

## TiC-Ni<sub>3</sub>Al Cermet의 미세조직과 기계적성질

손호민 · 이완재  
한양대학교 금속재료공학과

### Microstructures and Mechanical Properties of TiC-Ni<sub>3</sub>Al Cermet

Ho-Min Son and Wan-Jae Lee

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University,  
Ansan 425-791, Korea

(Received December 8, 1998)

**Abstract** Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound has been tested as a binder phase, in order to improve the oxidation resistance and the mechanical properties of TiC-Ni cermet at a high temperature. The wettability of Ni<sub>3</sub>Al on TiC and the optimum sintering condition were investigated in TiC-(30, 40) vol% Ni<sub>3</sub>Al cermets with the sintering temperature (1380~1430°C) and time (30~99 min). The results are summarized as follows: 1) Ni<sub>3</sub>Al showed good wettability on TiC above 1400°C; 2) The shrinkages of the specimens increased with the sintering temperature, the sintering time and the binder content, whereas the relative densities were decreased; 3) Any other phase did not appeared in the microstructures of all sintered cermets. The grain sizes of TiC became larger as the sintering temperature and the sintering time as well as the binder content increased; 4) The hardness of the cermets decreased with increase in the sintering temperature and the sintering time as well as the binder content; 5) The transverse-rupture strength of the cermets increased with the sintering temperature and the sintering time, whereas it decreased with the binder content.

## 1. 서 론

현재 절삭공구용 써멧(cermets)은 주로 TiC 또는 TiCN계로서 WC계 초경합금보다 항절력과 인성이 낮지만, 절삭성과 내산화성 그리고 고온 특성이 우수하여 그 사용량이 증가하고 있다.<sup>1-3)</sup> TiC 또는 TiCN계 써멧의 결합상으로 철계 금속인 Ni, Co, Fe 등이 주로 사용되며, 이들 금속을 결합상으로한 써멧 공구는 고속절삭시 온도가 상승하여 강도가 낮아지므로 사용 수명이 단축되는 단점이 있다. 상기 금속결합상을 고온강도가 우수한 금속 또는 금속간화합물로 대체될 수 있다면 써멧 공구의 수명과 사용범위는 향상될 것으로 예상된다.

고온재료인 Ni<sub>3</sub>Al 금속간 화합물은 800°C까지는 온도 상승과 함께 강도가 증가하는 특성을 갖고 있으며, 또한 용점 1390°C 근방까지 비교적 안정한 L1<sub>2</sub> 결정구조를 유지하며 고온에서의 내산화성, 내열충격성 등이 우수한 것으로 보고되고 있다.<sup>4-7)</sup> 따라서

현재 TiC 또는 TiCN계 써멧의 결합상으로 사용되고 있는 Ni를 Ni<sub>3</sub>Al으로 대체될 수만 있다면 현재의 써멧보다 고속절삭 성능이 향상될 것으로 추측되며, 써멧의 단점인 낮은 인성도, Ni<sub>3</sub>Al에 B, Zr, Mo 등이 소량 첨가되면 인성이 증가된다는 연구보고<sup>8,9)</sup>를 고려하면 개선될 것으로 전망된다.

본 연구는 TiC-Ni계 써멧의 결합상을 Ni<sub>3</sub>Al으로 대체하여 소결특성 조사, 미세조직 관찰 그리고 기계적 성질 측정 등을 행하여, 얻어진 결과를 검토해서 결합상으로서의 적합 여부를 판단하고, 최적의 결합상량과 소결조건을 구하고자 하였다.

