

방전 플라즈마 소결에 의한 Distaloy AE-TiC 써멧의 치밀화 특성

조호중 · 안인섭* · 이용희^a · 박동규^a
경상대학교 신소재공학부, 가야AMA(주) 연구소

The Densification Properties of Distaloy AE-TiC Cermet by Spark Plasma Sintering

Ho-Jung Cho, In-Shup Ahn*, Young Hee Lee^a and Dong-Kyu Park^a

Division of Advanced Materials Science & Engineering & ERI

Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam, 660-701 Korea

^aAdvance material research center, Kaya AMA Inc. Yangsan, Gyeongnam, 626-862 Korea

(Received May 25, 2007; Accepted July 20, 2007)

Abstract The fabrication of Fe alloy-40 wt.%TiC composite materials using spark plasma sintering process after ball-milling was studied. Raw powders to fabricate Fe alloy-TiC composite were Fe alloy, TiH₂ and activated carbon. Fe alloy powder was Distaloy AE (4%Ni-1%Cu-0.5%Mo-0.01%C-bal.%Fe) made by Hoeganes company with better toughness and lower melting point. These powders were ball-milled in horizontal attrition ball mill at a ball-to-powder weight ratio of 30 : 1. After that, these mixture powders were sintered by using spark plasma sintering apparatus for 5 min at 1200-1275°C in vacuum atmosphere under 10⁻³ torr. DistaloyAE-40 wt.%TiC composite was directly synthesized by dehydrogenation and carburization reaction during sintering process. The phase transformation of as-milled powders and sintered materials was confirmed using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The density and hardness materials was measured in order to confirm the densification behavior. In case of DistaloyAE-40 wt.%TiC composite retained for 5 min at 1275°C, it has the relative density of about 96% through the influence of rapid densification and fine TiC particle reinforced Fe-based composites materials.

Keywords : Spark plasma santering, Distaloy AE-TiC, Cermet, Densification

1. 서 론

일반적으로 써멧(cermet)이란 세라믹(ceramic)과 금속(metal)의 합성어로서, 절삭공구계에서는 TiC 또는 Ti(CN)의 세라믹 경질상을 바탕으로 Ni, Co, Fe 등의 금속을 결합상으로 하는 초경재료로 통용되고 있다. 세라믹 경질상인 금속 탄화물 중에서 타이타늄 카바이드(TiC)는 고경도, 고용점(3000°C 이상), 고온에서의 내식 및 부식저항성, 내마모성, 내충격성, 화학적 안정성 그리고 낮은 밀도 등으로 인해 기계, 화학, 전자분야에서 널리 사용되지만, 주로 절삭공구재

와 내마모 금형공구재로 이용되고 있다^{1,4)}. 특히 TiC 계 써멧은 높은 경도를 가지며 고온에서도 화학적 안정성을 유지하고 또한 비중이 작기 때문에 WC계를 대체할 수 있는 효과적인 재료로 주목받고 있다^{5,6)}.

TiC계 공구재료는 1950년대부터 소결거동이나 미세조직 조절방법 및 기계적 성질의 개선방법 등에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 특성 향상에 상당한 발전을 이루었다⁷⁻¹⁰⁾. Fe계 TiC복합재는 초경합금과 같은 정도의 기계적 성질을 가지고 있을 뿐 아니라 기계적 가공이 가능하고, 초경합금에 비해 마찰마모에 대한 저항성이 크다는 것¹¹⁾, 그리고 결합재로 사

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-751-5304; E-mail : ais@gsnu.ac.kr]

용되는 Fe는 Ni에 비해 매장량이 풍부하고, 가격 또한 Ni의 1/4수준이므로 최종품의 단가를 낮출 수 있다는 점 등 여러 가지 장점을 가지고 있다.

TiC분말을 제조하는 방법으로는 탄소열환원법(cabothermal reduction method), 직접흡탄법(carburization method), 화학반응법, 자전고온합성반응법(self-propagating high temperature synthesis) 등이 주로 사용되고 있다.

탄소열환원법은 C에 의해 TiO₂를 환원하는 방법으로 대량생산이 가능하며, 원료분말의 값이 저렴하지만 미세한 TiC를 얻기 위해서는 충분한 볼밀링과 반응시간(10-20 hrs.)이 요구된다¹²⁾. 직접흡탄법은 Ti와 C를 직접 반응시켜 TiC를 합성하는 반응인데, 단일상의 TiC를 제조하기 위해서는 긴 공정시간이 필요하며, 공정 후 응집이 발생하므로 미세한 분말을 얻기 위해서는 추가적인 밀링공정이 필요하다¹³⁾.

