

입자 응집이 중기/말기 미구조에 미치는 영향

손영돈 · 전병세

경남대학교 무기재료공학과
(1992년 8월 28일 접수)

Particle Agglomerate Effect on Intermediate/Final Microstructure

Young-Don Son and Byung-Sei Jun

Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam Univ.
(Received August 28, 1992)

요 약

등온상태에서 액상 소결을 이용하여 성형체의 불균일 요소가 소결의 중기/말기에 미치는 영향을 고찰하였다. 여러 종류의 기공 형태가 불균일 요소의 준위에 의해 발생되는 응력으로 중기/말기 단계동안 생겨났다. 48%의 성형밀도를 가진 시편은 소결체의 한 지역이 주위보다 더 빨리 수축하는 것을 보였다. 일반적으로, 이러한 치밀화 제한효소는 소결을 억제하고 큰 균열모양의 고립 기공들을 갖는 불균일한 미세구조를 유발하였다.

ABSTRACT

The purpose of this study was to describe the heterogeneity effects on Intermediate/Final microstructure in isothermal liquid phase sintering. Several kinds of pore shapes were made by the different in the heterogeneity stress level during Intermediate/Final stage. Specimen with 48% green density especially showed that the local regions of a sintered compact were subject to more rapid shrinkage than the surroundings. This densification limiting factors generally inhibited sintering and made the large isolated crack-like pore in heterogeneous microstructures.

1. 서 론

소결 이론과 그에 대한 실험은 주로 물질이동기구와 소결 운동역학에 중점을 두었으며, 대부분의 이론은 간단한 입자 모양(구형)과 간단한 입자 배열(예, 두개의 입자 배열)에 기초를 두고 있다^{1,2}. 그러나 일반적으로 가압성형은 입자응집, 입자와 틀 벽간의 마찰(die wall friction), 입자간 마찰(interparticle friction) 등과 같은 불균일 입자충진(nonuniform particle packing)의 요소들을 함유하고 있기 때문에 소결공정에서 이러한 내적, 외적 요인들이 중요한 변수로 작용하고 있다.

이러한 불균일 요소들을 함유한 성형체들은 균질한 성형체를 보다 큰 기공을 가지며, 기공의 분포 또한 넓다. 불균일 요소들은 소결하는 동안 일시적 또는 영구적 응력을 유발시켜 균열 모양의 결합, 불균일한 기공의 분포와 같은 미세구조상의 결합(damage)을 만들기 때문에 균일한 수축을 기대하기 어렵다³⁻¹⁰.

위에서 언급된 불균질 요소들의 효과는 입자의 크기, 분포 등에 따라 상당한 차이를 보일 수 있으며, 또한 소결 후기에서는 이러한 불균질 요소로부터 유발되는 응력들의 완화를 무시할 수가 없어 계(system) 해석에 많은 문제점이 있다. 그래서 이에 대한 접근법 중 하나로서 각 변수의 영향을 각각 고려하는 것이 있다. 따라서 실험계의 복잡성을 최소화하기 위해서는 새로운 실험설계를 고려하지 않을 수 없다.

본 실험의 목적은 등온 액상 소결(isothermal liquid phase sintering)을 이용하여 불균질 요소들 중의 하나인 입자응집이 중기/말기의 미구조(기공 형태 및 분포)에 어떠한 영향을 미치는가를 살펴보는 것이다.

2. 실험방법

2.1. 시편 설계 방식

중기/말기 단계서 평형을 이루고 있는 고립기공의 형

Table 1. The Structure of Two Phase Material Consisting of the Solid and Liquid in Powder Compacts¹²⁾ (V_s =volume fraction of solid, V_l =volume fraction of liquid).

No.	%TD		48	50	60	70	80	90	100
	Solid content								
1	V_s	48	48.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100.0
	V_l	0							
2		47	47.0	49.0	58.8	68.5	78.3	88.1	97.9
		1	1.0	1.0	1.2	1.5	1.7	1.9	2.1
3		45	45.0	46.9	56.2	65.6	75.0	84.4	93.7
		3	3.0	3.1	3.8	4.4	5.0	5.6	6.3
4		43	43.0	44.8	53.8	62.7	71.7	80.6	89.6
		5	5.0	5.2	6.2	7.3	8.3	9.4	10.4
5		40.5	40.5	42.2	50.6	59.0	67.5	75.9	84.4
		7.5	7.5	7.8	9.4	11.0	12.5	14.1	15.6
6		38	38.0	39.6	47.5	55.4	63.3	71.2	79.2
		10	10.0	10.4	12.7	14.6	16.7	18.8	21.8
7		36	36.0	37.5	45.0	52.5	60.0	67.5	75.0
		12	12.0	12.5	15.0	17.5	20.0	22.5	25.0
8		34	34.0	35.4	42.5	49.6	56.7	63.8	70.8
		14	14.0	14.6	17.5	20.4	23.3	26.2	29.2
9		32	32.0	33.3	40.0	46.7	53.3	60.0	66.7
		15	16.0	16.7	20.0	23.3	26.7	30.0	33.3
10		30	30.0	31.3	37.5	43.7	50.0	56.2	62.5
		18	18.0	18.7	22.5	26.3	30.0	33.8	37.5

