

니켈-흑연 복합분말의 니켈코팅층에 미치는 코팅 촉매제의 영향

김동진 · 정현생 · 윤기병*

한국사원연구소 재료공정연구그룹

*인천대학교 재료공학과

Effect of Coating Catalyst on the Nickel Layer of Ni-Graphite Composite Powders

Dong Jin Kim, Hun Saeng Chung and Ki Byoung Youn

Material Processing Research Group, KIGAM

*Dept. of Materials Science & Engineering, Incheon Univ.

초 록 니켈-흑연 복합분말은 고온 고압하에서 수소개스를 사용하여 ammoniacal 황산니켈염 수용액으로 부터 니켈이온을 흑연코어표면에 석출시켜 제조하였으며, SEM, X-선 회절분석, 입도 및 화학분석 등을 이용하여 환원속도 및 니켈코팅층의 특성에 미치는 코팅 촉매제 Anthraquinone($C_{14}H_8CO_2$)의 영향을 조사하였다. 코팅촉매제의 입도 및 첨가량 변화에 따라 수소개스 주입 후 환원 반응이 시작되기 까지 필요한 잠복기는 22~70분 정도 이었으며, 흑연코어 표면의 니켈코팅층은 포도송이 모양(botryoidal)인 미립의 니켈 nodule(2~4 μ m)로 형성되었다. 또한 코팅촉매제의 첨가량이 증가함에 따라 코팅용액중 니켈이온의 환원속도는 증가하여 0.2gr/ ℓ 첨가시 4.5gr/ ℓ /min를 나타내었다.

Abstract Ni-graphite composite powders were prepared by reduction of Ni⁺⁺ from ammoniacal nickel sulfate solution on graphite core by hydrogen gas at elevated temperature and pressure.

Effect of coating catalyst, Anthraquinone ($C_{14}H_8CO_2$), on the reduction rate and the properties of nickel layer were investigated by SEM, X-ray, size and chemical analysis.

Induction period, a time lag between the injection of hydrogen gas and the start of the reduction, was 22 to 70 mins and was affected by the size and amount of Anthraquinone. Nickel layer deposited on the surface of graphite core material was composed of nickel nodules whose sizes were different with various reduction conditions. Minimum diameter of nickel nodules was about 2-3 μ m.

1. 서 론

Core 입자가 다른 금속이나 화합물로 균질하게 코팅된 복합분말¹⁾ (composite powder)은 혼합분말(mixed powder)에 비하여 소재 원료분말로 사용시 뛰어난 금속결합력을 가지며, 균질한 조성을 가져 편석이 없고, 산화하기 쉬운 core 입자를 보호하기 용이하며, wettability가 낮은 화합물이나 원소들을 조직내에 균질하게 분산시킬 수 있는 장점이 있기 때문에 여러 산업분야에서 합금²⁾, 분산강화재료, 다공성 금속 strips, 마찰계수가 낮은 소재, abrasible seals 및 hard material 제조 등 다양한 용도³⁾로 활용되고 있다.

최근에는 첨단산업의 발달에 따라 금속 또는 비금속 단일소재등의 한계성을 극복한 새로운 복합소재가 연구개발 되고 있어 주 원료분말인 복합분말의 중요성은 한층 커지고 있다.

비중이 가볍고 내식성 및 윤활성이 있는 흑연의 특성을 이용한 금속-흑연계 복합분말은⁴⁾ 흑연입자 표면에 Ni, Co, Cu 등의 금속을 균질하게 코팅한 것으로 부금유배어링, 피스톤 실린더 소재, Graphitic Al 합금소재, 열분사 코팅소재, 전자파 차단소재 및 연료전지의 다공성 전극소재등의 원료분말로 사용되고 있으며, 특히 니켈-흑연 복합분말은 항공기 터빈 엔진용 abrasible seals 소재⁵⁾로 사용할 경우

엔진효율을 높여 연료 소비량을 줄일 수 있기 때문에 항공산업분야에서의 사용량이 급증하고 있다.

복합분말제조에는 증착법, 부전해 도금법, 화학환원법 등 여러가지 기술^{11,12)}이 응용되고 있으나, 반응속도가 빠르고 경제적이며, 다양한 종류의 core material을 사용할 수 있는 장점때문에 본 연구에서는 황산니켈염 수용액으로부터 수소환원법을 채택하여 니켈-흑연 복합분말을 제조하였다.

