

무기압분말충전성형법에 의한 다공성 세라믹스의 제조 및 특성 : I. 알루미늄

박정현 · 황명익 · 김동희 · 최환욱 · 김용남
연세대학교 세라믹공학과
(1999년 3월 24일 접수)

The Fabrication and Characteristics of Porous Alumina Ceramics by Pressureless Powder Packing Forming Method : I. Alumina

Jeong Hyun Park, Myung Ick Hwang, Dong Hee Kim,
Hwan Uk Choi and Yong Nam Kim

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received March 24, 1999)

초 록

분무 건조한 알루미늄 과립으로부터 무기압분말충전성형법으로 다공성 알루미늄을 제조하였다. 제조된 다공성 알루미늄의 기공 크기 분포를 측정할 결과, 미세구조는 열처리 온도가 높아짐에 따라 과립내 입자의 소결이 먼저 일어나고 과립간의 목형성에 의한 소결이 일어남을 관찰할 수 있었으며, 기공 분포는 과립 내 기공과 과립간 기공의 두가지 크기 분포(bimodal distribution)를 나타내었다. 그러나 1700°C의 열처리 온도에서 과립내 기공은 존재하지 않고, 과립간 기공만이 균일한 크기로 분포하였다. 열처리 시편의 기공률이 감소함에 따라 꺾임강도 및 수축률이 증가하였으며, 내열충격성을 측정할 결과 과립간 거대 기공이 열충격에 의한 균열의 급격한 전파를 방해하였다.

ABSTRACT

Porous alumina was fabricated from pressureless powder packing forming method using powders granulated by spray drying. It was investigated the pore size distribution of fabricated porous alumina. The results of microstructural observation showed that intragranular particles were sintered first and then intergranular sintering was proceeded with increasing temperature. Pore size distribution showed bimodal form of intergranular pore size and intragranular pore size. At 1700°C, there were no intragranular pores but it showed homogeneous distribution of intergranular pore size. The bending strength and shrinkage increased as porosity decreased. In case of thermal shock resistance, sudden decrease of bending strength to ΔT was not shown because intergranular large pore prevented sudden crack propagation.

Key words : Porous alumina ceramics, Pressureless powder packing forming method, Spray dried powder

1. 서 론

다공성 세라믹스는 일반적으로 경량성, 저밀도 특성, 낮은 열전도도에 의한 단열성, 큰 비표면적과 열충격저항성 등 우수한 특성을 가지고 있다. 이러한 특성 중, 특히 필터에 응용할 때, 여과 기능의 중요한 척도로서 기공률 및 기공 크기의 분포 조절이 중요하며, 또한 내화재료로 응용할 때에는 기공의 형상 및 기공 구조의 조절로 단열 특성을 향상시킬 수 있다.

다공성 세라믹스를 제조하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데,^{1,2)} 첫 번째 방법으로서, 고분자 스폰지 방법은 주로 망상형 세라믹스를 제조하는 방법인데 제조하고자 하는 기공의 원료 물질을 슬러리화하고 슬러리 내에 고분자 스폰지를 함입하여 탈지하고 소성한 후 유

기공이 타고 남은 자리가 연속상의 기공으로 존재하도록 하여 제조한다. 둘째로, 거품법은 거품형 세라믹스를 제조하는 방법으로 원료 물질을 슬러리화하여 슬러리 내에 기공을 발생시키는 첨가제를 넣어 발포시키고 이것을 열처리하여 연속상의 세라믹스 지지 내에 닫힌 기공(closed pore)이 존재하도록 하여 제조한다. 그 이외의 방법으로 가압성형법, 주입성형법, 압출성형법^{3,4)} 등이 있는데, 가압성형은 성형 공정이 비교적 간단하다는 장점은 있지만, 가압시 응력 분포 및 밀도 분포, 기공 분포의 불균일성을 초래할 수 있어 열처리하게 되면 휨 현상이나 균열 현상, 부서짐 현상 등을 발생시킬 수 있다. 주입성형은 비교적 균일한 특성을 갖는 성형체의 제조가 가능하나, 원료 물질에 따라 슬러리의 조건을 정하기가 어렵고, 비교적 큰 입자를 갖는 물질의 슬러리화가 쉽지 않기 때문

에 기공 크기의 제어가 힘들다는 단점이 있다.