화학반응법은 TiCl₄, H₂와 C를 반응시켜 TiC를 제조하고 잉여 반응물로 HCl이 남게 되는데, 이 방법은 제조할 수 있는 TiC의 양이 극도로 제한되며, TiCl₄와 HCl은 부식성이 강하므로 다루기가 쉽지 않다¹⁴⁾. 그러나, 근래에 제기된 새로운 방법인, 원료분말로 Ti에 수소가 흡장된 취성이 큰 타이타늄 하이드라이드를 사용하면 볼 밀링공정을 통하여 혼합과 동시에 입자미세화를 얻을 수 있다^{15,16)}. 또한, 약 1100°C에서 열처리를 통하여 TiC를 제조할 경우 탄소열환원법과 직접흡탄은 자유에너지가 -167.787 kJ/mol와¹⁷⁾ 47.809 kJ/mol인¹³⁾ 반면, TiH₂와 C를 이용하여 TiC를 제조할 경우 자유에너지는 -217.823 kJ/mol로¹⁸⁾ 다른 반응에 비해 더욱 더 안정하므로 단일상의 TiC를 제조할 수 있다.

한편, 기존의 탄화물 복합소결체 제조는 성형 후 일반적인 진공 소결공정을 이용하였으나, 공정상에서 요구되는 높은 온도(1500°C 이상)와 장시간 소결(1 시간 이상)에 의한 탄화물의 비정상입자생장이 발생하여 기계적 특성의 저하가 유발됨으로 이러한 점을 개선하고자 급속승온과 고압상태에서 방전플라즈마를 이용하여 짧은 시간에 복합소결체를 제조하는 방전플라즈마소결(Spark plasma sintering)법이 개발되었다¹⁹⁻²¹⁾. 이 공정은 DC 펄스전류의 통전으로 분말 입자들 간의 전기저항에 따른 자기발열효과로 인해 소결온도와 시간을 단축시키고, 성형공정 없이 소결과 성형을 동시에 함으로써 공정의 간소화라는 장점을 지니고 있다²²⁾.

따라서, 본 연구에서는 Fe-TiC 복합소결체를 제조하기 위한 원료분말로서 Fe, TiH₂ 그리고 C분말을 볼 밀링으로 혼합하여 복합분말을 제조하고, 이 복합분말을 기존에 사용된 소결공정이 아닌 방전플라즈마소결법을 이용하여 소결공정 중에 Fe-TiC 복합소결체의 조밀화 거동을 조사하고 소결변수에 따른 소결체의 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 Fe계-40wt.%TiC 복합분말을 제조하기 위하여 평균입도가 약 80 μm인 Distaloy AE (4Ni-1Cu-0.5Mo-0.01C-Bal.Fe)분말을 원료분말로 사용하였다. 씨멧분말의 TiC를 제조하기 위하여 99.9% 순도를 가지고 평균입도 20 μm인 TiH₂분말과 99.9%의 순도를 가지고 평균입도 40 μm인 활성탄소분말을 사용하였다.

씨멧의 제조를 위해 60 wt.% Distaloy AE + 40 wt.%TiC(32.24 wt.%TiH₂ + 7.76 wt.%C)의 조성비로 칭량하였으며, TiH₂와 C의 혼합비는 1:1의 몰(mol)비로 준비하여 볼밀링 하였다. 밀링시 볼과 분말의 비율은 30:1 이었으며, 볼 밀링시 과도한 압착을 방지하고 입자 미세화 효과를 높이기 위하여 stearic acid(CH₃(CH₂)₁₆COOH)를 가공조절제(Process control agent)로 첨가하였다. 볼 밀링은 수평형 볼 밀링기(Simoloyer CM01, Zoz GmbH)를 이용하였다. 용기의 용량은 2000 cc였고, 사용된 볼과 용기의 재질은 스테인리스 스틸(Stainless steel)이었으며, 볼의 직경은 5.5 mm이었다. 볼 밀링공정 중 용기와 볼 그리고 분말과의 마찰에 의한 온도상승으로 용기 내에 분말의 과잉압착을 방지하기 위해서 용기 주위에 1.5 liter/min의 냉각수를 흘려주었으며, 용기 내의 분위기는 분말의 산화를 방지하기 위해 아르곤(Ar)가스로 치환하였다.

Fe와 TiH₂ 그리고 C 분말을 최적의 조건으로 혼합 및 미세화하기 위하여 회전속도 600 rpm에서 최대 10 시간 동안 밀링을 하였다.