태를 관찰하고, 비교검토하기 위해서는 성형방법은 다를지라도 각 시료의 $\rho/\rho_s=0.92$ 단계서의 액상량과 고상량은 같아야 하고 또한 이는 액상소결의 한 단계이므로 시편성형시 이를 고려하여 원료조합을 해야 한다.

액상 소결에서 성형체는 고상, 액상, 그리고 기공으로 이루어져 있고, 성형한 시편은 일정량의 기공을 함유하고 최종적으로 기공이 제거되어야 소결이 완결된다고 생각할 수 있다.

Kingery¹¹⁾는 액상량이 Vol.%.로 35 이상이 되면 viscous sintering으로 정의했는데, 이론상으로 보면 mono-size 입자가 Vol.%.로 74에 도달했을 때 재배열 과정이 종결되므로, 액상의 Vol.%.가 26 이상일 때 viscous sintering으로 보는 것이 타당하며, 또한 이론 상대밀도의 92%가 되면 고립기공이 생성되며 그 이후는 기공 소멸 단계로 간주할 수 있다.

따라서 실험을 행하지 않고 각 성형 시편들이 도달할 수 있는 재배열, 용해 석출 및 기공 소멸 단계를 표 1과 그림 1로 나타낼 수 있다¹²⁾.

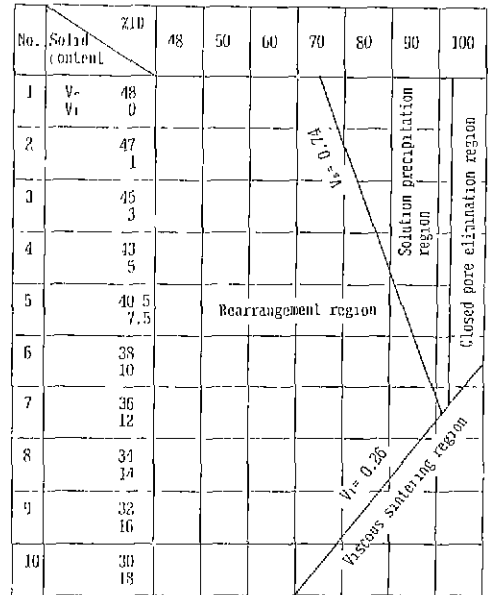


Fig. 1. Schematic representation of each stage during liquid-phase sintering¹²⁾.

이 그림 1을 이용하여, 첨가해야 할 소결조제의 양과 등은 소결할 때 시편의 밀도를 측정하면 소결한 시편의 상대밀도 수준에 따라 진행되어 가고 있는 과정을 관찰할 수 있다.

본 실험에서는 실험오차를 최대한 줄이고 신뢰성있는 액상 소결 과정으로 간주할 수 있을 3번 조성($V_s=45, V_l=3$)을 택하였다.

2.2. MAS glass 제조

유리의 조성은 17.5 MgO, 21.5 Al₂O₃, 61.0 SiO₂ wt%의 조성을 가진 Magnesium Alumino Silicate 삼성분체에서의 공정점이며 용점은 1355°C이다¹³⁾.

불순물 혼입을 방지하기 위하여 그림 2과 같이 Sol-Gel 공정을 택하였으며, 하소된 분말을 super kanthal furnace에서 1550°C melting한 후 급냉하여 attrition mill에서 2시간 분쇄 후 pot mill에서 40시간 분쇄하였다.

Shimadzu사의 Sald-1100으로 입도 분석한 결과 평균 입경 0.5 μm의 분말임을 확인하였다.

Sol-Gel 공정을 행한 후 제조된 유리의 용점과 상대도에서 제시한 용점을 비교해 보기 위해 Dupont사의 DTA 분석기를 통해 실시해 본 결과 그림 3과 같이 이론치와 거의 일치하였다.

