

희석제량에 따른 탄탈륨 분말 특성 및 반응온도의 영향

윤재식 · 박형호 · 배인성 · 정성만** · 김병일*

희유 금속 소재 연구소

*순천대학교 재료·금속공학과

** (주)대성공업

Characteristic of Tantalum Powder and Effect of Reaction Temperature on the amount of Diluent

Jae Sik Yoon, Hyeoung Ho Park, In Seong Bae, Sung Man Jung** and Byung Il Kim*

Korea Research Institute of Rare Metals, Suncheon, 540-742, Korea

*Material Science and Metallurgical Engineering Suncheon National University, Suncheon, 540-742, Korea

**Dae Sung Inc. Kwangyang, 545-830, Korea

(Received 14 June 2002 ; Accepted form 16 September 2002)

Abstract Pure tantalum powder has been produced by combining Na as a reducing agent, K_2TaF_7 as feed material, KCl and KF as a diluent in a stainless steel(SUS) bomb, using the method of metallothermic reduction. The present study investigated the effect of the amount of the diluent and reaction temperature on the characteristics of tantalum powder in the production process. The temperature applied in this study 850°C and the amount of the additional reductant from +5% of the theoretical amount used for the reduction of the entire K_2TaF_7 . The results showed that as the amount of the diluent increased, the reaction temperature became lower because the diluent prevented a temperature rise. Also, according to the mixture ratio of the feed materials and the diluent changed from 1:0.25 to 1:2, the particle size decreased from $5\ \mu\text{m}$ to $1\ \mu\text{m}$ and a particle size distribution which is below 325 mesh in fined powder increases from 71% to 83%. The average size of Tantalum powder, 2~4 μm , was close to that of the commercial powders(2~5 μm). Also under this condition, impurities contained in the powder were within the range allowed for the commercial Ta powders.

Keywords : Ta Powder, Feed materials, Reductant, Diluent, Particle size distribution, Yield, Morphology, Chemical composition

1. 서 론

탄탈륨은 전자·초전도재료, 항공기·미사일용 특수 합금, 고 강도재료, 특수내식·내열재료, 초경공구, 고온합금, 광학재료 등에 사용되고 있는 첨단산업의 필수소재로서 각광을 받고 있는 금속이다. 탄탈륨 금속은 환원분말 상태 그대로 사용하기도 하고 진공소결, 진공정련 및 그 후의 가공공정을 거쳐 고품위 분말, 선재, 판재 등의 형태로 사용된다. 그 중에서 탄탈륨 분말은 전체적으로 콘덴서용으로 55%, 초경공구용으로

로 30%, 기타(광학용, 내열내식용 등)로 15%정도가 이용된다. 또한 이 외에 진공관용 재료 및 의과용 재료로서도 사용된다.

탄탈륨 분말을 제조하는 방법으로는 Ta_2O_5 의 탄소 및 칼슘에 의한 환원법,¹⁾ $TaCl_5$ 의 수소에 의한 환원법²⁾ 그리고 K_2TaF_7 의 용융염 전해나 나트륨에 의한 환원법³⁻⁵⁾으로 나눌 수 있다. 이들 중 Ta_2O_5 의 탄소 및 칼슘에 의한 환원법은 잔류산소의 양이 높고⁶⁾ $TaCl_5$ 의 수소에 의한 환원법은 탄탈륨의 입도가 매우 큰 편이다.²⁾ 용융염 전해에 의한 환원법은 비교적 고

순도의 탄탈륨 분말을 얻을 수 있으나 양극으로 사용되는 탄소의 부식에 의한 오염을 완전히 해결하지 못하고 있으며 또한 탄탈륨 분말이 수지상의 형태로 생산되어 콘덴서 원료 중 일부 분야에는 적용될 수 없다.⁷⁾ 하지만 이러한 탄탈륨 분말 제조법은 반응공정과 실험방법, 장치형태 등이 단순한 장점이 있기 때문에 최근까지도 시료 혼합방법과 장치형태를 개선한 유사한 방법들이 이용되고 있다.⁸⁾ 현재 상업적으로 사용되고 있는 탄탈륨 분말 제조법은 K_2TaF_7 을 Na로 환원하는 방법이다. 이 방법은 원료 물질인 K_2TaF_7 을 $750^{\circ}C \sim 950^{\circ}C$ 에서 Na로 환원시켜 탄탈륨 분말을 제조할 수 있으며 생산된 분말의 순도가 매우 높기 때문에 콘덴서용으로 적합한 장점이 있다.

