

탄화물첨가 TiC기지 서멧의 입성장 거동

신순기 · 이준희[†] · 이상화

동아대학교 재료금속 · 화학공학부

Behaviors of Grain Growth in Carbide Added TiC Matrix Cermets

Soon-Gi Shin, Jun-Hee Lee[†] and Hwa-Sang Lee

Division of Metallurgical and Materials, and Chemical Engineering Dong-A University
840, Hadan 2-dong, Sahagu, Busan 604-714, Korea

(2002년 9월 23일 받음, 2002년 10월 19일 최종수정본 받음)

Abstract The growth rate of solid grains in TiC-XC-2vol% and TiC-XC-30vol% Ni cermets, where X=Zr, W or Mo, was fitted to an equation of the form $d^3-d_0^3=Kt$. The grain growth behavior during liquid phase sintering at 1673K decreased markedly with addition of Mo₂C or WC and increased with addition of ZrC. The contiguity ratio was greater in the alloys with smaller growth rate constant and decreased with increasing Ni content in the TiC-Mo₂C-Ni cermet. The grain growth mechanism could be explained by the effect of contiguous grain boundaries in restricting the overall grain growth.

Key words: Cermets, titanium carbide, grain growth, contiguous carbide, liquid phase sintering

1. 서 론

TiC(고상)^{1,2)} 기지에 결합상으로 Ni(액상)을 첨가한 TiC-Ni계 서멧은 일반적으로 액상 소결^{3,4)}에 의해 제조되며, 그 소결 조건은 엄격하게 관리된다. 그 이유는 소결 시 일어나는 고상 입자의 미세한 직경(d) 변화가 본 서멧의 기계적 특성은 물론 공구의 수명 등에도 큰 영향을 미치기 때문이다.^{5~7)} 따라서 소결 시 일어나는 입자 성장의 거동과 기구에 관한 연구는 우수한 서멧 공구를 얻기 위해선 필수 불가결한 것이라 생각된다. TiC-Ni계를 비롯한 각종 탄화물 기지 서멧의 입성장 거동에 대한 연구는 Warren^{8,9)}과 Exner^{10,11)} 등에 의해 집중적으로 연구되었다. Warren^{8,9)}은 코발트가 액상으로 존재할 때의 여러 탄화물에 대한 입성장 기구를 조사한 결과, VC와 Mo₂C는 확산속도로 설명되지만, TiC, HfC, TaC, NbC기지의 경우, d^3 은 소결시간(t)에는 비례하나 성장 속도 상수의 값이 이론치와 다소 차이가 있기 때문에 확산속도로 볼 수 없음을 밝혔다. 한편, Lindau¹²⁾ 등은 Mo과 W를 첨가한 TiC-Ni서멧의 탄화물의 입자 성장 기구를 계면 반응속도라고 주장하였지만 명확한 실험적 근거를 제시하지 못하였다.

본 연구에서는 Ni를 결합금속으로 한 TiC 기지 서멧 제조시, 흔히 이용되는 Mo₂C^{13,14)}를 비롯하여 그 밖의 ZrC, WC 등의 탄화물을 첨가하여 이들이 합금 조직(탄화물상의 입경 변화)에 미치는 영향을 고찰하였다. 또 이러한 실험 결과를 바탕으로 고상입자간 접촉계면의 존재가 입성장에 미치는 영향을 액상량과 고상입자의 접촉율을 인자로 하