한편, 황산니켈염 수용액중 니켈이온의 환원반응속도에 미치는 반응온도, 교반속도, 수소분압, $\text{NH}_3/\text{Ni}^{++}$ mol 비, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 영향 및 최적조건 등은 많은 연구자들^{11,13)}에 의해 연구, 보고 되었으나 니켈코팅층의 특성을 결정하는 코팅층매제의 영향에 관한 연구결과는 충분하지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 니켈-흑연 복합분말 제조시 코팅층매제로 첨가하는 Anthraquinone($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$)의 입도 및 첨가량 변화가 코팅용액중 니켈이온의 환원속도, 복합분말의 입도, 니켈함량, 코팅층의 균질성 및 니켈 nodule의 크기 등에 미치는 영향을 조사, 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 인조흑연봉(Toyo carbon社)을 분쇄, 입도분리하여 평균입도 약 $27\mu\text{m}$ 인 흑연입자를 core material로 사용하였으며, 표면상태는 그림 1에 나타나 있다.

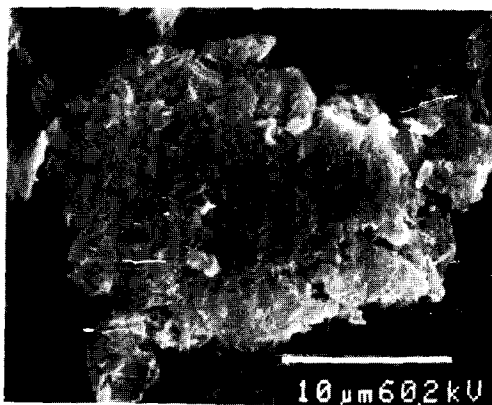


Fig. 1. SEM microstructural view of graphite powder(x 2200)

Coating catalyst로는 일본 Junsei社의 Anthraquinone($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$)을 사용하였으며 그의 실험에 사용한 시약은 순도 99.5% 이상인 특급시약을 사용하였다.

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 NH_4OH 가 각각 용해된 일정농도의 황산니켈염 수용액 600ml를 2ℓ 용량인 가압침출조에 장입하고 400°C에서 1시간 동안 표면을 활성화시킨 흑연분말 시료 5gr과 0.12gr의 Anthraquinone을 혼합, 첨가한 후 가압침출조를 밀폐시킨다. 이어 질소 개스로 1분간 purging 한 후 150rpm으로 교반하면서 가열하였으며, 반응온도에 도달하면 가압침출조의 압력계는 용액의 증기압을 나타내므로 실험에 필요한 수소압이 나타날 때 까지 반응조에 수소 개스를 주입하였다. 이때부터 반응시간을 측정하였으며 일정시간 간격으로 약 10ml의 반응시료를 (황산니켈염 수용액 + 니켈 - 흑연복합분말) 취하여 고액분리 후 용액중 잔류니켈이온농도를 화학분석하였다. 고체입자는 증류수로 깨끗이 세척하여 오븐에서 70°C의 온도로 건조시킨 후 화학분석, 입도분석, X-선 회절분석, SEM 및 광학현미경 관찰을 하였다.

한편 본 연구실에서 수행한 연구결과 및 문헌상의 최적조건 등을 참고로 하여 니켈코팅 반응의 표준실험조건(Table 1)을 결정하였으며, 이 조건하에서 코팅층매제인 Anthraquinone의 입도는 $-45\mu\text{m}$ 부터 $+210/-425\mu\text{m}$ 까지, 첨가량은 0.1gr/ℓ 부터 0.4gr/ℓ 까지 변화시키면서 실험을 행하였다.

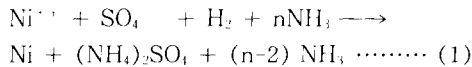
Table 1. Standard test conditions.

내 용	조 건
Ni^{++} conc.	40gr / l
$\text{NH}_3/\text{Ni}^{++}$ mol ratio	2.3 / 1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	200gr / l
Temperature	130°C
P_{H_2}	300psi
Stirring speed	800rpm
Reduction time	60mins

3. 실험결과 및 고찰

Ammoniacal 황산니켈염 수용액으로 부터

수소환원에 의한 니켈석출 반응식은



로 표시되며, 이 반응은 heterogeneous 반응이기 때문에 니켈 seed를 첨가하여 수침차폐 densification 처리함으로써 니켈분말을 제조, 사용하고 있으며, 니켈 seed 대신 금속, 금속합금, 탄화물, 산화물 그리고 흑연, 인과 같은 비금속 입자들을 core material로 사용할 경우¹⁾ 그 표면에 니켈을 석출 코팅시켜 니켈계 복합분말을 제조할 수 있다.

