

## 지르코니아 분말의 치밀화와 소결거동 : I. 가압에 따른 치밀화 응답

박홍채 · Frank L. Riley\*

부산대학교 무기재료공학과

\*영국 리즈대학교 요업과

(1992년 5월 11일 접수)

### Compaction and Sintering Behaviour of Zirconia Powders: I. Compaction Response

Hong-Chae Park and Frank L. Riley\*

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

\*Division of Ceramics, School of Materials, The University of Leeds

(Received May 11, 1992)

#### 요 약

서로 다른 공정으로 처리된 지르코니아 분말의 연속가압에 따른 치밀화 응답특성이 검토되었다. 1 MPa 이하의 낮은 압력하에서 항복점이 존재할 수도 그렇지 않을 수도 있었지만 60 MPa 부근에서 기울기의 변화가 항상 관찰되었다. 분말의 치밀화는 주로 2단계 과정에 의해서 주도 되었으며 압력이 증가함에 따라 치밀화율은 감소하였다. 회전진공건조분말은 높은 성형밀도를 부여한 반면에 등결건조분말과 하소분말은 충전능이 우수하였다. 가압에 따른 세라믹 분말의 치밀화 거동에 대한 보다 신뢰성 있는 정보를 추출하기 위해서는 치밀화 응답 다이어그램 뿐만 아니라 치밀화 변화율을 나타내는 다이어그램의 이용이 필요하였다.

#### ABSTRACT

The continuous compaction response of zirconia powders prepared by different processing treatments was investigated. Though the yield point could be or not below 1 MPa, the change of slope was always observed at high pressure range around 60 MPa. Powder compaction was mainly governed by second compaction stage and compaction rate was decreased with increasing forming pressure. Rotary vacuum dried powder favored a high compaction density, whereas freeze dried and calcined powders favored an increase in the pressing efficiency. In order to extract more reliable information about powder compaction, it was necessary to use not only compaction response diagram but also compaction rate diagram.

#### 1. 서 론

대부분의 세라믹 미분말은 van der Waals<sup>1,2)</sup>나 그 밖의 다른 결합<sup>2-4)</sup>에 의한 응집입자를 함유하며, 이들은 압분체의 성형밀도를 저하시키고 불균일화를 유발하여 바람직한 미구조를 갖는 고밀도의 소결체의 제조를 어렵게 만드는 근원으로 작용한다. 지르코니아 분말의 전석가압에 따른 치밀화 거동은 분말의 응집상태 즉, 응집체의 부피 및 표면특성에 크게 의존<sup>5-8)</sup>하며 또한 이들은 분말의 제조공정을 통하여 어느 정도 제어될 수 있다.

가압에 따른 세라믹 분말의 금형내에서의 치밀화 응답 특성시험은 일반적으로 가해진 압력의 함수로서 압분체의 밀도를 비연속<sup>9)</sup> 또는 연속적<sup>10)</sup>으로 측정함으로써 행하여 진다. 비연속적인 방법에 있어서는 주로 등압성형기를 사용하여 각 압력으로 분말을 다이 내에서 가압성형한 뒤 압분체의 크기와 무게로부터 밀도를 측정한다. 그러나 이 방법은 개개의 시료에 대한 가압속도의 변화와 분말의 주입밀도의 변화의 결과로 생기는 작업 오차에 대단히 민감하다. 더구나 가압과정이 다단계로 일어나므로 실제적으로 현장에서의 자동가압성형과는

거리가 있다. 따라서 보다 신뢰성이 있고 자동가압작업에 근접하는 치밀화 곡선을 얻기 위하여 일정한 변형속도로 최종압력까지 연속적으로 가압성형하는 시험법이 행하여지고 있다. 이렇게 함으로써 단일 시료를 가지고 단시간내에 완전한 압력-밀도곡선을 얻을 수 있다. 이로부터 얻은 log압력-밀도곡선은 어떤 압력범위 내에서 거의 직선부분으로 이루어지며 변곡점이나 이들 직선의 기울기 변화는 분말의 치밀화 기구를 규명하는데 중요한 정보를 제공한다.

본 연구에서는 서로 다른 건조법으로 처리된 세리아 함유 지르코니아 분말의 특성을 조사하고, 270 MPa까지 연속적으로 가압할 동안 일어나는 치밀화 응답을 검토하였다.

