨가 소결체를 제외하고는 소결온도에서 액상이 출현되지 않은 것을 소결체의 조직관찰을 통하여 확인하였다. 따라서, 액상 발생의 유무로부터도 Ds에 대한 설명은 한계가 있다고 생각하였다. Co원자의 확산속도가 어느정도 변화하는가를 확산거리의 관점으로부터 계산해 보면 1623 K-7.2 ks의 소결조건에서, 완전 치밀화한 Co소결체의 Co원자 확산거리(\sqrt{Dt})는 0.020 mm이고, 치밀화가 불완전한 Fe-50% Co, Fe-25% Co소결체에서 Co원자의 확산거리는 각각 0.021, 0.0080 mm^o로 계산된다(타원소 첨가의 확산 data는 불명^o). 따라서 Ds의 결과는 확산속도의 점으로부터도 설명할 수 없었다.

여기서 Ds의 결과를 記報²⁷⁾와 같이 H₂O 또는 CO 평형 가스압의 점으로부터 이하 검토하였다. 표 1에는 Co, Fe+50% Co, Fe+25% Co분말 및 수소와 진공 중에서 소결한 소결체의 산소 탄소량 분석 결과를 나타내었다. 소결체의 산소량은 수소 소결의 경우 0.01~0.10 mass%정도 잔류하였고, 진공 소결의 경우는 0.30~0.44 mass%잔류하였다. 소결체의 산소량은 수소중 소결체에 비하여 진공중 소결체에 다소 많이 잔류하고 있는 것을 알 수 있다. 소결체의 탄소량은 소결분위기에 관계없이 0.001~0.015 mass%잔류하였다. 어느경우의 소결체에 있어서도 산소·탄소량

Table 1. An example of contents (mass%) of oxygen and carbon in compacts sintered in H₂ gas or vacuum.

		Ts=1673 K, ts=7.2 ks					
		Co		Fe-50%Co		Fe-25%Co	
Powder	Oxygen	0.71		0.56		0.47	
	carbon	0.015		0.014		0.011	
		H ₂	Vacuum	H ₂	Vacuum	H ₂	Vacuum
Sintered compact Dg=52~54%	Oxygen	0.01	0.44	0.10	0.30	0.02	0.40
	Carbon	0.0012	0.0045	0.0010	0.0150	0.0029	0.0092

은 원료분말의 산소(0.47~0.71 mass%), 탄소(0.011~0.015 mass%)량에 비하여 감소하였다. 이와 같은 감소는 소결체의 기공이 고립되기 전에 환원반응에 의해 생성되는 H_2O 와 CO_2 (1300 K이하) 또는 CO (1300 K이상⁹⁾가 소결체 밖으로 배출되었기 때문이고, 소결체에 기공이 잔류한 것은 고압의 H_2O 또는 CO 가스의 일부가 고립기공 내에 잔류하기 때문이라고 생각하였다.

먼저, 수소중 소결의 경우 D_g 가 낮은 Co소결체에 대하여 고찰하면, Co분말 중에는 0.71 mass%의 산소가 존재하므로 소결중 생성되는 산화물은 $CoO^{10)}$ 이다. 이 CoO 가 H_2 와 환원반응($CoO+H_2 \rightarrow Co+H_2O$)하여 생성되는 H_2O 가스가 고립기공 내에 고립되면 기공 내의 H_2O 평형가스 압력(P_{H_2O})은 1623 K에서 1.66 MPa($1.66 \times 10 \text{ atm}^{11}$)로 계산되고, 기공 수축의 구동력인 표면응력(σ)은 5 MPa ($\sigma=2\gamma/r$, 표면장력: $\gamma=1.87 \text{ N/m}^{12}$), 기공의 반경: $r=0.7 \mu\text{m}$ (분말의 반경)]으로 계산된다. 그러므로 기공을 수축하는 힘이 기공을 팽창하는 가스압보다 높기 때문에 D_g 가 낮은 Co소결체의 치밀화는 완전하였다고 생각하였다. 그리고 소결체의 탄소량은 분위기의 H_2 가스에 의하여 탈탄($C+2H_2 \rightarrow CH_4$)되었기 때문에 0.0012 mass%로 매우 적었다고 생각하였다. D_g 가 높은 Co소결체의 불완전 치밀화는 H_2O 가스압의 관점으로부터는 설명되지 않고 CO 평형가스압의 관점으로부터 설명된다고 생각한다(후술). Fe-50% Co, Fe-25% Co합금 소결체의 경우, 생성되는 산화물은 Fe-Co-O의 3원계 상태도에 의하면 ($Co \cdot Fe$)O wustite+ $(Co \cdot Fe)_3O_4$, spinel이나¹³⁾, 산화물의 표준생성자유 에너지(ΔG°) 값이 불명하므로 혼합법칙(예를들면 CoO , FeO , Fe_3O_4 산화물의 ΔG° 값으로부터 계산된, 각각의 P_{H_2O} (1623 K)값 1.66, 0.11, 21.94 MPa를 사용)에 의하여 고립기공 내의 H_2O 평형가스 압력을 계산하면 각각 6.34, 8.68 MPa로 계산되어진다. 이것은 Fe-50%Co, Fe-25%Co 소결체의 σ [Fe-Co합금의 혼합법칙에 의해 계산, $\gamma(Fe)=1.87 \text{ N/m}$, $\gamma(Co)=1.87 \text{ N/m}^{13}$, 기공의 반경(혼합분말의 평균입자 반경)은 Fe+50% Co, Fe+25% Co 혼합분말에서 각각 1.7, 2.2 μm] 2.2, 1.7 MPa보다 높은 것을 알 수 있다. 따라서 D_g 에 관계없이 Fe-50% Co, Fe-25%Co소결체에 대하여도 H_2O 평형가스 압의 관점으로부터 설명된다.