복합분말 제조시 연속적이고 균질한 니켈코팅층을 얻고 또한 코팅효율을 높이기 위해서는 core 입자 표면전제가 활성화된 상태이고, 수소환원에 대한 석출된 니켈의 activity 보다 core 입자표면의 catalytic activity가 더 높아야 하기 때문에 니켈계 복합분말 제조시 ferrous sulfate, PdCl₂의 금속염 그리고 Anthraquinone과 같은 유기첨가제 등을 코팅촉매제로 첨가^{2,13,14)}하고 있다. 특히 Anthraquinone은 낮은 산화전위(oxidation potential)를 갖고 가역 hydrogenation 반응을 일으켜 수소의 전달속도를 가속화¹⁵⁾시키기 때문에 니켈 이온의 수소환원시 첨가하면 core 입자 표면의 active site 수가 증가하게 되어 환원반응속도가 높아지며, 환원반응이 시작되기까지의 잠복기(induction period)도 단축되며, 구형의 미세한 니켈 nodule로 석출된 니켈코팅층을 얻을 수 있다고 알려져 있다.

Anthraquinone 입도 변화

제 1의 표준실험조건하에서 0.2gr/l 첨가한 Anthraquinone의 입도를 변화시켰을 때 코팅용액중 니켈이온 농도감소를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 +210/-425 μm 입도의 Anthraquinone 첨가시 수소 가스 주입후 니켈이온의 환원이 일어나기 까지 필요한 잠복기는 약 70분 정도이며 코팅촉매제의 입도가 감소할 수록 잠복기는 점차 단축되어 -45 μm 의 Anthraquinone 첨가시에는 약 22분의 잠복기가 필요함을 알 수 있다.

니켈이나 코발트 수소환원시 pH를 8정도까지 높이기 위하여 암모니아수를 첨가한 염기성 용액에서는 서로 강하게 흡착하고 있는 니

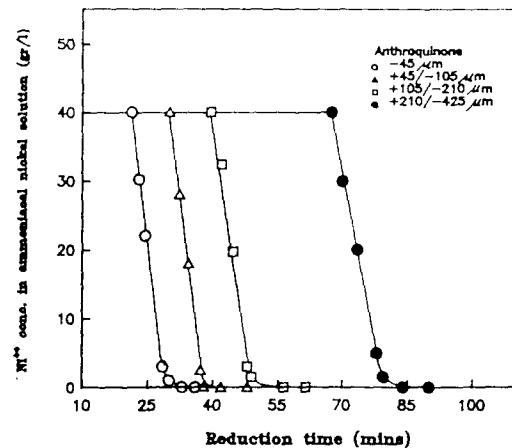


Fig. 2. Variation of Ni⁺⁺ concentration in ammoniacal nickel solution at various sizes of Anthraquinone.

켈 ammine ion 층이 흑연입자 표면을 둘러싸고 있다. 따라서 ammine complex ion을 형성하지 않고 코팅용액에 존재하는 니켈이온(uncomplexed Ni⁺⁺)이 85% 이상 환원되었을 때에만 core 표면에 흡착된 니켈 ammine ion 수가 감소하기 시작하여 catalytically active site가 흑연입자 표면에 매우 서서히 생성되기 때문에 잠복기가 나타나는 것으로 알려져 있다.

한편 Kunda¹⁶⁾, Burkin¹⁷⁾ 등의 연구결과에 의하면 수소환원 온도를 높이거나 NH₃/Ni⁺⁺ mol 비를 낮출 경우 잠복기가 단축되며, 산성 용액에서의 니켈수소 환원반응은 코팅용액에 존재하는 니켈이온(uncomplexed Ni⁺⁺) 농도가 높고, self-nucleation 반응이기 때문에 잠복기가 전혀 나타나지 않는다고 보고된 바 있다.