여 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 원료는 시판중인 TiC(평균입경 1.5 μ m), Mo₂C(3.3 μ m), ZrC(1.8 μ m), WC(1.5 μ m)(Japan New Metals Co., Ltd), Ni(2.7 μ m, Hermann C. Strack Berlin GmbH & Co. KG, Germany) 분말을 사용하였으며, 제조한 합금의 조성은 TiC-XC-2vol%Ni, TiC-XC-30vol%Ni이다. 여기서 XC는 첨가된 탄화물을 말하며 첨가량은 종류에 관계없이 XC/(XC+TiC)=0.1로 일정하게 하였으며, Mo₂C 첨가합금의 경우에는 Ni량을 2~60 vol%로 변화시켰다. 또한, 제조된 합금의 탄소량은 2상 영역내¹⁵⁾에서 고탄소 쪽에 위치하도록 조정하였다. 소정의 조성으로 칭량된 분말을 TiC-Ni 서멧제 불과 포트로 에탄올 용매 중 24시간 밀링하여 6kPa의 Ar기류 중에서 건조시킨 후, 초경합금제의 금형을 이용하여 98MPa의 압력으로 30 \times 10 \times 7mm³의 압분체로 성형하였다. 압분체는 진공 중에서 1673K까지 6K/min로 승온하여 1시간 유지한 후, 1073K까지 200K/min로 냉각하여 이후 노냉하는 방법으로 소결하였으며, Ni량이 적은 2vol%의 경우에는 진공 중 1973K에서 1시간동안 핫프레스하여 상대밀도 100%의 소결체를 제조하였다. 다음에 이들 소결체를 진공 중에서 1073K까지 가열한 후, 91kPa의 Ar기류 중에서 1673K까지 승온시켜 9-29시간동안 재가열하여 입성장시켰다. 소결된 시편의 단면을 다이아몬드 슬러리를 이용하여 연마 후 조직을 관찰하였으며, 주사 전자 현미경(SEM)의 미세조직사진을

[†] E-mail: jhlee@mail.donga.ac.kr

이용하여 고상 입자의 평균 입경 (mean intercept length)¹⁵⁾ 과 접촉율 (contiguity ratio, C_c)^{17,18)} 을 측정하였다. 입경은 약 1000개의 입자를 측정된 평균값이며, 접촉율은 $2N_{ss} / (N_d + 2N_{ss})$ ^{17,18)} 의 관계식을 이용하여 구하였다. 이 식에서 N_{ss} 는 고상 입자끼리의 접촉 계면의 수, N_d 은 고상입자와 액상과의 접촉계면의 수를 나타내며 소결한 합금의 액상 성분은 EPMA (Hitachi HF-2000) 를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 TiC-30 vol% Ni 합금에 각종 탄화물을 일정한 첨가하여 1673K에서 30시간동안 소결한 후의 미세 조직을 나타낸 것이다. 그림에서 검은 부분은 고상 입자이며 흰 부분은 결합상인 Ni이다. 결합상 중에 침상의 θ 상 또는 유리탄소⁴⁾가 관찰되지 않은 것으로 보아 예상대로 2상 합금¹⁵⁾임을 확인할 수 있다. 탄화물의 입경은 ZrC 첨가 합금의 경우 무첨가 합금에 비해 성장하였으며, Mo_2C , WC 첨가합금의 경우는 상당한 입자 미세화 효과가 나타남을 알 수 있다. 그리고 Mo_2C , WC 첨가합금의 경우 전형적인 이중 구조 입자의 형태^{19,20)} (이하 이러한 조직을 코어-립구조라 칭함)를 나타내며, 중앙부의 검은 부분은 TiC, 그 주변의 회색부분은 TiC와 첨가탄화물의 고용체, 즉 (Ti, X)C로 구성되어 있음을 알 수 있다.²¹⁾ 이러한 코어-립 형성 기구에 대해서는 확산 현상에 기초한 Humenik²²⁾, 山家²⁰⁾ 등

에 의한 제안도 있지만, 상태도를 이용하여 잔존 TiC 입자 표면 위에 (Ti, Mo)C 고용체 탄화물의 석출에 의한 기구를 제안한 스텔즈키²³⁾의 설명으로 보다 쉽게 이해할 수 있다. 또한, 첨가합금 모두에서 30시간 소결 후에도 탄화물 입자는 서로 어느 정도 접촉한 상태로 성장한다는 것을 알 수 있었으며, 무첨가 합금의 경우 부분적이기는 하나 입자 모양이 둥글게 되는 흥미로운 사실도 관찰할 수 있다. 후자에 대해서 $Ti_{(1-x)}C_x$ 에서 X가 감소함에 따라 나타나는 특성²⁴⁾이라는 주장도 있지만 아직 확실히 밝혀지지 않고 있다.

