

알루미나 나노분말의 충전구조에 미치는 충전방법 및 표면개질층의 영향

이해원 · 전형우 · 박종구 · 이종호 · 송휴섭
한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터
(2000년 8월 23일 접수)

Effects of Consolidation Methods and Surface Modified Layer on the Packing Structure of Nanometer Scale Alumina Powder

Hae-Weon Lee, Hyung-Woo Jun, Jong-Ku Park, Jong-Ho Lee and Huesup Song

Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

(Received August 23, 2000)

초 록

정전안정화 및 입체안정화를 동시에 적용한 복합안정화기구에 의하여 25 부피%의 나노 Al_2O_3 슬러리를 제조하고, 이로부터 얻은 주입성형체, 원심성형체, 진공성형체의 기공구조 분석을 통하여 입자충전거동을 살펴보았다. 나노 알루미나 분말의 습식 성형체의 충전구조는 성형방법에 의하여 가해지는 외력의 영향을 크게 받지만, 반발력을 제공하는 표면장벽층의 상호작용에 의해서도 현저한 차이를 보이는 것으로 나타났다. 예비소결실험을 통하여 나노분말에서도 기공크기가 작고, 크기분포가 좁으며, 높은 밀도를 가진 균일성형체의 미세구조가 소결미세구조를 균일하게 하는데 필수적인 조건임을 확인하였다.

ABSTRACT

Well-dispersed slurries with 25 vol% solid loading were prepared using both steric and electrostatic stabilization mechanisms. The pore structures of green compacts prepared by the slip casting, centrifugal casting and vacuum casting were analyzed using Hg-porosimetry. Packing structure of alumina compacts consisting of nanometer size particles was strongly effected by not only consolidation methods but also the interactions between the repulsion barriers on particle surface. Preliminary sintering results showed that it was even more important in nanometer scale powder processing to achieve homogeneous green compacts with finer pore size, narrower pore size distribution and high density in order to obtain a homogeneous sintered microstructure.

Key word : Nanometer size alumina particle, Green microstruture, Consolidation method, Repulsion barrier, Pore struture

1. 서 론

최근 나노구조에 대한 관심이 급증함에 따라 나노 크기를 가지는 미세 분말의 분산과 성형에 관한 연구 활동도 활발해지고 있다.¹⁾ 미세 분말의 장점인 저온 소결과 미세 결정립에 의한 물성 향상 효과를 얻기 위하여 성형체의 충전결함을 최소화하여야 하며 기공경 분포를 가능한 좁고 미세하게 제어할 수 있어야 한다. 미세 분말의 충전결함을 최소화하는 것은 제조공정 상에서 입자간 인력을 제어함으로써 가능한 것으로 보고되고 있다. 콜로이드 공정을 통한 이와 같은 접근 방법은 구조 세라믹스는 물론 기능성 전자 세라믹스에도 그대로 적용될 것으로 예상된다.²⁻⁶⁾

성형체의 입자 충전구조 및 물성은 입자 분산성과 충전방법에 따라 크게 달라짐은 이미 잘 알려진 사실이다. 일반적으로, 분산 안정성이 우수한 슬러리를 사용할 경우에 보통 높은 성형 밀도와 좁은 기공경 분포를 가지는 성형체를 얻을 수 있기 때문에 응집성 슬러리 보다 선호되고 있다. 그

러나, 균일한 성형체를 얻기 위해서는 분말의 합성에서 분산, 입자충전, 그리고 액상매체를 제거하는 건조의 과정을 거쳐야 하기 때문에 입자가 미세해질수록 액상 매체 제거 공정이 중요하게 된다.⁷⁻⁹⁾

분산 안정성은 보통 전기 이중층에 의한 정전안정화나 고분자 흡착층에 의한 입체안정화에 의하여 이루어지는데, 입자가 미세해질수록 입자 표면의 전기 이중층과 고분자 흡착층의 두께는 입경에 비하여 무시할 수 없는 정도가 된다. 따라서, 전기 이중층과 고분자 흡착층에 의한 유효 분말 부피의 증가는 슬러리의 유동성은 물론 입자 충전성에도 큰 영향을 미치며, 입자가 아주 미세해지면 입경의 정확한 측정 자체도 어려워진다. 나노 크기를 가지는 미세 분말 입자의 분산과 성형 과정에서 전기 이중층이나 고분자 흡착층과 같은 표면 개질층의 영향을 간과해서는 안된다.^{10,11)}

특히, Ringer가 지적한 바와 같이 습식 공정에 의한 나노 분말 입자의 충전이 결정성장거동과 유사하다면, 나노입자의 충전구조는 나노입자가 충전층에 도달하는 속도와 충전