그러나 수소환원온도를 높일 경우 니켈 핵 생성속도보다 핵성장속도가 빨라져 연속적인 니켈코팅층을 얻을 수 없으며, NH₃/Ni⁺⁺ mol 비를 낮출 경우 코팅용액의 pH가 떨어져 니켈의 환원반응이 중단된다. 또한 산성용액에서의 니켈수소환원반응은 열역학적으로 불안정하며, 심각한 부식문제를 야기하기 때문에 대부분의 니켈수소환원반응은 염기성 용액에서 실시하고 있다.

잠복기가 종료된 후 니켈이온의 환원반응은 매우 급격히 일어나 90% 니켈이온이 환원된

때 까지 코팅용액중 잔류 니켈이온 농도와 반응시간 사이에는 직선적인 관계가 성립되며, 이 기울기를 비교 검토한 결과 Anthraquinone의 입도가 감소함에 따라 니켈이온의 환원속도는 증가함을 알 수 있다.

그림 3은 Anthraquinone의 입도를 변화시켜 수소환원 후 얻어진 반응산물의 단면을 관찰한 광학현미경 사진으로 $-105\mu\text{m}$ 의 Anthraquinone을 첨가한 조건에서는 흑연입자와의 접촉면적이 증가함에 따라 비교적 균질한 니

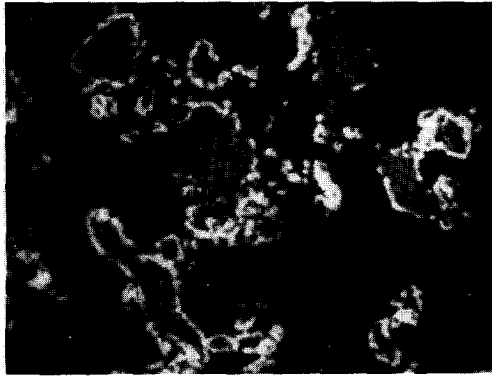
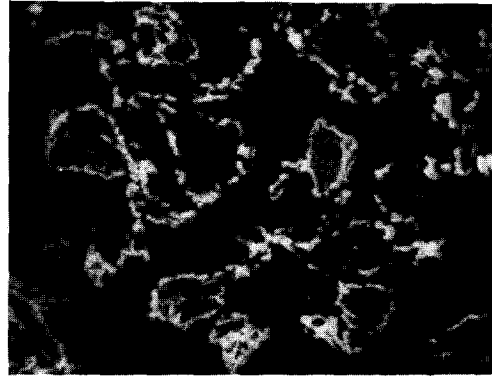
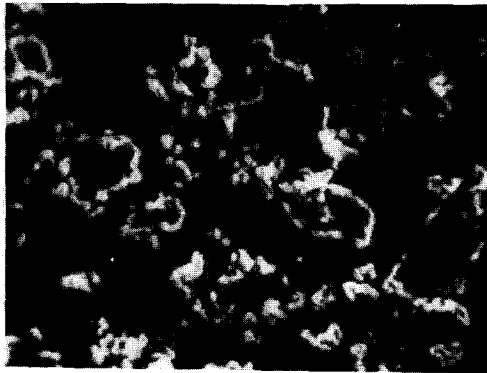
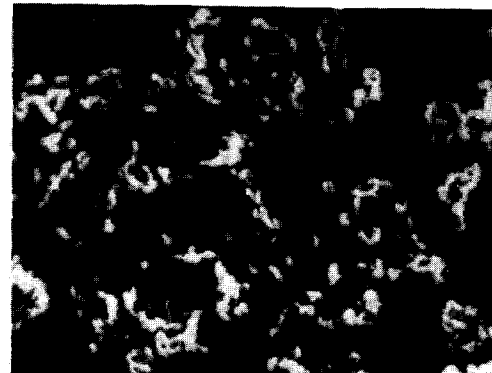
(a) $-45/\mu\text{m}$ (b) $+45/-105\mu\text{m}$ (c) $+105/-210\mu\text{m}$ (d) $+210/-425\mu\text{m}$

Fig. 3. Cross sections of Ni-graphite composite powders produced at different sizes of Anthraquinone (x 400).

켈코팅층을 얻을 수 있었으나 $+105\mu\text{m}$ 의 Anthraquinone 첨가시에는 Anthraquinone 입도가 커짐에 따라 니켈 핵 생성수가 감소하여 니켈코팅층이 점차 불균질해짐을 볼 수 있다.