Fig. 2는 Fig. 1의 미세 조직을 이용하여 측정된 고상 입자 (첨가 합금의 경우는 코어-립구조의 입자전체)의 d^3 과 t 와의 관계를 나타낸 것이다. 첨가된 탄화물의 종류에 관계없이 어느 합금에서도 d^3 과 t 사이에는 비례관계, 즉 다음의 (1)식이 성립하는 것을 알 수 있다.

$$d^3 - d_0^3 = Kt \quad (1)$$

여기서 K 는 고상 입자의 성장 속도 상수, d_0 는 $t=0$ 일 때 고상입자의 평균 입경을 나타낸다. 따라서 Fig. 2에서 나타난 직선의 기울기가 K 에 해당하므로 (1)식을 이용하여 각 합금에 있어서 K 의 실측값을 구할 수 있다.

우선 TiC-Ni 합금에 대한 K 의 이론값을 알아보기로 한다. 일반적으로 액상 소결 이론²⁵⁾에서 용해·재석출에 의한 고상입자의 성장 기구는 대개 두 가지로 설명된다. 첫번째

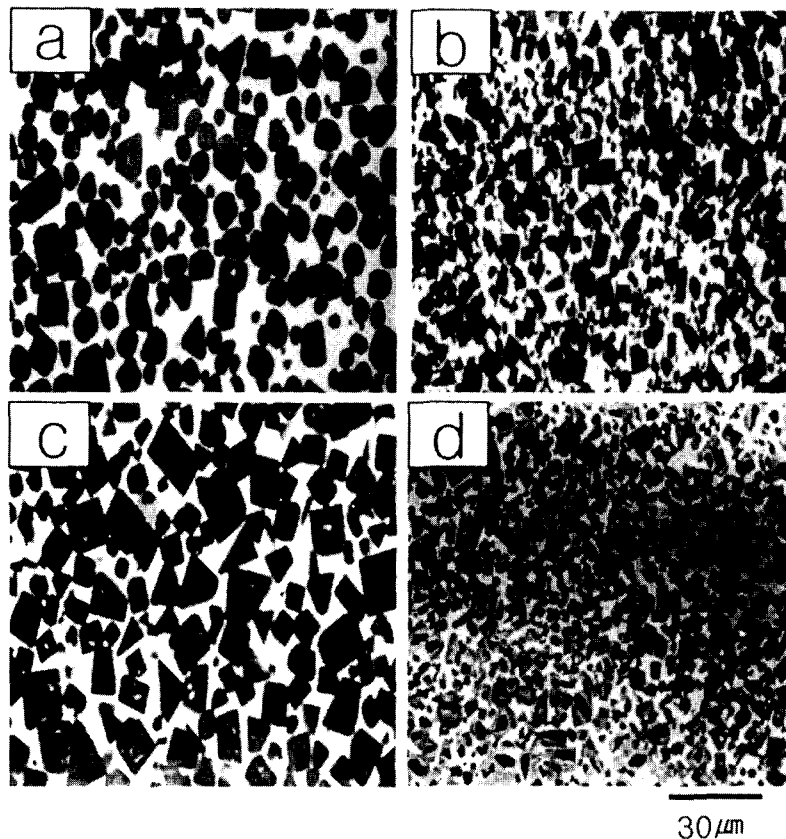


Fig. 1. Micrographs of TiC-XC-30 vol% Ni cermets sintered at 1673K for 30hrs, where XC=(a) no addition, (b) ZrC, (c) Mo_2C , (d) WC.

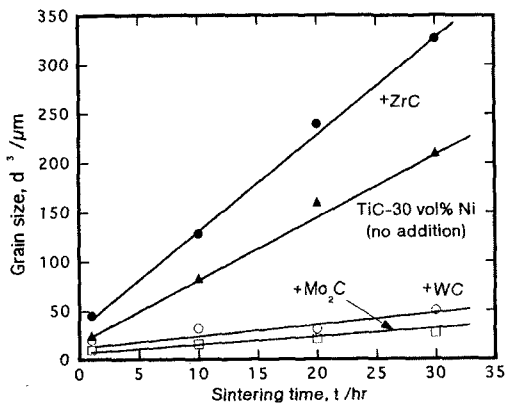


Fig. 2. Variation of grain size of the solid phase as a function of sintering time for TiC-XC-30 vol% Ni cermets.