## 2. 실험방법

원료분말로는 TiC(입도 약 1.5 μm, Hermann C. Stark사제)와 Ni<sub>3</sub>Al(약 44 μm이하, Xform사제)를 사용하여 TiC-(30, 40) vol% Ni<sub>3</sub>Al의 조성이 되도록 배합하였다. 이들 분말을 유성볼밀기(불이 들어 있는

용기가 공전과 자전을 동시에 하므로써 불의 충들에너지를 극대화 시켜 분말을 더욱 미세하게 만들 수 있으며 입자크기를 고르게 해 주는 것으로 알려짐<sup>10)</sup>으로 5시간 동안 습식 불밀하여 혼합과 분쇄를 행한 후 진공 오븐에서 건조하였다. 이들 분말을 100 MPa의 압력으로 10(W)×30(L)×6(T) mm<sup>3</sup>의 성형체를 제조하였다. 각 조성의 성형체를 각각 1380℃, 1400℃, 1430℃의 온도, 5~7×10<sup>-2</sup> Torr의 진공 중에서 1시간 동안 소결하였다.

이들 소결체들의 치밀화 정도를 길이방향의 수축률과 수중부유법(ASTM B 328)으로 밀도를 측정하여 상대밀도를 구하였다. 소결체의 미세조직은 다이아몬드 휠과 페스트로 연마한 후 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 부식시켜 광학 현미경으로 관찰하였다. 그리고, 수축률과 상대밀도, 조직상태를 검토하여 가장 적절한 소결온도라고 판단되는 1430℃에서 시간을 30, 60, 99분으로 변화시킨 시편도 제조하였다. 이들 소결체에 대해서도 상기와 동일한 방법으로 수축률과 상대밀도를 측정하고, 미세조직을 관찰하였다. 또한, 소결체를 XRD (Philips PW 1730)로 소결중에 새로운 상의 출현여부와 TiC와 Ni<sub>3</sub>Al의 격자정수의 변화를 검토하였다.

기계적 성질로는 경도를 비커스경도기로 측정(하중 20 kg)하였고, 항절력(Transverse Rupture Strength)은 JIS B4104에 의거하여 측정하였다. 항절력 측정용 시편은 다이아몬드휠로 연삭가공하여 8(W)×4(T)×24(L) mm<sup>3</sup>로 제조한 다음 만능시험기(Instron)를 사용해서 크로스헤드(cross head)의 이동속도를 1 mm/min로 하여 지점간 거리(span) 20 mm에서 3점 굽힘 시험을 행하였다. 항절력 시험 후에 파단면을 광학현미경 또는 SEM으로 파면을 관찰하여 파괴원(fracture source)을 조사하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 소결온도의 영향

우선 소결체의 길이방향 수축률은 1380℃, 1400℃, 1430℃에서 1시간 소결한 TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우는 각각 18.3, 18.4, 18.5%이고, 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우는 각각 19.2, 19.3, 19.5%로 어느 경우나 소결온도가 높아질수록 증가하여 1430℃에서 최고치를 보였다. 또한 같은 조건으로 성형한 소결체의 수축률은 동일 소결온도에서 비교할 때 Ni<sub>3</sub>Al량이 30 vol% 경

우보다 40 vol%인 경우에 약 1.0% 정도 더 높게 나타났다. 따라서 수축률은 소결온도가 높아질수록, 결합상량이 많아질수록 증가하였다. 이와 같은 결과는 Ni<sub>3</sub>Al의 용점과 동일한 소결온도 1380℃에서도 액상 소결이 충분히 진행되었다는 것을 의미한다. 따라서 TiC-Ni계 세라믹에서 액상 출현이 1270℃<sup>11)</sup>임을 고려하면 TiC-Ni<sub>3</sub>Al계 세라믹의 소결시 액상 출현온도 1380℃보다 훨씬 낮은 온도에서 일어났다고 추측된다. 이는 소결시에 TiC 고상입자에 대한 Ni<sub>3</sub>Al의 액상이 젖음성이 있고, 액상량이 많고 유동성이 높아지면 수축률이 증가한다고 생각되었다.

