

분말사출성형용 Sr-페라이트/paraffin wax/HDPE 복합재료에서 n-헵탄용매에 의한 paraffin wax의 추출거동

조 태 식* · 정 원 용[†] · 문 탁 진*

한국과학기술연구원, *고려대학교 재료공학과

(1994년 9월 2일 접수)

The Extraction of Paraffin Wax by n-Heptane Solvent from Sr-ferrite/paraffin wax/HDPE Composites for Powder Injection Molding

Tae Sik Cho*, Won Young Jeung[†], and Tak Jin Moon*

KIST, *Dept. of Material Eng., Korea Univ.

(Received September 2, 1994)

요 약 : 분말사출성형체를 소결하기 위해서는 사출성형시 사용된 paraffin wax와 HDPE 결합체를 용매추출법과 열분해법으로 제거하여야 한다. 본 연구에서는 열분해되는 HDPE가 효과적으로 제거되는 통로인 성형체 내의 연속적인 기공을 형성시키기 위한 n-헵탄 용매에 의한 paraffin wax의 추출거동이 조사되었다. Paraffin wax의 추출률은 n-헵탄의 용매추출온도와 Sr-페라이트의 평균입도에는 비례하였고, paraffin wax의 첨가량과 성형체의 두께에는 반비례하였으며, Sr-페라이트의 충전율에는 반비례하나 약 60vol%의 임계 충전율에서 최소값을 나타내었다. Paraffin wax의 추출률과 용매추출 시간의 제곱근이 직선적인 비례관계를 갖으므로 paraffin wax의 추출은 Fickian 추출거동을 나타내었다.

Abstract: The paraffin wax and HDPE in powder injection molded compacts should be removed before sintering and the removal of paraffin wax and HDPE is usually done by the solvent extraction and thermal debinding methods, respectively. The extraction of paraffin wax using n-heptane solvent, which helps to remove HDPE by thermal debinding in the subsequent process by forming continuous pores within the compacts, is investigated in this work. The extraction rate of paraffin wax is proportional to the temperature of solvent extraction and the average particle size of Sr-ferrites but it is inversely proportional to the contents of paraffin wax and the sample thickness. The extraction rate of paraffin wax is observed to be lowest when the critical packing ratio of Sr-ferrite is about 60 vol%. The linear relationship between the extraction rate and the square root of the extraction time indicates that the removal of paraffin wax follows the Fickian extraction behavior.

Keywords : powder injection molding, solvent extraction, paraffin wax.

서 론

분말사출성형(Powder Injection Molding ; 이하

PIM)은 무기분말과 유기결합제를 혼합하여 사출성형한 다음 결합제를 제거하고 소결공정을 거쳐서, 복잡한 형상의 정밀부품을 후가공없이 제조할

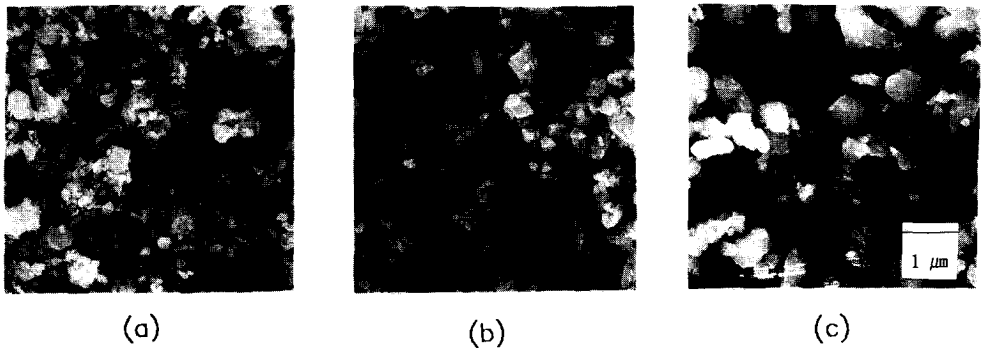


Fig. 1. SEM photographs of Sr-ferrite magnetic powder according to particle sizes ; (a) 0.75-0.80 μ m, (b) 1.00-1.05 μ m, and (c) 1.20-1.30 μ m.

