

반응밀링법에 의한 Ti-TiC 복합재료의 제조 및 고온 기계적 특성

진상복 · 최철진* · 이상윤 · 이준희 · 김순국

동아대학교 금속공학과

*한국기계연구원

Production and High Temperature Mechanical Properties of Ti-TiC Composite by Reaction Milling

S. B. Jin, C. J. Choi*, S. Y. Lee, J. H. Lee and S. K. Kim

Metallurgical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714

*Korea Institute of Machinery & Materials

(1998년 7월 3일 받음, 1998년 8월 14일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구는 티타늄과 활성화탄소 원료분말을 반응밀링법에 의해 합성시, 밀링시간에 따른 Ti-TiC 복합분말의 상변화 거동 및 미세조직 변화를 고찰하였으며, 진공열간 압축성형한 Ti-TiC 복합재료의 미세조직과 기계적 성질에 미치는 TiC vol.% 및 열간압축성형온도의 영향에 대해 조사하였다. 티타늄과 활성화탄소 원료분말을 300시간 밀링 후 5 μ m 이하의 미세한 구형의 Ti-TiC 복합분말을 생성시킬 수 있었다. 반응밀링된 분말을 1000 $^{\circ}$ C 이상에서 1시간동안 진공열간압축성형한 경우 이론밀도의 98%에 가까운 우수한 성형체를 얻었으며, TiC 입자가 티타늄 기지 전반에 걸쳐 고르게 분산되어 Ti-TiC 복합재료의 기계적 특성을 향상시켰다. Ti-TiC 복합재료의 고온안정성을 고찰하기 위해 600 $^{\circ}$ C 등온열처리한 결과 80시간까지는 경도의 큰 변화없이 열적으로 안정하였다. Ti-20vol%TiC 복합재료를 700 $^{\circ}$ C에서 고온압축시험을 한 경우 330MPa의 높은 항복강도값을 나타내었다.

Abstract This study has been carried out to investigate the effect of reaction milling time on the synthesis of Ti-TiC powder synthesised from the elemental titanium and activated carbon by reaction milling(RM), and the effect of vacuum hot pressing temperature and TiC volume fraction on microstructural and mechanical properties of Ti-TiC composite consolidated by vacuum hot pressing(VHP).

The elemental powders of titanium and activated carbon can be converted into Ti-TiC composite powders by reaction milling for about 300hours, and were the average grain size of the as-milled powders has been measured to be about 5 μ m. The relative density of Ti-TiC VHPed above 1000 $^{\circ}$ C during 1hr is about 98% and the mechanical properties of In-situ Ti-TiC composites are improved by TiC particle dispersed uniformly on titanium matrix. In order to investigate thermal stability of Ti-TiC composite, after annealing at 600 $^{\circ}$ C for 80hrs micro-Vickers hardness have been performed, and the values have been shown little changed as compared with those before annealing. The compact has been tested on high temperature compressive test at 700 $^{\circ}$ C and has showed a high temperature compressive strength of 330MPa in a Ti-20vol%TiC.

1. 서 론

Ti합금은 비강도가 높고 내식성이 우수하며 고온 특성이 다른 금속에 비해 상대적으로 뛰어나 우주항공분야, 화학공장 및 의료용 재료분야 등에 그 사용 범위가 확대되고 있다.^{1~3)}

한편 티타늄은 높은 반응성으로 인해 고온에서 gas와의 반응, 결정립 및 석출입자의 조대화 등에 의해 고온에서 강도가 현저히 저하하는 단점이 있기 때문에, 최고사용온도를 600 $^{\circ}$ C 정도로 제한하고 있다. 따라서 최근 이를 개선하기 위해 TiC, TiN, TiB₂ 등의 분산상 첨가에 의한 Ti계 복합재료 개발에 관한 연구가 활성화되고 있으며, 특히 분산상 중에서 TiC는 용융점이 높아 조대화속도가 낮으며, Ti와의 열역학적 안정성과 결합성이 우수하여^{4~6)} 현재 TiC를 분산

상으로 하는 Ti계 복합재료 개발에 대한 관심이 높아지고 있다.^{7~9)}

Ti계 복합재료의 제조방법으로는 복합가공,¹⁰⁾ 주조¹¹⁾ 및 분말야금¹²⁾에 의한 방법 등을 들 수 있다. 이 중, 복합가공법은 모재 중에 복합재를 삽입한 후 다이스(dies)로 인발하여 세션이 될 때까지 반복가공하는 방법으로 다소 제조방법이 복잡한 단점이 있고, 주조법은 주조과정 중에 Ti합금 용탕의 반응성이 강하여 용탕의 활성화(산소, 형재등과의 반응성)에 대처한 오염 방지 및 진공 또는 불활성 분위기 작업과 고가 장치의 필요성이 있다. 또한 분말야금법은 티타늄 합금 분말과 TiC 분말을 혼합하여 성형, 소결에 의해 복합체를 제조하는 방법으로 고가의 TiC를 사용해야 하며, TiC 양이 증가하면 티타늄 합금 분말과의 균일한 혼합이 어렵고, 성형성이 급격히 저하하기 때문에 많은 양의 TiC를 첨

가한 복합소재의 제조는 사실상 불가능하다.