볼 밀링하여 제조된 복합분말의 상 분석 및 결정구조 해석을 위해 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, Miniflex, Rigaku)를 사용하였다. Target으로 Cu-Kα 선을 이용하였고, 주사속도를 2°/min로 하여 2θ 값을 20°~90° 범위로 측정하였다. 분말의 형상변화 관찰은

주사전자현미경(Scanning Electron Microscopes, JEM-5600, JEOL)을 이용하였고, EDS(Energy Dispersive Spectrometer)분석을 통하여 복합분말의 성분과 혼합 상태를 관찰하였다. 원료분말과 볼 밀링시간에 따른 평균입도 측정과 입도분포 분석을 위해 입도분석기(Particle Size Analyzer, HELOS, Sympatec GmbH)를 이용하였고, 아르곤 분위기 하에서 승온속도를 10 °C/min로 하여 실험 하였다.

방전플라즈마소결(Spark Plasma Sintering, ELTEC)을 위해 내경 30 mm, 높이 60 mm의 흑연몰드를 사용하였다. 이렇게 준비된 몰드를 챔버 내에 장착한 뒤 10^{-3} torr의 진공분위기에서 소결을 실시하였다. 먼저 탈가스처리를 위해 750°C까지 승온시켜 10 분간 유지한 후 소결온도까지 승온시켜 5 분간 유지하고 로냉시켰다. 미세조직의 변화와 기계적 특성변화를 관찰하기 위하여 1200°C, 1250°C, 1275°C의 온도에서 각각 소결을 실시하였고, 모든 구간에서의 승온속도는 100°C/min이었으며, 공정시간은 28 분에서 모두 종결시켰다. 인가된 압력은 몰드 내 분말의 예비 충전과 몰드의 보호를 위해 10 초 동안 30 MPa로

유지한 후 승온, 소결, 냉각구간까지 50 MPa로 압력을 유지하였다.

3. 실험결과 및 고찰

원료분말인 Distaloy AE, TiH_2 와 activated carbon의 형상을 주사전자현미경을 통하여 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. Distaloy AE 분말은 미세한 분말들이 부분 접합되어 있는 불규칙한 형상을 가지고 있었으며, 평균입도가 약 80 μm 였다. TiH_2 와 activated carbon분말은 각형의 형상을 가졌으며, 분말의 입도는 각각 20 μm 와 40 μm 였다.

원료분말을 혼합하여 성형 후 소결하였을 때 균일한 미세조직을 얻기 위해서는 초기 원료분말들의 혼합의 균일성이 매우 중요하다. 균일성을 향상시키기 위한 방법으로 기계적 볼 밀링 회전속도를 600 rpm으로 고정하고, 볼 밀링시간의 증가에 따른 분말의 형상변화와 입도분포를 그림 2와 3에 나타내었다.

1시간 동안 볼 밀링을 하였을 때에는 연성분말의 압접지배단계로 분말의 형태가 판상형으로 관찰되었

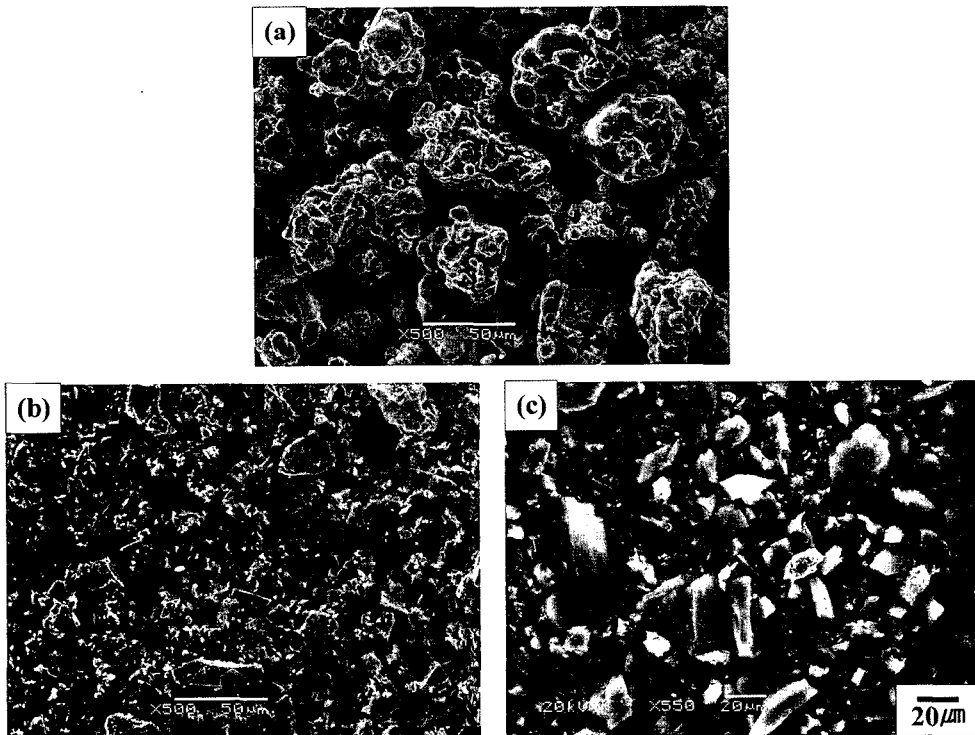


Fig. 1. SEM micrographs of raw powders; (a) Fe, (b) TiH_2 and (c) activated carbon.