본 연구에서는 금속열환원법(Metallothermic Reduction: MR)에 의해 중간물질인 K_2TaF_7 를 Na로 환원하여 탄탈륨 분말을 제조하였으며 회석제의 양에 따른 탄탈륨 분말 형성시 미치는 여러 가지 특성, 즉 석출 탄탈륨 분말내 미량 불순물의 거동과 입도, 회수율 및 형태학적면 등을 비교 검토하고 회석제 양에 따른 반응용기내의 온도변화를 관찰함으로써 차후 상업적인 탄탈륨 분말 제조에 필요한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 실험에 사용된 실험 장치의 개략도이다. 실험장치는 크게 환원반응이 진행되는 반응부와 불활성 가스의 취입 및 배출을 포함한 기타 장치로 구성되었다.

그림에서 보는 바와 같이 환원부는 3×10^{-3} torr를 유지할 수 있는 진공챔버(Fig. 1②, SUS제, $\phi: 200$ mm, t: 5 mm)와 진공챔버 내에 K_2TaF_7 의 원료물질과 KCl과 KF의 회석제 그리고 Na의 환원제를 혼합장입할 수 있는 Hestalloy(코Ni합금)재질의 반응용기(Fig. 1③, $\phi: 130$ mm, t: 2 mm)를 사용하였다. 또한 반응 동안 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 500 g, 환원제로서 Na는 원료물질을 전체 환원시킬 수 있는 이론적 화학양론 양을 기준으로 하여 1% 과잉첨가 하였으며, 회석제로서 KCl:KF를 4:1 무게비로 하여 원료물질과 회석제의 양의 비를 1:0.25, 1:0.5, 1:1 그리고 1:2로 각각 혼합하여 반응용기 내에 장입하였다. 상기 시료들의 장입은 회석제를 반응용기의 최저부에 약간 장입한 후 원료물질과 환원제의 원활한 반응을 위하여 교대로 장입한 다음 최상부에 나머지 회석제를 장입하였다. 반응용기내 시료들의 장입이 완료되면, 진공펌프를 이용하여 3×10^{-3} torr까지 진공을 실시한 후 고순도 Ar가스를 주입하였다. 한편 본 실험에서는 진공챔버 내의 잔존 산소량을 최소화하기 위해 진공 및 Ar가스의 주입, 배출에 관한 일련의 조작을 5회에 걸쳐 실시하였다. 이 후, 용기내 온도를 환원반응온도인 $850^{\circ}C$ 까지 상승시켜 3시간 환원하였다. 이때 반응용기내의 온도가 목표온도에 도달하면, 외부에 설치된 교반기를 이용하여 장입물

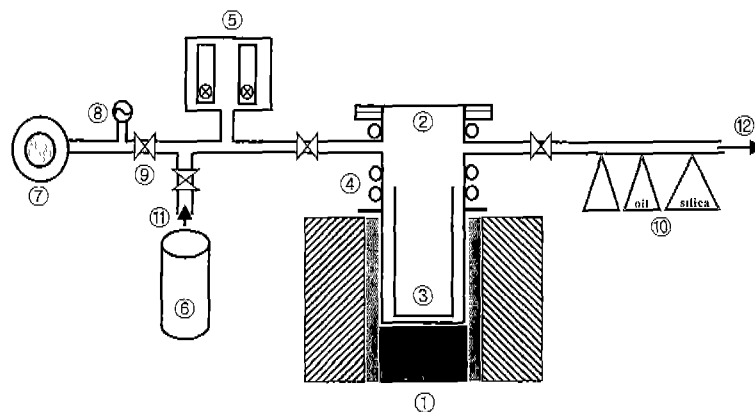


Fig. 1. Schematic diagram of production equipment of Ta powder.

간의 반응을 촉진시키기 위해 반응용기 최하부에서 약 10 mm 상부위치의 지점에서 70~80 rpm/min의 속도로 1시간 동안 교반하였다.