본 실험에서는 기존의 성형법과는 다른 새로운 공정법으로서 무기압분말충전성형법(Pressureless Powder Packing Forming Method)을 도입하였다. 무기압분말충전성형법은 특정 형상의 몰드에 분말을 기계적 진동에 의하여 최적의 상태로 균일 충전한 후 유기 결합제를 침투시켜 유기 결합체에 의한 입자 간 결합력을 이용하여 균일한 미세 구조를 가진 성형체를 제조하는 방법으로 다음과 같은 장점을 가진다. 첫째, 가압시에 발생하기 쉬운 응력 및 밀도 구배를 최소화하여 성형체 내의 불균일성을 극복할 수 있다. 둘째, 소결시 휨 현상이나 미세 균열의 발생, 공공의 발생을 억제하는데 효과가 크다. 셋째, 기존의 다른 공정에 비해 비교적 단순화된 공정으로 성형시 필요한 설비를 절감할 수 있다. 넷째, 가압 성형으로도 가능한 일반적인 모양의 성형체로부터 튜브, 엔진 로터 등의 다소 복잡한 형상의 제품에까지 응용할 수가 있어 가공시 발생하는 손실을 최소화할 수 있다. 마지막으로 분말의 분무 건조 처리 공정을 통하여 구형의 균일한 형상을 갖는 과립을 제조하고 과립 형상의 균일성을 이용하여 기공 크기 및 분포의 제어를 편리하게 할 수 있다.

본 연구에서는 무기압분말충전성형법이 가진 이상의 장점을 다공성 세라믹스의 제조공정에 적용하고자 하였다. 알루미늄 분말을 출발 원료로 하여 균일한 성형 특성을 얻고자 분무 건조 공정을 통해 구형의 과립으로 제조하였고 과립의 크기에 따른 과립간 기공 크기의 조절을 목적으로 체가름하여 크기별로 분류하였다. 분무 건조 과립이 갖는 충전 특성을 이용하여 다공성 알루미늄 성형체를 제조하였고 제조된 성형체를 열처리 온도와 과립의 크기를 공정 변수로 하여 기공 크기 분포, 밀도, 쥐임 강도, 내열충격성 등을 측정하였다.

2. 실험방법

본 연구를 위한 전체적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었으며, 각 공정 단계별 세부사항은 다음과 같다.

2.1. α - Al_2O_3 분무 건조 과립의 제조

출발 물질로서 α - Al_2O_3 (AES-11, Showa Denko, Japan) 분말을 사용하였으며, 입자의 평균 크기는 $0.4 \mu m$, 순도는 99.8%이었다. 이 분말을 사용하여 분무 건조하여 과립을 만들기 위한 슬러리를 제조하였다. 슬러리내 α - Al_2O_3 입자의 균일한 분산을 위하여 24시간 동안 분말을 행하였다. 제조된 슬러리를 이용하여 과립을 제조하고자 로터리형 분무 건조기(Dong Jin DJE-003R Model, Korea)를 사용하여 분무 건조를 행하였으며, 과립을 체가름하여

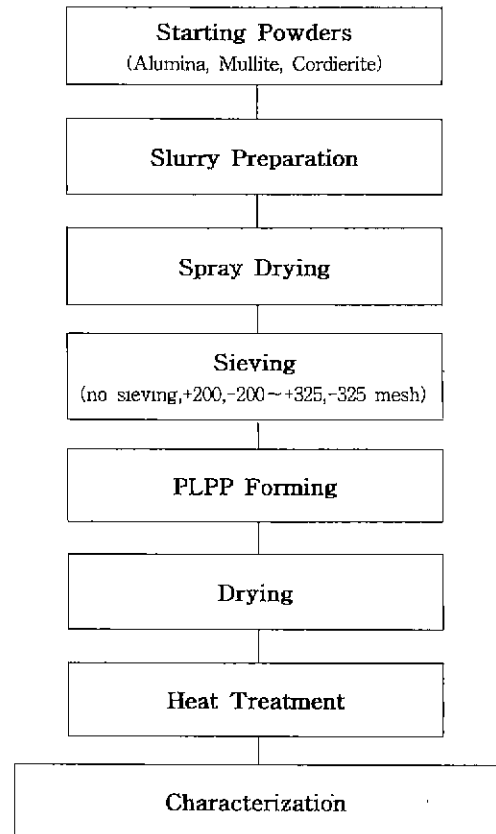


Fig. 1. Flowchart of overall experimental procedure.