## 2. 실험

12 mol% 세리아를 함유하는 분무건조 지르코니아 분말(Tosoh Co., TZ-12CE, 이하 분말 'ZS'라 칭함)을 출발물질로 사용하였다. 열중량분석결과<sup>11)</sup> 이 분말은 약 0.4 w/o의 결합제를 함유하고 있었다. 탈이온 증류수를 용매로, 지르코니아 ball media와 플라스틱 용기를 사용하여 24시간 동안 ball milling하여 30 v/o 지르코니아 현탁액을 만들었다. 현탁액의 일부에 액체질소를 주입하여 동결시킨 후 실험실용 동결건조기(Edward, Modulyo 4K)내에서 승화시켰고(이하 분말 'ZF'라 칭함), 나머지 현탁액은 회전진공증발장치(J. Bibby, Type 349/2)를 사용하여 30°C로 유지하면서 진공건조(이하 분말 'ZR'이라 칭함)시켰다. 또한 결합제의 영향을 조사하기 위하여 분무건조분말 ZS를 600°C에서 4시간 동안 가열하여 하소분말(이하 분말 'ZC'라 칭함)을 얻었다. 여분의 수분을 제거시키기 위하여 이들 분말을 건조기를 사용하여 110°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 테시케이 트 속에 보관하였다.

입자의 형상 및 건조분말의 응집정도는 주사형전자현미경(SEM)을 사용하여 직접 관찰하였다. 표면적과 입자크기분포는 각각 BET법(Perkin-Elmer 211D)과 레이저 산란법(Malvern, Mastersizer)으로 결정하였다. 압분체의 기공크기분포는 수은압입법(Micromeritics, Autopore II 9220)으로 측정하였다. tap 밀도는 분말체적의 감소가 더 이상 일어나지 않을 때까지 시험관을 진동시킴으로써 측정하였다.

분말의 치밀화 시험은 만능시험기(Instron, model 1185)를 사용하여 분당 1 mm의 크로스 헤드 속도하에서 윤활제로 올레인산을 사용한 지름 1.27 cm의 2중 연마한 금형에 약 2.5g의 분말을 주입하여 연속적으로 가압함으로써 행하였다. 압분체의 밀도는 최종부피와 무게를 기준으로 하여 역으로 계산하여 압력의 함수로 나타내었다.

압분체의 파괴강도는 만능시험기를 사용하여 지름-압축원반시험법<sup>12)</sup>으로 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분말의 특성

건조분말의 특성을 Table 1에 요약하였다. 출발물질로 사용한 분무건조분말 ZS는 17.06 w/o의 CeO<sub>2</sub>를 함유하고 있었으며 224A 정도의 평균결정자 크기를 갖는 70% 정방정과 30% 단사정으로 구성되어 있었다. 정도의 차이는 있으나 모든 분말에서 응집체의 존재를 확인할 수 있었다(Fig. 1). 건조분말의 tap 밀도값은 이론밀도의 22~32%이었다. 일반적으로 높은 밀도를 갖는 응집체를 함유하는 세라믹 분말은 높은 tap 밀도를 나타내며 가압에 따른 높은 치밀화를 얻기 위해서는 높은 부피밀도의 응집체를 함유하여야 할 뿐만 아니라 응집체의 충전성이 우수하여야 한다<sup>7)</sup>. 4가지 분말의 비표면적은 같은 크기의 결정자를 갖는 물질에 대하여 예견되어 지는 바와 같이

Table 1. Physical Properties of the Dried Zirconia Powders

Sample	CeO <sub>2</sub> (w/o)	Crystal structure(%) <sup>+</sup>	Crystallite size(A)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Tap density (%)	Particle size(μm) <sup>++</sup>		
						90%<	50%<	10%<
ZS	17.06	t=70, m=30	224	9.6	26	61.8	13.5	3.1
ZF	—	—	—	10.2	27	31.6	8.8	2.6
ZR	—	—	—	9.9	32	38.9	7.0	2.4
ZC <sup>+++</sup>	—	—	—	7.7	22	6.1	0.4	0.2