2.3. 시편 제조

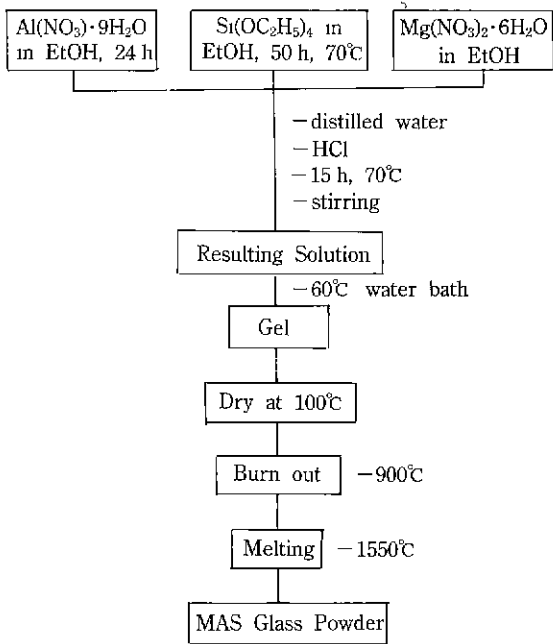


Fig. 2. Preparation of MAS Sol-Gel derived powder.

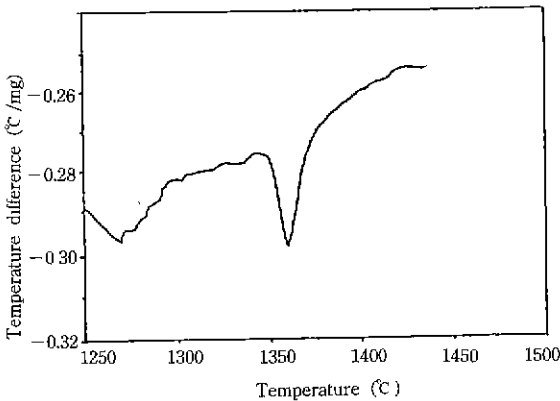


Fig. 3. DTA analysis of the MAS glass.

Sol-Gel 공정으로부터 제조한 MAS glass와 초미립(0.5 μm)의 Alumina powder(AKP 20)을 사용하였으며, 조합 계산은 표 1의 3번 조성으로 했다.

tape casting 시편의 경우는 표 2의 조성파 같고, slip casting의 경우 표 3의 조성으로 하는 slip을 그림 4과 같은 공정으로 그림 5와 같이 석고판위 내경으로 slip을 주입 성형하였으며, 성형된 시편은 3mm 두께로 가공 후 건조 오븐에 보관하였다. 또한 유기물질을 제거하기 위해 시편을 1000°C 에서 하소하였다. 그리고 가압 성형한 시편은 상대밀도가 $48 \pm 0.5\%$ 와 $58 \pm 0.5\%$ 가 되도록 가

Table 2. Composition of Tape Casting Slurries

component	composition	wt%
ceramic powders	Alumina	49.8
	MAS glass powder	2.2
liquid system	T.C.E	18.3
binder	5200 solution	27.3
plasticizer	polyethylene glycol cotyl phtalate	1.9
deflocculant	menhaden fish oil	1.0

Table 3. Batch Composition of Slips

Batch Composition	Al ₂ O ₃ +MAS glass (g)	H ₂ O (cc)	Dispersant (wt%)
D 0.5 W30	100	30	0.5
D 1.1 W30	100	30	1.1

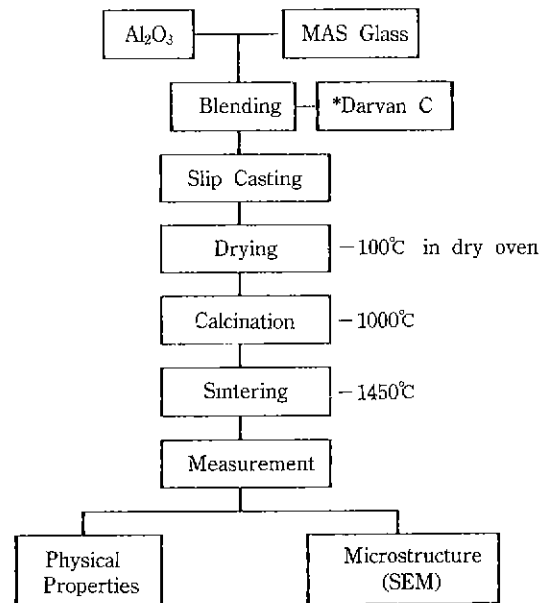


Fig. 4. Flow chart of experimental procedure.

*poly(methyl acrylate) ammonium salt R.T. Vanderbilt Co. (U.S.A.)

압하였다.

2.4. 소결

casting 시편은 1000°C 에서 하소한 것을 시편으로 하고, 가압 성형한 시편은 건조한 것을 시편으로 하여 1400°C, 1450°C, 1500°C 에서 일정시간 유지시켜 밀도 증진

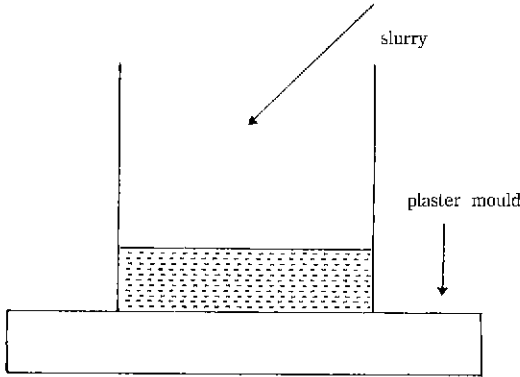


Fig. 5. The schematic diagram of slip casting mould.