다음으로 소결체의 상대밀도는 온도가 1380℃, 1400℃, 1430℃로 점차 높아짐에 따라, 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우에는 각각 99.4, 99.3, 99.0%로 약간 감소하였고, 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우도 각각 97.8, 97.5, 97.0%로 감소하는 경향을 나타냈다. 이와 같은 결과는 상기 길이방향 수축률과 장래로, 수축률이 높을수록 상대밀도가 낮아졌다. 성형체의 상대밀도가 약 60%로 거의 유사하지만, 소결온도가 높아짐에 따라 소결체 상대밀도가 감소한 원인으로는 Ni-Al 2원계 상태도<sup>7)</sup>에 의하면 Ni<sub>3</sub>Al은 1395℃에서 Ni<sub>3</sub>Al → L + NiAl으로 포정반응이 일어나며 NiAl은 용점이 1638℃이므로 소결온도(1380℃~1430℃) 범위에서 고상으로 존재할 것으로 생각되며, Ni<sub>3</sub>Al량이 많을수록 액상 중에 고상인 NiAl량이 많아 냉각 시에 L + NiAl → Ni<sub>3</sub>Al로의 역반응이 충분히 일어나지 못하였기 때문이라고 생각된다. 이는 XRD 패턴상에서 NiAl상은 나타나지 않았으나 Ni<sub>3</sub>Al상의 격자정수가 Ni<sub>3</sub>Al량이 많을수록 증가한 사실로 미루어 실제의 비화학양론적 조성을 화학양론적 조성으로 간주하여 계산한 이론밀도에 차이가 있었기 때문에 상기와 같은 결과가 얻어졌다고 생각된다.

1380℃, 1400℃, 1430℃에서 소결한 TiC-(30, 40) vol% Ni<sub>3</sub>Al 소결체의 조직을 그림 1에 나타내었다. 소결온도가 상승할수록 TiC 입자가 성장하였고, 탄화물의 크기는 결합상량이 많은 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우가 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al에 비해 상대적으로 더 크게 나타났다. 조직 중에 TiC와 Ni<sub>3</sub>Al 이외의 다른 상은 출현하지 않았고 상대밀도가 낮은 시편에서는 미세기공이 관찰되었다. 탄화물의 크기를 아래의 Fullman식<sup>12)</sup>을 이용하여 측정하였으며 그 결과를 그림 2에 표시하였다.

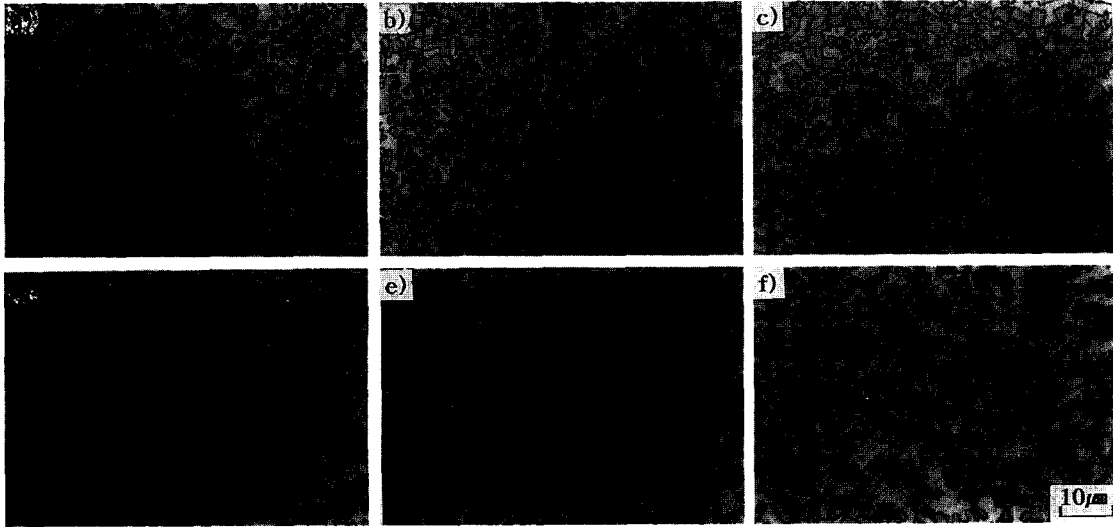


Fig. 1. Microstructures of TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al cermets sintered at various temperatures for 60 min. (TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al: a) 1380 °C, b) 1400 °C, c) 1430 °C and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al: d) 1380 °C, e) 1400 °C, f) 1430 °C)

