

## 몰리브데늄 분말의 치밀화 거동 및 기계적 물성의 이론적 연구

김 영 무\*

국방과학연구소 제4기술연구본부 국방소재기술부

## Theoretical Study on the Consolidation Behavior and Mechanical Property for Molybdenum Powders

Youngmoo Kim\*

Defense Material and Evaluation Technology Directorate, Agency for Defense Development,  
111 Sunam-Dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Republic of Korea

(Received May 1, 2008; Accepted June 10, 2008)

**Abstract** In this study, consolidation behavior and hardness of commercially available molybdenum powder were investigated. In order to analyze compaction response of the powders, the elastoplastic constitutive equation based on the yield function by Shima and Oyane was applied to predict the compact density under uniaxial pressure from 100 MPa to 700 MPa. The compacts were sintered at 1400-1600°C for 20-60 min. The sintered density and grain size of molybdenum were increased with increasing the compacting pressure and processing temperature and time. The constitutive equation, proposed by Kwon and Kim, was applied to simulate the creep densification rate and grain growth of molybdenum powder compacts. The calculated results were compared with experimental data for the powders. The effects of the porosity and grain size on the hardness of the specimens were explained based on the modified plasticity theory of porous material and Hall-Petch type equation.

**Keywords** : Molybdenum, Compaction, Sintering Behavior, Hardness

### 1. 서 론

몰리브데늄은 높은 밀도( $10.02 \text{ g/cm}^3$ )와 우수한 동적 연신율, 그리고 빠른 음속( $5.02 \text{ km/sec}$ )으로 인한 제트의 형성 및 이동 속도가 빠르기 때문에 차세대 성형 작약탄의 라이너 소재로서 각광받고 있다[1]. 이러한 몰리브데늄 라이너는 일반적으로 분말 소결체로부터 단조 및 압출 공정을 통해 제조되고 있다 [1, 2]. 따라서 건전한 라이너를 제조하기 위해서는 단조 전 소결체의 밀도가 이론밀도 대비 90% 이상 되어야 하는데, 이는 형상 가공 중 개 기공에 의한 크래 생성을 방지하기 위함이다[3]. 몰리브데늄은 융점이  $2610^\circ\text{C}$ 로서 매우 높기 때문에 치밀화된 소결체를 제조하기 위해서는 수소 분위기에서 높은 에너

지(소결 온도:  $1600\sim2200^\circ\text{C}$  등)가 요구된다[4]. 그러나, 이러한 환경에서 제조된 소결체의 경우, 결정립이 조대화 되고 이로 인해 시편의 기계적 강도 및 가공성이 저하되는 단점이 있다. 따라서 비교적 적은 소결 에너지 조건에서 완전 치밀화된 몰리브데늄 소결체를 제조하기 위한 연구가 수행 중에 있다. Hwang 등[5]은 몰리브데늄 기지상에 니켈과 구리 등을 첨가하여 액상 활성 소결을 통해 약 99.1%의 상대밀도를 갖는 소결체를 제조하였다. 그러나, 첨가 원소들에 의해 몰리브데늄 결정립계에 MoNi와 같은 취성의 금속간 화합물이 생성되어, 소결체의 기계적 물성 및 기계 가공성이 저하되는 단점이 있다. 또한 Srivatsan 등[6]은 플라즈마 가압 소결법을 통해 몰리브데늄 분말의 소결체 밀도를 약 98.5%까지 향상

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-821-2909; E-mail : ymkim78@add.re.kr]

시켰다. 그러나 위의 제조 공정은 소결 중 흑연 몰드의 탄소로 인해 소결체의 오염 가능성이 높다. German 등[7]은 분말의 성형 압력을 증가시켜 비교적 적은 에너지로 소결을 수행하며, 이로 인해 결정립 조대화를 억제할 수 있다고 보고했다. 또한 몰리브데늄 분말의 경우에도 성형 압력을 2000 MPa까지 증가시켜서, 성형체의 밀도를 이론 밀도 대비 90%까지 향상시켰다[8]. 또한 이들은 항복 함수를 기초로 분말의 성형 거동을 예측하였으며, 분말의 수축 거동을 master sintering curve(MSC)라는 새로운 개념의 이론을 도입하여 계산하였다. 그러나 위의 연구들은 다양한 구성방정식을 기반으로 분말의 치밀화 거동을 이론적으로 모델링 하고 계산하였기 때문에 실제 소결 공정 변수에 따른 영향은 배제되어 있다.

한편 금속 분말의 성형 거동을 분석하기 위한 구성모델은 많은 연구자에 의해 제안되었으며[9-11], 이를 해석하기 위한 CAE 프로그램도 개발된 상태이다 [12]. 우선 구리 분말의 치밀화 거동을 해석한 Shima 와 Oyane 모델[9]을 비롯하여, 알루미늄 합금 분말의 거동을 분석한 Lee와 Kim[10], Doraivelu 등[11] 이 있다. 또한 금속 및 세라믹 분말 성형체의 변형 및 결정립 성장을 예측할 수 있는 구성모델도 여러 문헌에서 보고되고 있다[13-16].

본 연구에서는 다양한 하중 조건에서 몰리브데늄 분말의 치밀화 거동에 관련된 시험을 수행하였으며, 이 실험 결과를 토대로 Shima와 Oyane[9]이 제시한 항복 함수에 적용될 재료상수들을 결정하였다. 또한 성형압력, 소결 온도 및 시간 변화에 따른 분말 성형체 소결을 수행하였다. 이 결과를 바탕으로 Kwon 과 Kim[16]에 의해 제안된 분말 성형체의 치밀화 구성 방정식을 이용하여, 몰리브데늄의 소결 거동 및 결정립 성장을 예측하였다. 또한 소결체의 기공도와 결정립 크기에 따른 기계적 물성의 영향을 평가하기 위해 미세 경도를 측정, 이론적으로 계산된 값과 비교, 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 몰리브데늄 분말(평균 입도: 2.2  $\mu\text{m}$ , H. C. Starck, U.S.A)의 형상과 화학 조성은 그림 1과 표 1에 차례로 나타내었다. 또한 표 2에서는 레이저 회절 방법을 통해 분석한 몰리브데늄