수 있는 새로운 분말성형기술이다.¹ 일반적으로 PIM에 사용되는 결합제는 여러 성분이 혼합된 다 성분계 결합제로 사용되는 것이 성형 및 결합제 제거공정에 유리한 것으로 알려져 있다.² PIM용 다 성분계 결합제 시스템은 여러 종류가 제안되고 있지만, 열가소성 수지와 왁스의 혼합체를 주성분으로 하는 WITEC공정^{3~4}과 수용성 메틸셀룰로오스의 겔(gel)화를 이용하는 Rivers공정^{5~6}으로 크게 구분할 수 있다.

WITEC공정에서 결합제 제거방법은 1단계로 저분자 결합제인 왁스류를 용매추출법으로 제거하여 성형체에 충분한 기공을 형성한 후, 2단계로 고분자 결합제를 열분해법으로 제거하는 방법을 사용한다. 최근에는 모세관 현상을 이용하는 위킹(wicking)을 병용하는 열분해법⁷으로 개량되어 사용되고 있다. 용매추출법은 결합제 제거시의 형상 유지 특성이 좋고, 결합제 제거시간을 단축시킬 수 있는 장점⁸을 갖는다. 그러나 용매추출법은 용매추출공정의 제어가 어렵고, 모든 결합제 성분을 용매추출법으로만 제거할 경우 성형체의 무너짐(slumping) 현상이 발생하기 때문에 최종적으로 잔류결합제의 제거를 위해서 열분해법을 병행하는 것이 필요하다. 열분해법은 결합제성분의 급격한 분해로 분해가스가 성형체 내부나 표층에 손상을 주어 균열, 부풀음, 표면바리 등의 결함이 발생되기 쉽기 때문에, 결합제 제거온도와 승온속도를 정

확히 설정하여 조절^{9~10}해야만 한다.

본 연구에서는 PIM방법을 이용하여 이방성 다극 Sr-페라이트 영구자석의 개발에 필요한 결합제 제거공정중 1단계인 용매추출공정이 연구되었다. Sr-페라이트/paraffin wax(이하 PW)/HDPE 복합재료에서 n-헵탄 용매에 의한 PW의 추출공정은 PW의 종류와 첨가량, Sr-페라이트 자성분말의 입도와 충전율, n-헵탄의 온도, 그리고 성형체의 두께를 변화시켜 가면서 연구되었다. 이러한 연구 결과를 토대로 효과적인 PW의 용매추출거동을 규명하고자 하였다.

실 험

재료 및 용매. 본 실험에서 사용한 Sr-페라이트 자성분말은 약 1.20-1.30, 1.00-1.05, 0.75-0.80 μ m의 평균입도를 갖는 3종류의 자성분말이다. Fig. 1은 Sr-페라이트 자성분말의 형상과 평균입도를 보기위한 SEM사진이다. n-헵탄용매에 용해되는 PW는 일본의 Nippon Seiro사의 제품을 사용하였으며, n-헵탄용매에 용해되지않는 HDPE는 호남석유화학(grade:5200B)의 제품을 사용하였다. n-헵탄은 일본 Kanto Chemical사의 제품을 사용하였다. PW와 HDPE의 녹는점과 용융열은 DSC를 사용하여 N₂ 분위기하에서 1 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 측정되었다. 실험에 사용된 시료 및 시약의 중요

Table 1. The Properties of Binders and Solvent

	PW(A)	PW(B)	HDPE	n-Heptane
Melting Point(°C)	68.9	52.2	132	-90.7
Boiling Point(°C)	-	-	-	98.4
Heat of Fusion (ΔH_m ; J/g)	210	142	199	-
Density (g/cm ³ , at 25°C)	0.927	0.902	0.964	0.684
Average Molecular Weight	472	361	200000*	100.2

* the number of average molecular weight

물성은 Table 1에 나타내었다.