층에서의 표면이동속도에 의하여 결정된다고 할 수 있다. 즉, 충전층에 도달하는 입자의 속도가 표면이동속도에 비하여 크면 충전구조는 소밀한 구조를 가지지만, 반대의 경우에는 상대적으로 치밀한 구조를 가지게 된다. 활발한 브라운 운동과 함께 입자간 반발력이 충분히 크면, 나노입자의 충전구조는 전적으로 입자가 충전층에 도달하는 속도에 좌우된다고 할 수 있다.¹²⁾

본 연구에서는 고분자 흡착층과 전기 이중층에 의한 복합안정화 슬러리를 충전방법과 전기 이중층의 두께를 조정하여 얻은 충전 구조를 분석하여 나노분말의 습식 성형에서 작용하는 공정인자의 영향을 이해하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. Al₂O₃ 나노분말의 분산

본 실험에서 사용한 분말은 가스응축법으로 제조한 평균 입경 약 30 nm의 나노 알루미나(Nanophase Technology Corp., USA)였다. 본 실험에서는 pH 4 또는 pH4/PVP에 의한 정전안정화 및 복합안정화(정전안정화/입체안정화) 분산계를 사용하여 고상부피 분율이 25%인 슬러리를 제조하였다. 유동특성은 회전 점도계(Haake, Rotovisco-11, Germany)를 사용하여 전단속도 0-1000 s⁻¹ 범위에서 측정하였다. 입도분포 및 제타전위 측정(ZetaPlus, Brookhaven Instruments, USA)을 위해서는 이를 희석하여 초음파 처리하고 24 시간 숙성한 후 실험을 수행하였다.

2.2. Al₂O₃ 나노분말 성형

고상분율 25%인 복합안정화 수계 슬러리를 사용하여 주입성형과 원심성형, 그리고 진공성형을 실시하였다. 분산조건은 전기한 바와 동일하다. 주입성형은 석고 표면에 필터 페이퍼를 깔고 플라스틱 링 몰드에 슬러리를 주입하여 수행하였고, 원심성형은 원심분리기를 사용하여 원심력이 약 6000 g(중력가속도의 6000배) 정도에 달하는 조건에서 실시하였으며, 진공성형은 필터 페이퍼를 깔고 슬러리를 투여한 후 진공펌프를 사용하여 760 mmHg의 음압을 걸어 수행하였다.

봉합된 상태에서 72 시간 건조한 다음 50°C에서 48시간, 80°C에서 48 시간, 그리고 100°C에서 48 시간 건조하였다. 건조한 시편은 데시케이터에 보관하였으며, 기공구조분석은 수은 침투법을 사용하여 수은 압력 205 MPa까지 시행하여 기공경 약 7 nm까지 측정하였다. 예비 소결은 box로에서 1400°C로 2 시간 소결하였으며, 파단면의 미세구조는 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al₂O₃ 나노분말의 분산 및 유변 특성

Fig. 1(A)은 n-Al₂O₃의 제타전위와 평균입경의 변화를

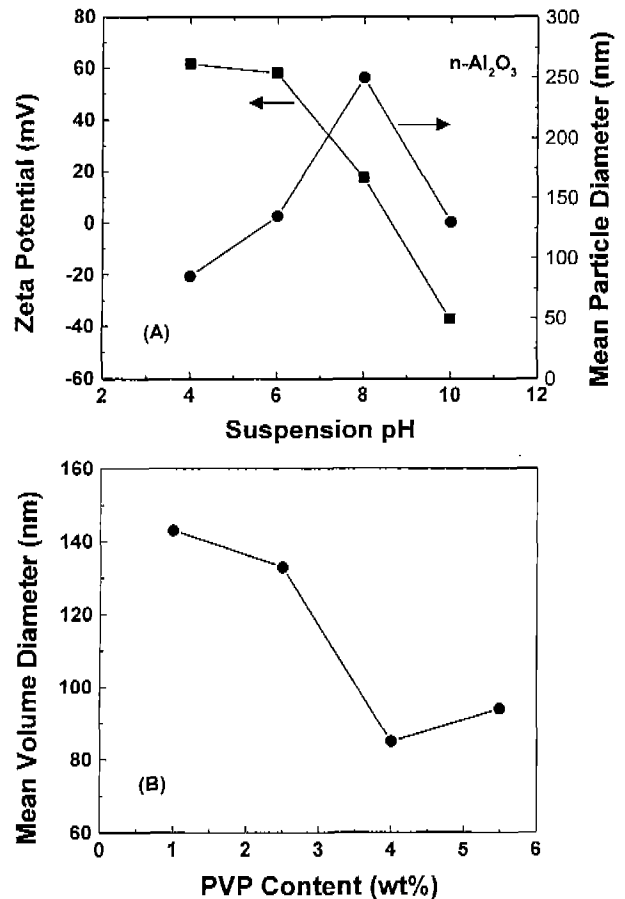


Fig. 1. Plots of (A) zeta potential and mean particle diameter as functions of pH and (B) mean particle diameter versus PVP content for nanometer scale Al₂O₃ powder.