그러나 반응밀링법(reaction milling)^{13,14)}은 볼밀링에 의해 원료분말(Ti, C)로부터 TiC를 밀링중에 합성하므로 통상의 분말야금법이나 주조법 등에서 나타나는 여러 문제들을 해결할 수 있고, 미세하고 균일한 분산상을 생성시킬 수 있어 우수한 분산강화효과를 갖는 복합재료를 제조할 수 있다.

본 연구에서는 티타늄과 활성탄소를 원료분말로 하여 반응밀링법에 의해 복합재료를 제조하고 제조된 복합체의 밀링시간에 따른 분말의 상변화와 미세구조변화, 진공열간 압축성형시 성형체의 미세조직변화 및 고온기계적 특성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2-1. 반응밀링공정

본 실험에 사용된 원료분말은 미국 Johnson Matthey사의 스폰지형 Ti분말(-200mesh, 99.9%)과 Aldrich사의 활성 탄소(-325mesh, 99.9%)분말을 사용하였으며 목적 조성은 Ti 기지에 TiC가 각각 10, 20, 30 vol.%가 되도록 하였다.

본 실험에 사용한 볼밀은 수평볼밀을 이용하였다. 밀링매체로는 Ø9.5mm의 스테인레스 강구를 사용하였으며 볼과 혼합분말의 장입중량비는 60:1로 하여 2×10^{-3} torr의 진공도로 유지한 후 고순도의 아르곤(Ar) 가스(1ppm, O₂) 분위기에서 80rpm의 속도로 볼밀링하였다. 한편 과도한 압접을 방지하기 위하여 공정제어제(process control agent)로서 스테아린 산을 1wt% 첨가하였다. 밀링거동을 조사하기 위해 각 시간별(20hrs, 50hrs, 100hrs, 200hrs, 300hrs, 400hrs and 500hrs)로 밀링한 후 소량의 분말을 채취하였으며 채취한 분말은 입도분석기(model : Coulter LS130)를 이용하여 밀링시간에 따른 분말의 입도 변화를 측정하였다. 또한 X-선 회절분석기(model : Rigaku, target : Cu)를 이용하여 밀링시간 및 탄소량에 따른 TiC의 생성과정을 조사하였으며, 주사전자현미경(model : JEOL-5800)으로 분말의 형상을 관찰하였다. 주사전자현미경용 시편은 금속시편에 드릴로 구멍을 내어 분말을 넣고 순간접착제로 굳힌 다음 기계연마하여 Kroll부식액(3mℓHF+6mℓHNO₃+100mℓHCl)으로 부식하였다. 온도증가에 따른 분말의 상변화를 조사하기 위해 시차열분석기(model : Perkin-Elmer DTA1700)로 아르곤 가스 분위기 하에서 100℃~1000℃까지 20℃/min의 승온속도로 분석하였다.

2-2. 진공열간 압축성형 및 고온 기계적 특성 조사

진공열간 압축성형 공정은 우선 진공열간 압축장치의 진

공챔버 내로 성형 다이를 넣고 성형온도까지 20℃/min의 속도로 승온하면서 분말 내의 불순물을 제거하기 위해 탈가스처리를 하였으며, 20MPa의 압력으로 1000℃, 1200℃ 및 1400℃의 각 온도에서의 1시간 동안 가압 성형하였다. 제작된 복합재는 주사전자현미경과 투과전자현미경(model : JEOL JSM2000FX2)으로 미세조직을 관찰하였다. 주사 전자현미경용 시편은 기계연마하여 Kroll시약(3mℓHF+6mℓHNO₃+100mℓHCl)으로 부식 후 미세조직을 관찰하였고 투과 전자현미경용 시편은 약 100μm까지 기계적 연마 후 10% perchloric acid (HClO₄) + 90% methanol (CH₃OH)로 -30℃에서 100mA의 조건으로 전해연마하여 미세조직을 관찰하였다. 밀도분석은 일정한 크기의 시편을 준비하여 기계적 연마 후 파라핀 함침하여 측정하였고, 경도시험은 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 하중 500g, 유지시간 15초로 하여 10회 측정 후 평균값을 취하였다.

복합재의 고온안정성을 조사하기 위해 아르곤 분위기 하에서 600℃에서 80시간까지 변화시키며, 시간의 경과에 따른 미소경도 변화를 측정하였다. 또한 고온 기계적 성질을 조사하기 위하여 압축시험기(model : thermacmaster)로 700℃에서 5×10^{-4} /s의 변형속도로 고온 압축시험을 하였으며, 현재 많이 사용되고 있는 Ti-6Al-4V 합금을 같은 조건에서 고온 압축시험하여 압축강도를 비교, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응 밀링에 의한 TiC의 생성

표 1에 반응밀링 전후에 채취한 시료 분말의 화학분석 결과를 나타내었다. 밀링 전후 분말의 탄소 함량의 변화가 거의 없는 것으로 보아 탄소가 티타늄 기지 내에 균일하게 분포됨을 알 수 있었으며, 분석결과 나타난 Fe는 용기와 불에 기인한 것이다.

20~500시간까지 각 시간별로 채취한 분말의 볼밀링시간에 따른 평균입도 변화를 그림 1에 나타내었다. 볼밀링 초기인 20시간까지는 분말입도가 급격히 감소하다가 밀링시간이 증가함에 따라 분말입도의 감소가 둔화되어 300시간 이후에는 거의 변화가 없었으며 부피 분율 증가에 따라서 전체적으로 입도가 감소함을 알 수 있다. 이는 탄소분말이 공정제어제와 마찬가지로 분말의 압접을 방지하는 역할을 하므로 원료분말 중 탄소의 양이 많을수록 최종분말입도가 감소하는 것으로 판단된다.