시편제조. 진공 건조오븐에서 50°C에서 10시간 건조된 Sr-페라이트, PW 및 HDPE는 여러가지 조성비로 Z-blade 혼합기를 사용하여 160-170°C에서 2시간동안 혼합되었다. 혼합된 시료는 펠렛화하여 자체 제작한 램형 사출기로 170-180°C에서 5kOe의 자장중 사출성형되었다. 사출성형된 자석은 외경 23mm, 내경 5.8mm, 길이 49mm인 2극 실린더 형태이다. 실험에 사용된 시편은 시편의 크기영향을 배제하기 위하여 길이 방향으로 8mm 두께로 균일하게 절단하였다.

PW의 n-헵탄용매에 의한 추출거동 측정. 본 실험에서는 52°C, 69°C의 용융온도를 갖는 2종류의 PW가 선택되었으며, 온도에 따른 n-헵탄용매에 대한 각각의 용해도가 측정되었다. 용해도 측정 방법은 일정한 양의 PW를 90°C의 헵탄용매 100g중에서 녹여 균일한 용액을 만든 다음, 용액을 냉각시킬때 PW가 석출되기 시작하는 온도를 측정하는 방법을 사용하였다.

PW의 추출량을 측정하기 위하여 제조된 시편은 잔존하는 수분의 제거를 목적으로 진공건조오븐에서 80°C에서 5시간 건조되었다. 건조한 후 시편의 무게(M_0)를 측정하고, 이를 100g의 n-헵탄용매가 담긴 밀폐된 시료병에 담아 온도가 $\pm 2^\circ\text{C}$ 정도로 조절되는 항온조에 넣어 일정시간이 지난 후 꺼내어 시편의 무게(M_1)를 측정하였다. 그리고 이 시편을 다시 진공건조오븐에서 80°C에서 5시간 건조하여 시편속에 존재하는 n-헵탄용매를 제거한

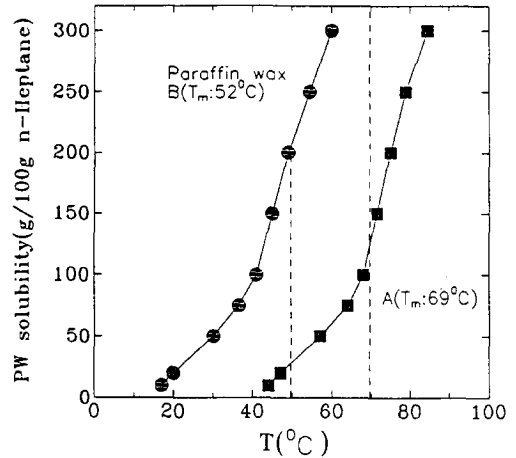


Fig. 2. The solubility of paraffin waxes according to n-heptane temperatures.

후 시편의 무게(M_2)를 측정하였다. 이때 ($M_1 - M_2$)값은 시편속에 확산되어 들어간 n-헵탄용매의 무게이다. 또한 ($M_0 - M_2$)값은 n-헵탄용매에 의하여 시편밖으로 추출된 PW의 무게이다. 단위시간당 PW의 추출량은 PW의 종류와 n-헵탄온도, Sr-페라이트의 평균입도와 충전율, 그리고 성형체에서 PW의 첨가량과 성형체의 두께를 변화시켜 가면서 측정되었다. 용매추출 후 성형체 표면의 기공은 atomic force microscope(AFM; Park Scientific Instruments)를 사용하여 관찰되었다.

결과 및 고찰

PW의 추출거동은 n-헵탄용매가 성형체 내의 개개의 PW분자 사이로 확산되는 과정과 개개의 PW분자가 성형체 밖의 n-헵탄용매속으로 추출되는 과정으로 고려될 수 있다. 성형체 내의 고분자 결합체인 HDPE는 50-80°C 온도범위에서 n-헵탄용매에 전혀 용해-확산되지 않고 안정하였다. 그러므로 Sr-페라이트/PW/HDPE 성형체에서 n-헵탄용매에 의한 PW의 추출은 HDPE의 영향을 고려하지 않고 측정가능하였다.