다음은 진공소결의 경우 불완전치밀화 현상을 고

찰하였다. D_g 가 낮은 Co소결체(0.0045 mass%C)의 고립기공 내에서의 CO평형 가스압력(P_{CO} , $CoO+C \rightleftharpoons Co+CO$)을 1623 K에서 계산하면($P_{CO}=2.2 \times 10^4$, 활동도(a_1)= 1.4×10^{-3}) 3.08 MPa($3.08 \times 10 \text{ atm}$)로 계산되어 σ 의 5 MPa에 비하여 낮으므로 Co소결체는 완전치밀화 되었다고 생각하였다. D_g 가 높은 수소 및 진공중 Co소결체의 치밀화가 불완전한 것은 압분시에 고립된 기공 내에 공기 중의 가스(O_2 , N_2)¹⁴⁾와 분말 중의 산화물이 활동도가 높은 탄소와 환원반응하여 고립기공 내에서 CO가스를 형성하였기 때문이라고 생각하였다. (이 경우 분말의 탄소량을 고려하여 P_{CO} 를 계산하면 23.5 MPa로 계산된다). Fe-Co합금 진공소결체의 경우는 Fe-Co-O-C 4원계의 상태도가 불명하므로 합금 산화물의 형태 및 a_1 값을 알 수 없다. 따라서, Fe의 P_{CO} 값(2.07 MPa, 1623 K)과 Co의 P_{CO} 값(3.08 MPa, 1623 K)사이의 값을 취한다고 생각하면 Fe-50% Co, Fe-25% Co 소결체에서 고립기공 내의 CO 평형가스 압력은 각각 2.58, 2.32 MPa의 값으로 계산된다. 즉 소결체의 기공 수축의 구동력인 $\sigma=2.2, 1.7 \text{ MPa}$ 보다 고립 기공 내에서의 CO평형가스 압력이 높은 것을 알 수 있다. 따라서 Fe-Co합금 진공중 소결체의 불완전 치밀화 현상은 Fe-Ni 소결체⁷⁾와 같이 고립기공 내의 CO평형 가스압의 관점으로부터 설명 가능하다고 생각하였다.

다음은 D_s 에 미치는 타원소 첨가의 영향에 관한 결과도 CO평형 가스압의 대소 관점으로부터 검토하였다. 먼저 생성되는 산화물이나, Fe-Co-첨가물-O-C의 5원계 상태도가 불명하므로 편의상 각 금속 산화물의 ΔG° 를 이용하여 혼합법칙에 의하여 계산된 ΔG° 를 사용하였다. 또 타원소를 첨가한 소결체에 있어서 고립기공이 생성되는 시점에서 탄소의 형태가 불명확하므로 a_2 는 1로하여 P_{CO} 값을 계산하였다. 먼저, Co에 Al, Nb, Ti, V를 4%첨가한 소결체의 CO 평형가스 압력($T_s=1623 \text{ K}$)을 계산하면 각각 0.11, 5.72, 0.22, 1.93 MPa로 되고, 기공수축의 구동력인 σ 는 5 MPa로 계산된다. 따라서, V를 4 mass%첨가한 소결체의 치밀화는 CO평형 가스압력의 관점으로부터 설명되지 않는다. 따라서, 생성되는 산화물이 VO가 아니라, CoO 또는 $(V \cdot Co)O$ 가 아닌 가로 생각된다. Fe+50% Co에 Al, Nb, Ti, V를 첨가한 소결체의 CO평형가스 압력은 각각 0.050, 2.78, 0.11, 0.94 MPa로 계산되어 Nb첨가 소결체 이외는 $\sigma=1.1 \text{ MPa}$