pH의 함수로 나타내었다. pH 4에서 제타전위는 가장 높고 평균입경은 가장 낮은 값을 나타내어, 이 조건에서 준비한 슬러리의 분산안정성이 가장 우수함을 알 수 있었다. Fig. 1(B)는 흡착 고분자층으로 사용된 PVP의 첨가량에 따른 평균입경의 변화를 측정된 결과로서 약 4%의 PVP를 첨가하였을 때 최소 평균입경을 가지는 것을 보여준다. 입경측정을 통하여 n-Al₂O₃ 분말에 대한 포화흡착 조건은 약 4%의 PVP를 첨가하였을 때임을 알 수 있으며, 이 보다 적은 양을 첨가할 경우 고분자 가교에 의하여 응집체를 형성하므로 평균 입경이 크게 나타나는 것을 알 수 있다.¹³⁻¹⁵⁾

Fig. 2는 4%의 PVP를 첨가하고 pH 4로 조정하여 정전안정화와 입체 안정화의 복합안정화 슬러리로 부터 얻은 부피기준 입도분포를 나타내었다. 부피기준 평균입경은 약 55 nm였으며, 이는 제조사에서 제공한 평균입경 약 30 nm에 비하여 훨씬 큰 값이다. 부피기준 입도분포로부터 수기기준 평균입경을 환산하면 약 34 nm로 제조사에서 제공한 값 보다 약간 크게 나타나지만, 표면 흡착층의 영향을 고려하면 거의 일치한다고 볼 수 있다. Fig. 2의 입도분포는 대부분의 입자가 40 nm 이하의 입경을 가지지만, 약 30% 정도의

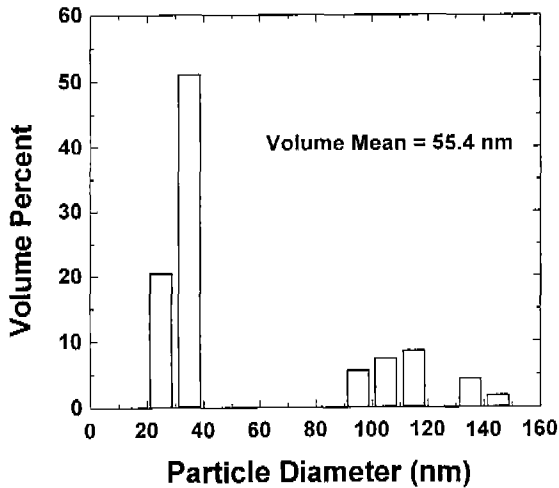


Fig. 2. Volume-base particle size distribution obtained from nanometer scale Al_2O_3 suspension prepared at pH 4 with 4% PVP addition.

입자는 90-150 nm 범위의 입경을 가지는 것을 알 수 있다. 물론 이들 30%의 입자들은 수분율로는 매우 작은 값을 가지겠지만, 슬러리의 유동과 입자충전거동에 미치는 입도분포의 영향은 부피기준의 입도분포를 분석하는 것이 올바른 선택이라 여겨진다.

Fig. 3은 정전안정화 및 복합안정화 슬러리의 유변곡선을 비교한 것이다. 일반적으로 저전단영역(low shear region)에서는 브라운 운동에 의한 입자간 인력이 유변특성을 지배하는 반면 고전단영역(high shear region)에서는 유체역학적 상호작용이 유변특성을 지배한다고 알려져 있다. 분말입자의 크기가 매우 미세한 나노 분말은 브라운 운동이 매우 왕성하므로 저전단 속도에서 나타나는 비교적 심한 의가소성 거동은 저전단영역에서 고전단 영역으로 전이되는 구간에서

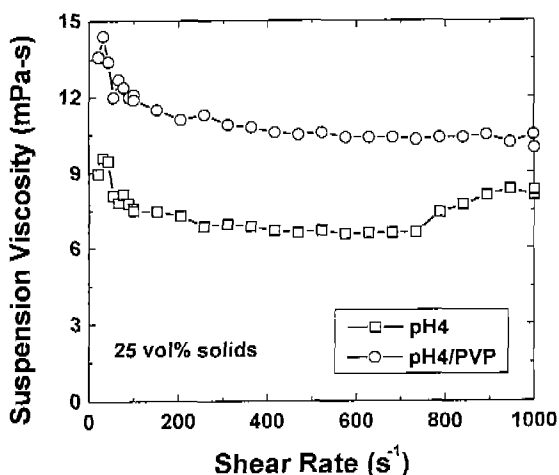


Fig. 3. Plots of suspension viscosity versus shear rate for the nanometer scale Al_2O_3 suspensions prepared at pH 4 with and without PVP addition.