Fig. 2는 n-헵탄용매의 온도에 따른 PW의 용해

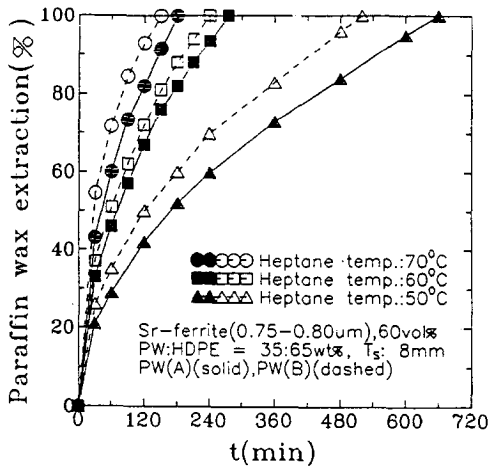


Fig. 3. The solvent extraction of paraffin waxes according to time and n-heptane temperatures.

도를 측정 한 실험결과이다. PW의 한 분자내에는 강한 공유결합이 존재하고 각 분자들간에는 약한 2차결합이 존재하기 때문에 PW의 용해는 주로 개개의 분자 움직임에 의해 일어난다. n-헵탄의 온도가 증가하면 n-헵탄의 확산속도가 증가함에 따라 PW의 용해도는 증가하였다. 50~70℃ 측정 온도영역에서 100g의 n-헵탄에 대한 녹는점이 69℃인 PW(A)의 용해도는 25~125g이고, 52℃인 PW(B)의 용해도는 약 200g이상의 값을 나타내었다. PW(A)의 용해도가 작은 이유는 고분자량의 PW(A)가 PW(B)보다 결정화도가 크기 때문이다. PW의 결정영역은 비결정영역과 비교하여 자유부피(free volume)가 작기 때문에 n-헵탄용매가 확산되어 들어가기 어려운 내용매성을 갖는다. 결정화도의 척도인 PW(A)의 용융열은 Table 1에서 보듯이 PW(B)보다 약 1.48배가 큰 값을 갖는다. 그러므로 PW(A)는 많은 결정영역이 존재하며, 녹는점인 69℃ 이하에서 PW가 고체상태로 존재하기 때문에 PW(B)보다 작은 용해도를 나타내었다.

Fig. 3은 서로 다른 PW에서 용매추출온도에 따른 PW의 추출거동을 나타낸 것이다. PW성분이 고체상태로 존재하는 50℃이하의 용매추출 온도에

서 용매추출 시간에 따른 PW의 추출률은 급격히 감소하는 경향을 보였으며, 성형체에는 미세한 크랙이 발생하였다. 이러한 결함은 낮은 n-헵탄온도에서 저분자량의 n-헵탄은 PW분자 사이로 빠르게 확산되지만 PW의 추출은 너무 느리게 일어나기 때문에 성형체의 팽윤(swelling)으로 인한 내부응력의 존재로 인하여 발생하였다. 또한 80℃ 이상의 용매추출 온도에서는 PW의 추출률은 증가하지만 성형체 내에 존재하는 결함제가 연화되기 때문에 성형체에 결함이 발생하였다. 그러므로 약 60-70℃의 용매추출 온도 범위에서 성형체의 PW 성분은 결함없이 효과적인 추출이 가능하였다.

Fig. 3에서 용매추출 온도가 증가함에 따라 PW의 추출률은 증가하였다. 성형체를 n-헵탄속에서 1시간 유지한 경우 PW(A), PW(B)의 추출률은 50℃의 용매추출 온도에서 29%, 35%이고, 70℃에서 60%, 72%로 증가하였다. 또한 PW의 추출률은 n-헵탄용매의 온도에 따라 용매추출 시간의 제곱근에 직선적으로 비례하였다. 단위시간당 PW(B)의 추출량은 용매추출 온도가 50, 60, 70℃로 증가함에 따라 0.8, 1.8, 2.8 [$\times 10^{-6}$ g/cm² sec]로 증가하였다. 용매추출 온도가 증가함에 따라 PW의 추출률과 단위시간당 추출량이 증가하는 이유는 증가된 열에너지가 n-헵탄용매를 성형체 속의 PW분자 사이로 빠르게 확산시키고, PW를 녹여서 개개의 PW분자가 성형체 밖으로 추출 가능하게 활성화시키기 때문이다.