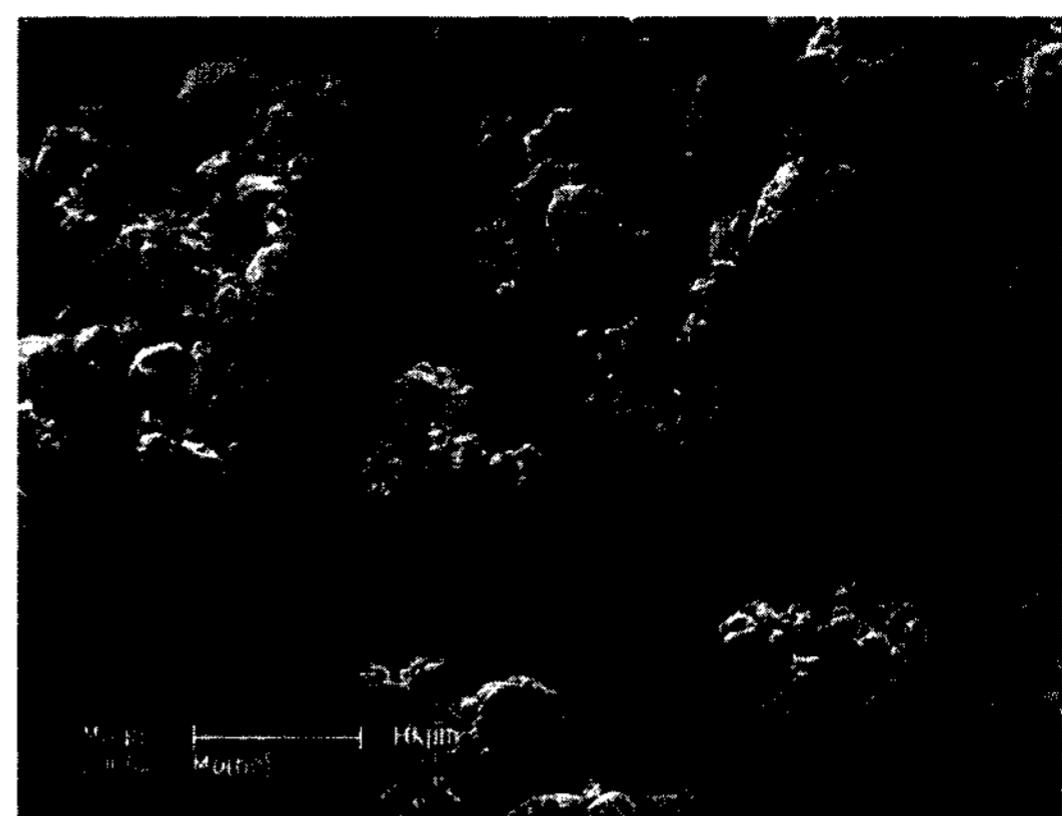


Fig. 1. Scanning electron micrograph of molybdenum powder.

Table 1. Chemical composition of molybdenum powder  
(unit: wt%)

C	Al	Ca	Cr	Cu	Fe
0.002	0.001	0.001	0.003	0.0001	0.006
Mg	Mn	Ni	Si	Sn	Ti
0.001	0.001	0.004	0.012	0.001	0.001

Table 2. Powder characteristics of molybdenum powder

Particle size distribution	Unit ( $\mu\text{m}$ )
$D_{10}$	1.9
$D_{50}$	3.3
$D_{90}$	9.2

분말의 입도 분포 결과를 보여주었다.

몰리브데늄 분말의 냉간 금형 압축 실험은 일방향 압축(uniaxial pressing)으로 하였다. 초경 소재로 제작된 내부 직경 11.28 mm의 금형에 4 g의 분말을 충진 한 후, 100 MPa에서 700 MPa의 축 하중을 가하여 성형하였다. 이와 같이 압축된 성형체를 1400°C, 1500°C 그리고 1600°C에서 5, 20 및 60 분 동안 수소 분위기 소결하였다. 여기서 성형체 및 소결체의 밀도는 아르카메데스 비중법을 이용하여 측정하였다. 소결체의 결정립 크기를 측정하기 위하여, Murakami 용액을 이용하여 식각한 후, 광학현미경 및 주사전자현미경을 통해 결정립 크기를 평가하였다. 또한 미세 경도 측정기를 이용하여 소결체의 경도를 평가하였으며, 소결 밀도와 결정립 크기와의 상관관계를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 성형 거동 해석

일반 재료와 달리, 분말 성형체의 소성 변형은 체적 변화를 수반하기 때문에 금형 압축 중 분말 성형체의 소성 변형 거동을 해석하기 위해서는 항복함수를 이용해야 한다. 본 연구에서는 Shima와 Oyane [9]이 제안한 다음과 같은 구성 모델을 이용하였다.

$$\Phi(\sigma, \bar{\varepsilon}_m^p, R) = \left(\frac{q}{\sigma_m}\right)^2 + 6.20(1-R)^{1.028} \left(\frac{p}{\sigma_m}\right)^2 - R^5 \quad (1)$$

여기서,  $\Phi$ 는 항복함수를,  $\sigma$ 는 응력을,  $\bar{\varepsilon}_m^p$ 는 모재의 유효 소성 변형률을,  $R$ 은 소재의 상대 밀도를,  $q$ 와  $p$ 는 각각 유효 응력과 정수압력을 의미하며,  $\sigma_m$ 는 모재의 유동 응력을 나타낸다. 여러 연구자들이 식 (1)을 통해 다양한 분말에 대해서 적용하였다[17, 18]. 그러나 위의 식은 구리 분말에 대한 성형 거동 분석 결과로부터 얻어진 구성 방정식이기 때문에, 본 연구에서 사용한 몰리브데늄 분말에 적용시키기 위해서는 이에 따른 재료 상수 값을 구해야 한다. 그래서 식 (1)을 아래의 식과 같이 일반화 하였다.

$$\Phi = \left(\frac{q}{\sigma_m}\right)^2 + \alpha(1-R)^\beta \left(\frac{p}{\sigma_m}\right)^2 - R^\gamma \quad (2)$$

여기서,  $\alpha$ ,  $\beta$ , 및  $\gamma$ 는 재료 상수이며, 분말의 성형거동을 평가 함으로서 계산할 수 있다. 또한 위의 상수 값을 정확하게 계산하기 위해서는 일축 및 삼축 압축 시험을 통해 얻을 수 있다고 보고되고 있다[19]. 그러나 Kwon 등[17]에 의하면, 수 차례의 금형 압축 시험을 통해 스테인리스나 알루미늄 분말에 적용하여 실험한 결과 비교적 정확한 재료상수 값을 얻는 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 몰리브데늄 분말에 있어서 재료 상수  $\alpha$ 와  $\gamma$ 의 값이 아래와 같이 Shima와 Oyane[9]이 구리 분말에 적용한 값과 동일하다고 가정하였다.

$$\alpha = 6.20, \gamma = 1.028 \quad (3)$$

또한 모재의 유동응력  $\sigma_m$ 은 다음과 같이 가공경화 재료로 가정하였다.

$$\sigma_m = a + b\bar{\varepsilon}_m^n \quad (4)$$

여기서  $a$ ,  $b$ , 및  $n$ 은 재료 상수이며,  $\bar{\varepsilon}_m$ 은 모재의 유효 소성 변형률이다. 다양한 하중 하에서 금형 압축 시험한 결과로부터 결정된 재료 상수 값은 식

Table 3. Calculated material parameters for molybdenum powder

Material parameter	Calculated value	Material parameter	Calculated value
a	6.20	a	179.93
b	1.028	b	2593.93
g	8.09	n	0.11