나타나는 특징이지만, 입자 크기가 미세하기 때문에 더욱 현저히 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 전단속도 $200\text{-}700\text{ s}^{-1}$ 에서는 거의 점도변화가 없는 뉴턴유동 거동을 보이며 슬러리의 분산구조 변화가 거의 없음을 짐작할 수 있다.

대조적으로 750 s^{-1} 이상의 고전단속도에서는 정전안정화 슬러리와 복합안정화 슬러리가 크게 다른 유변거동을 보인다. 열역학적으로 안정한 입체 반발장벽을 가진 복합안정화 슬러리는 여전히 분산구조의 변화가 관찰되지 않지만, 정전안정화 슬러리는 팽창유동을 나타내어 분산구조의 변화가 수반됨을 보여준다. 정전안정화 슬러리의 팽창유동 특성은 입자간 반발력이 크고 분말의 부피분율이 높은 슬러리에서 관찰되는 현상으로 전단응력이 반발장벽에 의한 입자간 반발력을 상회할 때 일어나는 현상이다.¹⁶⁻²⁰⁾

3.2. Al_2O_3 나노분말의 충전구조에 미치는 충전방법의 영향

나노분말의 습식성형 공정은 분산, 충전, 건조 또는 탈지, 소결로 이어지는 공정단계를 거쳐야 한다. 본 항에서는 분산 및 충전조건이 나노분말의 충전구조에 미치는 영향을 살펴보면 초점을 맞추고 연구를 수행하였다. 반발장벽으로 제공된 전기 이중층과 고분자 흡착층에 의하여 증가되는 유효 분말부피분율은 입자의 크기가 미세해질수록 더욱 커지게 된다. 따라서, 나노분말의 습식공정에서 전기 이중층이나 고분자 흡착층과 같은 표면개질층은 슬러리의 유변특성은 물론 입자의 충전거동에도 현저한 영향을 미칠 수 있다.

본 실험에서는 입자의 충전속도와 액상매체의 제거속도가 크게 다른 세 가지의 충전 방법을 사용하였다. 일반적으로 많이 사용하는 주입성형은 초기 몰드의 통기율에 따른 압력차가 충전 구동력을 제공하지만, 나노분말의 충전층이 형성되면 압력차는 급격히 감소하고 충전속도도 매우 느려진다. 진공 성형도 초기 충전속도가 비교적 빠르고 액상매체를 지속적으로 제거하여 마지막 충전단계에서 분말 입자의 배열에 미치는 전해질의 영향을 최소한으로 줄일 수 있지만, 일단 나노입자 충전층이 형성되면 충전속도의 감소는 불가피하다. 반면, 원심성형은 액상매체는 제거되지 않지만 매우 높은 응력이 각 나노입자에 전달될 수 있기 때문에 표면 개질층, 특히 전기 이중층의 변형을 통하여 충전구조에 직접적인 영향을 미칠 수 있고 비교적 충전속도가 빠른 편이다.

Fig. 4는 전기 이중층과 고분자 흡착층에 의한 복합안정화 분산계를 사용하여 상기한 세 가지 충전방법으로 제조한 성형체의 기공율과 평균 기공경을 비교한 것이다. 수은 기공 분석기(205 MPa 압력까지 측정 가능)를 사용하였기 때문에 7 nm 이하의 미세 기공은 측정하기 어렵지만,²¹⁾ 본 연구에서 사용한 $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ 의 입도분포가 비교적 좁기 때문에 기공경 대 입경 비가 약 0.2-0.3 사이에 존재할 것으로 예상된다(Fig. 6 참조). 본 연구에 사용된 $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ 의 부피기준 평균입경이 약 55 nm 정도이므로 평균 기공경은 11-16.5