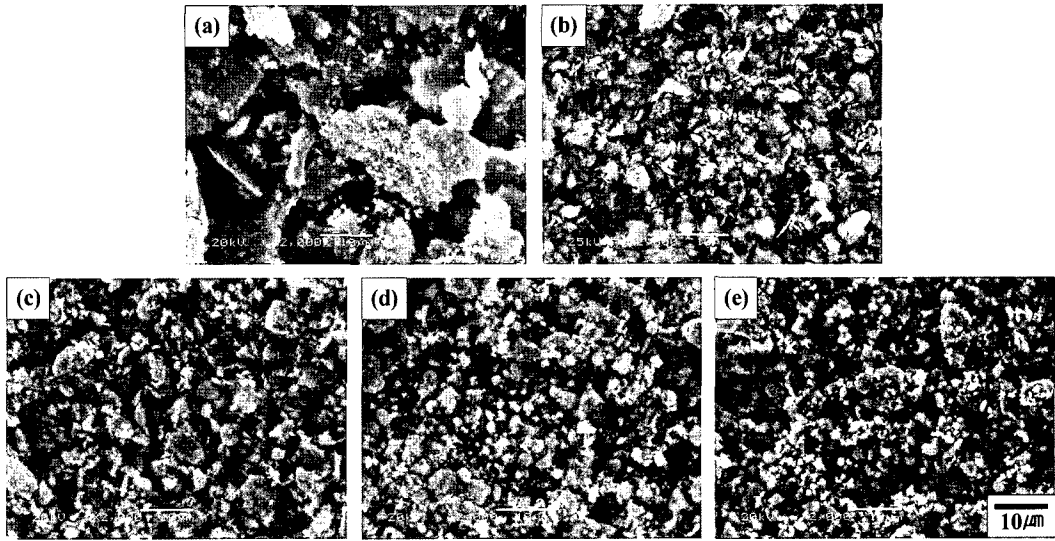


Fig. 2. SEM micrographs of mixture powders (Fe, TiH₂ and activated carbon) ball-milled at 600 rpm; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 5 hours, (d) 7 hours and (e) 10 hours.

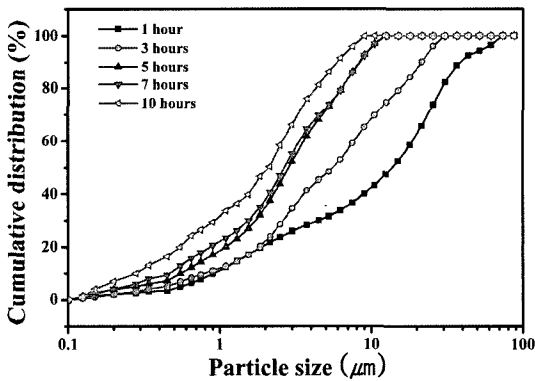


Fig. 3. Particle size distribution of mixture powders (Fe, TiH₂ and activated carbon) with ball-milling time.

으며, 3시간과 5시간 동안 볼 밀링을 하였을 때에는 판상형분말이 파쇄되었지만 균일하지 않은 입도분포가 관찰되었다.

볼 밀링시간을 7시간으로 증가하였을 때에는 압접과 파쇄가 반복적으로 진행되어 분말의 형상이 구형을 띠기 시작하여 파쇄지배단계에 도달했음을 확인할 수 있었다. 10시간 동안 볼 밀링을 하였을 때에는 복합분말은 더욱 더 미세해지고 균일해졌으며 분말의 형상도 전체적으로 구형의 형상을 나타내었다. 그림 3에서의 볼 밀링시간의 증가에 따른 복합분말의 입도 분포는 그림 2의 주사전자현미경 사진과 동일한 양상으로 나타났으며, 10시간 동안 볼 밀링을 하였을 때

에 약 1.5 μm 평균입도를 가지고 전체적으로 입도 분포가 균일한 복합분말을 제조할 수 있었다.