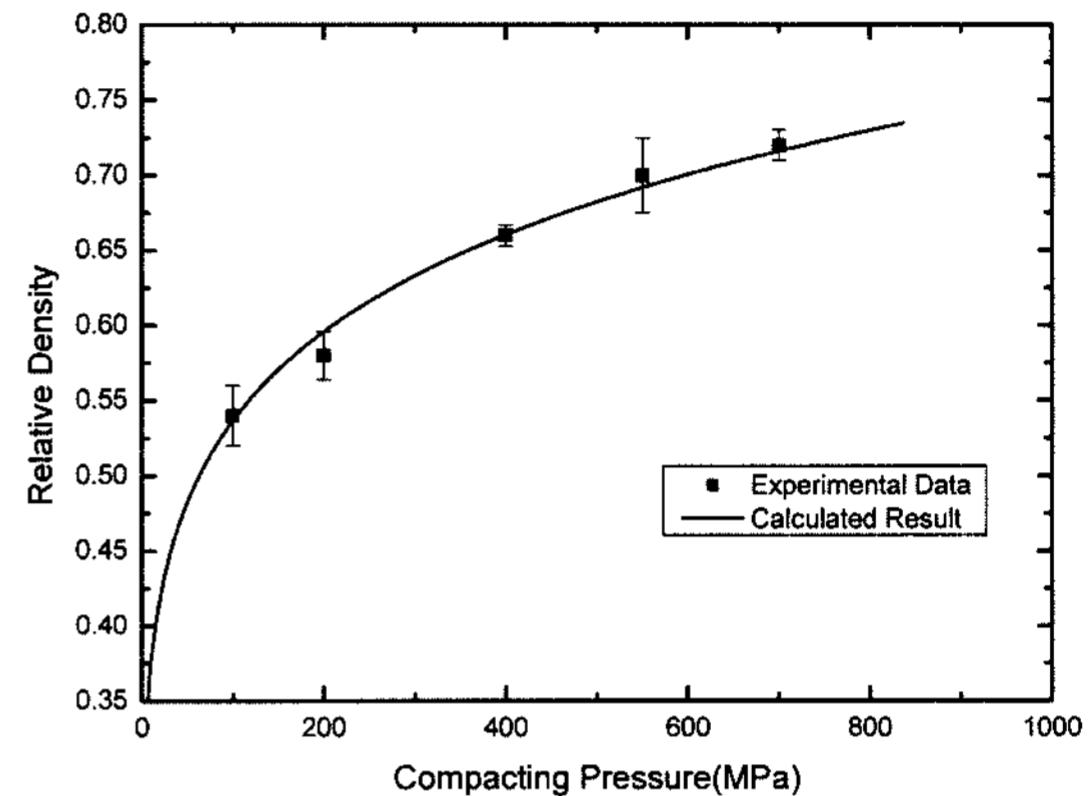


Fig. 2. Comparison between experimental data and calculated results for the variation of sintered density with compacting pressure of molybdenum powder during compaction.

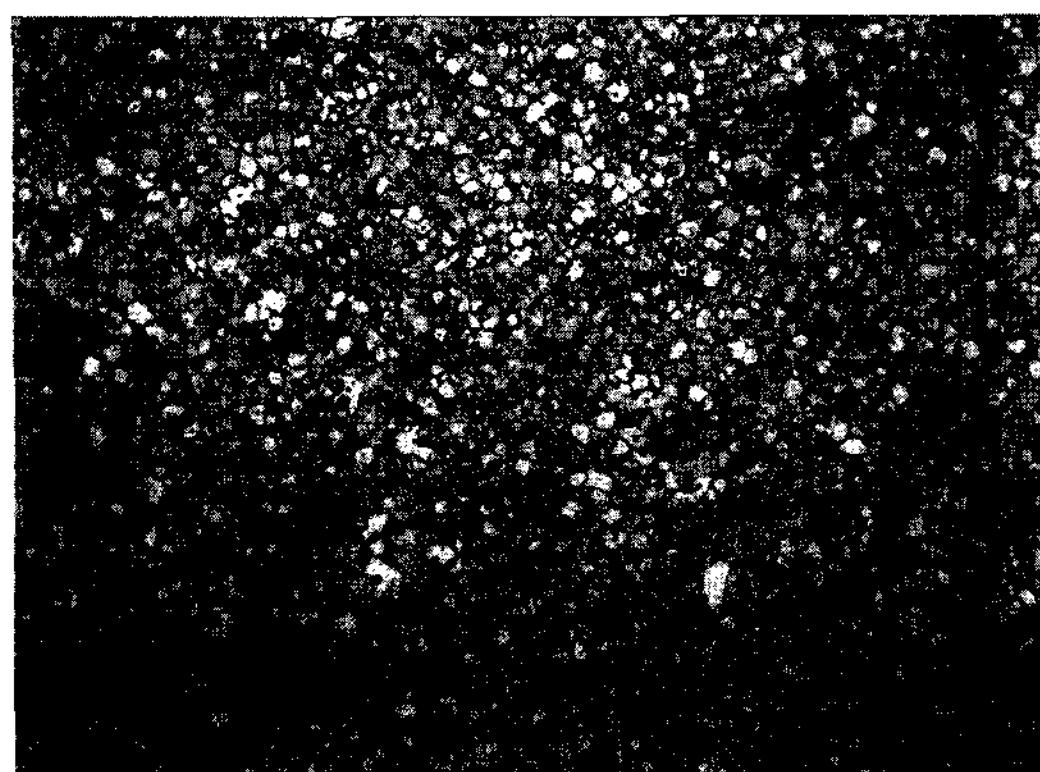
(5)와 같으며 표 3에 정리하였다.

$$\sigma_m(MPa) = 179.93 + 2593.93\bar{\varepsilon}_m^{0.11} \quad (5)$$

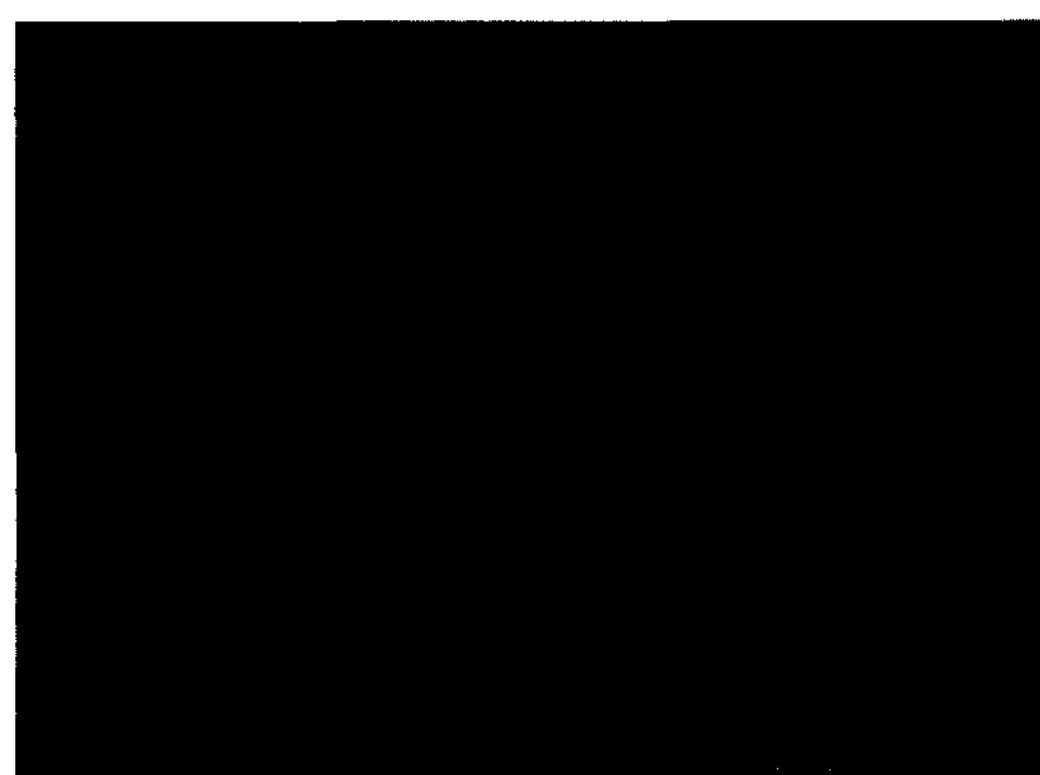
위에서 계산된 재료 상수 값을 이용하여 구성 모델을 해석한 결과(실선)와 실험치(·)를 그림 2에 나타내었다. 그 결과 실험치와 계산치가 매우 잘 일치하는 것으로 확인되었다. 또한 성형압이 증가할 수록, 시편의 밀도는 더욱 증가하지 않고 임계 값에 도달하는 경향을 보여주고 있는데, 이는 성형압이 커질수록 분말이 체적 변형을 나타내고 있기 때문이다.