는 소결온도에서 액상중에 용해된 용질원소의 확산에 의해 윗속되는 과정, 즉 확산윗속^{26~29)}이다. 두 번째는 액상과 고상 입자간의 계면에서 일어나는 반응에 의해 윗속되는 과정 즉, 계면 반응윗속^{25, 30~33)}이다. Lifshitz²⁷⁾와 Wagner²⁵⁾에 의하면 액상 중 고상 입자의 성장이 첫번째의 기구에 의해서 일어날 경우, 고상 입자의 d 와 t 의 사이에는 앞에서 언급한 (1) 식의 관계가 성립하며 K 의 이론값(K_D)은 다음의 (2) 식으로 구하여진다.

$$K_D = 8\gamma_{sl}\Omega^2DC_0/9RT \quad (2)$$

한편, 두번째의 기구^{26, 28, 30)}에 의하여 일어날 경우에는 (1) 식의 지수 3이 2로 감소되며, 그 때 K 의 이론값(K_R)은 아래 (3) 식에 의해 구하여진다.

$$K_R = 14\gamma_{sl}\Omega^2K_rC_0/81RT \quad (3)$$

여기서 γ_{sl} 는 고상입자와 액상간의 계면 에너지, Ω 는 고상 입자의 몰체적, K_r 은 계면 반응 상수, D 는 액상중 고상입자 성분의 확산 계수, C_0 는 액상 중 고상입자의 용해도, R 는 기체상수, T 는 소결 온도를 나타낸다. 이론값을 계산하기 전에 먼저 C_0 와 K_D , K_R 과의 관계를 고찰해 보기로 한다.

(2)와 (3) 식으로부터 C_0 는 K_D 와 K_R 의 어느 경우와도 비례 관계를 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 어느 과정에 의해 윗속된다고 하더라도 C_0 는 K_D , K_R 값에 따라서 비례적으로 변한다는 것을 의미한다. 그렇지만 Table 1에 나타낸 액상 중의 고상 성분 분석 결과를 보면 모든 합금에서 Fig. 2의 기울기 값의 순서(+ZrC>TiC-30vol%Ni(no addition)>+WC)+Mo₂C)에 무관하게 거의 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과는 C_0 분석값의 대소만으로는 Fig. 2에서 나타난 결과를 설명할 수 없다는 것을 의미한다.

Table 2는 상기 (2) 식을 이용한 계산에 사용된 인자들의 값^{15, 34)}과 본 연구에서 설정한 소결온도(1673K)에서 계산한 TiC-Ni 서멧의 K_D 값을 나타내었다. 이 이론값($2.6 \times 10^{-19} \text{m}^3/\text{sec}$)은 Fig. 2에서 구한 실험값($1.70 \times 10^{-21} \text{m}^3$

Table 1. Concentration of C, Ti and X in liquid phase for TiC-XC-30 vol% Ni cermets sintered at 1673K for 30hrs. X is metal element of added carbide.

Alloys	Contents of C, Ti and X in liquid phase/at%		
	C	Ti	X
+ MoC	4.2	5.0	0.2
+ WC	4.6	5.5	0.1
TiC-30 vol%Ni (no addition)	4.1	5.1	-
+ ZrC	4.1	5.1	0.2

Table 2. Parameters and calculated growth rate constant by equation (2) for TiC-Ni cermet.

Parameters	Values
γ_{sl}	0.44J/m ²
Ω	$1.2 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{mol}$
C_0	$1.6 \times 10^4 \text{mol}/\text{m}^3$
D	$4 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$
K_D	$2.6 \times 10^{-19} \text{m}^3/\text{s}$

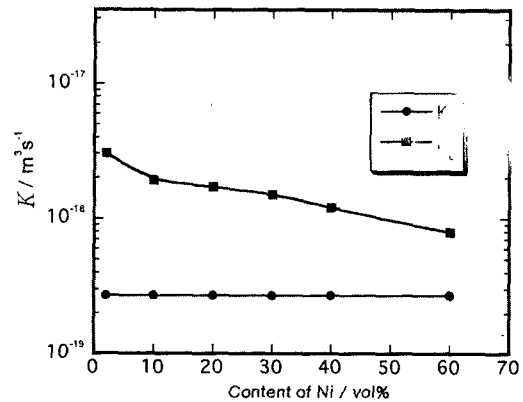


Fig. 3. Variation of theoretical growth rate constant of the solid phase as a function of Ni content for TiC-Ni cermet.