각 시간별로 채취한 분말들을 X-선 회절분석하여 밀링시간에 따라 생성되는 상의 변화를 관찰한 바 그림 2와 같이 각각의 회절선(peak)은 밀링시간이 증가함에 따라 점차적으로 넓어(broadening)지며, 최고회절강도가 점차적

Table. 1. composition of Ti-TiC composite powder before and after milling (wt%).

composition	before milling		after milling(300hr)			
	C	Ti	C	O	Fe	Ti
Ti-10vol%TiC	2.2	Bal	2.31	0.035	0.33	Bal
Ti-20vol%TiC	4.5	Bal	4.41	0.019	0.29	Bal
Ti-30vol%TiC	6.83	Bal	6.77	0.040	0.18	Bal

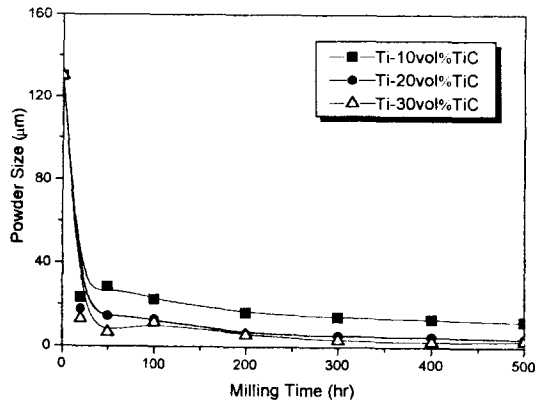


Fig. 1. Variation of particle size as a function of milling time.

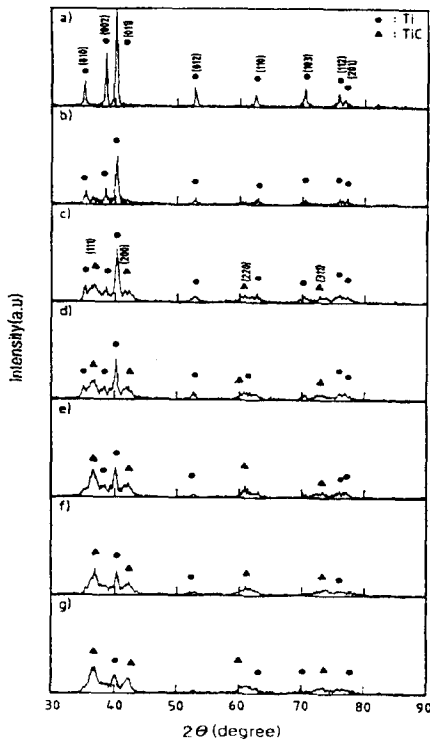


Fig. 2. Variation of X-ray diffraction patterns of as-milled Ti-C powders for 20vol%TiC with milling time. (a) 20hr (b) 50hr (c) 100hr (d) 200hr (e) 300hr (f) 400hr (g) 500hr

으로 줄어들고 있음을 볼 수 있다. 이는 볼밀링의 진행 정도에 따른 결정입도의 감소와 불규칙 변형 (strain)의 증가에 의한 결과^{15,16)}로 사료된다. 또한 초기 50시간에서는 낮은 강도의 TiC 회절피크가 처음 나타났으며, 300시간 이후 회절피크의 변화는 거의 없었다.

상기의 X-선 회절 데이터로부터 각 밀링시간별로 최대 Ti와 TiC의 회절피크를 각각 100으로 보았을 때 Ti-20vol%TiC 합금의 밀링시간에 따른 Ti(011), TiC(111) 회절피크의 상대피크강도 (relative peak intensity) 변화를 그림 3에 나타내었으며, 이를 이용하여 밀링시간에 따른 TiC의 생성 거동을 분석하였다. 20시간까지는 TiC(111) X-선 회절피크가 거의 발생하지 않았으며, 이는 TiC 생성을 위해 티타늄 분말과 탄소 분말이 미세하게 혼

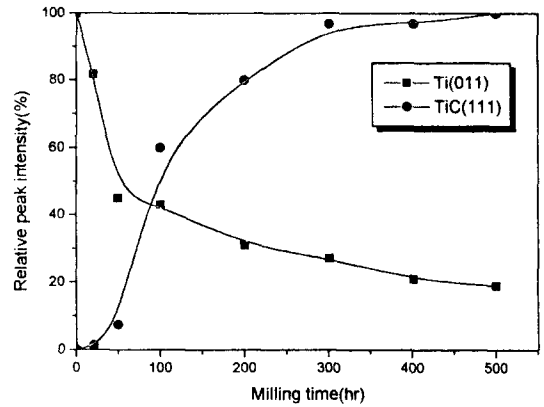


Fig. 3. Variation of the relative intensity of Ti(011), TiC(111) diffraction peaks of as-milled Ti-C powders for 20vol%TiC with milling time.