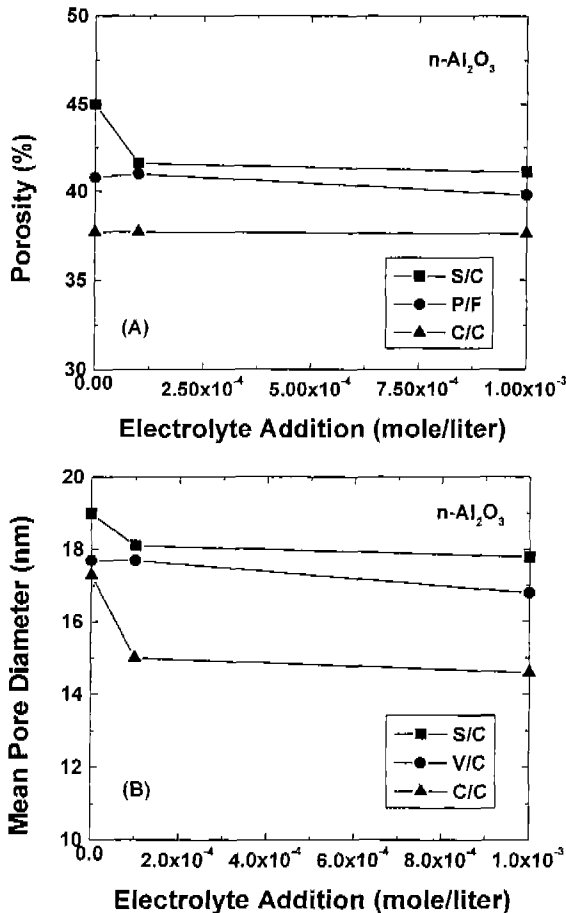


Fig. 4. Plots of (A) porosity and (B) mean pore diameter as a function of electrolyte concentration for the samples prepared by slip casting, vacuum casting and centrifugal casting.

nm 정도일 것으로 추정되므로 대부분의 기공 부피는 수은 기공분석기의 측정범위에 속할 것으로 기대된다. 예상한 대로 원심 성형체의 기공율이 가장 낮고 미세한 평균 기공경을 보이는 반면, 주입 성형체의 기공율은 상대적으로 높고 평균 기공경 또한 큰 것을 알 수 있다. 분말의 부피분율이 25%로 상당히 높기 때문에 초기 슬러리에 포함된 카운터 이온의 농도가 비교적 높아서 전해질 첨가량에 따른 기공율과 평균 기공경의 변화가 크지 않을 것으로 예상하였지만, 액상매체가 지속적으로 제거되는 진공 성형체를 제외한 나머지 두 충전방법에 의한 성형체의 기공구조는 전해질 농도의 영향을 현저하게 받았음을 알 수 있다.

Fig. 4의 결과에서 기공구조가 충전방법과 전해질 농도의 영향을 상당히 크게 받는 사실로부터 본 실험에서 사용한 슬러리의 경우 고분자 흡착층 보다는 전기 이중층의 상호작용 및 변형이 입자 충전구조를 결정하는 것으로 보인다. 물론 충전방법에 의한 기공구조 변화에서 입자충전과정에 가해지는 외력의 영향이 일차적인 변수임은 사실이지만, 각각

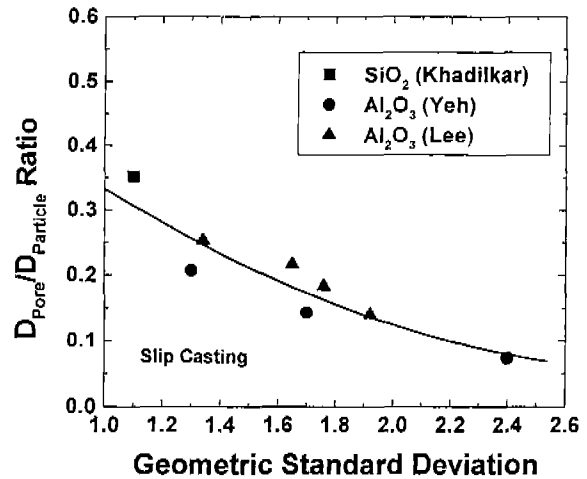


Fig. 5. Mean pore diameter to particle diameter ratio as a function of geometric standard deviation of starting powder for the homogeneously packed samples by slip casting with well-dispersed suspensions.¹⁹⁻²¹⁾

의 충전방법에서는 전해질 농도를 증가함에 따라 더욱 치밀한 충전구조를 가지는 경향을 확인할 수 있다. 일반적으로 전기 이중층은 낮은 이온 강도에서는 유동장에 의하여 변화가 쉽게 일어날 수 있는 연구(soft sphere)로 작용하지만, 이온 강도가 높을 경우 확산층의 카운터 이온들이 전단층 근처로 집중되는 경향을 보여 흡착 고분자층과 유사한 경구(hard sphere)로서 작용하게 된다. 따라서, Fig. 4의 결과로부터 동일한 분산조건의 슬러리에 대하여 충전 방법이 나노 입자의 충전과정에서 입자들에 전달되는 외력을 결정함은 물론 충전층 근처에서의 나노분말 표면의 반발 장벽의 특성에 영향을 미쳐 충전구조의 변화가 초래됨을 짐작케 한다.