50-80℃의 용매추출온도 범위에서 저분자량인 PW(B)의 추출률과 단위시간당 추출량은 고분자량인 PW(A)보다 큰 값을 나타내었다. 70℃의 용매추출 온도에서 단위시간당 PW(B)의 추출량은 2.8×10^{-6} g/cm² sec로서 PW(A)의 추출량인 2.3×10^{-6} g/cm² sec보다 큰 값을 나타내었다. 이는 PW(B)의 결정화도와 분자량이 PW(A)보다 작기 때문이다. PW(B)는 결정화도가 작아서 n-헵탄분자의 확산이 용이한 비결정영역이 크기 때문에 성형체 내의 PW가 용해되어 추출 가능한 PW분자로 존재하기가 용이하다. 또한 분자량이 큰 PW

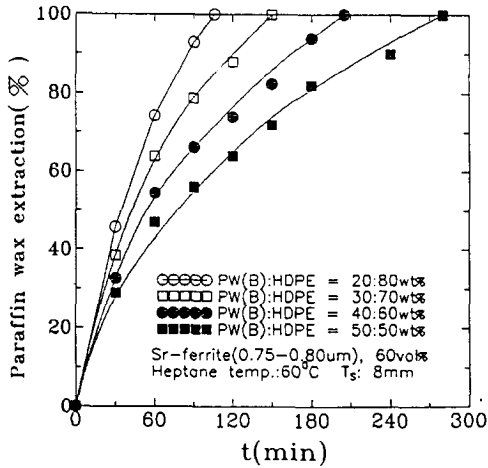


Fig. 4. The solvent extraction according to paraffin wax contents.

분자가 성형체 밖으로 용매추출될 때 상대적으로 Sr-페라이트 입자와의 충돌 가능성이 높으며, 이로 인한 충돌간의 평균자유행로(mean free path)가 작아서 PW의 추출률과 단위시간당 추출량이 감소하였다.

Fig. 4는 사출성형된 시편에서 PW의 첨가량에 따른 PW의 추출거동을 나타낸 실험결과이다. PW의 추출률은 용매추출 시간이 증가함에 따라 증가하는 결과를 나타내고, 용매추출 시간의 제곱근에 직선적으로 비례하였다. n-헵탄의 흡수는 용매추출 시간이 증가함에 따라 증가하였다. 이는 용매추출 초기에 성형체 내의 PW분자 사이로 n-헵탄이 먼저 흡수되고, 그 후에 성형체 밖으로 PW가 추출되고 생긴 공간에 n-헵탄이 흡수되어 채워지기 때문이다.

성형체의 결합제성분에서 PW의 첨가량이 20wt%에서 50wt%로 증가함에 따라 PW의 확산의 구동력인 농도기울기는 증가한다. 그러나 Fig. 4에서 보듯이 PW의 추출률은 PW의 첨가량이 증가함에 따라 오히려 감소하였다. 또한 단위시간당 PW의 추출량은 PW의 첨가량이 20wt%에서 50wt%로 증가함에 따라 $2.5 \times 10^{-6} \text{g/cm}^2 \text{sec}$ 에서 $2.2 \times 10^{-6} \text{g/cm}^2 \text{sec}$ 범위의 값으로 감소하였다. 이는 n-

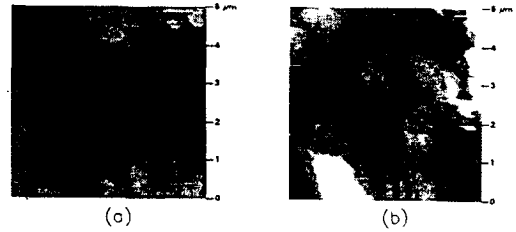


Fig. 5. AFM photographs of the surface according to paraffin wax contents after solvent extraction; (a) 20wt% and (b) 50wt%.