그림 4는 Fe, TiH₂와 activated carbon을 10시간 동안 볼 밀링한 분말의 주사전자현미경 사진과 EDS mapping한 결과이다. 1~2 μm 크기의 분말이 혼재해 있었으며 Fe와 Ti이 균일하게 분포되어있는 것으로 보아 분말내에 편석이 없음을 알 수 있었다.

그림 5는 10시간 볼밀링한 혼합분말을 각각의 온도에서 방전플라즈마법으로 5분간 소결된 씨멧의 정확한 상분석을 위하여 X선 회절시험을 실시한 결과이다. 그림에서 보여주듯이 Fe, Ti 그리고 C원소 간에 생성될 수 있는 다른 상들은 생성되지 않았고 단일상의 Fe와 TiC상만이 생성되었다. Fe-Ti-C계는 여러 가지 요인들 때문에 복잡한 계인데 그 중 가장 큰 요인은 C의 존재이다. C는 온도와 원소의 활동도와 같은 반응조건에 의존하여 Fe와 Ti으로의 확산이 용이하기 때문이다. 씨멧의 기계적 성질에 나쁜 영향을 미치는 흑연입자가 형성(C함량 과다의 경우)되거나 원하지 않는 취약상이 형성(C함량 부족의 경우)되지 않도록 합금내의 C함량을 조절하여 탄화물입자와 기지금속의 단일상만이 존재하는 2상 영역이 되도록 하여야한다. 그리고 Fe-Ti-C계에서 생성 가능한 반응물을 살펴보면, Fe-Ti계에서 형성되는 FeTi, Fe₃Ti가 있고 Fe-C계에서 생성되는 Fe₃C, 마지막으로 Ti-C계에서 생성되는 TiC가 있다. 이들 반응물들 중

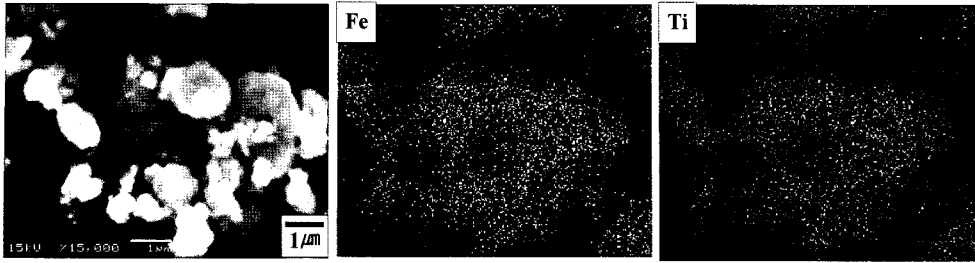


Fig. 4. EDS mapping images of mixture powder (Fe, TiH₂ and activated carbon) ball-milled for 10 hours.

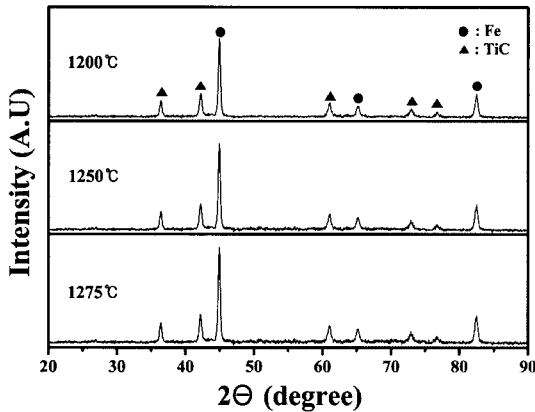


Fig. 5. XRD patterns of Fe-40 wt.%TiC composite fabricated by spark plasma sintering at various temperature for 5 min after ball-milling for 10 hours.

에서 C의 함량이 부족하면 기계적 성질을 저하시키는 취약한 Fe₂Ti상이 형성될 수 있다²³⁾. 따라서 생성 가능한 상들의 형성자유에너지를 비교해 보았다. 그림 6은 생성 가능한 반응물들의 온도에 따른 Gibbs free energy 변화를 보여주는 그림으로서, TiC의 생성반응이 가장 낮은(negative)값을 가지므로 FeTi, Fe₂Ti, Fe₃C와 같은 다른 반응물에 비하여 열역학적으로 가장 안정한 반응이다. 따라서 방전플라즈마소결법에 의해 제조된 Fe-40wt.%TiC 소결체는 소결공정 중에 탈수소화(dehydrogenation)된 Ti와 C

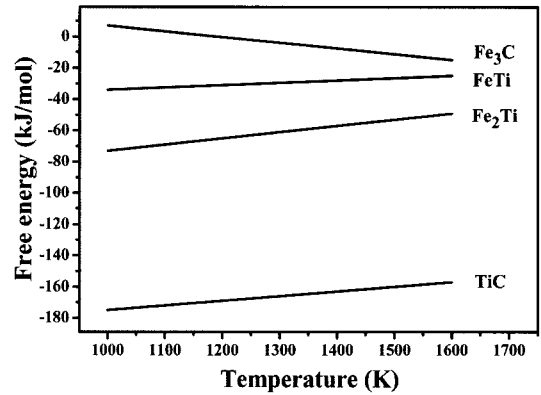


Fig. 6. Gibbs free energy change of possible reactions within Fe-Ti-C system as a function of temperature.