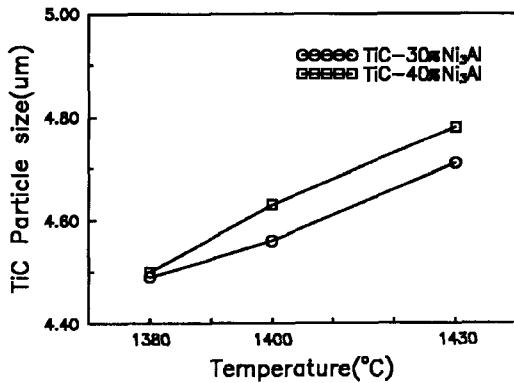


Fig. 2. Variations of TiC grain size of TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al with sintering temperature. (The sintering time was fixed to 60 min)

$$\text{Fullman equation : } D_m = 4N_L / \pi N_S \quad (1)$$

- D<sub>m</sub> : Mean particle size
- N<sub>L</sub> : Particle number of unit length
- N<sub>S</sub> : Particle number of unit area

소결온도가 1380°C, 1400°C, 1430°C로 높아질수록 TiC 입자의 크기가 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우에는 4.49, 4.53, 4.67 μm로, 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우에는 4.50, 4.61, 4.78 μm로 각각 커짐을 알 수 있었다.

그림 3은 소결시 제2상의 출현여부를 확인하고 탄화물과 결합상의 격자정수를 조사하기 위하여 X-선

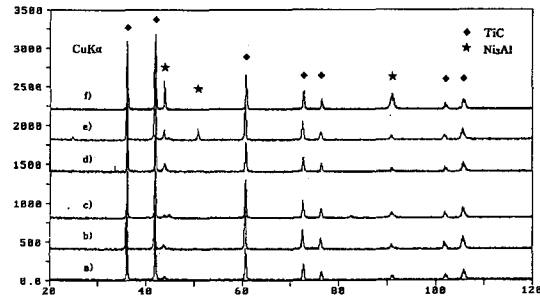


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al cermets sintered at various temperatures for 60 min. (TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al: a) 1380 °C, b) 1400 °C, c) 1430 °C and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al: d) 1380 °C, e) 1400 °C, f) 1430 °C)

회절시험을 행한 결과를 표시한 것이다. 여기서 TiC와 Ni<sub>3</sub>Al상의 피크만 나타나고 그 이외의 다른 상의 피크는 나타나지 않았다. 이 회절패턴에서 알 수 있듯이 소결온도가 높아짐에 따라 TiC의 피크는 2θ가 높은 각도쪽으로 약간 이동하는 경향을 보였으며, 반면 Ni<sub>3</sub>Al의 피크는 약간 낮은 각도로 이동하였다. 즉 소결온도가 1380°C에서 1430°C로 상승함에 따라 TiC의 격자정수는 4.3242Å에서 4.3195Å로 작아졌고 Ni<sub>3</sub>Al의 격자정수는 3.5781Å에서 3.5842Å 커졌다. 이와 같은 격자정수의 변화는 소결온도가 상승함에 따라 TiC중의 탄소가 Ni<sub>3</sub>Al 결합상중으로 이동하여 고용되고 일부는 탈탄되었기 때문이라고 생각되었다.