<sup>+</sup> t=tetragonal, m=monoclinic

<sup>++</sup> Laser scattering

<sup>+++</sup> ZS powder calcined at 600°C for 4h

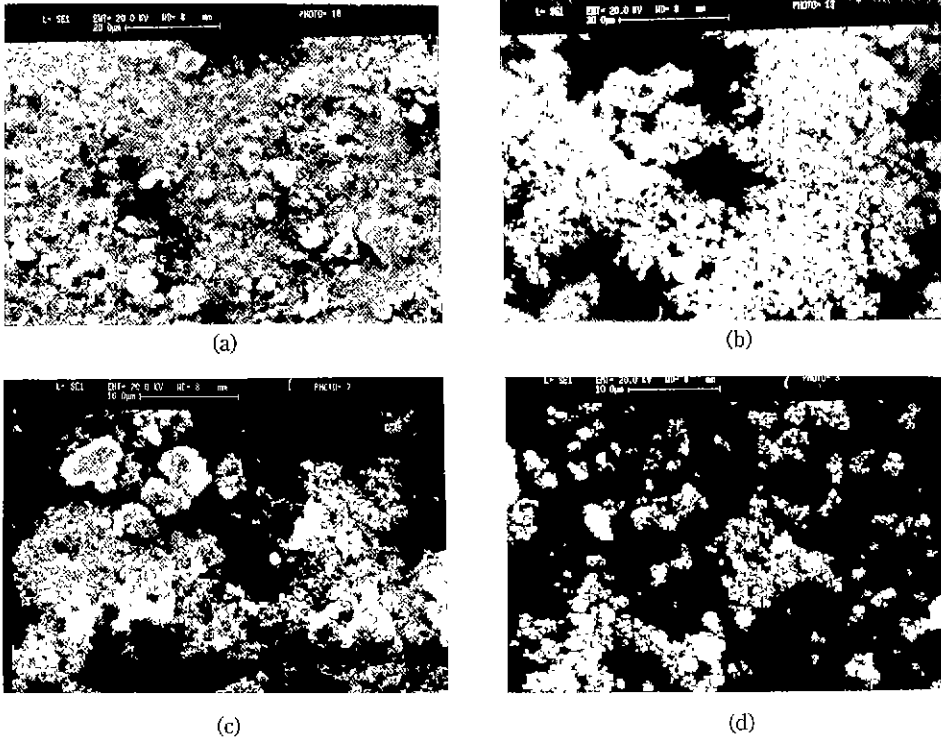


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) spray dried (ZS), (b) freeze dried(ZF), (c) rotary vacuum dried(ZR) and (d) calcined spray dried(ZC) powders.

거의 동일하였다. 그러나 레이저 산란법으로 측정된 입자크기 분포는 다소간의 차이를 나타내었다. 하소분말 ZC가 응집의 정도가 가장 작았으며 또한 가장 좁은 입도분포를 보유하고 있었다. 분말 ZS, ZF, ZR의 평균입경은 8~14 μm범위이었으나 분말 ZF와 ZR은 분말 ZS에 비하여 보다 작은 크기의 응집체를 다량 함유하고 있었으며, 이것은 ball milling 과정에서 응집체의 분쇄에 기인한 것으로 생각된다. 레이저 산란에 의한 입자크기 분포 측정의 결과는 분말의 분산액을 초음파 처리한 후 행하여졌으므로 출발 응집체의 강도를 나타내는 한 속도로 생각할 수도 있다.

### 3.2. 치밀화 응답

Neisz 등<sup>13)</sup>은 응집입자의 파괴강도는 취성재료의 기계적강도-기공사이의 관계식<sup>14)</sup> 즉,  $\sigma = \sigma_0 \exp(-bp)$ 를 유사하게 따른다고 하였다. 여기서  $\sigma$ 는 다공체의 강도이며,  $\sigma_0$ 는 무기공체의 강도,  $b$ 는 실험상수,  $p$ 는 기공분율이다. 이 관계식으로부터 압분체의 밀도는 가해진 압력의 대수에 비례함을 알 수 있으며 가해진 압력의 log에 대하여 plot하면 직선적인 관계를 얻을 수 있다.

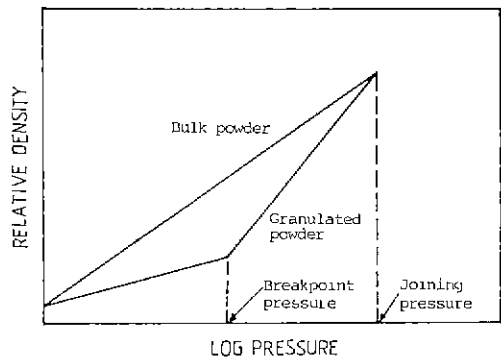


Fig. 2. Pressure-density curve showing breakpoint and joining pressures<sup>9)</sup>. Bulk powder is the granulated powder crushed and sieved through a 325 mesh sieve.