합되어 상호확산이 용이하게 될 때까지 분말 내의 층간 간격이 작아지는데 필요한 시간으로 추정된다. 또한 20시간까지 TiC의 회절피크는 발생하지 않았음에도 불구하고 Ti(011) X-선 회절피크의 상대강도는 급격히 감소하였다. 이는 볼밀링에 의한 Ti 분말의 내부 변형 (strain) 증가에 기인된 것으로 사료된다. 50시간 이후 TiC(111) X-선 회절피크의 상대강도가 급격히 증가하였고 Ti(011) X-선 회절피크의 상대강도는 감소하였으며 약 300시간 이후는 거의 변화가 없이 일정하였다. 따라서 50시간 이후 TiC 생성반응이 급격히 발생하여 약 300시간 밀링 후 TiC의 생성이 완료됨을 알 수 있었다.

그림 4는 볼밀링시간에 따른 분말의 형상변화를 관찰하기 위하여 20vol.%TiC가 생성되도록 Ti와 활성탄소를 첨가한 경우의 분말 단면의 주사전자현미경사진이다. 20시간까지 밀링한 분말 (a)는 부정형을 나타내지만 시간이 증가함에 따라 분말들이 압력과 파괴를 반복하여 점차 미세해짐을 볼 수 있다. 그러나 밀링시간이 100시간에 이르면 그림 4의 (c)에서와 같이 분말이 미세한 구형의 형상을 나타내고 약 300시간 이후 더 이상 입도는 감소되지 않았으며, 약 3~5µm 정도의 미세하고 균일한 형상을 나타내었다.

그림 5는 300시간까지 밀링한 분말의 열처리에 따른 상변화를 관찰하기 위해 각각 600°C와 800°C의 온도에서 1시간 열처리한 결과로서 Ti와 TiC를 제외한 다른 상은 나타나지 않았다. 다만 전체적으로 피크강도가 온도의 증가에 따라 점차적으로 증가하였는데 이는 밀링 중 가공응력을 받아 회절피크의 강도가 감소된 분말들이 열처리에 의해 내부 스트레인 이 소멸되었기 때문으로 사료된다.

이러한 볼밀링에 의한 TiC 형성기구를 살펴보면 L. L. Ye¹⁷⁾ 등이 발표한 바와 같이 탄소의 Ti결정 내로의 확산, 고용에 의한 고상반응에 의한 TiC 형성기구 및 J. Y. Huang 등^{18~20)}이 주장한 볼밀링시 강구 사이의 충돌과 강구와 용기 내벽 사이의 충돌에 의해 발생한 열에 의한 자전연소반응 (self-propagating combustion synthesis)으로 제2상이 생성된다는 주장으로 크게 두가지로 대별된다. 본 실험의 경우에서 살펴보면 그림 2의 X-선 회절실험의 결