반응이 종료되면 로의 온도를 상온까지 냉각시켜 반응용기 내에 석출된 시료를 회수하였으며 회수 분말들에 대해서 미 반응 Na 및 염 등을 제거하기 위해 메탄올로 세척한 후 수차례 수세하였으며 최종적으로 아세톤으로 세척하고 진공 건조로에서 80°C, 8시간 건조시킨 후 분말을 회수하여 차후 분말특성을 측정하였다.

한편 측정된 회수분말의 입도, 회수율 및 형태학적 특성등을 토대로 원료물질과 환원제간의 환원반응동안에 회석제 양에 따른 탄탈륨 분말특성을 비교, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회석제량에 따른 반응온도의 변화

그림 2는 회석제량에 따른 반응챔버 내의 온도변화를 나타낸다. 그림에서 나타난 바와 같이 본 반응은 상온에서 300°C까지 7°C/min으로 승온하며 1시간 유지시키며 850°C까지 10°C/min으로 승온하여 3시간 유지하는 과정으로 이루어져있다. 그림에서 보는 바와 같이 실제 반응용기내의 온도는 회석제의 양이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었으며 회석제는 반응용기내의 온도를 제어하는 역할을 한다. 또한 내부 온도 510°C~530°C부근에서 급격한 온도 상승이 관찰할 수 있었으며 이는 일부 원료물질과 환원제인 Na가 반응할 때 Na의 발열반응에 의한 것으로 생각된다. 원료물질인 K₂TaF₇의 용융온도는 765°C이나 회석제 및 Na와 섞이면서 다소 융점이 떨어져 보다 낮은 온도에서 용융되어 Na와 반응한다. 따라

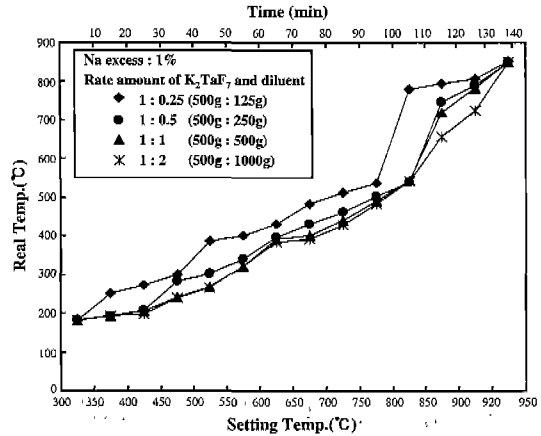


Fig. 2. The effect of the reaction temperature on the amount of diluent.

서 원료물질과 Na의 반응시 급격한 온도 상승을 야기하기 때문에 이러한 상승온도를 제어해줄 필요가 있다. 앞서 논문¹¹⁾에서 발표한 것과 같이 환원반응시 탄탈륨 분말의 입도 및 회수율 등에 영향을 미치는 중요한 인자로서 온도를 들 수 있으며 반응온도에 의해서 탄탈륨 분말의 품질이 좌우된다. 따라서 회석제의 양에 따라 반응온도 및 반응시간이 좌우되며 그림에서 보는바와 같이 회석제의 양이 적을 때 반응시간이 단축되었음을 알 수 있었다. 이는 차후 목적온도에서 3시간 유지시킬 때 입도 등에 중요한 인자로 작용한다.

3.2. 화학분석

표 1은 MR법에 의해 제조된 탄탈륨 분말의 ICP 분석 결과 화학조성을 나타낸다.

표 1에서 보는 바와 같이 본 실험에서 얻어진 분말들의 경우 대부분 미량 불순물의 화학조성이 상용

Table 1. Chemical compositions of Ta powder analyzed by ICP produced by various source material/diluent ratio. (unit: ppm)

Source: Diluent Rate of amount	Composition								
	Al	Ca	Cr	Fe	Ni	Mn	K	Ti	Nb
1 : 2	<50	<40	55	75	15	<20	2,300	<50	<40
1 : 1	<50	<40	60	50	10	<20	160	<50	<40
1 : 0.5	<50	<40	55	45	45	<20	120	<50	<40
1 : 0.25	<50	<40	55	110	60	<20	230	<50	<50
Capacitor grade	50	50	50	100	50	20	100	50	100

탄탈륨 분말에서 요구되는 허용범위 내에 존재함을 알 수 있다.