전해질을 첨가하지 않은 원심성형체와 주입성형체의 평균 기공경은 각각 17.25와 19.00 nm로 약 10% 정도의 차이가 있다. 본 실험에 사용한 분말의 입도분포로부터 추정된 기하상대오차가 1.4이므로 Fig. 5로부터 기공경 대 입경비가 약 0.23 정도가 될 것임을 추정할 수 있다.²²⁻²⁴⁾ 이를 역산하게 되면 원심 성형체와 주입 성형체를 이루는 충전 기본단위의 크기는 각각 75와 82.6 nm로 추정된다. 본 연구에서 사용한 n-Al₂O₃의 부피기준 평균입경이 약 55 nm임을 고려하면 원심 성형체의 경우 유효입경이 약 20 nm나 크게 나타난다. 따라서, 충전과정에서 주어지는 외력에 의한 입자의 충전구조 변화도 중요하지만 표면개질층의 제어에 의한 유효입경의 감소도 중요한 인자임을 알 수 있다.

3.3. Al₂O₃ 나노분말의 충전구조에 미치는 표면개질층의 영향

상기한 결과에서 주입성형이 입자간의 반발력을 유지하면서 입자가 평형위치를 차지하는 반면, 원심성형은 충전층 형성 때 까지는 주입성형과 유사한 충전거동을 따르지만 충전

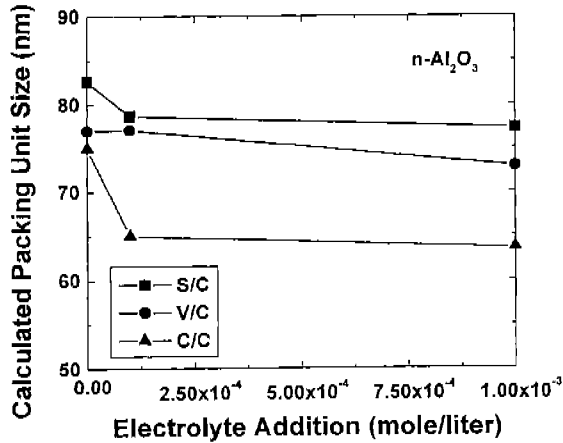


Fig. 6. Plots of estimated packing unit size as a function of electrolyte concentration for the samples prepared by slip casting, vacuum casting and centrifugal casting.

층 내의 입자에 충분한 외력이 전달됨에 따라 입자의 국부적 재배열이 입자충전을 더욱 치밀하게 하는 것으로 판단된다. 그러나, 충전과정에서 개개의 입자에 전달되는 외력은 입자간 상호작용이 입자 자체 보다는 입자를 둘러싸고 있는 표면개질층(전기이중층 또는 고분자 흡착층)을 통하여 일어남을 감안하면, 입자의 국부적 재배열은 표면개질층의 직접적인 영향을 받을 것으로 판단된다. 상기한 과정을 거쳐 추정된 충전 기본단위의 크기를 종합한 것이 Fig. 6이다.

약간 거친 추정이지만 상기한 표면 개질층의 영향을 좀더 자세하게 살펴보기 위하여 전기 이중층이 충분히 압축되어 전기 이중층 자체의 상호작용이 작고 최종 입자충전단계에서 표면 개질층의 영향을 가장 적게 받을 것으로 여겨지는 전해질 농도 10⁻³ mole/liter인 분산계를 원심성형한 시편의 기공구조 특성을 살펴보자. 이 경우 평균 기공경이 약 14.6 nm로 충전기본단위가 약 63.6 nm 정도인 것으로 추정된다. 본 연구에 사용된 n-Al₂O₃의 부피기준 평균입경이 55 nm임을 감안하면, 입자충전에 여전히 영향을 미치는 표면 개질층의 두께가 약 4.3 nm 정도임을 추정할 수 있다. 이 두께는 본 연구에서 사용한 분자량 10000 g/mole의 PVP 흡착층의 추정 두께인 4.5 nm 범위에 속하는 것으로 이 시편의 분산 및 충전조건에서는 전기 이중층의 영향이 거의 배제된 상태에서 입자충전이 이루어진 것으로 판단된다.²²⁾ 전해질 농도 10⁻³ mole/liter에서 전기 이중층의 추정 두께는 약 9.6 nm이지만,²⁵⁾ 본 연구에서 사용한 분산계의 분말 부피분율이 25%이고 이를 pH 4로 조정할 때 사용한 산에 의한 카운터 이온의 농도 증가를 고려하면 전기 이중층의 두께는 추정치 보다 작을 것으로 예상된다. 따라서, 상기한 시편의 표면개질층 두께 4.3 nm는 고분자 흡착층의 두께를 반영하는 것이라고 사료된다. 대조적으로 동일한 전해질 농도(10⁻³ mole/liter)에서 제조한 주입 성형체의 평균 기공경으로부터 추정된 충전기본단위의 크기는 약 77.3 nm