모든 응집체가 동일한 강도를 가지며 어느 임계 하중하에서 파괴되어지는 모델분말에 대한 밀도-압력관계를 Fig.2에 나타내었다. 첫번째 기울기 변화는 응집체의 소성변형에 의한 응집체 간의 기공크기의 감소에 기인하며, 두번째 기울기의 변화에 해당하는 "joining pres-

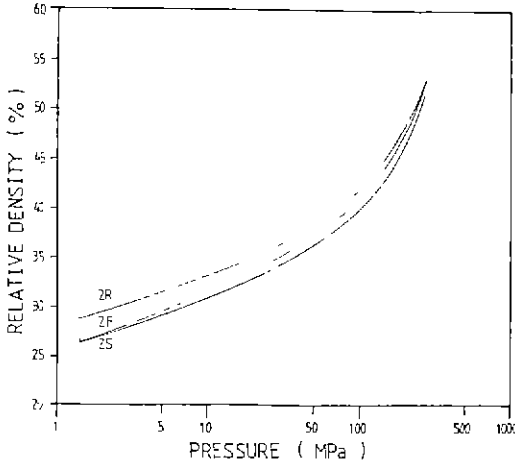


Fig. 3. Compaction response diagram of rotary vacuum dried(ZR), freeze dried(ZF) and spray dried(ZS) powders. Uncorrected for elastic compliances.

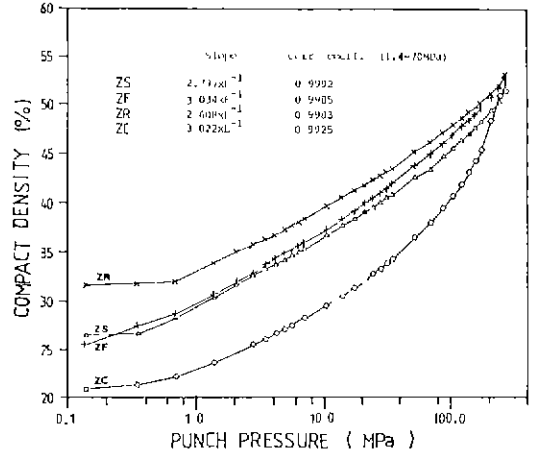


Fig. 4. Compaction response diagram of rotary vacuum dried(ZR), freeze dried(ZF), spray dried(ZS) and calcined spray dried(ZC) powders.

sure”는 응집체의 파괴에 따른 응집체간의 보다 큰 기공이 제거되어지는 압력을 나타낸다<sup>8)</sup>, joining pressure는 응집분말과 bulk 분말에 대한 압력-밀도곡선을 비교함으로써 얻을 수 있으며 두 곡선이 교차하는 압력을 나타낸다. 따라서 이 압력하에서는 응집분말의 압분체의 밀도와 bulk 분말의 압분체의 밀도가 동일하다.

분말 ZS, ZF, ZR에 대한 연속가압에 따른 치밀화 응답을 Fig. 3에 나타내었다. 이 그래프는 하중의 변위에 대한 어느 특정 위치에서의 압력과 밀도를 계산하여 plot한 개개의 데이터 점들을 컴퓨터를 사용하여 완만하게 연결시킨 것이다. 분말상태에 따라 다소간의 차이가 있으나 60~100 MPa 하에서 breakpoint가 존재하였다. 물론 분말의 응집상태에 따라 다르지만 일반적으로 응집분말에 대한 치밀화 다이어그램에서 “low pressure breakpoint”는 1 MPa 이하에서 나타나며<sup>8-10)</sup>, “high pressure breakpoint”는 100 MPa 부근에서 나타

난다<sup>9,15-17)</sup>.