원소가 침탄(carburization)반응하여 단일상의 Fe와 TiC로 형성된다고 판단된다.

그림 7은 10시간 동안 불 밀링한 복합분말을 사용하여 1200°C, 1250°C, 1275°C의 온도에서 5분 동안 각각 소결된 Fe-40wt.%TiC 복합소결체의 미세조직 변화를 알아보기 위하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 전형적인 Fe-TiC계의 미세조직에서는 다른 서멧과 구별되는 고리모양의 입자나 C모양의, 음방향 곡률로 고상이 액상과 접촉되는 미세조직이 관찰된다²⁴⁾. 그리고 탄화물 복합체의 소결은 액상소결과정에 의해 이루어지고 있으며 이들의 치밀화는 주로

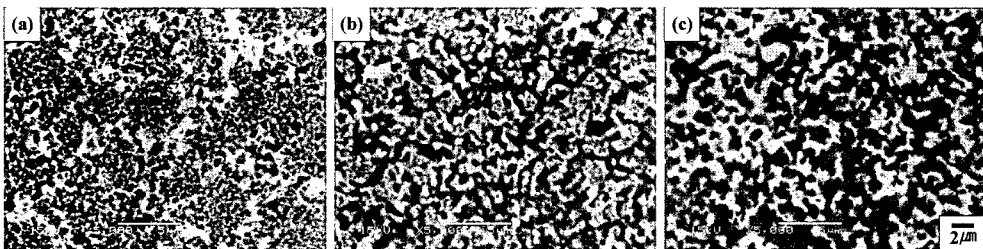


Fig. 7. SEM micrographs of Fe-40 wt.%TiC composite fabricated by spark plasma sintering at various temperature for 5 min after ball-milling for 10 hours; (a) 1200°C, (b) 1250°C and (c) 1275°C.

액상이 형성된 이후에 이루어지는 것으로 알려져 있다. 1200°C의 온도에서 소결한 미세조직에서는 미세한 TiC 입자(회색부분)가 액상을 형성한 Fe(흰색부분)의 주위에서 분포하고 있었으며, 곳곳에 상당량의 기공(검은색부분) 또한 관찰되었다. 이는 소결공정 중 형성된 미세한 TiC 입자가 액상의 유동에 의한 재배열이 일어나지 않았음을 확인할 수 있었고, 액상이 많음에도 불구하고 기공이 상당히 존재하고 있는 것은 기공내부에 잔류가스가 존재하고 있음을 말해준다. 진공소결을 하였으므로 예비압력을 가한 성형체 내에 존재하고 있던 기체는 소결이 진행되기 이전에 이미 빠져나갔을 것으로 생각되고 소결 중 발생한 잔류 기체는 소결공정 중 폐기공이 형성된 이후에 발생한 것임을 알 수 있다. 이러한 기공내의 잔류 기체는 분말내부에 존재하는 불순물이나 잔류탄소, 금속 기지재료 속의 산소가 소결 중 환원되어 발생한 가스가 기공을 형성하는 것으로 추정된다. 1250°C의 온도에서 소결한 소결체의 미세조직에서는 1200°C에서 관찰되었던 미세한 TiC 입자들과 구형과 C형 및 고리모양의 TiC 입자들이 Fe 액상기지상에 분포하고 있었고, 곳곳에 미세기공이 관찰되었다. 이와 같이 다양한 형상이 관찰되는 것은 소결온도가 증가함에 따라 액상의 유동이 활발해지고 고상인 TiC 입자들이 용해-재석출이 발생하여 액상소결이 진행되고 있었음을 나타낸다. 그리고 1200°C에서 소결한 소결체에서 관찰되었던 미세한 TiC 입자들이 매우 짧은 소결시간에도 불구하고 구형과 C형 및 고리모양의 TiC 입자들로 성장하는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 계면적이 큰 형상인 C형 및 고리모양의 TiC 입자가 형성되는 이유는 액상소결 초기에 작은 TiC 입자가 용해되고 큰 TiC 입자에 석출되면서 Fe도 큰 TiC 입자표면에 소량 고용되며, 이로 인하여 TiC 입