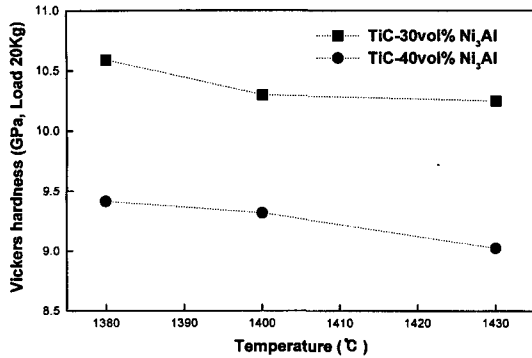


Fig. 4. Variations of Vickers hardness of TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al cermets with sintering temperature. (The sintering time was fixed to 60 min)

그림 4에 제시한 Vickers 경도는 어느 소결온도에 서나 결합상량이 적은 것이 더 높게 나타났으며 소결 온도가 높아짐에 따라 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우에는 10.59, 10.29, 10.24 GPa로, 그리고 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우에는 9.41, 9.31, 9.02 GPa로 낮아지는 경향을 보였다. 이것은 입자성장(Ostwald ripening)에 의해 탄화물의 크기가 커지고, 결합상량이 많아짐에 따라 평균자유행로(mean free path)가 길어졌기 때문으로 생각되었다.

이상의 결과에서 탄화물의 분산이 비교적 균일하고 입자성장이 충분히 일어난 1430°C가 TiC-Ni<sub>3</sub>Al

써멧의 소결온도로서 적당하다고 생각되었다. 그리고 결합상량은 탄화물이 균일하게 분산되어있고 결합상 응집이 적으며 상대밀도와 경도가 높은 30 vol%가 가장 적당한 것으로 생각되었다.

### 3.2. 소결시간의 영향

1430°C에서 소결시간 변화에 따른 소결체의 길이 방향 수축률은 소결시간이 30, 60, 99분으로 길어짐에 따라 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우에는 각각 18.4, 18.5, 18.6%로 증가하여 99분 소결된 시편이 가장 높은 값을 나타내었다. 그리고 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al 조성의 경우 역시 수축률이 각각 19.2, 19.5, 19.7%로 99분간 소결된 시편이 최고 수축률을 나타내었다. 이는 상기 소결온도의 영향과 마찬가지로 소결시간이 길어질수록, 그리고 액상량이 많을수록 결합상의 유동이 용이하여 기공의 소멸이 많이 일어났기 때문이라고 생각되었다. 그러나 상대밀도는 전체적으로 96~99%를 보였으며, 액상이 많고 소결시간이 길어질수록 상대 밀도는 낮아지는 경향을 보였다. 즉, 소결시간이 30, 60, 99분으로 길어짐에 따라 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al 시편의 경우에는 각각 99.6, 99.4, 98.4%로, 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al 시편의 경우는 각각 99.0, 98.1, 96.7%로 감소하였다. 이러한 경향은 소결시간이 길어짐에 따라 상기 포정 반응시간이 충분하여 액상중에 NiAl 고상상은 평형에 도달하고 이 NiAl 고상이 냉각과정중에 치밀화를