과정을 관찰하였다. 최종적으로 등온소결온도를 1450℃로 고정된 후 각 공정에 해당하는 시편들이 상대밀도의 92%가 되도록 일정한 시간을 유지하였다.

사용한 전기로는 자체 제작한 MoSi₂ 발열체의 수평로로서, 중심온도에서의 오차는 ±5℃이다.

2.5. 물리측정 및 미구조 관찰

성형된 시편과 하소된 시편의 밀도는 증류수를 매체로한 아르키메데스 원리를 이용하여 구하였으며, 소결된 시편은 KSL 3114 방법으로 bulk density를 측정하였다. 미구조는 ISI사의 SEM(ABT-32 기종)으로 관찰하였고, X-선 회절분석은 Rigaku, RAD-III A로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 진성 유효응력(Intrinsic effective stress)과 불균일 요소

소결 후기는 통상 이론밀도의 92% 이상으로서 이러한 범위에서 소결체의 기공크기나 분포를 고려하여 소결거동에 영향을 주는 불균일 요소의 효과를 관찰할 수 있다.

소결 후기에서 미구조는 액상과 고상의 배열이 최적 에너지 상태에 도달할 것이고 이러한 기공들은 8% 이내로 고립 기공이 되게 된다¹⁶⁾.

불균일 요소들의 응력 준위(stress level)에 따라 여러 종류의 기공 형태가 만들어질 수 있다. 만약 분말 성형체에 불균일 요소가 개재되지 않는다면 진성 응력(intrinsic stress)만의 영향을 받을 수 있는데 이는 그림 6¹⁶⁾과 같이 소결이 진행됨에 따라 증기/말기 단계($\rho/\rho_1=0.92$)에서 갑자기 원기둥형 기공(cylindrical pore)이 구형 기공(spherical pore)로 될 때 생기는 응력으로서 이 진성

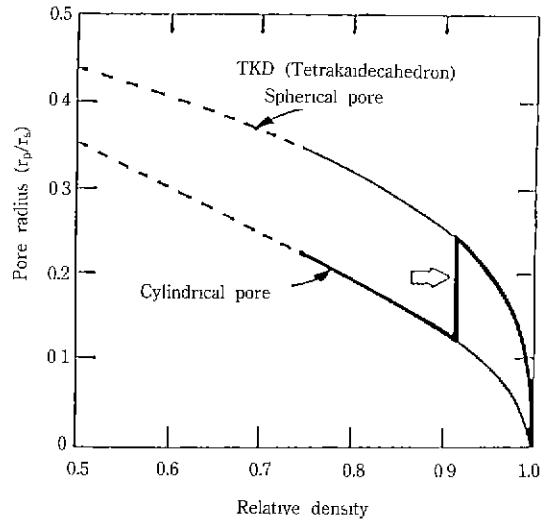


Fig. 6. Pore radius vs. relative density for cylindrical and spherical pore models for a tetraikadecahedron grain structure¹⁵⁾.

응력준위(untrinsic stress level)를 구해보면, 원기둥형 기공(cylindrical pore)에 대한 기공크기¹⁶⁾는

$$r_p = \left(\frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{6\sqrt{2}} \right)^{1/3} \left(\frac{(1-\rho)^{1/2}}{\rho^{1/2}} \right) r_s \quad (1)$$

구형 기공(spherical pore)에 대한 기공크기는

$$r_p = \left(\frac{1-\rho}{6} \right)^{1/3} r_s \quad (2)$$

여기서 r_p 와 r_s 는 각각 기공과 입자의 반경이고 ρ 는 상대밀도이다.

이들 관계를 밀도 증가에 따라 각각에 대해 r_p/r_s 를 그리면 그림 6로 표시되는데 그림 6에서 보여주고 있는 바와 같이 기공의 반경은 밀도의 함수이고 구형 기공의 반경은 같은 상대밀도에서 원기둥형 기공의 반경보다 크다. 또한 상대밀도가 92%되는 곳에서 원기둥형 기공이 구형 기공으로 급격히 변할 때 소결 구동력도 변하게 된다.

이때 $\Delta r_p \approx 0.12 r_s$ 이다. 그리고 액상 소결에서도 모세관 현상으로 유도된 접촉 응력은 밀도 증가에 기인한 접촉면적에 반비례한다.