자의 표면부위의 격자상수와 순수한 TiC로 존재하는 내부 TiC의 격자상수차이가 발생하여 정합변형이 생긴다. 이러한 정합변형에너지가 TiC계면을 이동시키는 중요한 구동력이 된다. 또한, TiC의 탄성율이 결정 방향에 따라 다르므로 탄성율이 큰 방향에서 정합변형에너지가 크므로 이를 소멸하기 위하여 이 위치에서 Fe가 소량 고용된 TiC의 표면이 먼저 용해되고 다른 위치에 재석출하게 된다. 이러한 작용이 계속되면 특정부위에서 TiC의 용해가 심하게 발생되어 다른 부위에 석출하므로 계면적이 큰 형상인 C형 및 고리모양의 TiC 입자도 발생하게 된다. TiC-Cr₃C₂계의 경우에도 열처리시 TiC 표면에 Cr₃C₂가 고용되어 표면부와 내부에 조성이 다름으로 인하여 격자상수의 차이가 발생하여 정합변형이 발생한다²⁴⁾.

1275°C의 온도에서 소결한 소결체의 미세조직에서는 액상의 유동과 고상입자의 재배열이 더욱더 진행되어 초기 1200°C에서 소결한 소결체에서 관찰되었던 미세한 TiC 입자들은 사라지고 입자성장이 진행된 구형과 C형 및 고리모양의 TiC 입자들이 Fe 액상기지상 주위에 균일하게 분포하고 있었다. 그리고 몇몇 미세기공이 관찰되었지만 상당히 치밀화된 미세조직을 관찰할 수 있었다.

그림 8은 1275°C의 온도에서 5분간 소결한 소결체의 주사전자현미경 사진과 EDS mapping한 결과이다. 밝은 부분이 Fe 액상기지상 조직이고 어두운 부분이 TiC 입자이라는 것을 확인할 수 있었고, TiC 입자들이 Fe 액상기지상 주위에 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

그림 9는 10시간 동안 볼 밀링한 복합분말을 사용하여 1200°C, 1250°C, 1275°C의 온도에서 5분 동안 각각 소결된 Fe-40wt.%TiC 복합소결체의 상대밀도변화를 측정하여 나타내었다. 1200°C의 온도에서 소결

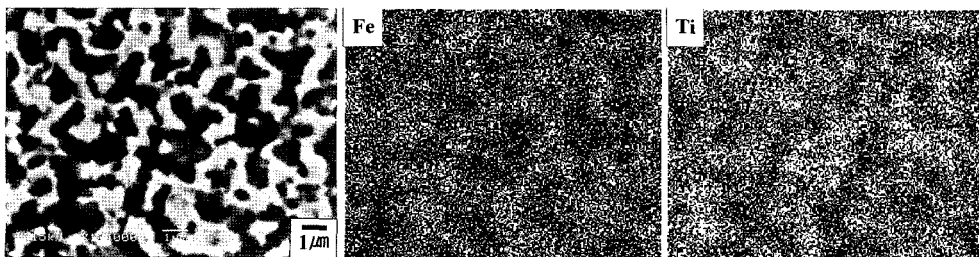


Fig. 8. EDS mapping result of Fe-40 wt.%TiC composite fabricated by spark plasma sintering at 1275°C for 5 min after ball-millig for 10 hours.

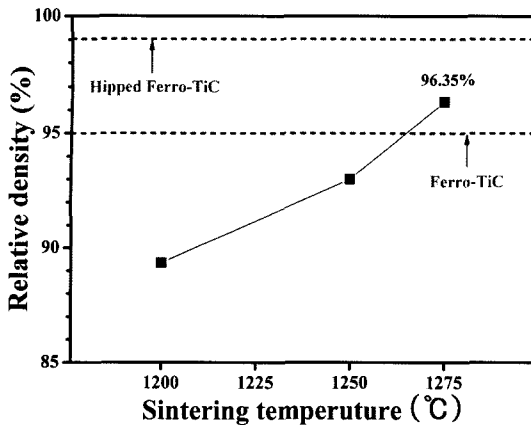


Fig. 9. The relative density of Fe-40 wt.%TiC composite fabricated by spark plasma sintering at various temperature for 5 min.

한 소결체의 상대밀도는 89.34%로 상당량의 기공이 소결체 내에 존재함을 그림 8(a)에서도 확인되었다. 1250°C의 온도에서 소결한 소결체의 상대밀도는 93.01%로 치밀화가 상당히 진행되었다. 액상의 기공 채움현상은 소결 중 입자들이 성장함으로써 발생되므로^{25,26)} 그림 8(b)에서 볼 수 있듯이 온도의 증가에 따라 미세한 TiC입자의 입자성장과 액상의 활발한 유동으로 인하여 상대밀도가 증가하였다고 판단된다. 1275°C의 온도에서 소결한 소결체의 상대밀도는 96.35%로 입자성장과 더불어 치밀화가 더욱 진행되었는데, 이는 1500°C의 온도에서 1시간 동안 소결한 Ferro-TiC 상용제품 소결체의 상대밀도가 약 95%인 것에 비해 높은 값이다.