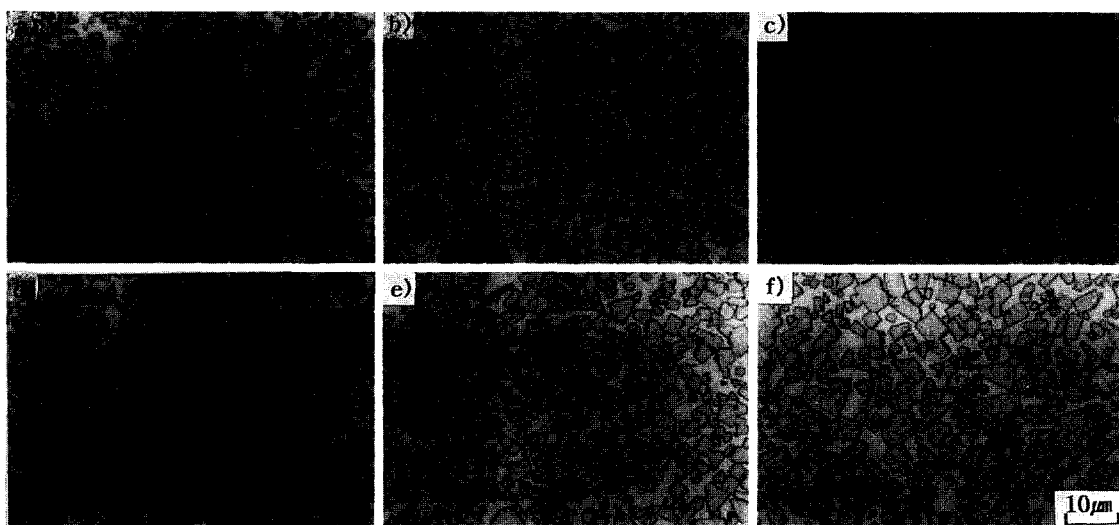


Fig. 5. Microstructures of TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al cermets sintered at 1430 °C for various times. (TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al: a) 30 min, b) 60 min, c) 99 min and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al: d) 30 min, e) 60 min, f) 99 min)

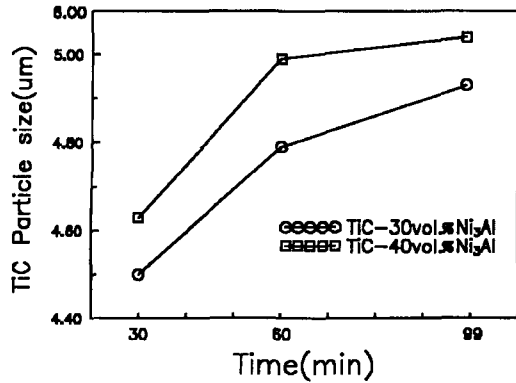


Fig. 6. Variations of TiC grain size of TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al cermets with of sintering time at 1430 °C.

방해하였기 때문이라고 추측된다.

그림 5에는 각각의 조성에 대하여 1430°C에서 30, 60, 99분 동안 소결한 시편의 미세조직을 나타내었다. 소결시간이 길어질수록 탄화물의 크기는 증가하고 99분 소결한 시편에서는 탄화물의 입자성장이 너무 많이 일어나 큰 입자와 작은 입자가 혼합된 조직을 나타내었다. 그리고 액상이 많은 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우가 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al의 경우보다 탄화물의 크기가 더 큰 것으로 관찰되었다. 이런 TiC입자 크기의 변화를 상기 식 (1)로 계산한 결과 그림 6과 같이 나타났다. 즉, 소결시간이 30, 60, 99분으로 길어질수록 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al 경우는 4.5, 4.7, 4.9 μm로, 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al 경우는 4.6, 4.9, 5.1 μm로 TiC 입자의 크기는 커졌다.

이상과 같이 1430°C의 소결체 조직을 비교한 결과 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al 시편이 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al 시편보다 결합

상 응집이 적고, 탄화물 입자도 고르게 분산되어 양호한 조직으로 판단되었다. 또한 어느 경우나 60분간 소결로 탄화물의 성장이 비교적 균일하게 이루어져 가장 적당한 소결시간이라고 판단되었다. 조직관찰에서 제2상의 출현을 발견하지 못하였으며, 상대밀도가 낮은 시편에서는 미세기공이 다소 관찰되었다.

그림 7에서는 소결시간의 변화에 따른 경도값을 보여주고 있다. 소결시간이 30, 60, 99분으로 길어지면서 조직중의 평균탄화물입자의 크기가 커지므로 경도는 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al 경우 각각 10.78, 10.54, 10.29 GPa로, 그리고 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al 경우는 9.12, 8.92, 8.82 GPa로 낮아졌다. 결합상량이 많을수록 경도값이 낮은 이유는 연질인 결합상의 평균자유행로(mean free path)가 커졌기 때문이라고 생각되었다.