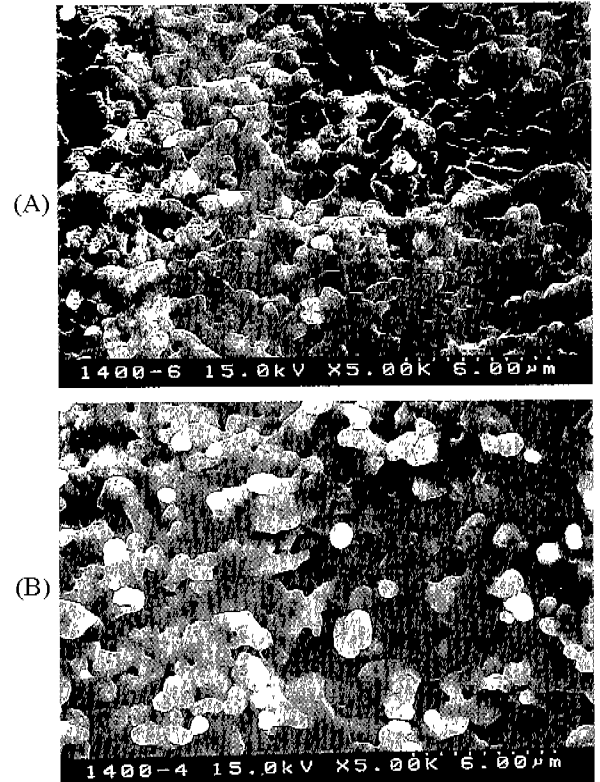


Fig. 7. SEM micrographs showing differences in grain and pore structures for the samples centrifugally cast (A) with and (B) without electrolyte addition and sintered at 1400°C for 2 h.

로 원래의 평균 입경 보다 약 22.3 nm가 크고 이는 표면 개질층의 유효 두께가 11.1 nm 정도가 될 것을 의미한다. pH 조정에 의한 카운터 이온 농도의 증가를 무시하더라도 유효두께 11.1 nm는 전해질 농도 10⁻³ mole/liter에서의 이론적 두께 9.6 nm에 비하여 약 16%가 큰 값이다. 부피기준 입도분포에서 이중분포를 가지는 특징을 고려하면, 주입 성형의 경우 초기 충전층이 형성된 후 급격히 감소하는 충전속도로 말미암아 입자분리등과 같이 충전과정에서 입자들의 불균일 충전이 심화될 가능성이 높다.

Fig. 7은 전해질을 첨가하지 않은 슬러리와 10⁻³ mole/liter를 첨가한 슬러리로부터 얻은 원심성형체를 $\gamma \rightarrow \alpha$ 상전이 온도보다 높은 1400°C에서 2 시간 소결한 시편의 미세구조를 비교한 것이다. Fig. 4에서 살펴본 기공구조의 차이를 그대로 반영하여 충전 균일도가 우수한 전해질 첨가 시편은 결정립과 기공의 크기 및 공간적인 분포가 상대적으로 훨씬 균일함을 보여주었으며, 소결밀도는 각각 89%와 86%로 약 3%의 차이를 보였다. 따라서, 나노분말의 성형에서도 서브 마이크론 분말에서 경험하였던 성형체의 균일 미세구조가 소결체의 미세구조를 결정하며, 오히려 나노분말 성형체에서의 미세한 차이가 소결체에서는 더 큰 차이를 보일 것으로 예상된다.¹⁻⁶⁾

4. 결 론

1. 정전안정화 또는 복합안정화 기구를 사용하여 분산안정성이 우수한 고상분율 25%의 n-Al₂O₃ 분산계를 제조하였으며, 유동특성 평가를 통하여 입자간 상호작용의 일차적인 원인은 표면개질층의 상호작용과 변형에 의한 것으로 추정된다.

2. 습식성형 방법과 표면개질층의 상대적 크기에 따른 기공구조 변화에 대한 평가를 통하여 표면개질층의 상대적 영향을 추정할 수 있었으며, 저전단응력 성형법에서는 전기 이중층의 영향을 억제할 수 없었다. 전기 이중층을 압축시킨 상태에서 원심성형을 통하여 분산계를 구성하는 충전 기본단위의 절대적 크기를 추정할 수 있었으며, 그 실체는 흡착고분자층으로 판단된다.