#### 3.2. 소결 거동 해석

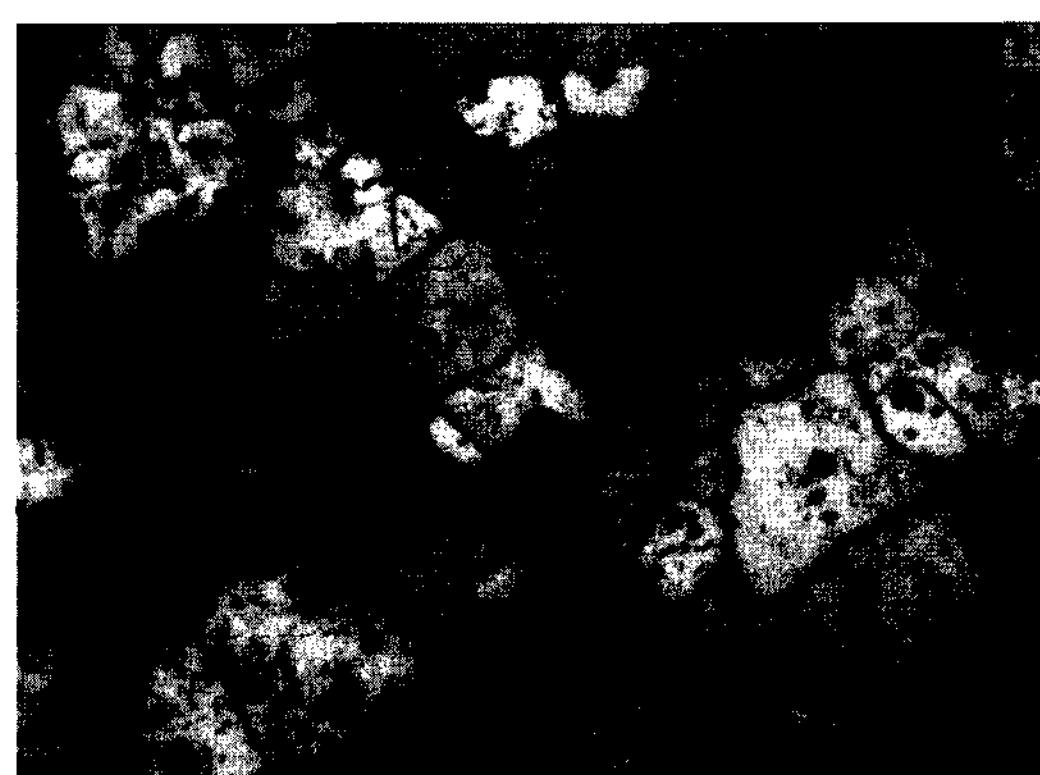
이와 같이 제조된 분말 성형체를 다양한 공정 조건에서 소결한 결과 그림 3과 같은 미세조직을 갖는 소결체를 얻을 수 있었다. 여기서 그림 3은 700 MPa로 압축된 성형체를 1400°C, 1500°C 및 1600°C의 온도에서 20분 동안 소결한 시편의 미세조직 형상이다. 그 결과, 소결 온도가 증가할수록 시편의 기공도는 0.12에서 0.07로 감소하였으며, 소결체의 평균 결정립 크기는 5.32 μm에서 15.38 μm으로 증가



(a)



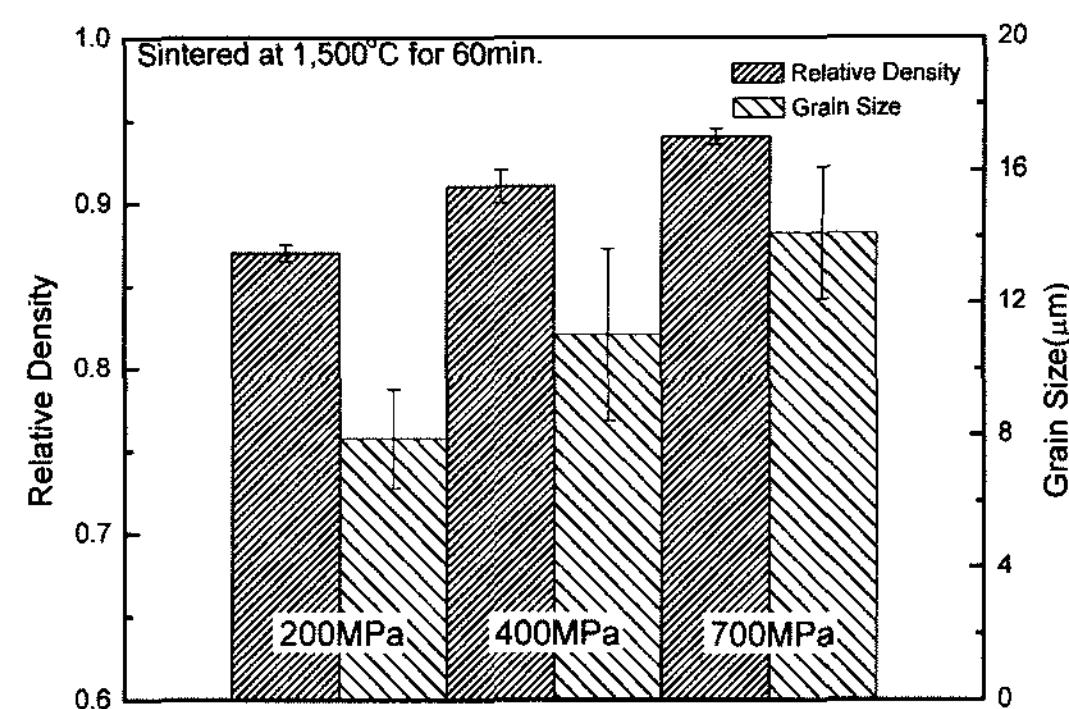
(b)