그림 8에 항절력값을 소결시간과의 관계로 표시하였다. 1430°C에서 소결시간이 30, 60, 99분으로 길어질수록 항절력은 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al합금의 경우 각각 1.09, 1.39, 1.52 GPa로, 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al합금의 경우 각각 1.14, 1.25, 1.34 GPa로 증가하였다. 동일한 소결시간에서 항절력을 비교하면 단시간 측에서는 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al 합금이 장시간 측에서는 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al 합금이 우세하였으며, 최고의 항절력값은 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al합금에서 99분간 소결한 경우에 1.52 GPa을 얻었다. 이와 같은 결과는 결합상량이 많을수록 액상이 기공을 단시간 내에 충전할 수 있지만 장시간 이 되면 30 vol% 액상으로도 기공을 충분히 충전할 수 있어서 기공이 항절력에 미치는 영향은 상대적으로 낮아진다. 또한 입자분산강화 복합재료에서 연질상

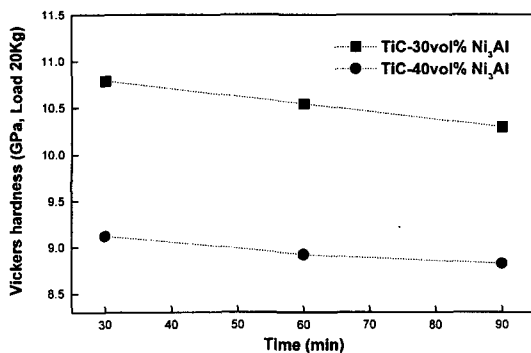


Fig. 7. Variations of Vickers hardness of TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al cermets with sintering time at 1430 °C.

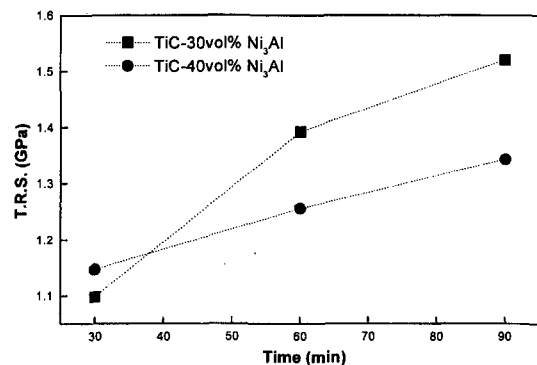


Fig. 8. Variations of transverse-rupture strength in TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al and TiC-40 vol% Ni<sub>3</sub>Al cermets with sintering time at 1430 °C.

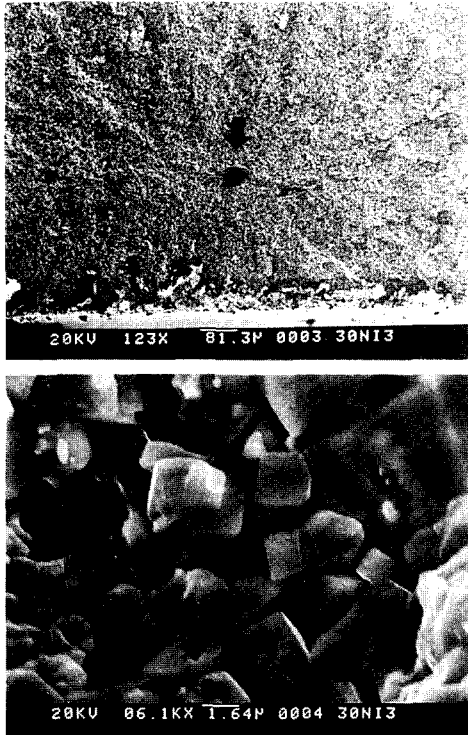


Fig. 9. Fractographs of TiC-30 vol% Ni<sub>3</sub>Al cermet sintered at 1430 °C for 99 min (after TRS test).

의 평균자유행로(meanfreepath)가 작을수록 강도가 상승하므로 30 vol% Ni<sub>3</sub>Al합금 층이 항절력이 더 높게 나타난 것으로 추정된다.