/sec)보다 약 10^2 정도 크다. 또 (2) 식의 유도과정^{25~28)}을 살펴보면, 이 식은 액상의 체적율이 거의 100%에 가까운 경우로 가정하고 있다. 그러나 Voorhees³⁵⁾ 등의 연구에 의하면, 액상량이 적을 때의 성장속도상수는 다음 (4) 식과 같이 액상의 체적율(V_L)에 크게 의존한다.

$$K_L = [\alpha^2 / \{1 - (1 - V_L)^{1/3}\}] \cdot K_D \quad (4)$$

여기서 α 는 고상 입자의 평균 입경과 입계 입경과의 비를, K_L 은 V_L 을 고려한 성장속도상수를 나타낸다.

Fig. 3은 TiC-Ni 서멧에 대하여 (2) 식을 이용하여 Table 2에서 계산한 K_D 와 (4) 식을 이용하여 구한 K_L 을 Ni량의 함수로서 나타낸 것이다. Ni량이 증가하면 점차적으로 K_L 이 작아지는 것을 알 수 있다. 여기서 Ni량이 증가

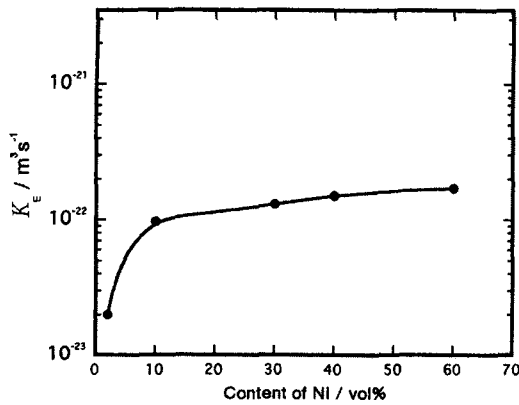


Fig. 4. Variation of experimental growth rate constant of the solid phase as a function of Ni content for TiC-Mo₂C-Ni cermets sintered at 1673K.

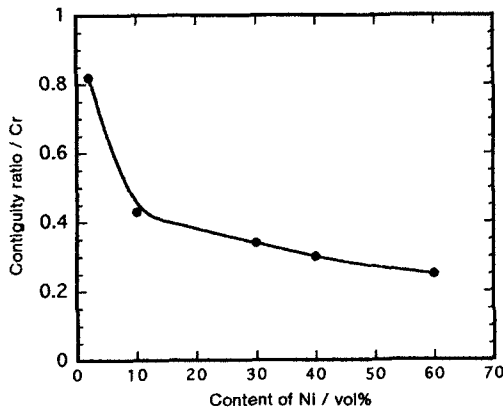


Fig. 5. Change in contiguity ratio as a function of Ni content for TiC-Mo₂C-Ni cermet.

할수록 K_L 이 감소한 것은 Ni량의 증가에 따라 고상입자 성분의 유효 확산 거리가 증가하였기 때문으로 사료된다.

Fig. 4는 TiC-Mo₂C-Ni 서멧의 Ni량에 따른 K 의 실측값 (이하 K_E 라 칭함)의 변화를 나타낸 것이다. K_E 는 10 vol% Ni까지는 급격히 증가하나 그 이후에는 증가폭이 점차적으로 감소한다. 이 결과는 Ni량에 따라 차이가 있기는 하나, TiC-Ni 합금의 K_D 보다 약 $10^3 \sim 10^4$ 정도 작으며, 또한 식 (4)에 의하여 예측된 결과 (Fig. 3중의 K_L)와는 거의 반대의 경향을 나타냄을 알 수 있다.