과립을 입도별로 분류하였다. 과립의 입도는 체가름 하지 않은 상태의 것. +200 메시(입경 약 $71.5 \mu m$ 이상), -200~+325 메시(입경 약 $44 \mu m$ ~ $71.5 \mu m$), -325 메시(입경 약 $44 \mu m$ 이하)의 4가지 크기로 각각 분류하였다.

2.2. 무기압분말충전 및 성형

체가름을 통해 크기별로 분류한 각 분무 건조 과립으로 무기압분말충전성형법(Pressureless Powder Packing Forming Method)을 이용하여 일정 모양을 갖는 성형체를 제조하였다. 몰드재료로서 실리콘 러버를 사용하여 특정 형상을 갖는 몰드를 제작한 후 과립을 몰드 내에서 진동기를 이용하여 충전시켰다. 충전 시킨 과립의 성형 강도를 갖게 하기 위한 유기 결합제로는 분무 건조용 슬러리의 제조시에 첨가되어 고체 상태로 과립내에 존재하고 있는 PVA(Polyvinyl Alcohol, 중합도 200)에 물(water)을 침투 용해시켜 사용하거나, PVA를 2~4wt% 용해시킨 수용액을 결합제로 사용하였다. 침투가 완료된 다음 상온 건조하여 액상을 증발시키고 탈형하여 다공성 알루미늄 성형체를 제조하였다.

2.3. 열처리 및 특성 분석

과립의 크기에 따라서 제조된 각 성형체를 1400, 1500, 1600, 1700°C에서 각각 2시간씩 유지하여 열처리 하였다. 1400°C의 열처리는 Siliconit 전기로에서, 1500°C 이상의 열처리는 슈퍼 칸탈 전기로에서 행하였고, 승온속도는 4°C/min으로 하였다. 각 온도에서 열처리한 시편들을 과립의 크기와 열처리 온도를 공정 변수로 하여 기공의 크기 및 분포의 변화를 관찰하였다. 이 때 측정 장치는 Mercury Porosimeter(Autopore II 9220 V 1.05, U.S.A)를 사용하였다. 각 온도에서 열처리한 시편들을 Archimedes법을 이용한 KS L 3114의 방법에 따라서 기공률을 측정한 후 열처리 온도와 과립의 크기 및 분포에 따른 기공률의 변화를 관찰하였다. 또한 주사 전자 현미경을 이용하여 열처리 시편의 파단면 및 내부 미세 구조를 관찰하였다. 각 온도에서 열처리한 시편들에 대한 쥐임 강도를 측정하기 위해, 시편을 절단한 후 SiC 연마지에서 연마하여 3×4×17 mm의 크기로 가공하여 시험편을 제조하고, 측정 장치로 Instron(Model 4202, Instron Co., U.S.A)을 사용하였다. 이 때 쥐임 강도는 3점 쥐임법을 사용하였고, span의 길이는 15 mm, cross head

speed는 0.5 mm/min로 하였으며, 상온에서의 파괴 하중을 kgf 단위로 측정된 후 다음 식을 사용하여 쥐임 강도(σ , MPa)값을 계산하였다.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2}$$

여기서, P : 파괴 하중(kgf), L : span 길이(mm), b : 측정 시편의 너비(mm), d : 측정 시편의 두께(mm)이다.

각 온도에서 열처리한 시편들의 내열충격성을 측정하기 위하여 200, 300, 450, 600°C에서 각각 2시간씩 유지하여 가열하고 수냉법에 의해서 급냉한 후 쥐임 강도를 측정하여 시편의 ΔT (°C)의 변화에 따른 강도 변화를 관찰하고 상온 쥐임 강도와 비교하였다. 급냉은 1회 행하였고, 급냉시 수온은 25°C로 유지하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 분무 건조 과립 및 무기압분말충진성형체의 특성