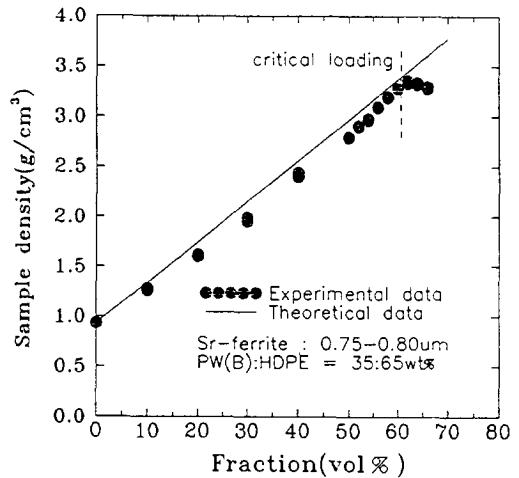


Fig. 6. The loading curve shows sample density versus composition of the powder-binder mixture.

헵탄에 의해 용해된 성형체 내의 PW분자의 농도가 증가할수록 PW분자간의 충돌 가능성이 증가하게 된다. 그러므로 성형체 내에서 PW의 첨가량이 증가하면 PW분자의 평균자유행로가 작아지므로 PW의 추출률과 단위 시간당 추출량은 감소하였다.

Fig. 5는 PW의 첨가량이 결합제의 20wt%와 50wt%인 성형체의 PW성분을 용매 추출로 완전히 제거한 후 성형체 표면의 기공을 보기 위한 AFM 사진이다. PW의 첨가량이 20wt%인 경우와 비교하여 50wt%인 경우에 성형체 표면에 보다 많은 기공이 형성되어 있는 것을 볼 수 있었다. 잔류 결합제인 HDPE는 이 기공을 통하여 N_2 분위기

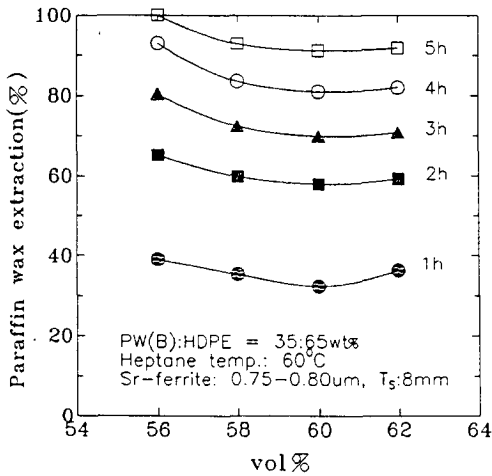


Fig. 7. The solvent extraction of paraffin wax according to Sr-ferrite volume percent..

기하에서 380-460°C의 온도 범위에서 열분해되면서 효과적으로 결합없이 제거될 수 있다. 그러므로 용매추출 후 성형체에 충분한 연속적인 기공을 형성하기 위해서는 PW의 첨가량이 중요한 요소이며, 40-50wt%의 PW 첨가량에서 충분한 기공이 형성되었다.

사출성형시의 유동성, 결합제 제거속도, 성형체의 강도 및 소결시 성형체의 수축률은 Sr-페라이트의 충전율에 의존하므로, 분말사출성형에서 적절한 충전율을 선택하는 것은 중요하다. 무기분말의 충전율이 증가할수록 공정상의 결합은 감소하나 낮은 유동성으로 인하여 성형성이 나빠진다. 그러므로 무기분말의 적절한 충전율은 임계충전율보다 약 4vol% 정도 낮은 충전율이 선택되어졌다. Fig. 6은 Sr-페라이트의 적절한 충전율을 결정하기 위한 실험 결과이다. 그림에서 실선은 5.0g/cm³의 Sr-페라이트 이론 밀도와 0.92g/cm³의 (PW+HDPE)결합제의 이론밀도를 직선으로 연결한 것이다. 점들은 Sr-페라이트의 충전율에 따른 시편의 밀도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. Sr-페라이트의 충전율이 증가하면 시편의 밀도는 증가하지만, 약 60vol% 이상에서는 결합제의 양이 부족하