하지만 희석제의 양이 원료물질에 비해 많은 경우 일부 미반응 K화합물이 검출되었다. 이는 원료물질과 환원제의 반응시 반응온도의 감소로 완전히 반응이 완료되지 않은 것으로 사료된다.

희석제는 원료물질과 환원제가 반응할 때 반응열에 의한 급격한 온도상승을 억제함으로써 적절한 환원반응온도 및 반응속도를 유지하는 역할을 한다. 희석제의 양이 많을 경우 목적온도보다 반응용기내의 반응온도를 떨어뜨려 일부 미반응 K화합물이 형성된다. 하지만 희석제 양이 감소함에 따라 분말의 불순물의 양은 급격히 감소하였으며 원료물질의 양에 비해 많은 경우를 제외하고는 Ta 분말형성에는 큰 영향을 미치지 않는다.

또한 Ta 분말내의 산소, 수소 및 탄소의 함량은 CNO 분석기로 측정하였으며 탄탈륨 분말내의 C, O 및 N 불순물 함량은 표 2에 나타내었다. 본 실험의 조건으로 반응용기내의 진공은 3×10^{-3} torr로 1×10^{-3} torr에 비해 진공도가 약간 떨어지며 표에서 보는 바와 같이 희석제의 양이 적은 경우, 즉 원료물질과 희석제의 양의 비가 1:0.25에서는 산소의 양이 약간 높게 나타났다. 이는 조업 시 온도상승 중에 본 실험의 목적온도(850°C)에 도달하기 전 일부 용해된 환원제인 Na에 의해 급격한 온도 상승과 함께 원료물질과 일부반응하면서 반응용기내의 잔류산소와 결합된 것으로 생각된다. 따라서 반응용기 내의 진공도를 높이고, 원료물질인 K_2TaF_7 과 희석제를 적절히 혼합함으로써 산소의 함량을 제어할 수 있을 것으로 생각된다.

표 2에서 보는 바와 같이 C의 경우 모든 조건에

Table 2. Impurities of Ta powder analyzed produced by various source material/diluent ratio by Oxygen, Nitrogen and Carbon determinator. (unit : ppm)

Source: Diluent rate of amount	Impurities		
	Oxygen	Nitrogen	Carbon
1 : 2	2,500	240	150
1 : 1	3,100	250	180
1 : 0.5	2,250	120	150
1 : 0.25	6,100	230	170
Capacitor grade	5,000	400	100

서 일반 표준시료보다 약간 높게 나타났으며 대부분이 원료물질(K_2TaF_7)이 함유하고 있는 탄소의 함량 2,000 ppm이 환원반응중에 제거되지 않고 잔존한 것으로 생각된다. 산소나 질소의 경우 Ta분말에 대한 열처리 및 균질화 처리⁹⁾를 행함으로써 제거가 가능하지만 탄소의 경우 제거가 불가능하므로 이에 대한 대책을 강구 해야만 한다.

따라서 Ta분말에 대한 탈산 열처리 및 균질화 처리에 대해서는 차후 실험을 실시하고 그 특성을 평가한다.

3.3. X-선 회절분석

그림 3은 본 실험에서 제조된 Ta 분말의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 일반 상용 탄탈륨 분말의 회절 주피크와 일치함을 알 수 있었으며 희석제의 첨가량이 증가함에 따라 불순물의 혼입이나 분말 형성 과정에서 큰 변화는 관찰되지 않았다.

MR법의 경우 환원반응이 식 (1)에서 보는 바와 같이 원료물질과 환원제의 물리적인 접촉에 의해 진행되며 온도나 환원제 양에 따라 불순물의 혼입정도가 다르다.