보다 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 CO가스압의 점으로부터는 설명되지 않으므로, 합금이 형성되는 시점(기공이 고립화되는 온도)에서 산화물의 형태를 금 후 검토할 필요가 있다. Fe+25% Co에 Al, Nb, Ti, V를 첨가한 소결체의 CO평형가스 압력은 각각 0.04, 1.93, 0.080, 0.65 MPa로 계산되고, σ 는 0.8 MPa로 계산된다. 따라서, Fe-25% Co 소결체의 치밀화는 CO가스압의 관점으로 설명된다.

5. 결 론

Co미분 및 Fe+50 mass% Co, Fe+25 mass% Co 혼합미분에 대하여 수소 및 진공중 소결을 할 경우 치밀화 특성을 조사하고, 치밀화 특성에 미치는 Al, Nb, Ti, V원소 첨가의 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 압분체 임계밀도(Dg°) 이하에서의 Co소결체는 완전치밀화 되었으나, Dg° 이상의 Co소결체는 소결 분위기(수소 및 진공), 소결온도, 시간에 관계없이 치밀화는 불완전하였다. Fe-50% Co, Fe-25% Co소결체의 치밀화도 어느경우에 있어서나 불완전하였다. 한편, 타원소 첨가의 경우 Al의 첨가는 어느경우의 조성에도 있어서도 완전치밀화에 효과가 있었다. Ti첨가는 Co 및 Fe-25% Co소결체에서, V첨가는 Fe-25% Co소결체에서 완전치밀화에 효과가 있었다. 즉 완전치밀화에는 Co분말입자의 크기, Fe원소의 량 및 안정한 산화물을 형성하는 원소의 첨가가 중요한 역할을 한다고 생각한다.

(2) 위의 결과는 결정립계의 밀도 감소설, 확산속도, 액상발생의 유무로부터는 설명되지 않고, 소결체 내부에 미량 잔류하는 산화물과 소결분위기의 H_2 가

스 및 불순물 C와의 환원반응에 의하여 생성되는 H_2O 및 CO가스의 고립 기공 내에서 평형압과 고립기공의 수축 구동력인 표면응력과의 대소관계에 의하여 설명된다고 생각한다.

감사의 글

본 연구를 수행함에 있어 많은 조언을 해주신 東京大學 林宏爾 教授님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Metal Powder Report, 43(1988) 242
2. K. Hayashi, T. W. Lim, M. Itabashi: Morden Developments in Powder Metallurgy, 18(1988) 287
3. 林宏爾, 林台煥: 日本金屬學會誌, 53(1989) 601
4. 林宏爾, 林台煥: 日本金屬學會誌, 53(1989) 608
5. 林台煥, 林宏爾: 粉體 및 粉末冶金, 38(1991) 114
6. K. Hayashi, T. W. Lim: Advances in Powder Metallurgy, 4 (1991) 173
7. 임태환, 林宏爾: 대한금속학회, 분말야금 제5회 심포지움, (1993) 93
8. E. A. Brandes: Smithells Metals Reference Book, Seventh Edition, (1983) 13-41
9. 大谷正康, 水渡英昭, 早稻田嘉夫: 冶金 物理化學 演習-基礎와 應用-, 丸善, (1981) 54
10. T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Second Edition, (1986) 1214
11. D. R. Gaskell: Introduction to Metallurgical Thermodynamics, McGraw-Hill, (1973) 269
12. 日本金屬學會編: 金屬 Data Book, 丸善, (1974) 14
13. R.S. Roth, J.R. Dennis, and H.F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramist, vol. 3, Amer. Cer. Soc., (1975) 4186
14. F. V. Lenel: Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, (1980) 263