본 실험에서의 분무 건조 과립은 입자의 형상이 구형

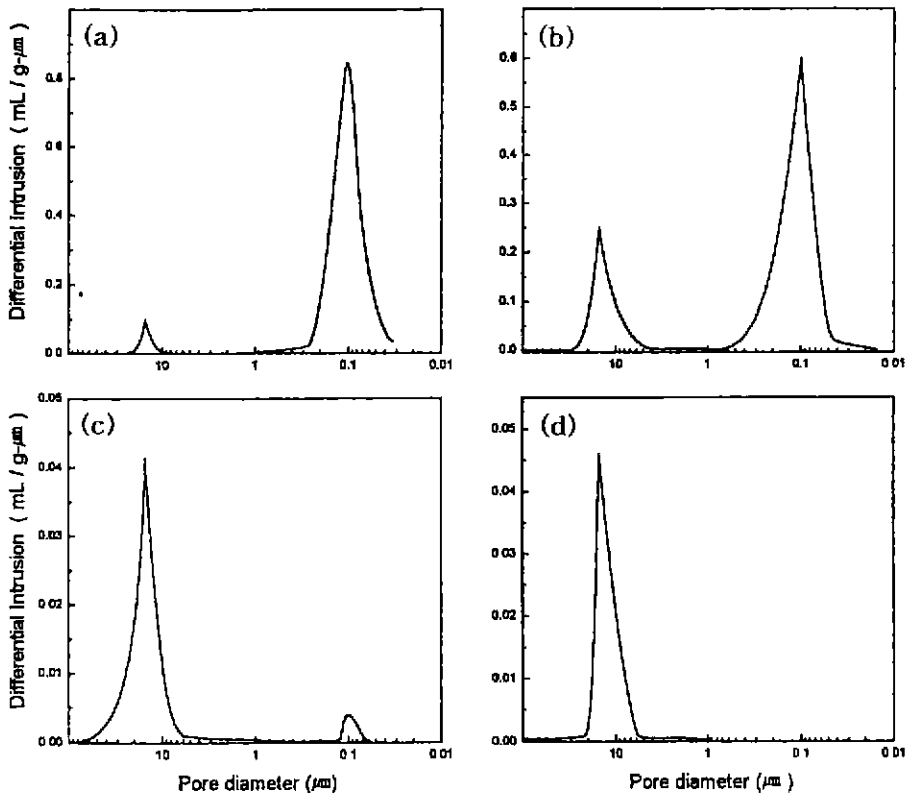


Fig. 2. Pore size distributions of +200 mesh Al_2O_3 porous bodies as firing temperature variation; (a) 1400°C-2 h, (b) 1500°C-2 h, (c) 1600°C-2 h and (d) 1700°C-2 h.

에 가깝고, 흐름성이 좋아 충전이 용이하며 과립 상태에서 입자의 크기가 크므로 기계적 진동을 가할 때 적은 진동수에서도 충전 특성이 우수하였다. 그러나 진동수를 높여 충전한 결과, 충전성의 증진 효과는 거의 관측되지 않았다. 과립의 분말은 각진 형상(angular shape)의 입자를 충전할 때 보여지는 입자간의 가교현상(bridging phenomena)⁵⁾을 줄임으로써 약간의 진동으로도 큰 충전 효과를 얻을 수 있으며 이러한 충전 효과는 진동에 의해 무질서한 입자의 배열(random packing)이 비교적 규칙적인 배열(ordered packing)로 재배열하여 안정 상태(stable state)를 유지할 수 있기 때문이다.⁶⁾ 일반적으로 충전 상태의 안정성은 한 개의 입자에 접하고 있는 주변 입자의 배위수로 표시되는데⁷⁾ 구형 입자의 경우 배위수 4.75 이상에서 안정성을 갖는다.⁸⁾ 즉 기계적 진동을 가하면 중력 효과⁶⁾에 의해 입자간의 거리가 작아지므로 구형 입자간에 접촉면이 많아지고 따라서 배위수가 커지므로 충전 상태의 안정성이 커진다. 또한, 진동을 가한 후 일정 시간이 지나면 더 이상 충전성의 향상이 진동되지 않는다는 연구에 따라서 이에 대한 실험을 행하였고, 수십초 내에 충전이 이루어진 것으로 보아 본 실험 결과와 잘 일치