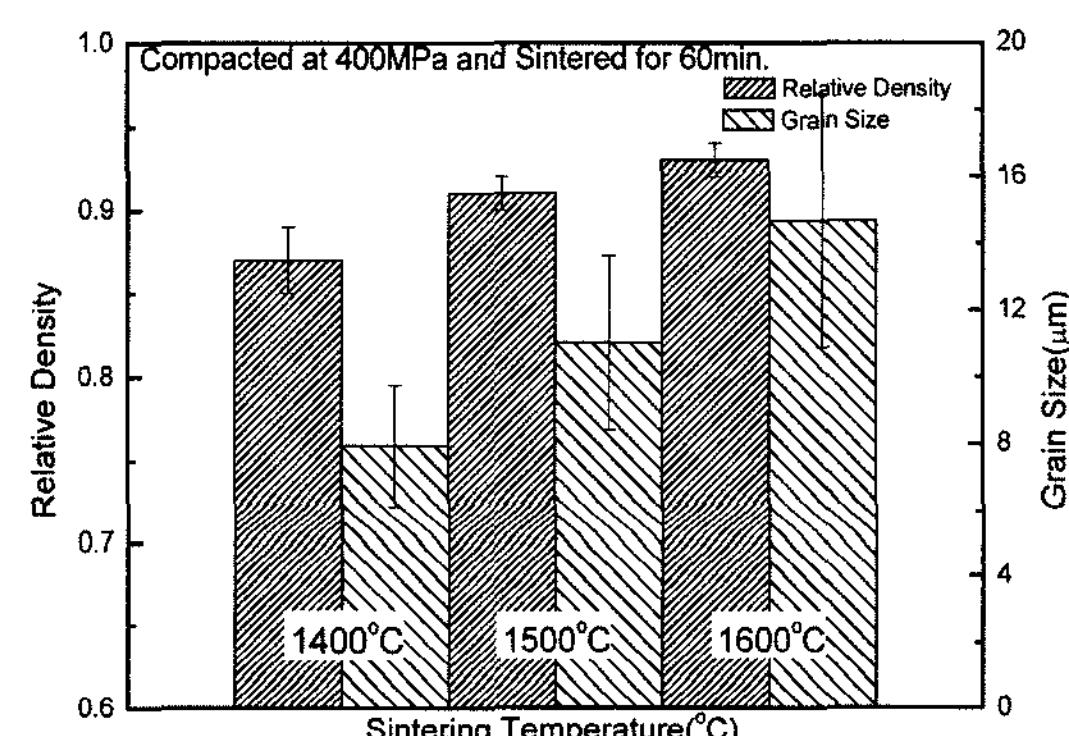
(c)

**Fig. 3. Microstructures of sintered molybdenum pressed at 700 MPa and sintered for 20 min at (a) 1400°C, (b) 1500°C and (c) 1600°C.**

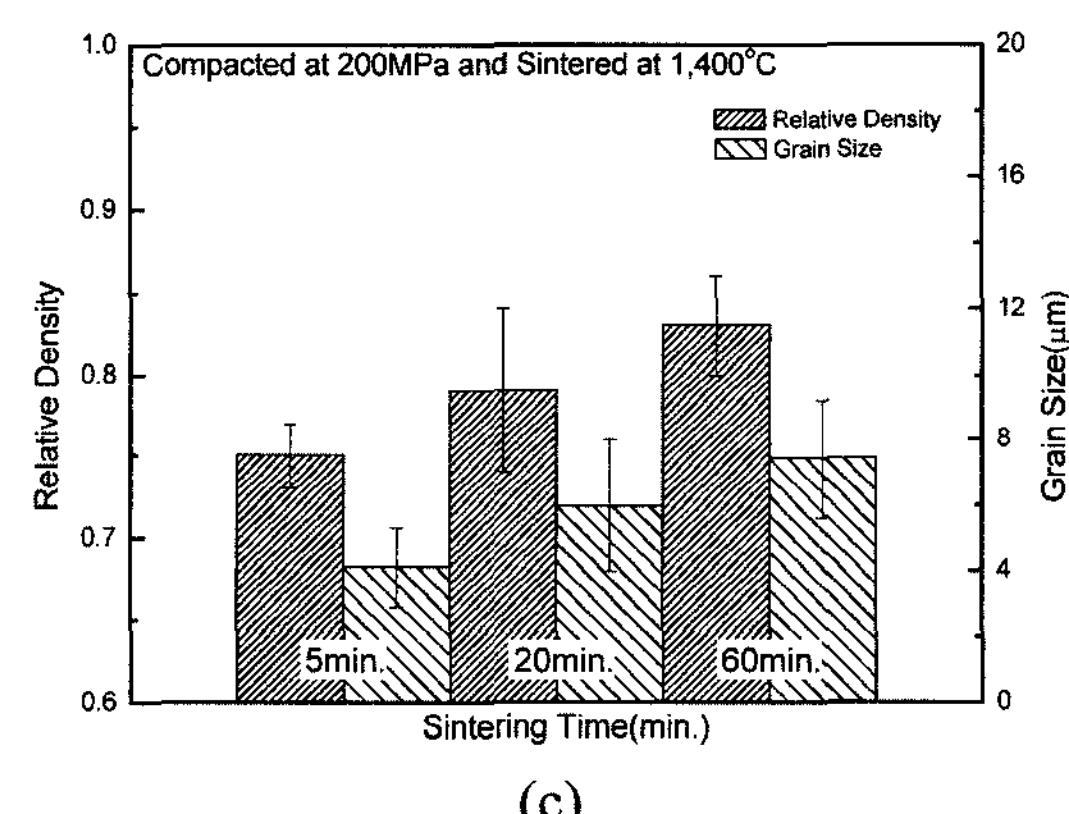
하였다. 또한 소결 밀도가 감소할 수록, 기공 크기는 증가하였으며, 기공의 위치는 결정립 계에서 결정립



(a)



(b)



(c)

**Fig. 4. Effects of (a) compacting pressure, (b) sintering temperature and (c) time on the relative density and average grain size of molybdenum.**

내부로 이동하였다. 그림 4에서는 소결 공정 변수, 즉 성형 압력, 소결 온도 및 시간에 따른 몰리브데늄의 소결 밀도와 결정립 크기의 변화를 보여주고 있다. 그림 4(a)에서 보듯이 성형압력이 200 MPa에서 700

MPa로 증가할 수록, 소결 밀도와 결정립 크기는 0.87에서 0.94으로, 7.88 μm에서 14.10 μm으로 증가하였다. 이는 성형압이 증대됨에 따라 분말 사이의 접촉면적이 증대되고 이로 인해 분말의 소결성이 향상되기 때문이다. 또한 소결 온도가 밀도와 결정립 크기에 미치는 영향은 그림 4(b)와 (c)에 나타내었으며, 소결 온도와 시간이 증가할수록 밀도와 결정립 크기가 증가하는 것을 확인하였다. 특히 700 MPa에서 압축된 성형체를 1,500°C(0.57T<sub>m</sub>)에서 1시간 소결한 경우, 약 94%의 상대 밀도를 갖는 소결체를 얻을 수 있었으며, 이 때 평균 결정립 크기는 16 μm 미만이었다. 일반적으로 수 마이크로미터 크기의 몰리브데늄 분말을 이용해 95%의 상대밀도를 갖는 시편을 제조하기 위해서는 2,000°C에서 수 시간 동안 소결이 필요하며 이 때 소결체의 결정립 크기는 수십 마이크로 미터라고 알려져 있다[4]. 따라서 본 실험에서는 분말의 성형 압력을 높이면 일반 상압 소결에서도 비교적 밀도가 높고 미세한 결정립을 갖는 소결체를 얻을 수 있었다.

위의 실험 결과를 토대로 몰리브데늄 분말 성형체의 소결 치밀화 거동을 이론적으로 해석하기 위하여 Kwon 등[16]이 제안한 구성방정식을 적용하였다. 우선 분말의 변형 거동을 해석하기 위해서 3차원 하중 하에서의 크리프 변형률 속도 및 결정립 성장속도가 정의되어야 한다. 이에 Kwon 등[16]은 식 (6)에서 보듯이 McMeeking 등[15]이 제안한 분말 성형체의 크리프 변형률 속도 식을 응용하여, 상대 밀도에 따른 구성 모델을 제안하였다.