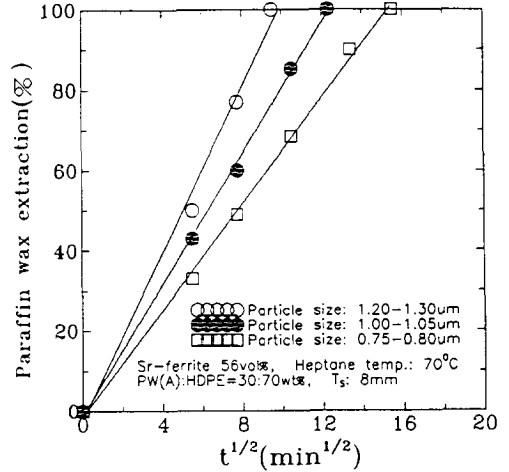


Fig. 8. The solvent extraction of paraffin wax according to Sr-ferrite particle sizes.

여 불충분한 충전이 일어나기 때문에 시편의 밀도가 감소하였다. 그러므로 Sr-페라이트의 임계충전율은 약 60vol%(89wt%)를 나타내었다. 또한 본 연구의 분말사출성형에 적절한 Sr-페라이트의 충전율은 약 56vol%(87wt%)이었다.

Fig. 7은 Sr-페라이트의 충전율에 따른 n-헵탄에 의한 PW의 추출거동을 나타내는 실험 결과이다. 60°C의 n-헵탄용매속에서 성형체를 1시간 유지한 경우, PW의 추출률은 56vol%의 충전율에서 39%를 나타내고, 60vol%의 임계충전율에서 가장 작은 32%의 값을 나타내었다. 또한 단위시간당 PW의 추출량도 56vol%의 충전율에서 3.3×10^{-6} g/cm² sec이고, 임계충전율에서 가장 작은 2.3×10^{-6} g/cm² sec의 값을 나타내었다. 임계충전율과 비교하여 Sr-페라이트의 충전율이 낮아질수록 PW의 추출률과 단위 시간당 추출량이 증가하였다. 이는 n-헵탄에 의해 용해된 PW분자가 성형체 밖으로 추출될때 Sr-페라이트 입자와의 충돌에 의하여 방해받을 것이며, Sr-페라이트의 충전율이 임계충전율 이하로 낮아질수록 Sr-페라이트 입자간 간격이 멀어지고 Sr-페라이트의 표면적이 감소하기 때문에 충돌간의 평균자유행로가 증가하기 때문이다. 임계충전율 이상의 Sr-페라이트 충전율에서

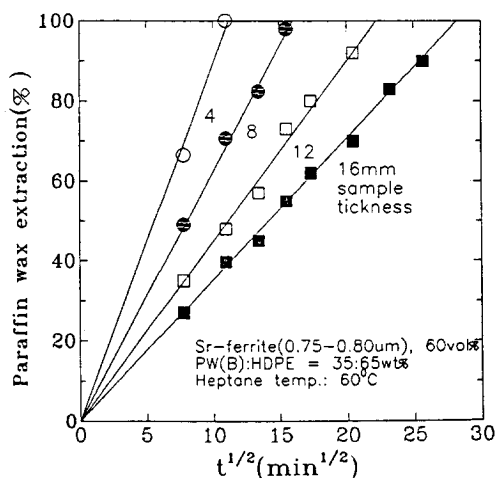


Fig. 9. The solvent extraction of paraffin wax according to sample thickness.

는 결합제의 부족으로 인한 불충분한 충전 때문에 생긴 빈 공간의 존재로 인하여 성형체의 밀도가 감소하게 되며, 이 빈 공간이 PW분자가 용이하게 성형체 밖으로 추출되는 통로로 작용하기 때문에 임계충전율과 비교하여 PW의 추출률과 단위 시간당 추출량은 증가하였다.