그림 4는 니켈코팅층에 대한 SEM 사진으로 석출된 미립의 니켈 nodule이 포도송이 (botryoidal) 모양을 이루고 있으며 $-105\mu\text{m}$ 의 Anthraquinone을 첨가한 조건에서는 생성된 니켈 nodule의 크기가 $2-3\mu\text{m}$, $+210/-425\mu\text{m}$ 의 Anthraquinone 첨가시에는 $4\mu\text{m}$ 정도로 코

팅층내제인 Anthraquinone의 입도가 커짐에 따라 니켈 nodule의 크기도 약간 증가하고 있다. 이것은 Anthraquinone의 입도가 커지면 단위시간당 흑연입자와의 접촉면적 및 횡수는 감소하게 되어 반응초기의 active site 수, 즉 니켈의 핵생성수는 감소하지만 핵 성장속도는 핵생성수가 많은 경우보다 빨라지기 때문으로 생각된다. 또한 첨가한 Anthraquinone의 입도가 작아짐에 따라 치밀한 니켈코팅층을 얻을 수 있으며 $+210/-425\mu\text{m}$ 의 Anthraquinone

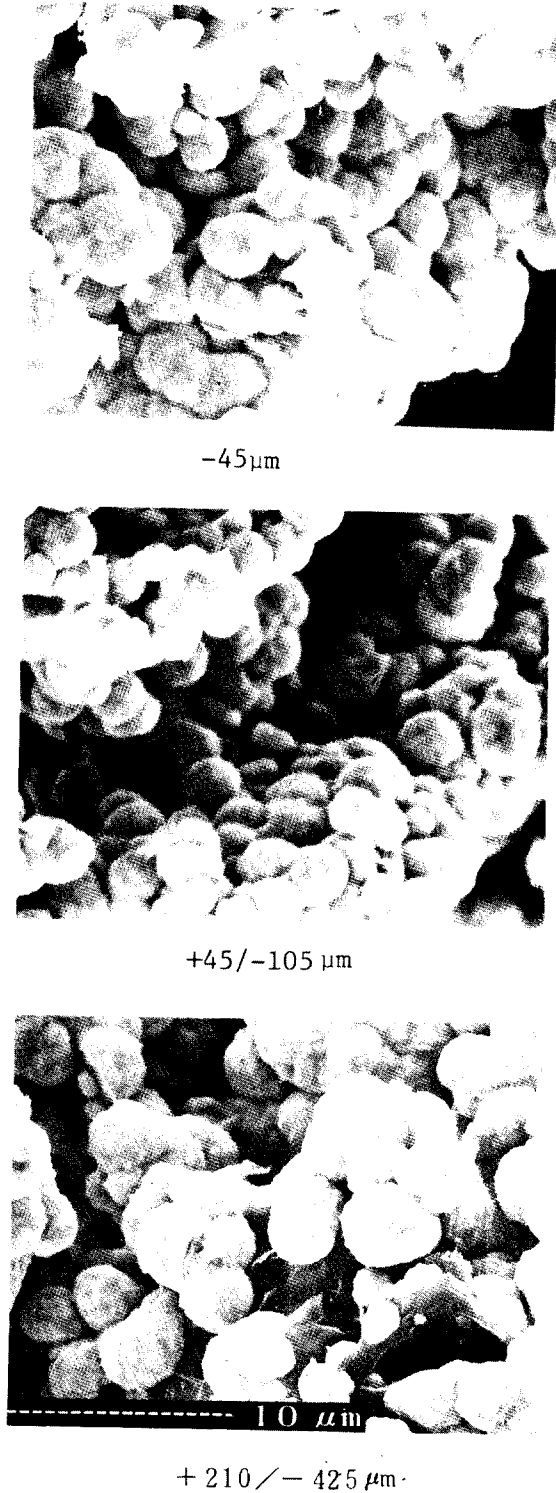


Fig. 4. Surface morphologies of Ni-coated graphite composite powders produced at various sizes of Anthraquinone (x 3000).

을 첨가한 조건에서는 니켈이 코팅 안된 흑연 표면이 일부 관찰되고 있다.