만약 V_s 를 고체부피분율, V_l 는 액체부피분율, Φ 를 고체와 액체 사이의 이면각이라 하면 TKO의 접촉면적분율을 계산¹⁷⁾할 수 있다.

$$\beta_c(V_l, \Phi) = 1 - \beta(V_l, \Phi) V_s \quad (3)$$

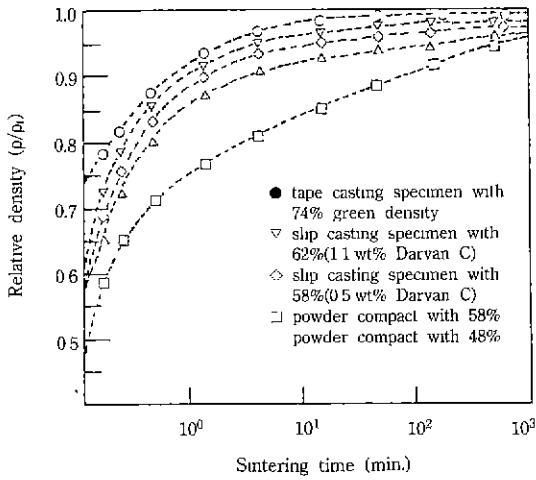


Fig. 7. Densification at 1450°C with samples (48.0%, 58.0% compacts, slip casting, and 74.0% tape casting).

여기서 $\beta(V_v, \Phi)$ 는 액체에 의해 접촉된 고체 입자 표면 분율이다.

이들 관계로부터 증기/말기 단계에서 원기둥형 기공에서 구형 기공으로 변화할 때 유효 응력(effective stress) 차이를 유도하던 원기둥형 기공(cylindrical pore)에 대한 정수압 응력,

$$\sigma = \frac{2\gamma_{LV}}{r_p} = \frac{8\gamma_{LV}}{r_s} \quad (4)$$

구형 기공(spherical pore)은

$$\sigma = \frac{15.4\gamma_{LV}}{r_s} \quad (5)$$

(4)식에서 (5)식을 빼면

$$\sigma_{diff} = \frac{7.4\gamma_{LV}}{r_s} \quad (6)$$

이 식 (6)에 액체 부피와 이면각의 효과를 고려하면

$$\sigma_{diff} = \frac{7.4\gamma_{LV}}{\beta_c(V_v, \Phi)r_s} \quad (7)$$

(7)식과 같이 된다. 이 (7)식은 증기/말기($\rho/\rho_0=0.92$)단계에서 원기둥형 기공에서 구형 기공으로 전환될 때 생기는 진성 유효 응력이다.

이들 관계는 시편에 불균일 요소가 전혀 없는 상태를 가정한 것으로서 이러한 경우 평균 고립 기공(equilib-

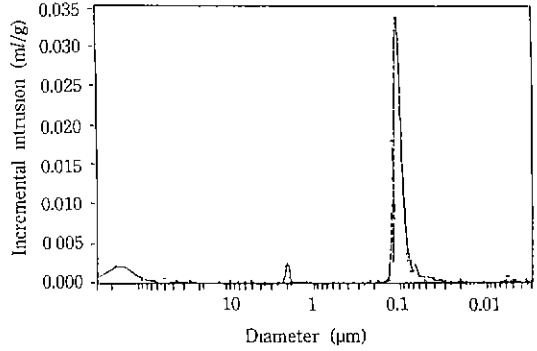


Fig. 8. Pore size distribution with slip casting specimen (0.5 wt% Darvan-C).

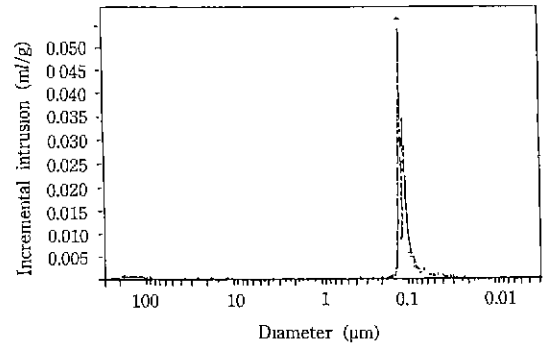


Fig. 9. Pore size distribution with slip casting specimen (1.1 wt% Darvan-C).

rium isolate pore)의 모양은 구형으로 존재하게 된다. 그러나 실제로는 시편에 많은 불균일 요소들이 개재해 있고 이들 불균일 요소들의 양이나 분포에 따라 여러가지 형태로 나타날 것으로 예측된다.

3.2. 불균일 요소에 의한 밀화 과정

미분말을 tape casting, 주입성형, 가압성형 공정 등에 의한 성형방법에 따라 개재되는 불균일 요소를 생각해 볼 때 가압성형에 의한 방법이 불균일 요소가 많이 개재될 것이라고 예측되고 기타 다른 성형체도 성형조건에 따라 변동이 있을 것으로 예측된다.