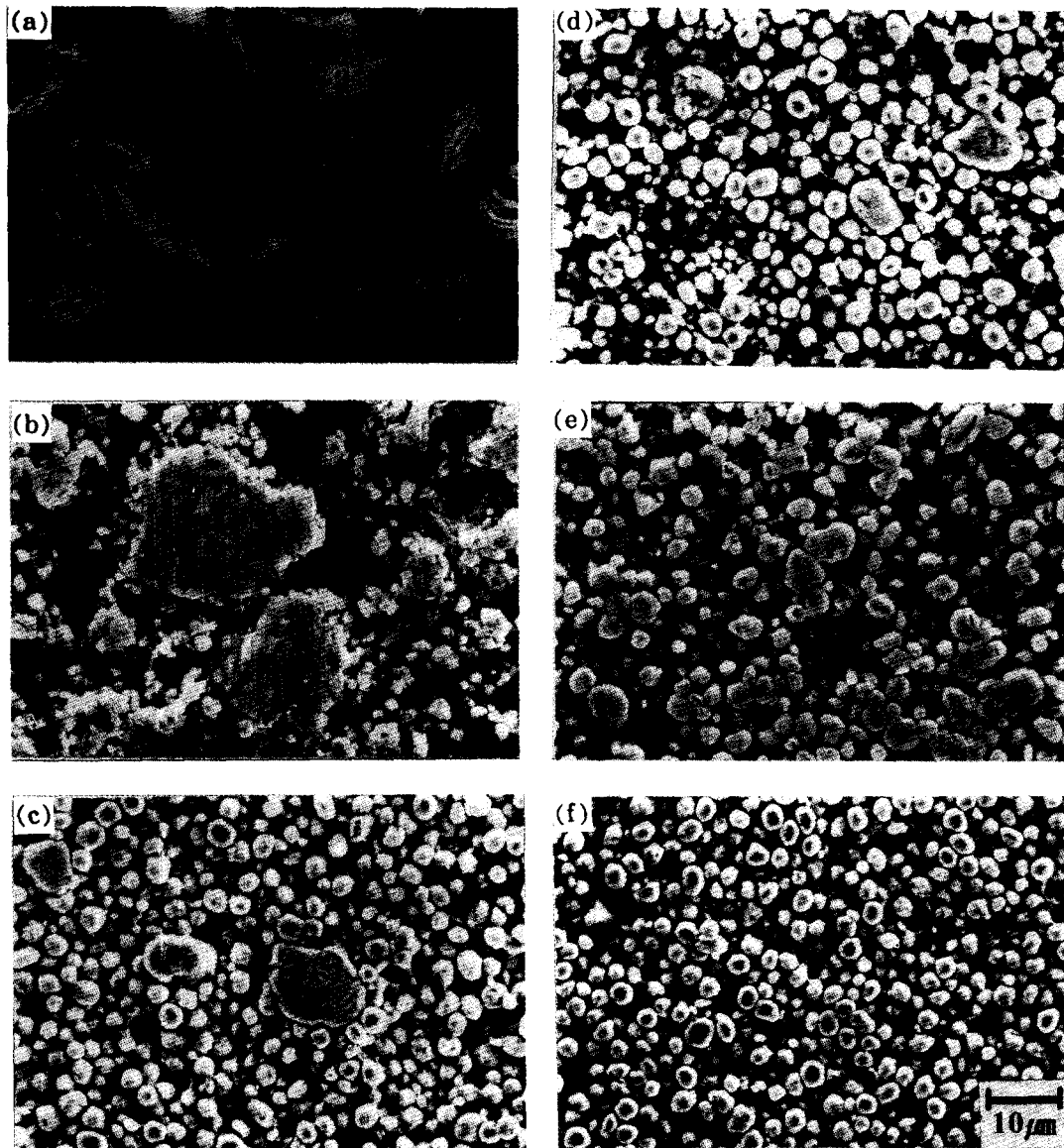


Fig. 4. SEM micrographs of as-milled Ti-C powders for 20vol%TiC with respect to different milling time. (a) 20hr (b) 50hr (c) 100hr (d) 200hr (e) 300hr (f) 400hr

과에서와 같이 TiC가 점진적으로 형성되는 것으로 보아 TiC 형성은 자전연소반응에 의해 급격히 생성되는 것이 아니라 탄소의 Ti에로의 확산, 고용에 의한 고상반응에 의해 생성되는 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위해 Ti-20vol%TiC 합금에서 TiC 형성이 시작되지 않은 20시간 밀링한 분말과 TiC 형성이 완료된 300시간 밀링한 분말을 시차열 분석한 결과 그림 6과 같이 300시간 밀링한 분말은 변화가 거의 없는 반면, 20시간 밀링한 분말에서는 200℃부터 TiC 생성에 의한 발열반응이 시작되어 700℃ 근처에서 최대 발열피크가 나타남을 알 수 있다. 이 같은 결과는 열적 확산반응에 의한 C의 Ti에로의 고용에 의해 점진적으로 TiC가 형성됨을 의미한다.

3-2. 복합재의 미세조직관찰

그림 7는 Ti-20vol.%TiC 복합재료의 온도변화에 따른 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Ti 기지

내에 미세한 Ti-TiC 혼합상이 균일하게 형성되어 있음을 볼 수 있고 이 미세한 분산상에 의해 경도와 고온압축강도가 증가하는 것으로 사료된다. 또한 성형온도 증가에 따라 Ti-TiC혼합상의 결정립 크기가 다소 증가함을 알 수 있다.

그림 8은 300시간까지 불밀링한 분말을 1000℃, 1200℃, 1400℃의 온도에서 20MPa의 압력으로 1시간동안 진공열간 압축성형한 Ti-10, 20, 30vol.%TiC 복합재료의 성형온도에 따른 시편의 조밀화 정도를 상대밀도로 비교하여 나타낸 것이다. 성형온도가 증가할수록 시편의 밀도가 증가하였으며 1200℃ 이상에서 이론밀도의 98%를 나타내었다.

Ti-20vol.%TiC 복합재료를 1200℃에서 열간압축성형하였을 때의 투과전자현미경 조직사진과 회절패턴사진을 그림 9에 나타내었다. 화살표로 표시한 부분의 회절패턴을 분석한 결과 그림 9.(c)와 같이 TiC임을 알 수 있었고 검

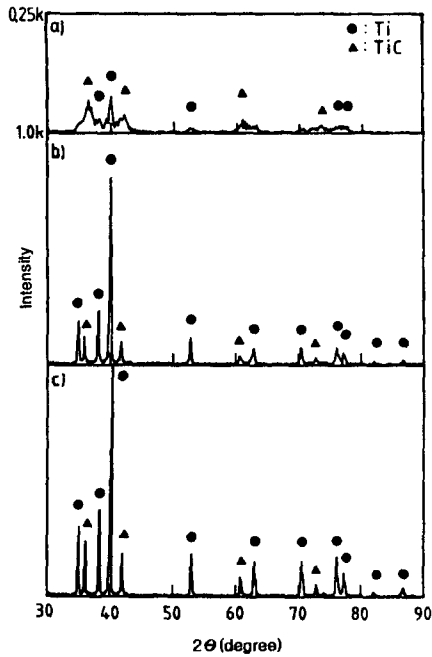


Fig. 5. Variation of X-ray diffraction of as-milled Ti-C powders for 20vol% TiC with annealing temperature. (a) As milled (b) 600°C (c) 800°C

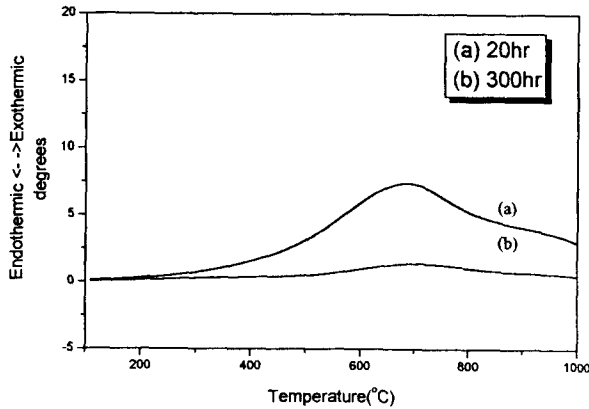


Fig. 6. Variation of DTA curves of as-milled Ti-20vol%TiC powder with milling time. (a) 20hr (b) 300hr

계 나타난 부분의 회절패턴을 분석한 결과 그림 9.(b)와 같이 Ti임을 확인할 수 있었다.