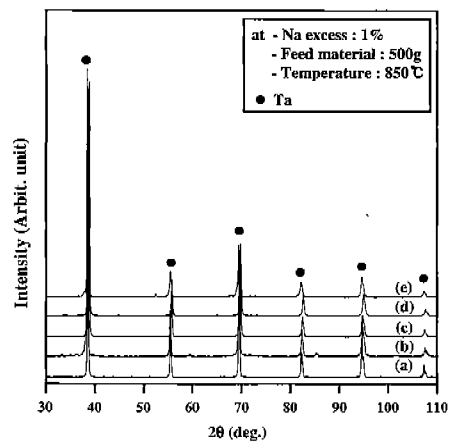
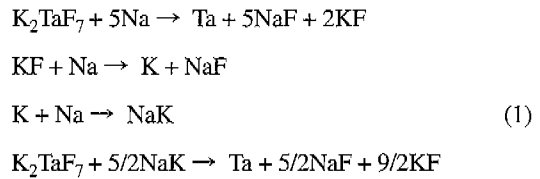


Fig. 3. The X-ray pattern of Ta-powder produced by various source material/diluent ratio.

식 (1)에서와 같이 MR법에 의한 탄탈륨 분말은 원료물질과 환원제간의 물리적 접촉에 의하여 환원 반응이 진행된다. 하지만 회석제의 경우 반응열을 제어하며 직접 환원반응에는 참여하지 않는다.

XRD 피크에서 보는 바와같이 원료물질의 양과 회석제의 양이 500 g : 500 g과 500 g : 250 g인 경우 일반 상용 탄탈륨 분말의 X선 피크와 유사한 가장 양호한 피크를 얻을 수 있었다.

3.4. 입도 및 형태학적 분석

그림 4는 회석제 첨가량에 따른 Ta 분말의 전자현미경 사진을 보여준다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 탄탈륨 분말의 형태학적 측면을 고려해 볼 때 전체적으로 탄탈륨 분말은 흐름성 및 성형성이 우수한 구형을 형성하고 있었으며 회석제의 양에 따라 분말의 형상변화는 보이지 않았다. 하지만 그림에서 보는 바와 같이 회석제의 첨가량이 감소함에 따라 입도는 증가함을 알 수 있었다. 그림 4(a)는 원료물질과 회석제의 혼합비가 1 : 2로 회석제의 양이 원료물질에 비해 많은 경우 반응용기 내의 온도를 저하시킨다. 따라서 목적온도(850°C)의 실제 조업온도보다 200~300°C정도 낮음을 확인할 수 있었다. 따라서 실제 반응온도가 낮을 경우 탄탈륨 분말은 0.2~0.4 μm로

매우 미세함을 알 수 있었다. 또한 반응온도가 낮을 경우 불순물인 K는 미세분말 형태로 관찰되었으며 미 반응 K는 SEM 사진에서 보는 바와 같이 탄탈륨 분말의 표면에서 백색가루 형태로 존재함을 관찰할 수 있었다. 그림 4에서 보는 바와 같이 회석제 첨가량의 비가 감소함에 따라 Ta분말의 입도는 크게 증가하였으며 원료물질과 회석제의 혼합비가 1 : 0.25인 경우 Ta분말의 입도는 4~5 μm로 나타났다.

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

표에서 보는 바와 같이 회석제의 첨가량이 감소함에 따라 회수된 Ta분말의 입도는 1.1 μm에서 5.2 μm까지 증가하였으며 따라서 회석제의 양이 증가할수록 반응온도의 감소로 Ta 분말의 입도는 감소

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 ₂ TaF ₇ : Diluent)	Average Particle Size (μm)
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