증기/말기($\rho/\rho_0=0.92$)단계에서의 미구조 관찰을 하기 위해 소결시 밀화증진 과정을 관찰한 결과 그림 7과 같다.

그림 7에서 보는 바와 같이 가압성형한 시편중 성형 밀도가 낮은(상대 이론밀도의 48%) 것은 시간이 경과함에 따라 밀화 증진이 잘 일어나지 않으며 상대 이론

밀도의 58%에 해당되는 것과 대조가 됨을 알 수 있다. tape casting한 시편은 밀화증진이 급격히 일어나고 있으며 이러한 현상은 역시 시편에 불균일 요소가 적기 때문으로 생각된다.

주입성형한 시편은 성형조건 즉 헤교제 양에 따른 분산조건에 따라 다소 차이가 나타나고 있다. 따라서 분산조건에 따라 주입 성형한 시편의 불균일 요소를 관찰하기 위해 porosimeter로 기공분포를 측정해 본 결과는 그림 8과 그림 9과 같다. 여기에서 헤교제의 양을 적게 넣은 시편(0.5 wt%)의 경우가 많이 넣은 시편(1.1 wt%)의 경우보다 기공분포가 넓고 또한 큰 응집입자에 의하여 약 100 μm 정도의 큰 기공이 많이 생성되어 있어, 이러한 큰 기공이 중기/말기에 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다. 이는 분산조건에 따라 불균일 요소(응집 입자들)의 개재되는 정도가 다른 것을 보여주는 증거이다.

따라서 이들 시편을 1400 $^{\circ}\text{C}$, 1450 $^{\circ}\text{C}$, 1500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 유지시간없이 소결하여 밀도 증진의 차이를 알아본 결과 그림 10과 같다. 보는 바와 같이 낮은 온도에서 큰 차이를 보이다가 1500 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 비교적 밀도값이 근접하고 있음을 알 수 있다. 이와같은 결과는 주입 성형의 분산조건에 따라 불균일 요소가 개재되는 정도가 다르며 높은 온도에서는 분산조건이 밀도에는 크게 기여하지 못함을 보여주고 있다. 이는 액상 생성 후 고온에서는 빠른 입자 재배열 현상이 일어나기 때문이라고 생각되며, 따라서 분산조건과 온도는 소결과정중 미구조 변화에 크게 기여하는 것으로 생각된다.

3.3. 중기/말기 단계에서 불균일 요소에 의한 미구조

중기/말기($\rho/\rho_s=0.92$) 단계로부터 액상-고상간의 계면에너지는 점차적으로 최저 에너지 단계로 접근하고 또한 후기에서는 기공률이 8% 이내로서 평형을 이루고 있는 고립기공은 불균일에 의한 응력 요인이 없다면 구형을 이룰 것으로 생각된다.

그러나 실제 계(system)에서는 이 단계에서 불균일 요소들의 응력 준위(stress level)에 따라 서로 다른 양상으로 나타날 수 있다. 일반적으로 유기된 불균일 요소의 응력 준위에 따라 소결 손상(damage)인 균열같은 결합돌(crack-like flaws), 기공들의 평면 배열들(planar arrays) 또는 여러 모양의 고립기공 형태로 존재하게 된다.

그림 11에서 보는 바와 같이 중기/말기 단계에서 평형을 이루고 있는 고립 기공들은 예측된 바와 같이 여러 양상으로 나타나고 있다. tape casting한 시편의 경우 비교적 균일한 기공 크기로 고루 분포되어 있다. 이러한

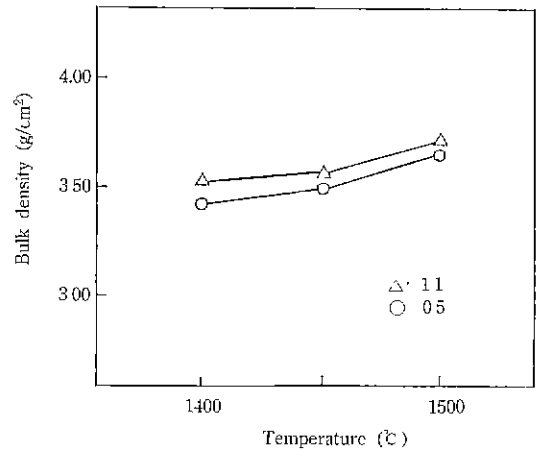


Fig. 10. Bulk density as a function of sintering temperature.

현상으로 인해 이 시편은 소결 후기에 거의 이론 상대 밀도에 도달하는 요인이 되기도 한다.

그러나 이와는 대조적으로 성형밀도가 48%되는 시편은 큰 기공을 형성하고 있으며 이는 소결과정중 국부적으로 응집된 큰 입자들 사이에 유기된 불균일 요소들에 의해 나타난 현상으로 이러한 요인들이 말기소결을 방해하는 것으로 사료된다.