4. 결 론

1. Fe, TiH₂와 activated carbon을 10시간 동안 볼 밀링을 실시하였을 경우 약 1.5 μm의 평균입도를 가지고 입도분포가 균일하면 복합분말을 제조할 수 있었다.

2. 10시간 동안 볼 밀링한 복합분말을 방전플라즈마소결을 이용하여 1200°C, 1250°C, 1275°C에서 5분 동안 소결을 실시하였을 경우 모든 온도구간에서 단일상의 Fe-TiC 복합소결체를 제조할 수 있었다.

3. 소결온도가 증가함에 따라 미세한 TiC 입자들은 사라지고 용해-재석출과정을 거쳐 입자성장을 하였으며, 밀도와 경도가 증가하였다. 1275°C의 온도에서

소결한 Fe-40wt.%TiC 복합소결체는 구형과 C형 및 고리모양을 가지는 1 μm 이하의 TiC 입자들이 Fe 액상기지상 주위에 균일하게 분포하고 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-03) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. R. Kitakawa: Mach. Tool., **33**(9) (1989) 27.
2. H. S. Kalish: Met. Prog., **124**(6) (1983)21.
3. D. Moskowitz: US Patent, 4,108,694 (1978)
4. B. H. Lohse, A. Calka and D. Wexler: J. Alloys Compd., **394**(1-2) (2005) 148.
5. J. C. Lasalvia and M. A. Meyers: Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth., **4**(1) (1995) 43.
6. C. J. Quinn and D. L. Kohlstedt: J. Mater. Sci., **19** (1984) 21.
7. P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer and K. Dreyer: Refr. and Hard Metals, **13**(6) (1995) 343.
8. W. Mader, R. Kieffer, H. Nowotny and P. Ettmayer: I. J. Powder and Powd. Tech., **13**(1) (1977) 41.
9. A. A. Aboukhashaba: Surf. Eng., **4**(4) (1988) 316.
10. Y. Zheng, S. Wang, M. You, H. Tan and W. Xiong: Met. Chem. Phys., **92** (2005) 64.
11. B. K. Lograsso and R. M. German: Prog. Powd. Met., **43** (1987) 415.
12. T. Licko, V. Figusch and J. Puchyona: J. Eur. Ceram. Soc., **9**(3) (1992) 219.
13. R. Koc, J. S. Folmer: J. Mater. Sci., **32**(12) (1997) 3101.
14. I. N. Mihailescu, etc: J. Appl. Phys., **75**(10) (1994) 5286.
15. T. K. Sung, I. S. Ahn, S. R. Bae, W. H. Jung and D. K. Park: J. Korean Powder Metallurgy Institute, **12**(3) (2005) 174.
16. I. S. Ahn, T. K. Sung, S. Y. Bae, H. J. Cho and D. K. Park: Metal. Mater. Int., **12**(3) (2006) 366.
17. K. Thorne, J. Ting, J. Chu, D. Mackenzie, D. Getman and F. Hawthorne: J. Mater. Sci., **27**(16) (1992) 4406.
18. Ihsan Barin: Thermochemical Data of Pure Substances. VCH. (1989).
19. L. Gao, H. Wang, H. Kawaoka, T. Sekino and K. Niihara: J. Eur. Ceram. Soc., **22**(5) (2002) 785.
20. L. Gao, Z. J. Shen, H. Miyamoto and M. Nygren: J. Am. Ceram. Soc., **82**(4) (1999) 1061.
21. T. Murakami, A. Kitahara, Y. Koga, M. Kawahara, H. Inui and M. Yamaguchi: Mater. Sci. Eng. A., **239-240** (1997) 672.

22. X. Li, A. Chiba, M. Sato and S. Takashash: J. Alloy Compo., **336**(1/2) (2002) 232.
23. Z. Mei, Y. W. Yan and K. Cui: Materials Letters, **57** (2003) 3175.
24. K. W. Chae, D. I. Chun, D. Y. Kim, Y. J. Baik and K. Y. Eun: J. Am. Ceram. Soc., **73**(7) (1990) 1979.
25. R. M. German: Met. Trans., **18A** (1987) 909.
26. R. Warren and M. B. Waldron: Powder Met., **15** (1972) 166.