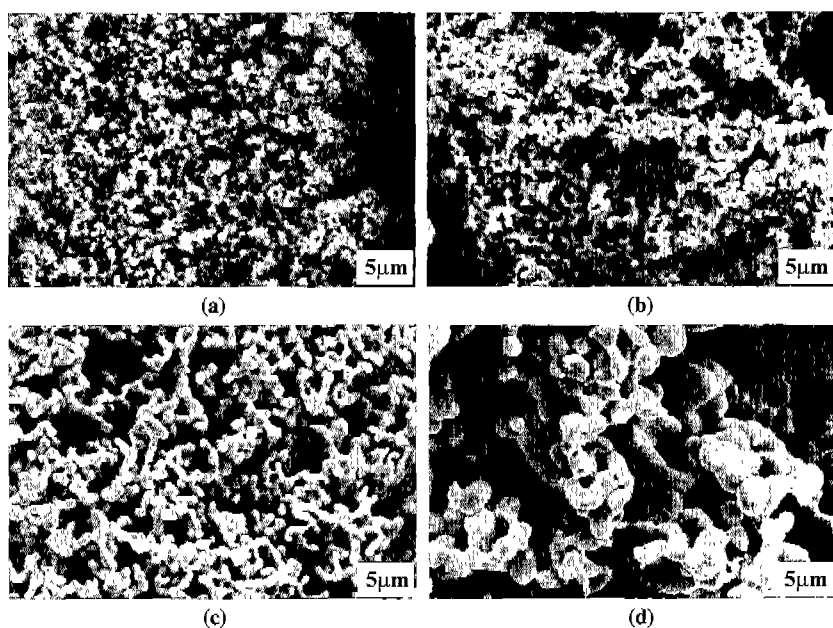


Fig. 4. SEM photographs of Ta deposits produced by various source material/diluent ratio(×2000).

함을 알 수 있었다.

현재 가장 널리 사용되는 상용 탄탈륨 분말의 평균 입도는 2~4 μm 정도이며 이러한 견지에서 볼 때 본 실험에서 원료물질과 회석제 양의 비가 1:0.5인 경우 2~3 μm 로 가장 양호한 Ta분말의 입도를 얻을 수 있었다.

입자의 크기를 제어하는 방법으로는 여러 가지가 있는데 Boss등¹⁰⁾은 반응온도가 낮고 회석제 양, 즉 KCl/KF의 양이 많을수록, 그리고 Na 첨가량이 감소하면 분말의 입도는 감소한다고 보고하였다. 이는 반응온도가 낮을 경우 석출분말 입자들의 핵생성이 용이하지 않고 회석제의 첨가량이 많을수록 입자의 성장을 억제시키므로 석출분말이 미세화된다.

3.5. 회수율

표 4와 회석제의 첨가량에 따른 Ta분말의 회수율 및 입도분포를 나타낸다.

표에서 보는바와 같이 325 mesh 이하인 미세한 분말은 회석제의 양이 증가할수록 증가하였으며 반대로 200 mesh 이상의 조대한 분말은 감소하였음을 알 수 있었다. 회석제는 반응중 환원제인 Na를 회석시켜 분말성장을 억제하고 과다한 반응열을 낮추는 역할을 한다. 따라서 반응온도를 제어하는 방안으로 회석제를 첨가하며 본 실험에서 보는 바와 같이 원료물질과 회석제의 첨가 비가 1:0.5인 경우 분말의 입도분포는 200 mesh 이상의 조대한 분말은 6%와 325 mesh 이하의 미세한 분말은 76%를 나타냈다. 또한 그림 5에서 입도에 따른 분포도를 나타내며 대부분의 탄탈륨 분말은 325 mesh 이하의 범위내에 존재함을 알 수 있었다.

또한 표 4에서 회석제의 첨가량에 따른 탄탈륨 분말의 회수율은 회석제의 양이 원료물질에 비해 많이 혼합된 경우를 제외하고는 큰 변화는 관찰되지 않았다. 회석제의 첨가량이 많을 경우 반응온도를 저하시

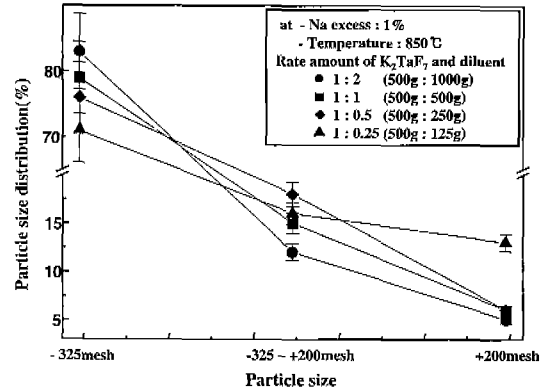


Fig. 5. Influence of a diluent on the particle size distribution of Ta powder.

키므로 회수율을 떨어뜨린다. 이것은 앞서 보고한 논문과도 일치한다.¹¹⁾

하지만 회석제의 양이 증가함에 따라 탄탈륨 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 탄탈륨 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_2TaF_7 의 원료물질과 환원제의 반응시 온도가 너무 낮은 경우에는 원료물질내의 탄탈륨은 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 유실됨으로써 회수율을 저하시킨다.