이상의 고찰로부터, C_s 와 K 의 실측값과의 비교, K 의 이론값과 실측값과의 비교, V_L 을 고려한 K_L 로도 본 연구의

결과를 설명할 수가 없음을 알 수 있다.

Fig. 1의 미세 조직에서 알 수 있는 바와 같이, 소결 시간이 30시간 지난 후에도 고상 입자들은 상당히 높은 접촉율을 유지하고 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 고상입자간의 접촉은 입성장이 용해·재석출에 의해 일어날 경우 고상 입자와 액상의 계면 면적을 감소시켜 K 에 직접적으로 영향을 미칠 것으로 사료된다. Mo₂C 첨가합금에 대하여 본 연구에서 측정한 C_s 와 Ni량을 함수로 하여 Fig. 5에 나타내었다. C_s 를 10 vol% Ni까지는 급격히 감소한 뒤 Ni량이 많아짐에 따라 조금씩 감소하는 경향을 나타낸다. 여기서 Cr의 감소는 고상/액상계면의 면적이 상대적으로 증가한다는 것을 의미한다. 60 vol% Ni합금의 경우에도 0.2 이상의 높은 접촉율을 나타낸다는 것은 대단히 흥미로운 사실이다. 다시 말하여 이러한 고상 입자간의 접촉에 의하여 생기는 고상과 액상과의 계면 면적의 감소는 K 를 작게하는 요인이 될 수 있을 것으로 추정된다.

한편 Yang³⁶⁾과 Warren^{9, 37)} 등은 고상 입자간의 접촉에 의해 형성되는 고상 고상계면이 K 에 영향을 미친다는 사실을 지적하고 있다. 또 간접적으로 이러한 사실을 시사하는 연구^{38~40)}도 다수 보고되고 있다. 이것은 입성장시 고상 입자간 접촉계면의 영향으로 인해 입자 전체의 성장 속도가 느려진다는 것이다. 다시 말하여 액상 중에서 접촉한 고상 입자들의 성장이 이루어질 때 고상·액상 계면이 입자접촉에 의해서 생긴 고상·고상 계면보다 큰 이동도를 가지므로 고상·고상 계면은 고상·액상 계면의 이동을 율속할 것이다.

Table 3은 TiC-XC-30 vol% Ni의 합금에서 d^3 과 t 와의 관계 (Fig. 2)로부터 구한 K 의 실측값과 Fig. 1의 조직 사진을 이용하여 측정한 C_s 를 비교한 것이다. 이것으로부터 C_s 이 높아질수록 실측값은 감소하며, 특히 입자 미세화 효과가 뚜렷하게 나타났던 WC, Mo₂C 첨가합금의 경우 ZrC 첨가합금에 비해 C_s 이 거의 2배의 높은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 고상 입자끼리의 접촉율이 높을수록 K 의 실측값이 작아지는 결과로부터 탄화물 첨가에 의한 고상 입자의 입성장 억제현상은 입자 접촉의 증가에 의한 것으로 사료되어 진다.

이러한 접촉 계면의 영향을 확인하기 위하여 액상량을 아주 적게한 합금의 입자 성장에 대하여 연구하였다.

Fig. 6은 TiC-2 vol% Ni에 각종 탄화물을 첨가한 합금 (탄화물 첨가량은 30 vol% Ni의 경우와 동일)을 핫프레

Table 3. The contiguity ratio (Cr) of solid phases and the experimental growth rate constant for TiC-XC-30 vol% Ni cermets.