Fig. 8에서 PW의 추출률은 Sr-페라이트의 평균 입도가 증가함에 따라 증가하며, 한 입도에서 용매 추출 시간의 제곱근에 직선적으로 비례하는 관계를 나타내었다. Sr-페라이트 자성분말의 평균입도가 0.75~0.80, 1.00~1.05, 1.20~1.30 μ m로 증가함에 따라 PW의 추출률은 70°C의 n-헵탄속에서 성형체를 1시간 유지한 경우 50, 60, 76%로 증가하는 결과를 나타내었고, 단위 시간당 추출량도 1.8, 3.0, 4.8 [$\times 10^{-6}$ g/cm²sec]로 증가하였다. 이는 일정한 충전율과 추출온도에서 Sr-페라이트의 평균입도가 증가함에 따라 Sr-페라이트의 표면적이 감소하기 때문이다. 즉, n-헵탄에 의해 용해된 PW분자는 성형체 밖으로 추출될때 Sr-페라이트 입자와의 충돌에 의하여 방해받으며, 상대적으로 표면적이 큰 작은 입도의 Sr-페라이트를 사용한 경우 충돌간의 평균자유행로가 감소하므로 PW의 추출률과 단위 시간당 추출량은 감소하였다.

Fig. 9에서 PW의 추출률은 성형체의 두께가 증가함에 따라 감소하며, 용매추출 시간의 제곱근에 직선적으로 비례하는 관계를 나타내었다. 그러므로 paraffin wax의 추출은 Fickian 추출 거동이었다. 성형체의 두께가 4, 8, 12, 16mm로 증가함에 따라 PW의 추출률은 60°C의 n-헵탄속에서 성형체를 1시간 유지한 경우 65, 50, 33, 25%로 감소하는 결과를 나타내었고, 단위 시간당 추출량도 2.1, 1.6, 1.3, 1.1 [$\times 10^{-6}$ g/cm²sec]로 감소하였다. 이는 성형체의 두께가 증가함에 따라 PW분자가 성형체 내부에서 밖으로 추출되는 거리가 증가하여 Sr-페라이트 입자와의 충돌 횟수가 증가하며, 성형체의 표면에서보다 내부에서의 n-헵탄과 PW분자의 활성도가 상대적으로 감소하기 때문이다.

결론

1) n-헵탄의 온도, Sr-페라이트의 평균입도 및 충전율, paraffin wax의 첨가량, 그리고 성형체의 두께 등에 상관없이 paraffin wax의 추출률과 용매추출 시간의 제곱근이 직선적인 비례관계를 갖으므로 paraffin wax의 추출은 Fickian 추출거동을 나타내었으며, 성형체 내의 모든 PW성분을 추출하는데 걸리는 시간을 예측할 수 있었다.

2) paraffin wax의 추출률은 n-헵탄의 용매추출온도와 Sr-페라이트의 평균입도에는 비례하였고, paraffin wax의 첨가량과 성형체의 두께에는 반비례하였으며, Sr-페라이트의 충전율에는 반비례하나 약 60vol%의 임계충전율에서 최소값을 나타내었다. 또한 Sr-페라이트의 임계충전율에서 단위 시간당 paraffin wax의 추출량은 가장 작은 2.3 $\times 10^{-6}$ g/cm²sec의 값을 나타내었다.

3) 녹는점이 52°C인 paraffin wax의 첨가량이 결합제의 40~50wt%이고 Sr-페라이트의 충전율이 87vol%인 성형체를 60~70°C 범위의 n-헵탄 용매 속에서 5시간 유지한 경우 paraffin wax의 완전한 추출이 가능하였으며, 2.8~3.9 [$\times 10^{-6}$ g/cm²sec] 범위의 단위 시간당 PW의 추출량을 나타내었

다.

참 고 문 헌

1. L. F. Pease III, *Intern. J. Powder Metall.*, **22**, 177 (1986).
2. R. M. German, "Powder Injection Molding", MPIF, NJ, 99 (1990).
3. R. E. Wiech, U. S. Patent 4,305,756 (1981).
4. R. E. Wiech, U. S. Patent 4,404,166 (1983).
5. R. D. Rivers, U. S. Patent 4,113,480 (1978).
6. H. Nakamura, U. S. Patent 4,721,599 (1988).
7. S. T. Lin and R. M. German, *Powder Metall. Intern.*, **21**, 19 (1989).
8. B. K. Lograsso and R. M. German, *ibid.*, **22**, 17 (1990).
9. C. M. Kippbut and R. M. German, *Intern. J. Powder Metall.*, **27**, 117 (1991).
10. R. W. Messler Jr., *Metal Powder Report*, **5**, 363 (1990).