되었다.⁹⁾

크기에 따라서 분류한 과립을 몰드내에서 기계적 진동을 이용하여 충전시킨 후 유기 결합제를 사용하여 침투에 의한 방법으로 입자간의 결합력을 갖게 하고, 이를 건조, 탈형하여 성형체를 제조하였다. 이 때 입자간 결합력을 갖게 하는 매체로써 물 또는 PVA 수용액을 사용하였다. 물을 사용한 이유는 결합제로서 슬러리에 첨가된 PVA는 물을 용매로하여 사용되므로⁹⁾ 물에 의해 용해되어 성형에 필요한 결합제로서 작용할 수 있고, 본 실험에서 출발 원료로 사용한 분무 건조 과립은 물과의 젖음성(wettability)이 좋아서 충전된 상태의 과립 내부로 침투가 용이하고 건조 후 탈형한 성형체가 일정 강도를 가지도록 할 수 있기 때문이다. 그러나 물만으로 성형한 성형체의 강도가 낮은 경우 PVA를 수용액 상태로 침투시켜 성형하였다. 이 때 PVA의 농도에 따라 수용액의 점도가 증가하는데 결합제 용액의 농도가 높아질수록 침투속도는 현저하게 감소하였다.

3.2. 열처리 및 특성 분석

Fig. 2에 +200 메시 크기 범위의 과립으로 제조된 성

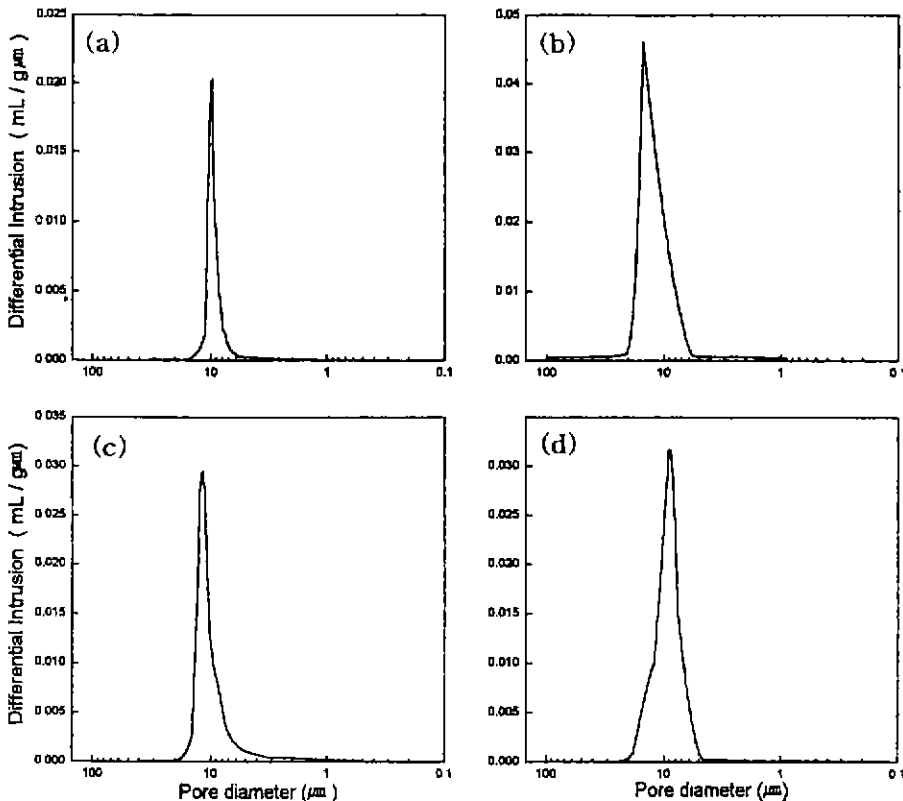


Fig. 3. Pore size distributions of 1700°C-2 h heat treated Al_2O_3 porous bodies showing different granule sizes after; (a) no sieving, (b) +2-- mesh, (c) -200~+325 mesh and (d) -325 mesh.