	+ ZrC	+ Cr ₃ C ₂	TiC-30vol% Ni (no addition)	+ TaC	+ WC	+ Mo ₂ C
Contiguity ration(Cr)	0.20	0.21	0.26	0.26	0.29	0.31
Growth rate constant(m ³ s ⁻¹)	2.70×10^{-19}	2.53×10^{-21}	1.70×10^{-21}	2.70×10^{-21}	0.25×10^{-21}	0.15×10^{-21}

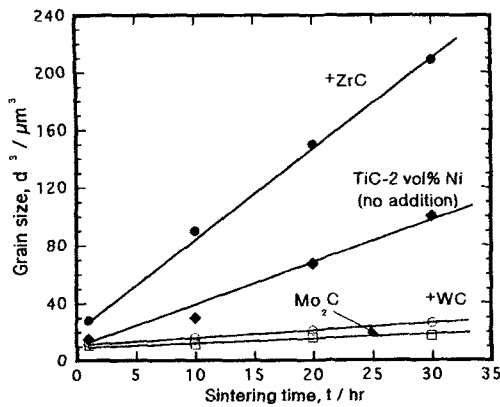


Fig. 6. Variation of grain size of the solid phase as a function of sintering time for TiC-XC-2 vol% Ni cermets

Table 4. Experimental growth rate constant of TiC-XC-2 vol% Ni cermets and ratio of A to B, where A is TiC-XC-2 vol% Ni cermets, and B is TiC-XC-30 vol% Ni cermets.

	+ZrC	TiC-2vol% Ni (no addition)	+WC	+Mo₂C
A (m³s⁻¹)	1.54 × 10⁻²¹	0.83 × 10⁻²¹	0.12 × 10⁻²¹	0.07 × 10⁻²¹
B (m³s⁻¹)	2.7 × 10⁻²¹	1.7 × 10⁻²¹	0.25 × 10⁻²¹	0.15 × 10⁻²¹
B/A	1.8	2.0	2.1	2.1

스를 이용하여 제조한 후 1673K에서 30시간 입성장시켜 측정된 d^3 과 t 와의 관계를 나타낸다. Fig. 2의 경우와 마찬가지로 d^3 과 t 와는 비례관계가 성립함을 알 수 있다. 여기서 Fig. 2와 6에서 구한 K 의 비를 Table 4에 정리하였다. K 값의 순서가 Table 3과 동일하며, 또 비도 첨가 탄화물의 종류에 관계없이 거의 2에 가까운 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이 결과는 TiC-XC-2 vol% Ni와 TiC-XC-30 vol% Ni합금의 입성장은 동일한 기구에 의하여 윤택되고 있다는 것을 의미한다. TiC-XC-2 vol% Ni 합금은 액상량이 극히 적으므로 주로 고상 계면에서의 물질 이동에 의하여 입성장이 일어난다고 보는 것이 타당하며, 이때의 입성장 거동이 30 vol% Ni 합금의 경우와 동일하므로 액상량이 많을 때에도 고상 입자간의 접촉 계면이 입자 성장 과정에서 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

TiC-XC-2 vol% Ni 및 TiC-XC-30 vol% Ni 서멧에 대하여 액상 소결시의 고상 입자의 성장 거동에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TiC-XC-2 vol% Ni, TiC-XC-30 vol% Ni 서멧에 Mo₂C, WC 첨가 시 입성은 미세화 되었고 ZrC의 경우에는 오히려 입성장을 촉진시켰다.

2) 각 탄화물 첨가합금들의 입자성장은 평균 입경 3승과 소결 시간과의 비례관계가 성립하였다.

3) 성장속도상수가 큰 첨가합금 일수록 고상 입자간의 접촉율은 작은 값을 나타내었다. 또 TiC-Mo₂C-Ni 합금의 경우 Ni량이 증가할수록 접촉율은 감소하였다.

4) TiC-XC-2 vol% Ni, TiC-XC-30 vol% Ni 서멧의 고상입자의 성장거동은 종래의 용해/재석출 기구만으로는 설명할 수 없었으며, 본 실험에서 관찰한 소결시 형성되는 탄화물 입자간의 접촉 계면이 중요한 역할을 하고 있는 것으로 사료되었다.