58%의 경우는 또다른 양상으로서 느슨하게 충전된 48% 시편보다 불균일 요소들에 의한 영향을 덜 받는 것으로, 가압 성형한 시편들이 갖고 있는 일반적인 양상으로 생각된다. 이유는 0.5 μm 의 입자의 성형밀도가 58%에 해당하는 것으로 충전율이 비교적 좋은 것으로 평가되고 있기 때문이다.

이와 같이 가압 성형한 시편에서 소결하는 동안 평형을 이루고 있는 고립 기공의 모양이 다른 것은 액상소결 동안 중기단계에서 불균일 요소에 의한 응력이 불균일한 액상분포를 유도하며 나타난 현상이다.

결국 소결동안 어느 한부분이 주변보다 수축속도가 빨라 내부압력의 차이를 유발함으로써 미구조의 변화를 가져오는 요인으로 생각할 수 있다. 주입 성형한 시편의 경우 분산조건에 따라 중기/말기 단계에서는 그림 12에서 보는 바와 같이 분산성이 양호하지 않은 0.5 wt% 첨가한 시편은 1.1 wt% 경우와 비교하여 볼 때 기공이 크고 분포도 불균일하게 배열되어 있음을 보여주고 있다. 그리고 알루미늄과 MAS glass를 이론밀도의 92%까지 소결한 시편의 상을 XRD로 관찰한 결과 그림 13에서처럼 알루미늄과 MAS glass와의 반응으로 인한 새로운 상은 나타나지 않았다.

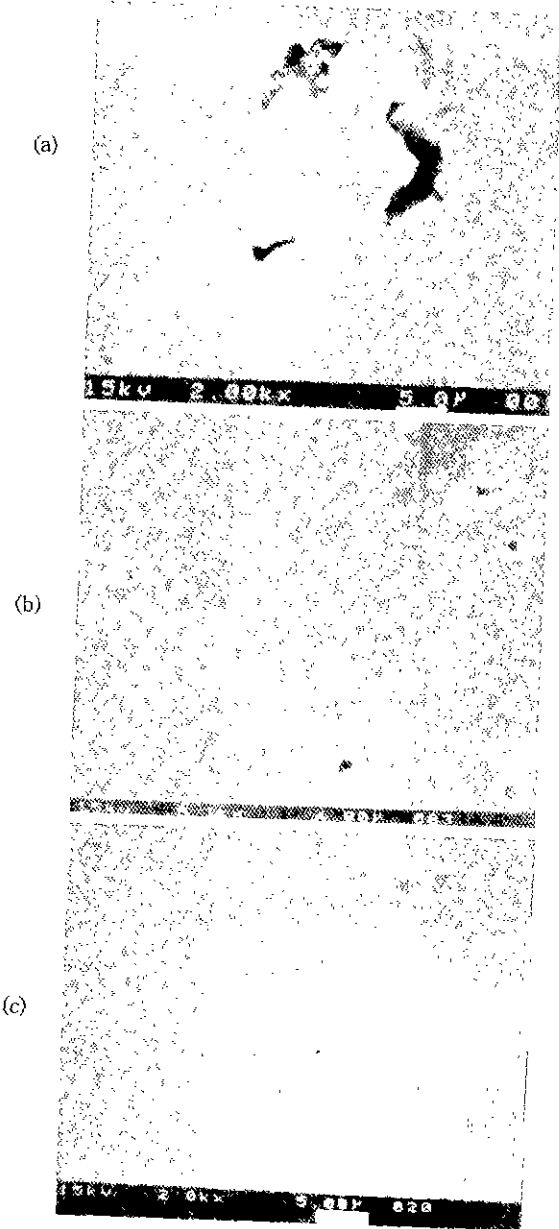


Fig. 11. Intermediate/final stage microstructure for the specimens with (a) 48%, (b) 58% green compacts, and (c) tape cast.

IV. 결 론

성형시 유발되는 불균일 요인에 의해 발생하는 응력의 양을 정량적으로 정확히 구하기는 대단히 어려운 일이다. 대부분의 시편들이 불균일 요소를 함유하기 때문에 중기/말기에서 유효 응력(effective stress)이 진성 응력