형체를 각 온도에서 열처리한 후 기공 크기 분포의 변화를 관찰하여 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 시편 내부에는 기공 크기가 크게 두가지인 이중 크기 분포(bimodal distribution) 하고 있는 것으로 나타났다. 한가지는 과립 내부의 1차 입자간에 존재하는 기공(intragranular pore)으로 평균 기공 크기 약 $0.1 \mu\text{m}$ 의 미세 기공을 나타내며, 또 한가지는 과립간의 기공(intergranular pore)으로 평균 기공 크기 약 $14.5 \mu\text{m}$ 의 거대 기공을 나타내고 있었다. (a)는 1400°C 에서 열처리한 시편으로서 과립 내부의 입자간 소결 정도가 낮아서 치밀화가 덜 일어났다. 따라서 상대적으로 과립 내부의 기공이 전체 기공 크기 분포의 대부분을 차지하고 있으나 과립간 기공도 존재하기 때문에 이중 크기 분포를 나타내었다. (b)는 1500°C 에서 열처리한 시편으로서 과립 내부의 치밀화와 입자간 수축이 어느 정도 진행되어 상당수의 과립내 기공들이 소멸하였다. 그래서 과립내 기공의 상대적 비율이 줄어들어 과립간 기공 크기의 분포 피크가 점차 높아지는 경향을 나타내기 때문에 기공 크기는 이중 크기 분포의 경향이 점차 증가되고 있었다. (c)는 1600°C 에서 열처리한 시편으로 이미 과립 내부의 입자간 소결 및 입자 성장이 많이 진행되어 있는 상태이고, 약간의 과립내 미

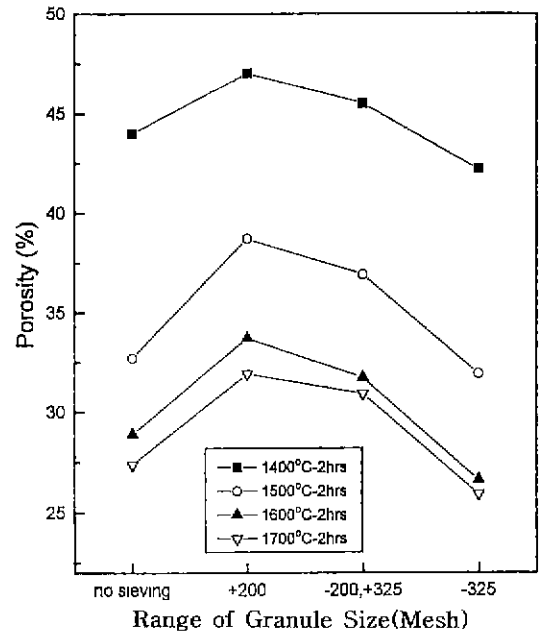


Fig. 4. Porosities of porous bodies as firing temperature and granule size variation.

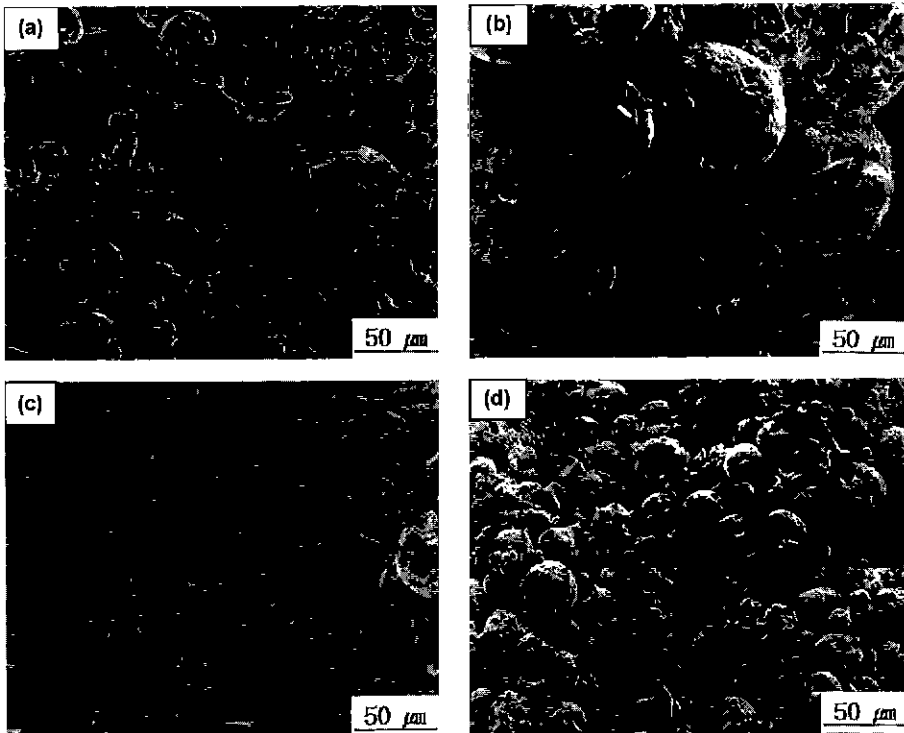


Fig. 5. SEM photographs of fracture surface of 1700°C -2 h heat treated Al_2O_3 porous body having different granule sizes variation. (a) no sieving, (b) +200 mesh, (c) -200~+325 mesh and (d) -325 mesh.