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^c = \frac{1}{2\mu} \sigma'_{ij} + \frac{1}{3K} (\sigma_m - \sigma_s) \delta_{ij} \quad (6)$$

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^c = \frac{(1-\rho_0)}{\rho(\rho-\rho_0)kTG^3} \left\{ \frac{3C_3}{2} \sigma'_{ij} + C_1 \frac{(1-\rho_0)}{(\rho-\rho_0)} (\sigma_m - \sigma_s) \delta_{ij} \right\} \quad (7)$$

여기서,  $\sigma'_{ij}$  와  $\sigma_m$ 은 각각 가해진 응력( $\sigma_{ij}$ )의 편차성분과 정수성분을 나타내며,  $\mu$ 와  $K$ 는 분말 성형체의 상당 전단 점성계수와 상당 체적 점성계수를 나타낸다. 또한  $\delta_{ij}$ 는 크로네커 델타(Kronecker delta)이며,  $\sigma_s$ 는 소결 포텐셜(sintering potential)을 나타내며 Rahaman 등[20]은 그 크기를 실험치로부터 대략 1 MPa 정도임을 보였다. 또한  $\rho$ 와  $\rho_0$ 는 소결체 밀도와 초기 성형체 밀도를,  $D$ 는 확산계수를,  $\Omega$ 는 원자 체적,  $k$ 는 볼츠만 상수를,  $T$ 는 절대 온도,  $G$ 는 소결

체의 결정립 크기를 의미한다. 또한  $\alpha_i$ 는 재료 상수로서, 소결 시 일어나는 원자들의 확산과 관련이 있으며, 다음과 같이 나타낼 수 있다. 이 경우, 여기서  $C_1$ 과  $C_2$ 는 실험치로부터 결정되는 재료 상수이다. 위의 식들에 나타는 상수들은 참고문헌을 참조하여 사용하였다[21].

또한 결정립 성장을 예측하기 위해 다음과 같이 Besson과 Abouaf [22] 및 Rahaman 등[20]이 제안한 상압 소결시 결정립 성장 속도 모델을 사용하였다.

$$\dot{G}_s = \frac{1}{G^m} \quad (8)$$

여기서  $\dot{G}_s$ 와  $G$ 는 각각 상압 소결에서의 결정립 성장속도와 결정립의 크기를 나타낸다. 또한  $m$ 은 재료 상수이며  $k$ 는 온도에만 의존하는 상수로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = k_0 \exp(-Q_s/R'T) \quad (9)$$

여기서  $k_0$ 는 실험치로부터 결정되는 재료상수이며  $Q_s$ 와  $R'$ 은 각각 상압 소결시의 활성화 에너지와 가스 상수를 나타낸다. 위의 식에 포함된 재료 상수는 다양한 소결온도에서 상압 소결시 시간에 따른 결정립 성장치를 대입하여 계산하였다. 그 결과 다음과 같은 값을 얻었다.

$$k_0 = 2.414 \times 10^9 \text{ } \mu\text{m}^5/\text{min}, Q_s = 261 \text{ } \text{kJ/mol} \quad (10)$$

위와 같이 실험치로 부터 계산된 활성화 에너지 값은 실제 몰리브데늄의 결정립계 활성화 에너지 값인 263 kJ/mol과 매우 일치함을 알 수 있다. 그림

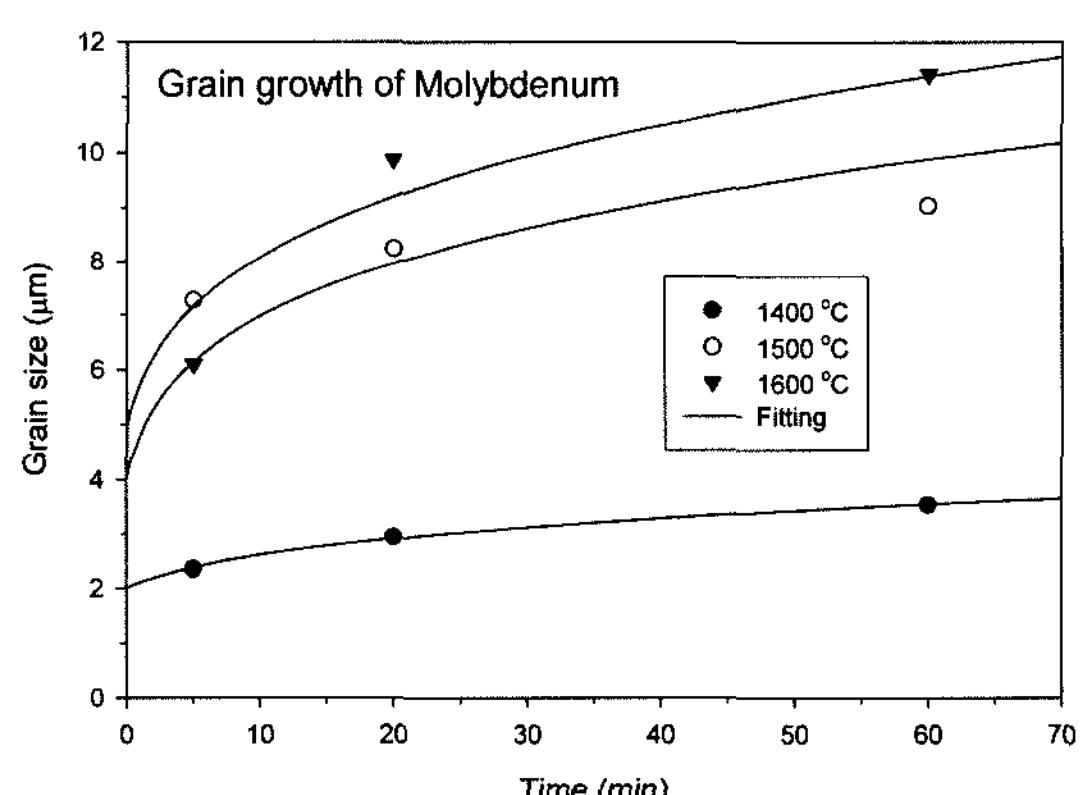


Fig. 5. Comparisons between experimental sintering data and calculated results for grain size vs. sintering time relations at different sintering temperatures.