3-3. 복합재의 기계적 성질

그림 10은 각 복합재의 성형온도에 따른 미세경도값의 변화를 나타낸 것으로 TiC의 vol.%에 관계없이 1000°C에서 1200°C까지는 약간의 경도감소를 보였지만 1400°C에서는 경도가 상당히 감소하였으며, 대체로 성형온도가 증가함에 따라 경도값은 감소하였다. 이는 그림 7에서 보듯이 온도의 증가에 따라 Ti-TiC혼합상의 결정립 성장에 기인한 경도값 감소로 판단된다.

그림 11은 고온안정성을 조사하기 위해 1200°C에서 성형한 각 복합재료를 600°C에서 열처리하였을 때 열처리시간에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 600°C의 온도에서 80시간의 열처리 후에도 경도값은 거의 일정하였다.

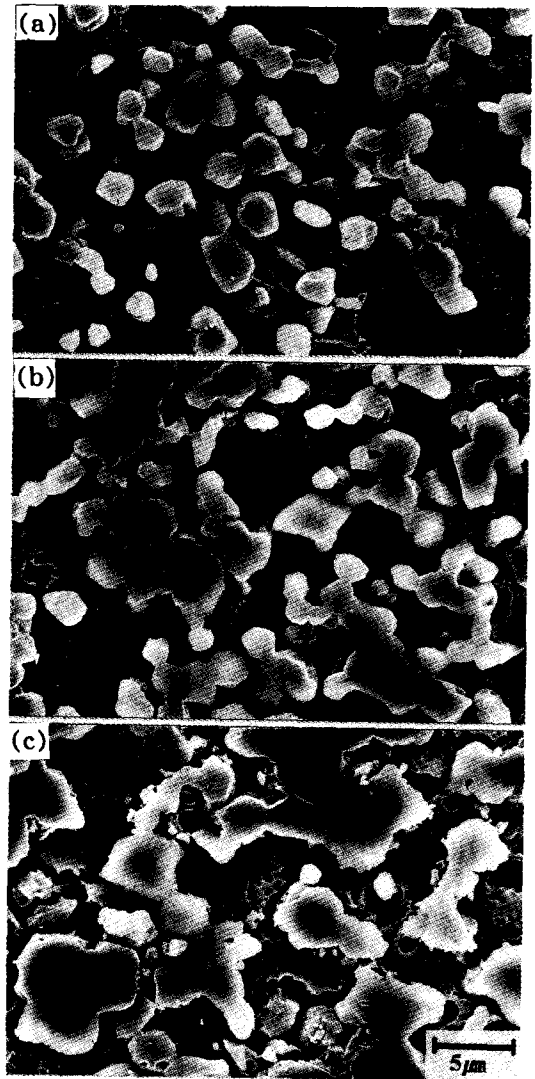


Fig. 7. SEM micrographs of Ti-20vol%TiC compact with respect to different hot pressing temperature. (a) 1000°C (b) 1200°C (c) 1400°C

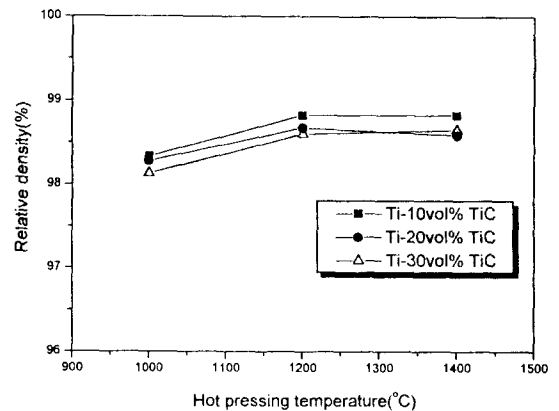


Fig. 8. Variation of relative density of Ti-TiC compact with hot pressing temperature.

따라서 Ti-TiC 복합재료가 열적으로 안정함을 알 수 있었다. 비교재인 Ti-6Al-4V 합금을 동일한 조건으로 열처리한 후 경도를 측정된 결과 Ti-10vol.%TiC와는 비슷하였으나 20vol.%TiC 이상보다는 훨씬 낮은 경도값을 나타내었다.