Fig. 2의 joining pressure 대신에 본 실험에서의 Fig. 3을 포함하여 high pressure breakpoint가 존재하는 다이어그램에서는 이 점을 기점으로 하여 기울기가 더 크게 증가한다. 그러나 Matsumoto<sup>10)</sup>는 100 MPa 정도의 높은 압력하에서 high pressure breakpoint의 존재는 압력의 작은 증가로 상대밀도의 변화를 크게 할 수 있다는 것을 의미하며, 이는 높은 압력하에서의 작은 밀도 차이는 보다 큰 압력의 변화를 요구한다는 사실<sup>13)</sup>에 위배되므로 high pressure breakpoint는 실제로 일어나지 않으며 이의 존재는 시험장치에서 일어날 수 있는 탄성응응을 고려하지 않았기 때문이라고 하였다.

시험계에서 일어날 수 있는 탄성응응을 고려하기 위하여 분말을 함유하지 않은 다이오립부품에 대한 응력-변형특성을 측정하여 해당 압력하에서 크로스헤드의 변위를 보정한 압분체의 밀도-압력 plot를 Fig. 4에 나타내

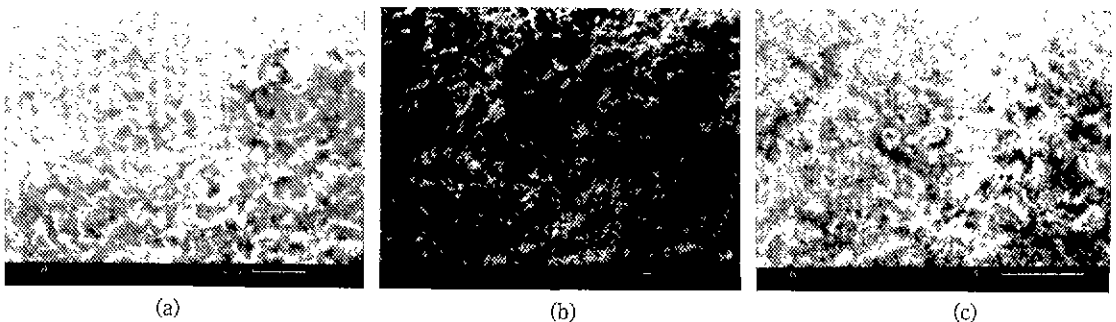


Fig. 5. Fracture surfaces of spray dried powder compacts pressed at (a) 6 MPa, (b) 32 MPa and (c) 240 MPa.

었다. 분말 ZF를 제외한 3가지 분말의 가압에 따른 치밀화 거동 다이어그램은 응집분말에 대한 전형적인 특징을 나타내고 있다<sup>39)</sup>. 0.3~0.8 MPa 범위에 존재하는 항복점 이하의 압력에서 응집체의 미끄러짐과 재배열로 인한 1% 이하의 미미한 밀도증가가 있었다. 치밀화의 대부분은 2단계 과정에 의해서 주도 되었으며 SEM의 관찰로부터 확인할 수 있는 바와 같이 항복점 이상의 압력에서는 응집체의 소성변형으로 인하여 응집체간의 보다 큰 기공의 체적이 감소하였으며(Fig. 5a), 밀도는 압력이 증가함에 따라 증가하였다. 압력 1.4~70 MPa 범위내에서 최소 2승법을 적용시켜 구한 직선의 기울기로부터 분말 ZF, ZC가 분말 ZS, ZR에 비하여 충전능이 다소 우세함을 알 수 있다. Fig. 3에 비하여 뚜렷한 기울기의 증가가 나타나지는 않았지만 모든 분말에 있어서 40~70 MPa 범위내에서 high pressure breakpoint가 존재하였다. 이 압력에 대응하는 밀도값은 각 분말에 함유되어 있는 응집입자의 부피밀도에 해당한다<sup>8)</sup>. Fig. 5 b)의 압분체의 미구조에서 볼 수 있는 바와 같이 가해진 압력이 high pressure breakpoint에 근접함에 따라 응집체의 파괴에 따른 1차 입자들의 재배열로 인한 보다 높은 밀충진이 일어났으나, high pressure breakpoint 이상에서도 1차 입자들이 비교적 강하게 결합하고 있는 응집체가 부분적으로 잔존하고 있음을 알 수 있다(Fig. 5 c). 분말내에 함유되어 있는 모든 응집입자가 동일한 강도를 갖는다고는 보기 어려우며 그 응집강도의 크기 분포의 차이는 결합재를 함유하고 있는 경우가 하소분말 ZC에 비하여 작게 나타났다. 동결건조분말 ZF의 경우 응집체를 함유하고 있음(Fig. 1)에도 불구하고 응집체의 소성변형 저항점이 나타나지 않음은 결합강도가 약한 응집체가 존재하지 않거나 존재한다 하더라도 그 양이 적거나 압력의 증가에 따라 연속적인 파괴에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 4에서 high pressure breakpoint의 존재는 그 이상의 압력에서 외견상으로는 기울기가 증가하는 것처럼 보이지만 횡축이 대수축도이므로 실제로는 Matsumoto<sup>10)</sup>의 견해와는 달리 높은 압력범위에서 단위 밀도변화를 위한 압력의 변화는 커야만 한다는 논리에 부합된다 하겠다.