세 기공이 남아있으므로 상대적으로 과립간 기공 크기의 분포 피크가 높아졌음을 나타내었다. (d)는 1700°C에서 열처리한 시편으로 열처리 온도는 소결온도 이상이므로 과립 내부의 입자간 소결이 완료되고 입자가 거대하게 성장된 치밀한 미세 구조로 인해 과립내 미세 기공은 거의 존재하지 않고, 과립간 기공이 전체 기공 크기 분포를 지배적으로 차지하고 있음을 나타내었다. 과립간 기공의 크기는 열처리 온도에 큰 영향을 받지는 않아서 변화의 정도는 작은 경향을 나타내었다. 위의 결과로써 알 수 있듯이 열처리된 시편은 1700°C에서 열처리한 경우 과립간 기공만이 존재하는 단분산 크기 분포(monomodal distribution)를 이루고 있으며, 1400~1600°C에서 열처리한 결과 과립내 기공과 과립간 기공의 이중 크기 분포를 이루고 있음을 나타내었다.

Fig. 3는 1700°C에서 열처리한 Al_2O_3 시편을 과립의 크기 범위에 따라서 분류하고 기공 크기 분포를 측정하였다. 측정 결과, 과립간의 기공이 거의 대부분을 차지하고 있었다. 기공 크기의 경향을 살펴보면 과립의 크기가 작은 경우와 작은 과립과 큰 과립이 혼합되어 있는 경우 과립간의 기공 크기는 비교적 작은 경향을 나타내었고, 기공의 분포는 모두 좁고 균일한 기공 크기 분포를 나타

냄을 알 수 있었다.

각 온도에서 열처리한 후 열처리 온도와 과립의 크기를 공정 변수로 기공률을 측정 후 Fig. 4에 나타내었다. 열처리 온도가 높아질수록 기공률이 감소하였는데 이는 과립간 목(neck)의 형성에 의한 과립간 기공의 소규모 수축과 과립 내부의 기공의 점진적인 소멸에 따른 과립내 입자간의 치밀화에 의한 영향으로 생각된다.

Fig. 5에 과립의 크기에 따라서 분류하여 1700°C에서 열처리한 Al_2O_3 시편의 과립내 미세 구조를 관찰하였다. 과립은 소결 온도 이상인 1700°C에서 열처리한 경우에도 깨어지거나 분해되지 않고, 상당 부분 출발 과립의 형태를 유지하고 있었으며, 찢어진 과립 내부에 공동(cavity)이 존재하지 않는 치밀한 상태의 과립임을 알 수 있었다. 과립의 크기에 따른 과립간 기공의 크기도 뚜렷한 차이를 보이는 것으로 관찰되어 앞서 Fig. 3 기공 크기 분포를 관찰한 결과와 잘 일치하였다. 또한 -325 메시의 경우 과립간의 목의 수가 다른 크기의 과립의 경우보다 더 많이 존재하여 상대적으로 기공의 양이 적은 상태를 나타내고 있다.