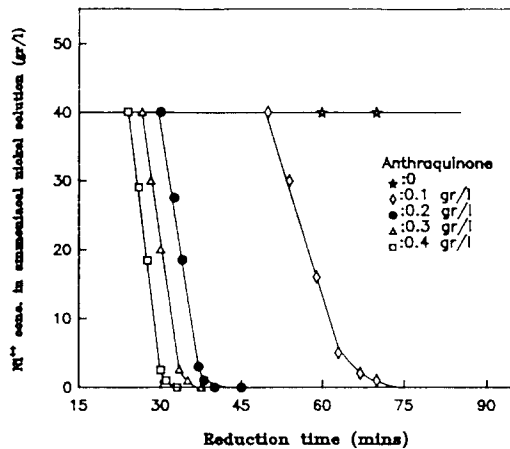
표 2는 수소환원반응 종료 후 코팅용액중 니켈이온의 환원율 및 반응산물중 니켈함량 분석결과를 나타낸 것이다. 표에서 보듯이 $-105\mu\text{m}$ Anthraquinone 첨가시 니켈이온의 환원율은 99.8%를 나타내고 있으며 Anthraquinone의 입도가 커짐에 따라 니켈이온의 환원율은 약간 감소하지만 99% 이상의 매우 높은 환원율을 보이고 있다. 한편 반응산물중 니켈함량 분석결과, $-45\mu\text{m}$ 의 Anthraquinone 첨가시에는 79w/o 정도, 그리고 $+45\mu\text{m}$ 의 Anthraquinone 첨가시에는 코팅촉매제의 입도에 관계없이 82w/o 정도의 니켈이 코팅된 니켈-흑연 복합분말을 얻을 수 있었다. $-45\mu\text{m}$ 의 Anthraquinone 첨가시 니켈이온의 환원율은 99.8%로 매우 높으나 반응산물중 니켈함량은 79% 정도로 비교적 낮다는 것, 즉 환원된 니켈이 흑연입자 표면에 전부 석출되지 못한것은 고속도로 교반시 미세한 Anthraquinone의 일부가 반응기의 벽에 흡착되어 그곳에서 환원된 니켈이 얇은 sheet 상태로 석출되기 때문으로 판단되며 이와같은 결과는 반응산물을 관찰하므로써 확인할 수 있었다. 또한 Anthraquinone의 입자가 커지면 앞에서도 언급되었듯이 흑연표면에 생성된 active site 수는 감소하기 때문에 core 표면의 일부분에서만 니켈이 석출 성장하므로 복합분말의 평균입도는 증가하게 된다.

Anthraquinone의 첨가량 변화 실험

그림 5는 $+45/-105\mu\text{m}$ 입도의 Anthraquinone 첨가량을 0.1gr/l 부터 0.4gr/l까지 변화시켰을 때 코팅용액중 잔류 니켈이온 농도감소를 나타낸 결과이다. 이 그림에서 코팅촉매제를 첨가하지 않은 조건에서는 2시간 반응하여도 니켈이온의 환원은 전혀 일어나지 않았으나 코팅촉매제인 Anthraquinone을 첨가한 조건에서는 어느정도의 잠복기가 있는 후 니켈이온의 환원반응이 급격히 진행됨을 알 수 있다. 환원반응이 시작되기까지 필요한 잠복기는 0.1gr/l의 Anthraquinone 첨가시에는 약 52분, 0.2gr/l Anthraquinone 첨가시에는 약 29분, 그리고 0.4gr/l의 Anthraquinone 첨가시에는 약 24분으로 Anthraquinone의 첨가

Table 2. Effects of Anthraquinone sizes on reduction % of Ni⁺⁺ and physical properties of composite powder.

Anthraquinone size(μm)	Reduction % of Ni ⁺⁺	Ni w/o in composite powder	Average particle size of composite powder(μm)
-45	99.8	79.1	47.8
+45 / -105	99.8	82.4	49.2
+105 / -210	99.7	82.2	50.8
+210 / -425	99.4	82.4	53.9

Fig. 5. Variation of Ni⁺⁺ concentration in ammoniacal nickel solution at different amounts of Anthraquinone.

코팅촉매제가 반응기 내벽에 흡착되며 그곳에서 량이 증가할수록 감소하고 있다 또한 0.1gr/1의 Anthraquinone을 첨가한 조건에서 코팅용액중 니켈이온의 환원속도는 2.7gr/1/min로 환원반응이 비교적 완만하게 일어나고 있으며 0.2gr/1의 Anthraquinone 첨가시에는 4.5gr/1/min로 환원속도가 증가한 후 0.2gr/1 이상의 Anthraquinone 첨가시에는 니켈이온의 환원속도는 큰 변화를 보이고 있지 않다. 즉, Anthraquinone 첨가량을 증가시키면 잠복기는 단축되지만 Anthraquinone 첨가량 0.2gr/1 이상에서 니켈이온의 환원속도는 변화가 없음을 알 수 있다.