이의 확인 및 가압에 따른 건조분말의 치밀화율의 변화거동에 관한 정보를 얻기 위하여 치밀화 응답곡선을 1차 미분하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 4에서의 high pressure breakpoint는 기울기가 감소하는 어느 점에 해당함을 알 수 있으나 low pressure breakpoint는 분말에 따라 다소 다르다. 높은 압력하에서 1차

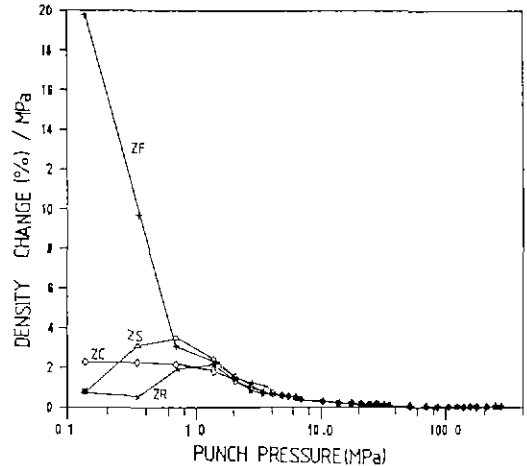


Fig. 6. Compaction rate diagram of rotary vacuum dried (ZR), freeze dried(ZF), spray dried(ZS) and calcined spray dried(ZC) powders.

미분의 작은 값은 전체적인 잔유 기공이 적음을 나타내고 이의 제거를 위하여 보다 큰 압력이 필요함을 의미한다. 분말 ZS, ZR의 경우 low pressure breakpoint는 기울기가 증가하는 곳의 어느 압력에 해당하나 그 최대값과는 다소간의 차이가 있다. 응집체를 함유하지 않는 bulk 분말에 대한 치밀화율의 다이어그램에서는 최대치가 존재하지 않는다<sup>19)</sup>. 동결건조분말 ZF와 결합재를 함유하지 않는 하소분말 ZC는 bulk 분말의 경우와 유사하게 거동하였다. 이것은 이들 분말의 응집강도가 비교적 약하고 가압이 일어날 동안 전 압력구간에서 아마도 응집체가 균일하게 부서지거나 변형하는 것으로 생각된다. 10 MPa 이상에서는 건조방법에 따른 분말의 특성이 분말의 치밀화율에 미치는 영향은 거의 없음을 알 수 있다.

치밀화 곡선에서 breakpoint를 중심으로 하여 그 상, 하의 압력에 해당하는 6 MPa 및 200 MPa로 가압한 압분체에 대하여 수은압입법으로 기공크기분포를 측정하고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 6 MPa 압분체의 경우 응집특성에 따라 다소간의 차이가 있으나 기공크기는 주로 70~110  $\mu\text{m}$  및 0.01~1  $\mu\text{m}$  범위내에서 분포된 약간의 multimodal의 형태를 이루고 있었다. 압력이 breakpoint 이상으로 증가함에 따라 100  $\mu\text{m}$  부근의 기공크기 감소는 미미한데 반하여 응집체 간의 주된 기공크기는 0.1  $\mu\text{m}$  이하로 감소하였으며, 그 감소 정도는 분말 ZC, ZF 압분체의 경우가 컸다.