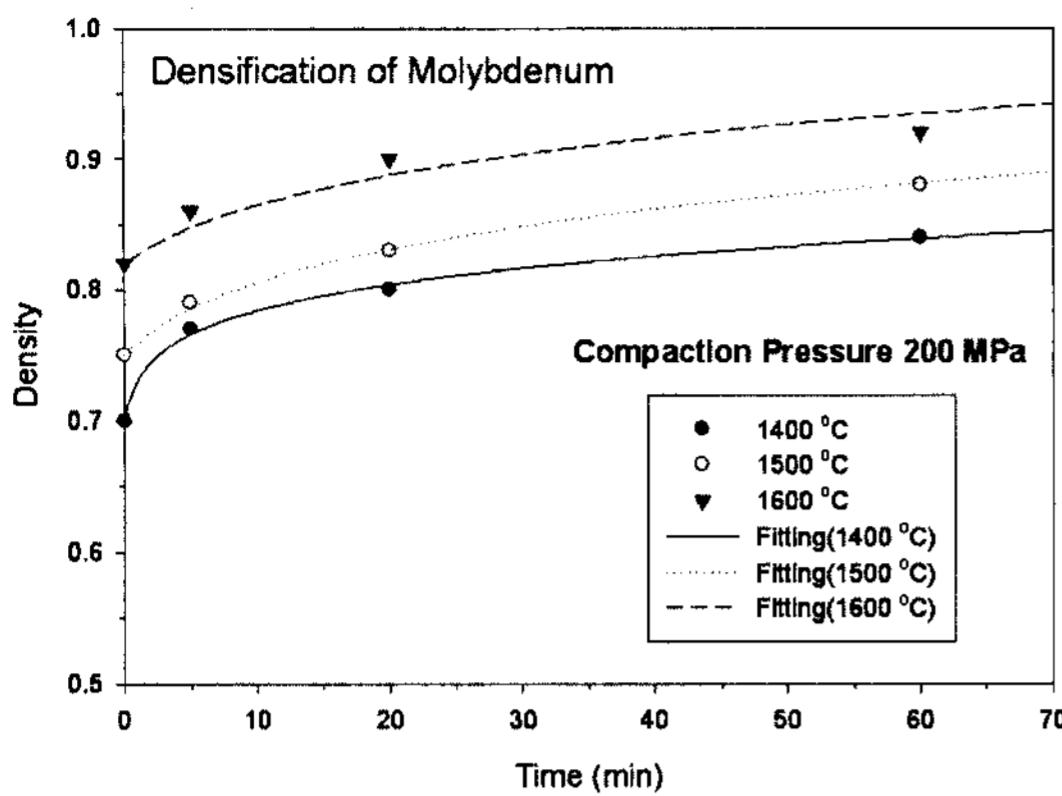


Fig. 6. Comparisons between experimental sintering data and calculated results for relative density vs. sintering time relations at different sintering temperatures.

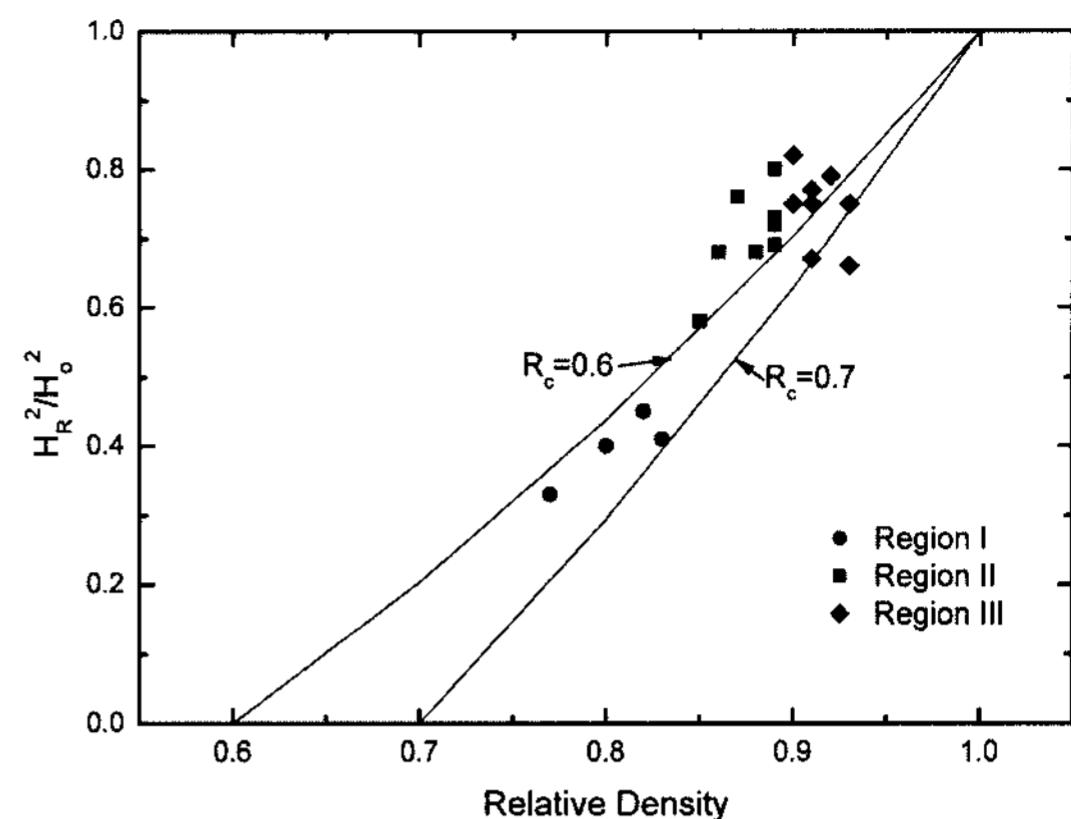


Fig. 7. Experimental relation  $H_R^2$  -  $R$  for molybdenum specimens compared with calculated values at  $R_c=0.6$  and 0.7.

5는 다양한 소결 온도에서 상압 소결시 시간에 따른 결정립 성장의 실험치들(●, ○, ▼)과 이상에서 구한 재료상수들을 사용하여 식 (8)과 식 (9)로부터 구한 계산치(실선)을 각각 나타낸다. 여기서 실선의 계산치는 실험치와 비교적 잘 일치하므로, 위에서 계산한 재료상수의 값은 타당함을 알 수 있다.

그림 6은 상압 소결 시 소결 온도 및 시간에 따른 밀도 변화의 실험치들 (●, ○, ▼)과 이상에서 구한 재료상수들을 이용하여 식 (7)과 (8) 및 (9)으로부터 구한 계산치 (실선 및 점선)들을 각각 나타낸다. 이 때 초기 시편은 200 MPa의 압력으로 압축한 분말 성형체이다. 그 결과 비교적 실험치와 계산치가 잘 일치함을 알 수 있다.

### 3.3. 경도 분석

몰리브데늄 소결체의 경도에 기공도와 결정립 크기가 미치는 영향을 분석하기 위하여, Kim 등[23]에 의해 제시된 아래의 식을 적용하였다.

$$\frac{H_R^2}{H_0^2} = \frac{R^2 - R_c^2}{1 - R_c^2} \quad (11)$$

여기서  $H_0$  및  $H_R$ 은 완전 및 부분 치밀화된 시편의 경도를, 그리고  $R$ 은 시편의 상대밀도를 의미한다. 몰리브데늄의 경우,  $H_0$ 는 200(VHN)으로 보고되고 있으며[21],  $R_c$ 의 경우, 금속 소재의 경우 일반적으로 0.6 혹은 0.7의 값을 적용한다. 그림 7은 시편의 상대밀도에 따른 경도 값의 변화를 보여주고 있