감사의 말

이 논문은 2001학년도 동아대학교 학술연구비(특정목적 과제) 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. E.K. Storms, The Refractory Carbides, pp. 11, ed., J.L. Margrave, Academic Press, New York and London, (1967).
2. H. Suzuki, K. Hayashi, I. Gawakatsu: J. Jpn. Int Met, 31 (9), 1100 (1967).
3. R.M. German, Liquid Phase Sintering, Plenum Press, New York, (1985).
4. 鈴木 壽, 超硬合金と焼結硬質材料(基礎と用), pp. 309, 丸善(株), (1986).
5. N.M. Parikh, J. Amer. Ceram. Soc., 40, 335 (1957).
6. H. Doi, Science of Hard Materials, pp. 312, Adam Hilger Ltd., Bristol and Boston, (1984).
7. H. Matsubara and T. Sakuma, Proc. of the International Institute of Sintering Symposium, pp. 1269, Elsevier Applied Science, (1987).
8. R. Warren, J. Less-Com. Met., 17, 65 (1969).
9. R. Warren, J. Mater. Sci., 7, 1434 (1972)
10. H.E. Exner, Z. Metallkde, 64, 273 (1973).
11. H.E. Exner, E.S. Marita and G. Petzow, Mod. Dev. Powder Met., pp. 315, ed., H. Hausner, Plenum Press, New York, (1971).
12. L. Lindau and K.G. Stjernberg, Powder Met., 19, 210 (1976).
13. M. Humenik and N.M Parikh, J. Am. Ceram. Soc., 39, 60 (1956).
14. N.M. Parikh and M. Humenik, J. Am. Ceram. Soc., 40, 315 (1957).
15. E.R. Stover and J. Wulff, Trans. Met. Soc. AIME, 215, 127 (1959).
16. R.L. Fullman, Trans. Met. Soc. AIME, 197, 447 (1953).
17. J. Gurland, Trans. Met. Soc. AIME, 212, 452 (1958).
18. E.E. Underwood, Quantitative Stereology, pp. 312, Addison-Wesley, Reading, MA, (1970).
19. T. Yamamoto, A. Jaroenworoluck, Y. Ikuhara and T. Sakuma, J. Mater. Res., 14 (11), (1999).
20. 山家 菱, 貞廣 孟史, 粉体および粉末冶金, 16, 190 (1969).

21. H. Suzuki, K. Hayashi and O. Terada, *J. Japan Inst. Met.*, **35**, 146 (1971).
22. D. Moskowitz and M. Humenik, Jr., *Modern Developments in P/M*, vol. 3, pp. 88, ed., H. H. Hausner, Plenum Press, N. Y. (1966).
23. H. Suzuki, K. Hayashi and O. Terada, *J. Japan Inst. Met.*, **35**, 936 (1971).
24. J.L. Chermant and M. Coaster, *J. Microscopy*, **109**, 269 (1977).
25. C. Wagner, *Z. Elektrochem.*, **65**, 581 (1961).
26. G.W. Greenwood, *Acta Metall.*, **4**, 243 (1956).
27. I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35 (1961).
28. S. Sarian and H.W. Wert, *J. Appl. Phys.*, **37**, 1675 (1966).
29. A.J. Ardell, *Acta Metall.*, **20**, 61 (1972).
30. H.E. Exner and H. Fischmeister, *Arch. Eisenhüttenwesen*, **37**, 417 (1966).
31. E. Hanitzsch and M. Kahlweit, *Z. Phys. Chem. I. N.F.*, **57**, 145 (1968).
32. E. Hanitzsch and M. Kahlweit, *Z. Phys. Chem. II. N.F.*, **65**, 290 (1969a).
33. E. Hanitzsch and M. Kahlweit, *Symposium on Industrial Crystallisation*, 130-141 (1969b).
34. R. Warren and M.B. Waldron, *Powder Metallurgy*, **15**, 180 (1972).
35. P.W. Voorhees and M.E. Glicksman, *Metall. Trans.*, **15A**, 1081 (1984).
36. S.G. Yang, S.S. Mani and R.M. German, *JOM*, April, **11** (1990).
37. R. Warren and M.B. Waldron, *Powder Met.*, **15**, 180 (1972).
38. D.S. Buist, B. Jackson, I.M. Stephenson, W.F. Ford and J. White, *Trans. Brit. Ceramic Soc.*, **64**, 173 (1965).
39. I.M. Stephenson and J. White, *Trans. Brit. Ceramic Soc.*, **66**, 443 (1967).
40. S.S. Kim and D.N. Yoon, *Acta Met.*, **31**, 1151 (1983).