200 MPa로 일축가압성형한 압분체에 대한 파괴강도 값을 Table 2에 나타내었다. 분말 ZS, ZF 압분체의 파괴강도는 대략 600 KPa 정도로 분말 ZR의 경우보다

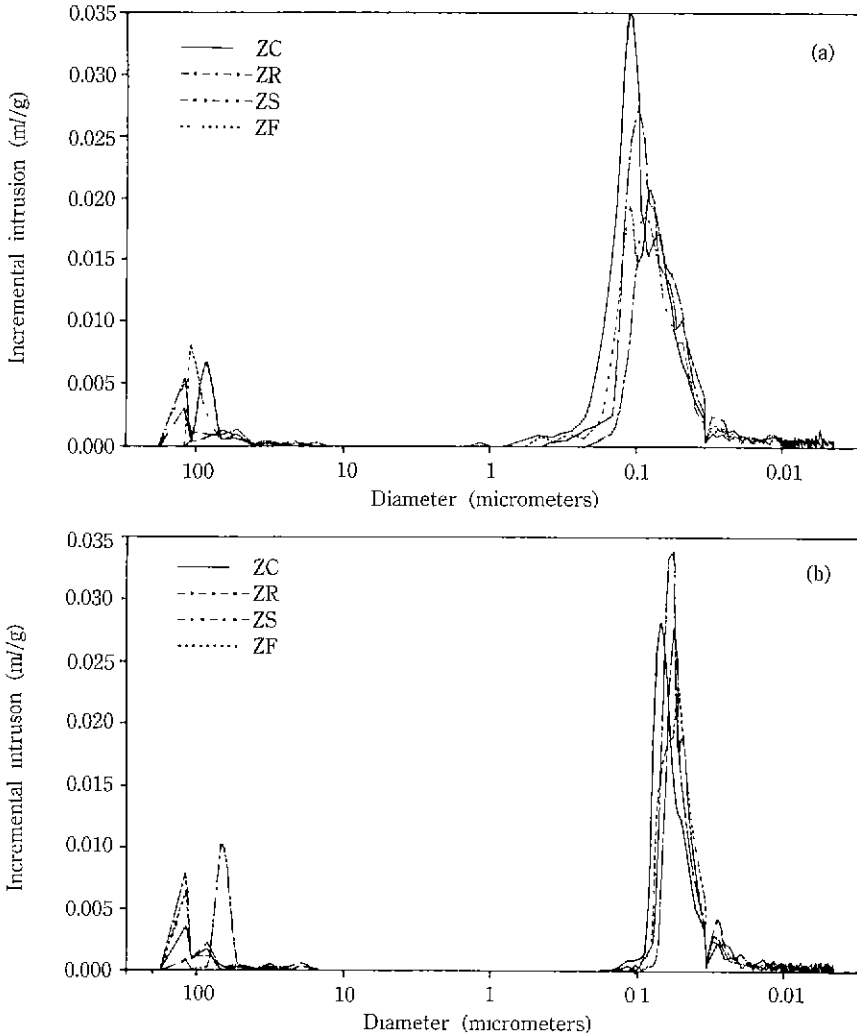


Fig. 7. Pore size distribution of spray dried(ZS), freeze dried(ZF), rotary vacuum dried(ZR) and calcined spray dried(ZC) powder compacts pressed uniaxially at (a) 6 MPa and (b) 200 MPa.

Table 2. Fracture Strength for Green Compacts Pressed Uniaxially at 200 MPa

	ZS	ZF	ZR
Average strength(KPa)	634(5)	624(5)	489(5)
Deviation(KPa)	± 31	± 14	± 15
Coefficient variation(%)	5	2	3
Average maximum strain(%)	0.72	0.64	0.80

Number of specimens tested in blankets.

켰으나 파괴강도의 분포는 분말 ZS의 경우가 분말 ZF, ZR 경우의 2배 가량 되었다. 200 MPa 하에서 거의 비슷한 성형밀도값을 보유함에도 불구하고 분말 ZR 압분

체의 낮은 파괴강도는 응집체간의 보다 큰 기공의 존재<sup>20)</sup>를 반영하고 있다. 이들 분말의 압분체는 파괴시까지 0.6~0.8% 정도의 비탄성변형을 하였다.

#### 4. 결 론

서로 다른 건조방법으로 처리된 세리아 함유 지르코니아 분말의 연속 가압에 따른 치밀화 거동을 검토하였다.

(1) 분말의 구성 성분에 의존하여 low pressure breakpoint는 존재할 수도 존재하지 않을 수도 있었으나 높은 압력 범위(40~70 MPa)하에서 기물기의 변화가 항상

존재하였다. 또한 high pressure breakpoint 이상에서도 응집입자는 완전히 제거되지 않았으며 주로 0.1 μm 이하의 응집체간 기공을 함유하고 있었다.