한편 미세한 니켈분말을 seed로 첨가한 후 황산니켈염 수용액으로 부터 수소환원에 의해 여러번 densification 처리하여 니켈분말을 제조한 Medding 등¹¹⁾의 연구결과에 의하면 0.04gr/1의 Anthraquinone 첨가시 최대 환원속

도를 나타내며 그 이상의 Anthraquinone 첨가시에는 환원속도의 변화가 나타나지 않는다고 보고된 바 있다. 이와같이 흑연을 core 입자로 사용한 경우보다 니켈분말을 seed로 사용하였을 때 상대적으로 작은 양의 Anthraquinone을 첨가하여도 최대 환원속도를 나타내는 것은 니켈표면이 흑연보다 더 active하기 때문으로 추측된다.

그림 6은 Anthraquinone 첨가량을 변화시켰을 때 반응산물중 니켈함량을 나타낸 것이다. 그림에서 Anthraquinone 0.1gr/1 첨가시에는 81.0w/o, 0.2gr/1 첨가시에는 82.5w/o로 가장 높은 니켈함량을 나타낸 후 그 이상 Anthraquinone의 첨가량이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향이 나타나고 있으며, 0.4gr/1 Anthraquinone 첨가시에는 78.7w/o의 니켈이 코팅된 복합분말을 얻을 수 있었다.

표 3은 수소환원반응이 종료된 후 반응산물인 니켈-흑연 복합분말을 입도분리한 결과를 나타내고 있다. 표에서 보듯이 코팅촉매제인 Anthraquinone의 첨가량이 증가할수록 -53 μm 입도의 미세한 반응산물의 양은 감소하지만 +53 μm 입도의 비교적 조대한 반응산물의 양은 점차 증가하고 있으며, 반응산물의 평균입도는 0.2gr/1 Anthraquinone 첨가시에는 49.2 μm , 그리고 0.4gr/1 Anthraquinone 첨가시에는 60.9 μm 을 나타내고 있다. 또한 0.3gr/1 이상의 Anthraquinone을 첨가한 조건에서는 +53 μm 의 반응산물을 관찰한 결과 니켈 sheet의 양이 급증함을 볼 수 있었다.

그림 6과 표 3의 결과를 요약하면 0.4gr/1의 Anthraquinone을 첨가한 조건에서 코팅용액중 니켈이온의 환원율은 99.9%로 매우 높은 반면 반응산물중 니켈함량은 78.7w/o로 비교적 낮은데, 이는 미세한 코팅촉매제를 첨

Table 3. Size distribution and average particle size of Ni-coated graphite composite powder.

Anthraquinone 첨가량 반응산물의 입도	0.1gr/1	0.2gr/1	0.3gr/1	0.4gr/1
-35 μm	2.6	1.8	1.9	0.6
+35 / -53 μm	47.3	40.9	36.2	26.0
+53 μm	50.1	57.3	61.9	73.4
Average particle size(μm)	47.6	49.2	53.8	60.9

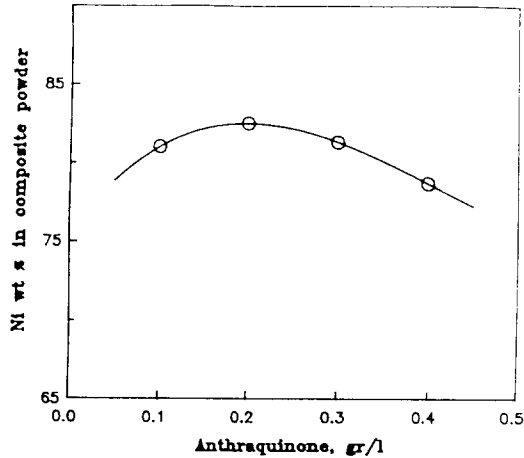


Fig. 6. Nickel weight percent of Ni-graphite composite powders as a function of amounts of Anthraquinone.