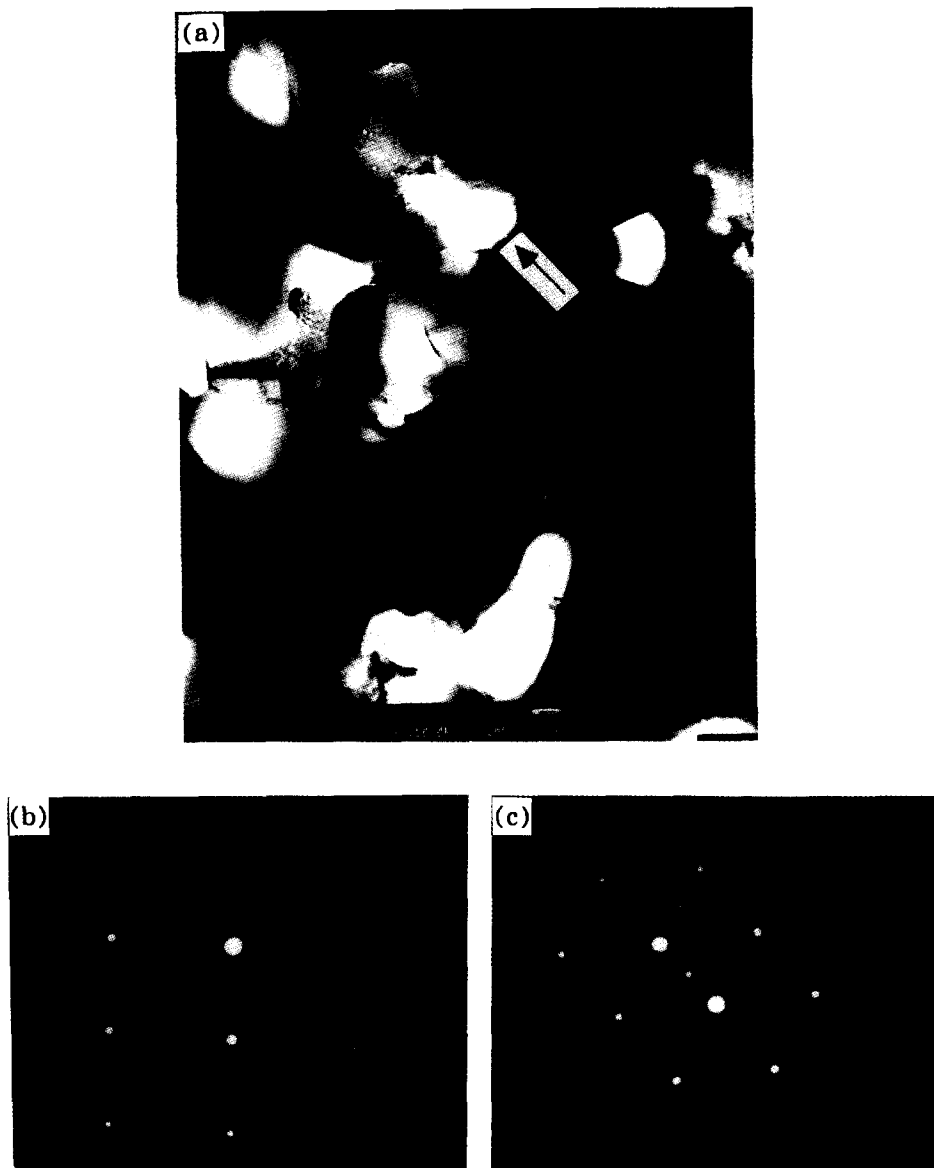


Fig. 9. TEM micrographs and diffraction patterns of Ti-20vol.%TiC compact hot pressed at 1200°C. (a) Bright field image. (b) Diffraction pattern of Ti grain (Beam direction : $[5\bar{1}43]$) (c) Diffraction pattern of TiC particle (Beam direction : $[110]$)

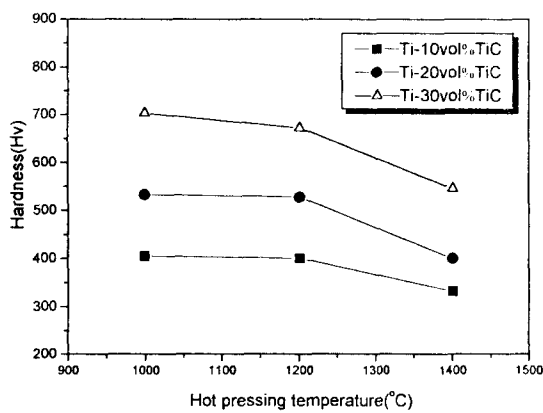


Fig. 10. Variation of micro-Vickers hardness with hot pressing temperature.

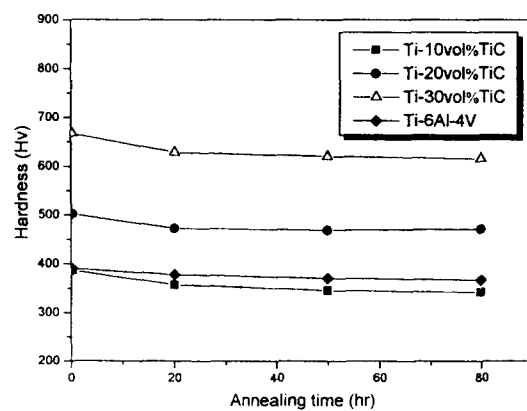


Fig. 11. Variation of micro-Vickers hardness of Ti-TiC compact with annealing time.(annealing temperature : 600°C)