(2) 회전 진공 건조 분말은 높은 성형밀도를 갖는데 반하여 동결건조분말과 하소분말은 충전능이 우수하였다.

(3) 10 MPa 이상에서는 분말의 치밀화율에 미치는 건조방법의 영향은 거의 없었다.

REFERENCES

1. H. Krupp, "Particle Adhesion, Theory and Experiment," *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1(2), 111-239 (1967).
2. W.E. Kuhn, "Consolidation of Ultrafine Particles," in *Ultrafine Particles*, Edited by W.E. Kuhn, H. Lamprey and C. Sheer, pp.41-103, Wiley, New York(1963).
3. S.L. Jones and C.J. Norman, "Dehydration of Hydrous Zirconia with Methanol," *Commun. J. Am. Ceram. Soc.*, 71, C190-C191 (1988).
4. W. Pietsch, "The Strength of Agglomerates Bound by Salt Bridges," *Can. J. Chem. Eng.*, 47, 403-409 (1969).
5. P. Duran, P. Pecio, J.R. Jurado, C. Pascual and C. Moure, "Y(Er)-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystalline Solid Electrolyte: Part 1, Powder Processing," *J. Mater. Sci.*, 23, 4349-4356 (1988).
6. P. Pampuch and K. Haberkowicz, "Agglomerates in Ceramic Micropowders and Their Behaviour on Cold Pressing and Sintering," in *Ceramic Powders*, Edited by P. Vincenzini, pp.623-634, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1983).
7. W.F.M.G. Zevent, A.J.A. Winnubst, G.S.A.M. Thennissen and A.J. Burggraaf, "Powder Preparation and Compaction Behaviour of Fine-Grained Y-TZP," *J. Mater. Sci.*, 25, 3449-3455 (1990).
8. S.J. Lukasiewicz and J.S. Reed, "Character and Compaction Response of Spray-Dried Agglomerates," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57(9), 798-801 (1978).
9. G.L. Messing, C.J. Markhoff and L.G. McCoy, "Chara-

- cterization of Ceramic Powder Compaction." *ibid.*, 61 (8), 857-860 (1982).
10. R.L.K. Matsumoto, "Generation of Powder Compaction Response Diagrams," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(10), C246-C247 (1986).
11. H.C Park, unpublished work (1991).
12. J.E.O. Ovari and T.J. Davies, "Effect of Composition on the Fracture Strength of Hot-Pressed Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, 23, 1817-1824 (1988).
13. D.E. Niesz, R.B. Bennett and M.J. Snyder, "Strength Characterization of Powder Aggregate," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 51(9), 677-680 (1972).
14. W.H. Duckworth, "Discussion of Ryshkewitch Paper," *J. Am. Ceram. Soc.*, 36(2), 68 (1953).
15. R.A. Youshaw and J.W. Halloran, "Compaction of Spray-Dried Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 61(2), 227-230 (1982).
16. S.J. Min and H. Mostaghaci, "The Influence of Different Drying Conditions on Powder Properties and Processing Characteristics," *Materials Science and Engineering*, A130, 263-271 (1990).
17. N.A.C.G. van de Graff, J.H.H. ter Maat and A.J. Burggraaf, "Microstructural Development during Pressing and Sintering of Ultra Fine Zirconia Powders," in *Ceramic Powders*, Edited by P. Vincenzini, pp.783-793, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1983).
18. B.J. McEntire, "Tooling Design for Wet-Bag Isostatic Pressing," in *Advances in Ceramics*, Vol.9, Forming of Ceramics, Edited by J.A. Mangel and G.L. Messing, pp.16-31, American Ceramic Society Columbus (1984).
19. R.L.K. Matsumoto, "Analysis of Powder Compaction Using a Compaction Rate Diagram," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(2), 465-468 (1990).
20. B.D. Mosser III, J.S. Reed and J.R. Varner, "The Effect of Granule Size on Green Strength Distributions of Dry-Pressed Alumina Compacts," in *Ceramic Transactions*, Vol.1, Ceramic Powder Science, Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller and H. Hausner, pp.767-775, The American Ceramic Society, Westerville (1988).