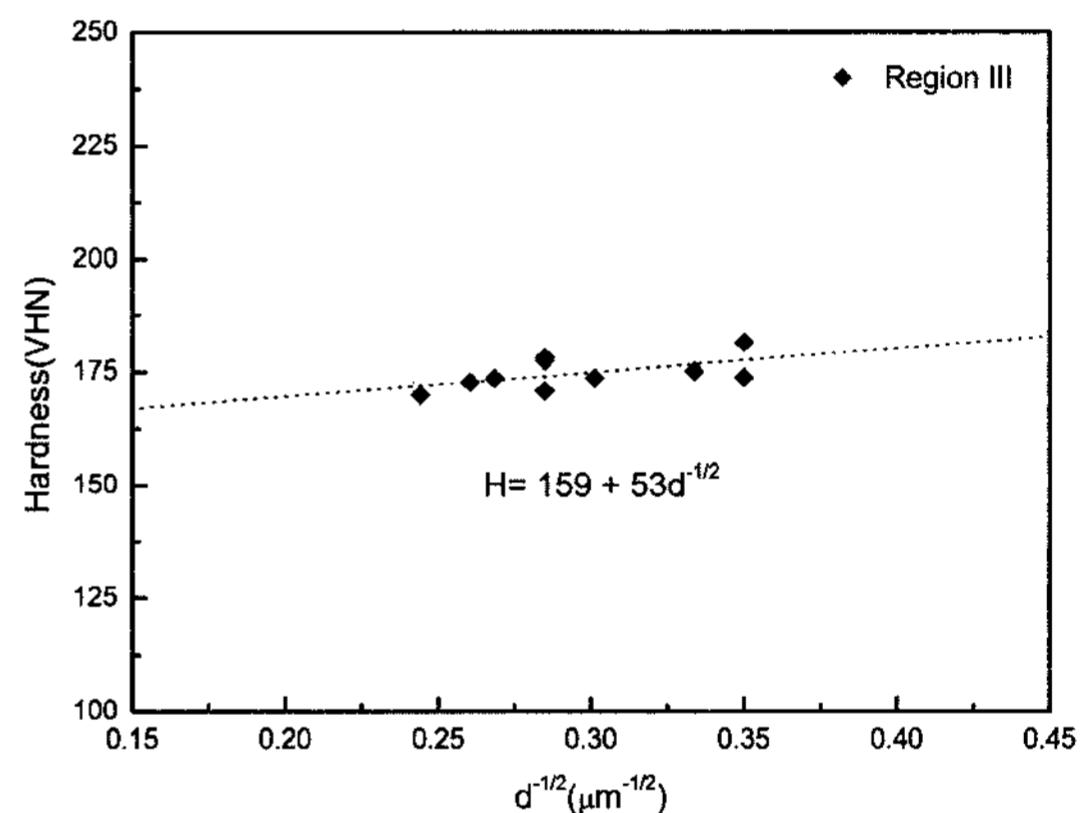


Fig. 8. Plots of the hardness of sintered molybdenum with the relative density above 0.90 of theoretical versus  $d^{-1/2}$ , where  $d$  is average molybdenum grain size.

으며, 크게 세 영역(region I, region II, region III)으로 구분하였다. 영역 별 시편의 소결 밀도는 순서대로 0.75~0.84, 0.85~0.89, 그리고 0.90~0.95의 분포를 보여주었다. 영역 1과 2(region I, region II)에서는 경도 값이 기공도의 감소에 따라 증가하는 경향을 보여주었으나, 영역 3 (region III)에서는 소결 밀도가 증가해도 경도 값이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 시편의 경도에 미치는 주 인자가 기공도에서 결정립 크기로 변화된 것으로 판단된다. 영역 3에서의 몰리브데늄 결정립 크기 변화에 따른 경도의 변화를 그림 8에 나타내었다. 그 결과 아래에서 제시한 Hall-Petch 이론에 만족하는 것을 확인하였다.

$$H = H_0 + Kd^{-1/2} \quad (12)$$

여기서,  $H$ 는 영역 3에서의 시편의 경도 값을,  $H_0$ 와  $K$ 는 재료 상수들이며,  $d$ 는 결정립 크기를 의미한다. 여기서 실험 치로부터 구한 재료 상수 값은 159(VHN)과 53(VHN)이었다. 이러한 결과들로부터 몰리브데늄 소결체의 경도 특성에 영향을 미치는 주인자가, 시편밀도 0.90이하에서는 기공도, 그리고 0.90이상에서는 결정립 크기임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 몰리브데늄 분말의 성형 공정과 상압 소결에서의 분말 성형체의 치밀화 단계, 그리고 소결체의 경도에 대해 이론적으로 해석하고 이를 실험치와 비교 분석하였다. 분말의 성형 거동의 경우, Shima와 Oyane[9]이 제시한식을 일반화 하여 적용하였으며, 분말 성형체의 경우, Kwon 등[16]이 제시한 구성방정식을 토대로 소결 시간 및 온도에 따른 시편의 밀도 및 결정립 크기 변화를 해석하였다. 위의 결과 모두 비교적 실험치와 잘 일치하는 경향을 보여주었다. 소결체의 경도 값은 몰리브데늄의 결정립 크기와 소결 밀도와의 관계를 분석하여, 기공도별 경도 값의 변화를 이론적으로 해석하였다. 각 단계별 다양한 조건에서의 추가 실험을 통하여, 몰리브데늄 분말 및 성형체에 대한 고유의 모델을 정립하여, 차후 라이너를 비롯한 다양한 제품의 설계 시, 요구 성능에 부합하는 가장 최적의 제조 방안을 확립하는데 기여할 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

- [1] E. L. Baker, G. Voorhis, R. Campbell and C. Choi: Molybdenum and Molybdenum Alloys, A. Crowson, E. S. Chen, J. A. Shields and P. R. Subramanian (Ed.), TMS Symp. Proc., San Antonio (1998) 173.
- [2] K. J. A. Mawella, D. J. Standing, K. G. Cowan and J. S. Jones: Molybdenum and Molybdenum Alloys, A. Crowson, E. S. Chen, J. A. Shields and P. R. Subramanian (Ed.), TMS Symp. Proc., San Antonio (1998) 183.
- [3] R. F. Cheney: Progress in Powder Metallurgy, A. S. Buffered (Ed.), Metal Powder Industries Federation, Princeton, **23** (1972) 143.
- [4] G. S. Upadhyaya: Sintered Metallic and Ceramic Materials, John Wiley and Sons, Chichester, (2000) 437.
- [5] K. S. Hwang and H. S. Huang: Mater. Chem. Phys., **67** (2001) 92.
- [6] T. S. Srivatsan, B. G. Ravi, A. S. Naruka, L. Riester, M. Petraroli and T. S. Sudarshan: Powder Tech., **114** (2001) 136.
- [7] R. M. German and E. Olevsky: Int. J. Refract. Hard Mater., **23** (2005) 77.
- [8] P. Garg, S.-J. Park and R. M. German: Int. J. Refract. Hard Mater., **25** (2007) 16.
- [9] S. Shima and M. Oyane: Int. J. Mech. Sci., **18** (1976) 285.
- [10] D. N. Lee and H. S. Kim: Powder Metallurgy, **35** (1992) 275.
- [11] S. M. Doraivelu, H. L. Gegel, J. S. Gunasekera, J. C. Malas, J. T. Morgan and J. F. Thomas Jr: Int. J. Mech. Sci., **26** (1984) 527.
- [12] S.-H. Chung and Y. S. Kwon: J. Korean Powder Metall. Inst., **11** (2004) 399 (Korean).
- [13] R. K. Bordia and G. W. Scherer: Acta Metall., **36** (1988) 2393.
- [14] R. K. Bordia and G. W. Scherer: Acta Metall., **36** (1988) 2399.
- [15] R. M. McMeeking and L. T. Khun: Acta Metall. Mater., **40** (1992) 961.
- [16] Y. S. Kwon and K. T. Kim: J. Korean Ceram. Soc., **31** (1994) 347 (Korean).
- [17] Y. S. Kwon, H. T. Lee and K. T. Kim: ASME J. Eng. Mater. Tech., **119** (1997) 366.
- [18] P. S. Satsangi, P. C. Sharma and R. Prakash: J. Mat. Process. Tech., **136** (2003) 80.
- [19] S. C. Lee and K. T. Kim: J. KSME A, **28** (2004) 1140 (Korean).
- [20] M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe and R. J. Brook: J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986) 53.
- [21] R. M. German: Sintering Theory and Practice, John Wiley and Sons, New York (1996) 528.
- [22] J. Besson and M. Abouaf: Acta Metall. Mater., **39** (1991) 2225.
- [23] Y. Kim, M.-H. Hong, S. H. Lee, E.-P. Kim, S. Lee and J.-W. Noh: Met. Mat. Int., **12** (2006) 245.