그림 12는 열간성형한 각각의 Ti-TiC 합금과 Ti-6Al-

4V 합금을 600°C에서 고온압축시험하였을 때 항복강도 및

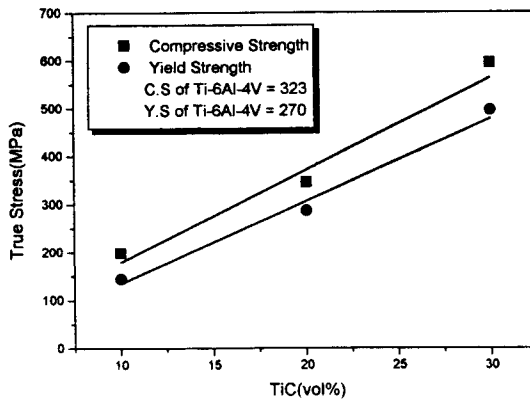


Fig. 12. Variation of compressive strength and yield strength with TiC vol%

압축강도를 나타낸 것으로 항복점이 명확하게 나타나지 않아 항복강도는 0.2%의 변형이 생기는 점에서 측정된 값을 사용하였다. 그림에서 보듯이 TiCvol.%의 증가에 따라 압축강도는 거의 선형적으로 증가하였으며, 같은 조건으로 시험한 Ti-6Al-4V 합금에서는 20vol.%TiC 이상의 Ti-TiC 복합재료에서 보다 우수한 압축강도를 나타내었다.

따라서 위의 결과를 종합해볼 때 반응밀링에 의해 미세한 TiC 및 Ti 결정립이 형성되었으며, 이러한 분말을 열간압축 성형했을 때 미세한 TiC가 Ti 기지에 균일하게 분포하여 분산강화효과가 큰 장점을 가지고 있다. 하지만 이러한 Ti-TiC 복합재료를 고온재료로 활용하기 위해서는 고온안정성 및 항복강도 이외에 인성(toughness)도 고려해야 하므로 이에 대한 연구가 향후 필요한 분야라고 판단된다.

4. 결 론

티타늄과 활성 탄소를 원료분말로 하여 반응 밀링법에 의해 Ti/TiC 복합분말을 제조하고 진공열간 압축성형에 의해 복합재를 제조한 후 미세조직과 고온안정성 및 고온 기계적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응밀링법에 의해 티타늄과 활성 탄소를 원료 분말로 하여 밀링한 결과 약 300시간 후에 Ti/TiC 복합분말의 제조가 가능하였으며, 제조된 분말은 약 5 μ m의 미세한 구형의 분말이었다.

2) 반응밀링된 분말을 1200 $^{\circ}$ C에서 1시간동안 진공열간 압축성형한 경우 이론밀도의 98%에 가까운 우수한 복합재를 얻었고, 약 2~3 μ m의 미세한 Ti-TiC 혼합상이 티타늄 기지 전반에 걸쳐 고르게 분산되어 뛰어난 분산 강화효과를 나타내었다.

3) 복합재의 경도는 TiC vol.% 증가에 따라 현저히 증가하였고, 고온안정성도 우수하였다.

4) 700 $^{\circ}$ C 고온압축시험의 경우, TiCvol.%의 증가에 따라 압축강도는 증가하였고, Ti-20vol.%TiC에서 330MPa 이상의 높은 압축강도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. D. Lewis III, M. Singh and S. G. Fishman, *Advanced Materials & Processes*, **7**, 29(1995).
2. D. Eylon, R. R. Boyer and D. A. Koss, *Beta Titanium Alloys in the 90's*, TMS Publications, Warrendale, PA, 1(1993).
3. 濟卓, 古田忠彦: 素形材, **6**, 7(1994).
4. M. H. Loretto and D. G. Konitzer, *Metall. Trans. A.*, **22A**, 1579(1991).
5. D. G. Konitzer and M. H. Loretto, *Acta Metall. mater.*, **37** (2), 397(1989).
6. J. Chen, Z. Geng and B.A.Chin, *In High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, Material Research Society Symposia Processing*, MRS, Pittsburgh, Pa., **83**, 447(1993).
7. J. Y. Huang, L. L. Ye, Y. K. Wu and H. Q. Ye, *Metall. Trans. A.*, **26A**, 2755(1995).
8. Yoon Choi and Shi-Woo Rhee, *J. Mater. Res.*, **8**, 12, 3202(1993).
9. Y. Lin, R. H. Zee and B. A.Chin, *Metall. Trans. A.*, **22A**, 859(1991).
10. J. D. Verhoven, E. D. Gibson, F. A. Schmit and D. K. Finnemore, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1449(1980).
11. Ostenson and D. K. Finnemore, *Adv. Cry. Eng.*, **28**, 501(1982)
12. R. Flukiger, R. Akihama, S. oner, E. J. McNiff, Jr and B. B. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 810(1977).
13. J. S. Benjamin, *Material Science Forum*. **88-90**, 1(1992).
14. H. Danninger, G. Jangg and J. Zbiral, *Solid State Powder Processing*, Ed. by A. H. Clauser and J. J. deBarbadillo, The Minerals, Metals & Materials Society (1990).
15. P. Sahoo and M. J. Koczak, *Mater. Sci. and Eng.*, **A131**, 69(1991).
16. S. Ranganath and J. Sbrahmanyam, *Metall. Trans. A.*, **27A**, 237(1996).
17. L. L. Ye and M. X. Quan, *Processing of 2nd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*, Ed. K. D. Shin, J. K. Yoon and S. J. Kim, The Institute of Machinery and Materials, 2143(1990).
18. J. Y. Huang, L. L. Ye, Y. K. Wu and H. Q. Ye, *Metall. Trans. A.*, **26A**, 2755(1995).
19. W. Y. Yang, H. C. Yi and A. Petric, *Metall. Trans. A.*, **26A**, 3037(1995).
20. S. Ranganath and J. Subrahmanyam, *Metall. Trans. A.*, **27A**, 237(1995).