3. 예비 소결 실험으로부터 나노 소결체를 얻기 위하여 균일한 미세구조를 가지는 성형체의 제조가 관건임을 확인하였다.

REFERENCES

1. L. Bergstrom and K. Shinozaki, "Effect of Particle Interactions on the Colloidal Properties and Packing of Nanosized Powders,"; pp. 3-14 in Fourth Euro Ceramics, Vol. 2. Ed. by C. Galassi, Gruppo Editoriale Faenza Edirittice Spa, Italy, 1995.
2. M. D. Sacks and G. W. Sheffele, "Properties of Silicon Suspensions and Slip-Cast Bodies," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6**(7-8), 1109-1123 (1985).
3. M. D. Sacks and H. W. Lee, "Suspension Processing of Al₂O₃/SiC Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 370-379 (1988).
4. I. A. Aksay, "Microstruture Control through Colloidal Consolidation,"; pp. 94-104 in Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics. Ed. by J.A. Mangels and G.L. Messing. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1984.
5. F. F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 3-15 (1989).
6. 이해원, 전형우, 송휴섭, "성형미세구조가 질화알루미늄의 소결 및 물성에 미치는 영향," 한국요업학회지, **32**(2), 209-216 (1995).
7. A. R. Cooper, "Quantitative Theory of Cracking and Warping During the Drying of Clay Bodies,"; pp. 261-276 in Ceramic Processing before Firing, Ed. by G.Y. Onoda, Jr. and L.L. Hench, Wiley, New York, 1978.
8. 이해원, 오성록, "분산계 특성이 질화규소 미분의 과립특성 및 충전거동에 미치는 영향," 한국요업학회지, **32**(4), 462-470 (1995).
9. 최인목, 김민기, 김상우, 이해원, 송휴섭, 최성철, "위킹 및 후속 열분해 탈지에 의한 저압 사출체의 가속탈지," 한국요업학회지, **35**(6), 635-639 (1998).
10. D. A. R. Jones, B. Leary and D. V. Boger, "The Rheology of a Concentrated Colloidal Suspension of Hard Spheres," *J. Colloid Interface Sci.*, **147**, 479-495 (1991).
11. J. C. van der Werff and C. G. de Kruijff, "Hard-Sphere Colloidal Dispersions: The Scaling of Rheological Properties with Particle Size, Volume Fraction, and Shear Rate," *J. Rheol.*, **33**, 421-454 (1989).
12. T. A. Ringer, Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis, pp. 529-530, Academic Press, New York, 1996.
13. R. H. Smellie, Jr. and V. K. La Mer, "Flocculation, Subsidence and Filtration of Phosphate Slimes, VI, Quantitative Theory of Filtration of Flocculated Suspensions," *J. Colloid Sci.*, **23**, 589 (1958).
14. V. K. La Mer and T. W. Healy, "Adsorption-Flocculation Reactions of Macromolecules at the Solid-Liquid Interface," *Rev. Pure Appl. Chem.*, **13**, 112 (1963).
15. R. Hogg, "Flocculation Phenomena in Fine Particle Dispersions,"; pp. 467-481 in Advances in Ceramics, Vol. 21: Ceramic Powder Science, Ed. by G. L. Messing, K. S. Mazdiyasn, J. W. McCauley, and R. A. Haber, The American Ceramic Society, Westerville, OH 1987.
16. R. J. Morgan, "A Study of the Phenomenon of Rheological Dilatancy in an Aqueous Pigment Suspension," *Trans. Soc. Rheol.*, **12**(4), 511-533 (1968).
17. K. Umeya and T. Kanno, "Effect of Flocculation on the Dilatant Flow for Aqueous Suspensions of Titanium Oxides," *J. Rheol.*, **23**(2), 123-140 (1979).
18. M. D. Sacks, "Properties of Silicon Suspensions and Cast Bodies," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(12), 1510-1515 (1984).
19. R. L. Hoffman, "Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. I. Observations of a Flow Instability," *Trans. Soc. Rheol.*, **16**(1), 155-173 (1972).
20. R. L. Hoffman, "Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. II. Theory and Experimental Tests," *J. Coll. Interface Sci.*, **46**(3), 491-506 (1974).
21. P. J. Dees, "Mercury Porosimetry in Pharmaceutical Technology," *Powder Technology*, **29**, 187-197 (1981).
22. C. Khadilkar, Ph.D. Dissertation, University of Florida, 1988.
23. T.-S. Yeh, Ph.D. Dissertation, University of Florida, 1989.
24. H.-W. Lee, Ph.D. Dissertation, University of Florida, 1990.
25. P. C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1977.