항절력 시험 후 파면을 광학현미경과 SEM으로 파괴의 근원을 조사한 결과 파괴의 근원은 대부분 기공이었으며, 기공의 크기가 클수록 항절력은 낮아졌다. 이러한 결과는 鈴木 등<sup>13)</sup>의 TiC-Mo-Ni계 써멧의 경우와 유사하였다. 그림 9에는 SEM으로 관찰한 파괴근원의 대표적인 기공을 표시하였다. 따라서, 이와 같은 기공을 제거해 주면 항절력은 크게 높아질 것으로 예상되었다.

#### 4. 결 론

TiC-(30, 40) vol% Ni<sub>3</sub>Al 써멧의 소결조건을 1380~1430°C, 30~99분으로 변화시켜 이에 따른 수축률, 미세조직과 기계적 성질을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 1400°C이상의 소결온도에서 Ni<sub>3</sub>Al은 TiC계 써

멧의 결합상으로 사용하기에 적합한 TiC에 대한 젖음성을 갖는 것으로 판단되었다.

2. 소결온도와 소결시간이 증가함에 따라 수축률은 증가했지만, 상대밀도는 감소했다. 그리고, 결합상량이 많을수록 수축률은 증가했으나 상대밀도는 감소했다.

3. 미세조직 중에 제 2상은 관찰되지 않았으며, TiC 입자의 크기는 소결온도가 높고 소결시간이 길수록 그리고 결합상량이 많을수록 증가했다. 소결시간이 99분인 조직은 TiC 입자성장이 너무 많이 일어나서 입자크기가 불균일하였다. 결합상량이 40 vol% Ni<sub>3</sub>Al인 써멧에서는 모든 소결온도에서 결합상 응집(binder-pool)이 관찰되었다.

4. X-선 회절패턴에서 제2상의 피크는 없었으며 소결온도가 증가함에 따라TiC의 격자정수는 감소했으나 Ni<sub>3</sub>Al의 격자정수는 증가하였다.

5. 경도는 소결시간이 길고, 온도가 높을수록 그리고 결합상량이 많을수록 낮아졌다.

6. 항절력은 소결온도가 높고, 시간이 길수록 그리고 동일 소결조건에서는 결합상량이 적을수록 높았다. 파면상에 나타난 파괴원은 기공이었으며, 기공의 크기가 클수록 항절력은 낮았다.

7. 본 실험 범위 내에 있어서는 TiC-Ni<sub>3</sub>Al계 써멧의 미세조직의 관점에서 소결의 최적조건은 1430°C에서 60분으로 판단되었으며, 결합상량은 40 vol% 보다는 30 vol%가 더 적합하다고 생각되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술원 재료계면공학연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. P. Swartzkopf and R. Kieffer: *Cemented Carbides*, The Macmillan Co., New York, (1960).
2. C. G. Goetzl: *Cermets, Metal Handbook*, 9th ed., vol. 7, Powder Metallurgy, ASM, (1984).
3. N. S. Stoloff: *Int. Met. Rev.*, **29** (1984) 123.
4. A. J. Ardell: *Met. Trans.*, **16A** (1985) 2131.
5. S. M. Copley and B. H. Kear: *Trans. Met. Soc., AIME*, **239** (1986) 977.
6. S. Ochia, Y. Oya and T. Suzuki: *Acta Met.*, **32** (1984)

- 289.
7. T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, (1986) 142.
  8. C. T. Liu and J. O. Stiegler: *Ordered Intermetallics*, *ASM Handbook*, vol. 2, ASM, (1990) 913.
  9. C. T. Liu and V. K. Sikka: *J. Metals*, **38** (1986) 19.
  10. R. Watanabe, H. Hashimoto and G. G. Lee: *Materials Trans. JIM*, **36** (1995) 102.
  11. E. Stover and J. Wulff: *Trans. Met. Soc., AIME*, **215** (1959) 127.
  12. R. I. Fullman: *J. Metals*, **5** (1953) 447.
  - 13.鈴木, 林, 寺田: 粉體および粉末冶金, **22** (1975) 820.