Table 4. Influence of a diluent(KCl and KF) on the particle size distribution and yield of Ta powder.

Ratio of amount (K_2TaF_7 : Diluent)	Yield (%)	Particle size distribution (%)		
		+200mesh	200~325 mesh	-325 mesh
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

4. 결 론

탄탈륨 분말 제조시 분말제조에 필요한 기초자료를 얻고자 원료물질인 K_2TaF_7 , 회석제, KCl과 KF, 환원제는 Na를 사용하여 MR법에 의한 원료물질과 회석제의 혼합비에 따라 반응온도에 미치는 영향 및 탄탈륨 분말의 미량불순물의 거동, 입도 및 회수율을 비교 검토함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 회석제의 양에 따라 탄탈륨 분말 형성여부에는 크게 영향을 미치지 않았으며, 반응열에 의한 급격한 온도상승을 방지함으로써 적절한 환원반응 속도를 유지하는 역할을 하였다. X선 회절분석 및 ICP분석 결과 상용 탄탈륨 분말의 주피크와 일치함을 알 수 있었으며 회석제의 첨가량이 많거나 적은 경우 일부 불순물 피크가 관찰되었다. 불순물은 주로 산소나 K의 혼합물로서, 반응시간이 빠르거나 회석제의 양이 많아 용기내의 반응온도가 낮을 경우 형성되기 때문에 회석제로서 반응온도를 제어할 필요가 있었다. 본 실험에서는 원료물질과 회석제의 혼합비가 1:1이나 1:0.5인 경우 가장 양호한 탄탈륨 분말이 제조되었으며 이때 불순물 농도는 일반 상용 탄탈륨 분말의 허용범위내에 존재하였다.

2. 회석제의 첨가량비에 따른 탄탈륨 분말의 입도는 회석제의 첨가량이 증가함에 따라 $5\mu\text{m}$ 에서 $1\mu\text{m}$ 까지 감소하였다. 회석제 첨가량에 따른 분말의 형태학적 면을 고려해 볼 때 전체적으로 흐름성이나 성형성이 우수한 구형의 입도를 얻을 수 있었으며 회석제 첨가량이 분말의 형태에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 입도 분포 또한 회석제 첨가량이

증가함에 따라 미세분말의 양이 증가하였으며 원료물질과 회석제의 혼합비가 1:2인 경우 325 mesh 이하의 미세한 탄탈륨 분말은 83%로 1:0.25인 경우에 비해 15%가량 증가하였다. 평균입도는 혼합비가 1:0.5에서 약 $3\mu\text{m}$ 로 일반 상용화 탄탈륨 분말의 입도, 2~4 μm 에 근접한 값으로 가장 양호하였다. 회수율은 회석제의 첨가량에 따라 큰 변화는 나타나지 않았으며 따라서 회석제의 첨가량이 회수율에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. G. L. Yudkovski, P. K. Rastogi and M. Bala: J. Met., No. 18 (1986) 72.
2. CIBA Limited, Belgium Patent 625, 22 (1963) 178.
3. V. I. Kontantinov, S. I. Sklyarenko and E. A. Kholesbes: Poroskovaya Met. Acad. Nank SSR, 4 (1961) 47.
4. S. C. Jain, D. K. Bose and C. K. Gupta: Trans. Indian Inst. Met., 24, (1971) 1.
5. K. Wayne, H. Waban and J. P. Matin: U. S. Patent 2,927,855 (1960).
6. J. H. Downing, N. B. Colton and C. G. Chadwick: U. S. Patent 3,114,629 (1963).
7. T. Iuchi and K. S. Ono: Repts Res-Instt. Tohoko Uni., Ser. A13 (1961) 456.
8. R. Hähn and D. Bahrens: U. S. Patent 4,347,084 (1982).
9. H. Vartanian, Newton and Mass: U. S. Patent 4,141,720, (1979).
10. D. K. Bose, J. C. Sehra and P. K. Jena: Trans. Indian Inst. Met., 23 (1970) 1.
11. 윤재식, 박형호, 배인성, 이상백, 김병일: 한국재료학회지, 11 (2001) 1052.