가한 경우와 같이 과량의 Anthraquinone을 첨가한 경우 일부의 코팅촉매제가 반응기 내 벽에 흡착되며 그곳에서 니켈이 환원 석출되

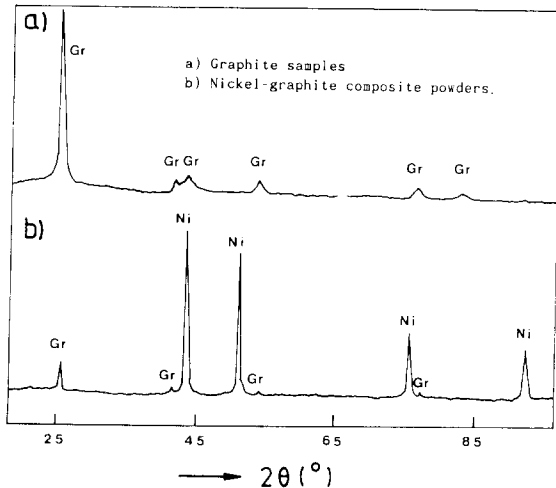


Fig. 7. X-ray diffraction curves for a) graphite samples and b) Nickel-graphite composite powders.

기 때문이다.

그림 7은 흑연분말시료(a) 및 표준실험 조건하에서 +45/-105 μm 입도의 Anthraquinone 0.2gr/1를 첨가하여 제조한 니켈-흑연 복합분말(b)에 대한 X-선회절분석곡선으로 2 θ 값 44.54° 및 51.90°에서 니켈의 주 peak를 그리고 26.52° 및 54.70°에서 흑연의 주 peak를 관찰 할 수 있다.

4. 결 론

니켈흑연 복합분말의 니켈코팅층 생성에 미치는 코팅촉매제(Anthraquinone)의 영향에 관한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 니켈핵 생성에 필요한 잠복기(induction period)는 본 실험조건하에서 Anthraquinone의 입도가 작고 첨가량이 증가할 수록 단축된다.

2. Anthraquinone 첨가량이 증가함에 따라 코팅용액중 니켈이온의 환원속도는 증가하여 0.2gr/1 첨가시 4.5gr/1/min을 나타낸 후 0.2gr/1 이상 Anthraquinone을 첨가하여도 니켈이온의 환원속도는 변화가 없었다.

3. 니켈코팅층을 구성하고 있는 니켈 nodule의 크기는 Anthraquinone 입도가 작아짐에 따라 감소하여 -105 μm 의 Anthraquinone 첨가시 2-3 μm 크기의 니켈 nodule이 포도송이(botryoidal) 형태로 석출되었다.

4. 니켈코팅층의 균질성, 니켈함량, 니켈이온의 환원속도 및 환원율 등을 고려해 볼 때 Anthraquinone의 입도 및 첨가량의 최적조건은 +45/-105 μm , 0.2gr/1이었다.

참 고 문 헌

1. B. Medding, Can. Min. Met. Bull. Vol. **56**, July, 1963, 525-530p
2. J.A.Lund., Powder. Met. Vol. **10**, 1962,

- 218-235p
3. F.J.Dittrich, Amer. Ceram. Soc. Bull. Vol. **44**, June, 1965, 492-496p
 4. W. Kunda, High temp-high press. Vol. **3**, 1971, 593-612p
 5. Sulzer Plasma Technik, Inc., Catalog, 1992
 6. An Tiwari, PMAI Newsletter. Vol. **10**, 1984, 19-23p
 7. F.A.Badia, AFS Trans. Vol. **76**, 1969, 402-406p
 8. P.K.Rohatgi, Int. Met. Rev. Vol. **31**, 1986, 115-139p
 9. F. Delannay, J. Mater. Sci. Vol. **22**, 1987, 1-16p
 10. E.L.L.L.Rees, Mod. Dev. Powder. Metall. Vol. **20**, 1988, 311-321p
 11. B. Medding, "New Types of Metal Powders" New York, 1964, 28-44p
 12. Jerzy Wodka, Hydrometallurgy, Vol. **27**, 1991, 191-199p
 13. V.N.Mackiw, J. Metals. Vol. **9**, 1957, 786-793p
 14. W. Kunda, "Modern Development in Powder Metallurgy", New York, 1966, 15-49p
 15. B. Medding, "Powder Metallurgy", New York, 1960, 775-798p
 16. W. Kunda, Hydrometallurgy. Vol. **4**, 1979, 347-375p
 17. A.R.Burkin, Metall. Reviews, Vol. **12**, 1967, 1-14p