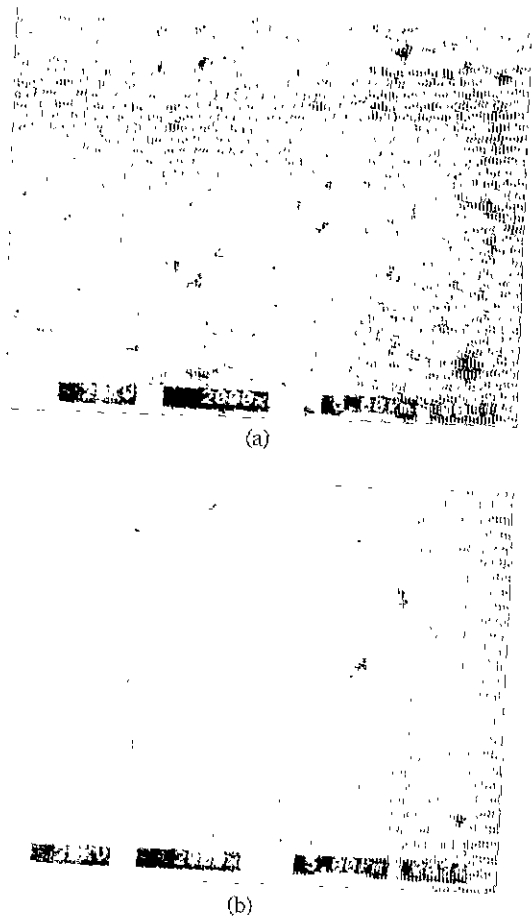


Fig. 12. Intermediate/final stage microstructure for the specimen with Darvan-C (a) 1.1 wt% (b) 0.5 wt%.

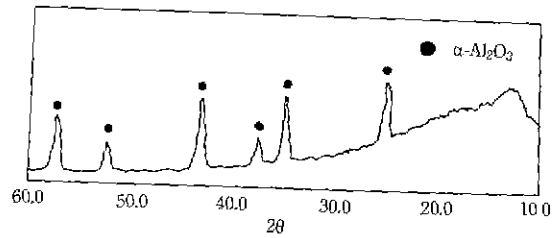


Fig. 13. XRD pattern of the sintered specimen (TD 92 %).

준위(intrinsic stress level)보다 커서 평형을 이루고 있는 고립 기공들이 구형을 유지하기는 확률적으로 볼 때 대단히 어렵다.

그러므로 본 연구에서 설계한 방식에 의해 실험을 행한

결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 성형방법에 따라 입자 응집 특성이 달라 성형 밀도의 변동이 있으며, 이에 따라 소결밀도도 다르게 나타났다.

(2) 중기/말기에서 불균일 요소(응집 입자)의 정도에 따라 형성된 고립 기공의 형태와 분포가 다르게 나타났다.

(3) 성형 밀도가 제일 낮은 48%의 경우, 입자 응집의 영향으로 지역적인 수축 속도 차이가 커서 큰 고립 기공을 형성하였다.

감사의 글

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J.A. Pask, "Thermodynamic and Geometric Factors in Sintering," The 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering, 4 (1987).
2. G. Petzow and H.E. Exner, "Particle Rearrangement in Solid State Sintering," Zeitschrift für Metallkunde, **67**, 611-618 (1976).
3. A.G. Evans, "Considerations of Inhomogeneity Effects in Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(10), 497-501 (1982).
4. F.F. Lange and M. Metcalf, "Processing-Related Fracture Origins: II, Agglomerate Motion and Cracklike Internal Surfaces Caused by Differential Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 398-406 (1983).
5. W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram.*

- Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
6. J. Zheng and J. S. Reed, "Effects of Particle Packing Characteristics on Solid-State Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 810-817 (1989).
7. C.H. Hsuen, A. G. Evans and R. M. McMeeking, "Influence of Multiple Heterogeneities on Sintering Rates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(4), C-64, 65, 66 (1986).
8. M.D. Sacks and J.A. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials: II, Effect of Agglomeration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(2), 70-77 (1982).
9. F.F. Lange, "Sinterability of Agglomerated Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2), 83-89 (1984).
10. F.W. Dynys and J.W. Halloran, "Influence of Aggregates on Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(9), 596-601 (1984).
11. W.D. Kingery, "Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase, I. Theory," *J. Applied Physics* 30(3).
12. B.S. Jun, "Rearrangement of the Ultrafine Alumina LPS," Theses Collection, Vol. 8, 287-293 (1990).
13. E.F. Osborn and Aenuff Muna, revised and redrawn, "Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems," Plate 3, published by the Am. Ceram. Soc., and the Edward Orton, Jr., Ceram. Foundation (1960).
14. R.M. German and K.S. Churn, "Sintering Atmosphere Effects on the Ductility of W-Ni-Fe Heavy Metals," *Metall. Trans.*, Vol. 15A, 747-754 (1984).
15. O.H. Kwon and G.L. Messing, "A Theoretical Analysis of Solution-Precipitation Controlled Densification during Liquid Phase Sintering," *Acta metall. mater.* m (1991).
16. D.S. Wilkinson, "The Mechanisms of Pressure Sintering," Ph.D. Thesis. University of Cambridge (1977).
17. P.J. Wray, "The Geometry of Two-Phase Aggregates in Which the Shape of the Second Phase is Determined by Its Dihedral Angle," *Acta Metall.* **24**(2), 125-135 (1976).