Fig. 6에 열처리 온도 변화에 따른 과립 내부의 소결 및 치밀화 경향을 나타내었다. (a)와 같이 1400°C에서

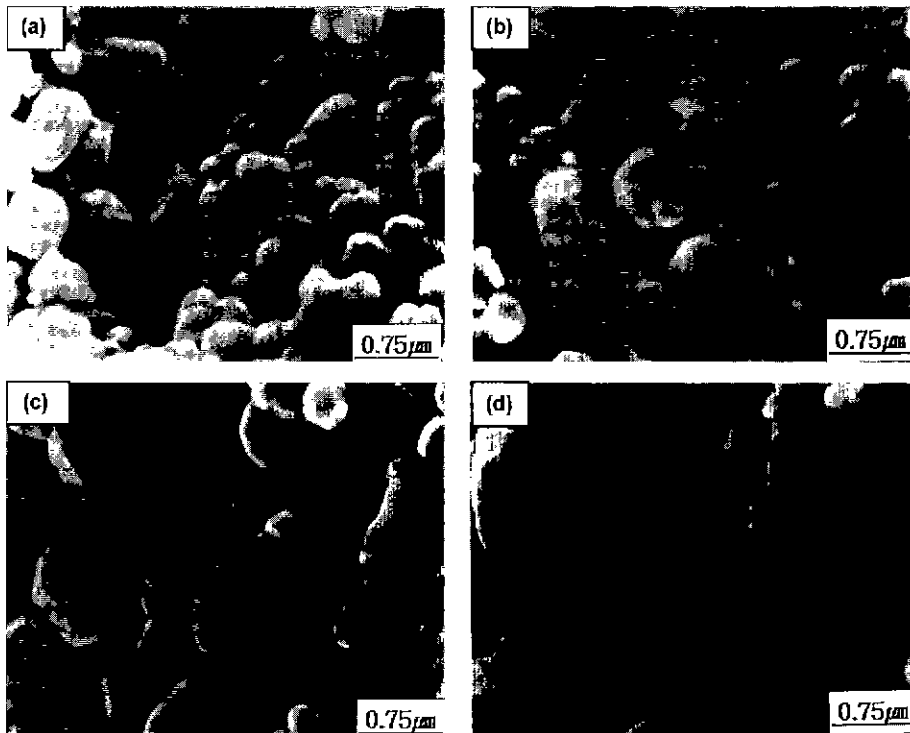


Fig. 6. SEM photographs of gram structure after heat treatment at (a) 1400°C for 2 h. (b) 1500°C for 2 h. (c) 1600°C for 2 h and (d) 1700°C for 2 h.

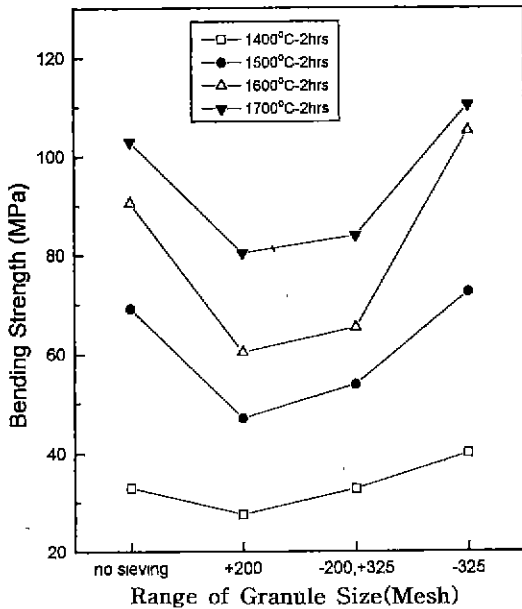


Fig. 7. Bending strength of Al₂O₃ porous body as granule sizes and temperature variations.

열처리한 시편의 경우 과립 내부의 입자간의 기공이 전체적으로 분포하고 있어 아직 치밀화가 일어나기 전의 상태임을 알 수 있고, (b)와 같이 1500°C에서 열처리한 시편의 경우에는 과립 내부의 치밀화가 진행되고 기공 수축이 일어나며 입자가 조금씩 성장하고 있는 경향을 보이고 있다. (c)에서는 1600°C에서 열처리한 경우를 나타내는데 소결 수축에 의해 과립간 기공은 거의 관찰되지 않고, 비교적 큰 입자들이 치밀하게 분포하고 있다. (d)는 1700°C에서 열처리한 경우로 소결은 거의 완료되었고, 전체적으로 입자가 초대화된 상태를 나타내고 있다.

Fig. 7에는 각 온도에 따라서 열처리한 시편의 열처리 온도와 과립의 크기에 따른 꺾임 강도 측정 결과를 나타내었다. 이러한 경향은 앞서 측정된 열처리 밀도와 밀접한 관계를 갖는 것으로 밀도가 증가함에 따라 꺾임 강도도 증가하는 경향을 보였으며, 또한 열처리 온도의 증가에 따라서 과립내부가 치밀화 되고 과립간의 목(neck)의 형성이 파괴에 영향을 미치므로 꺾임 강도는 증가하였으며, 열처리한 후 과립간의 목형성(necking)의 변화과정을 Fig. 8에 나타내었다.

과립을 크기에 따라서 분류하고 각 온도에 따라서 열처

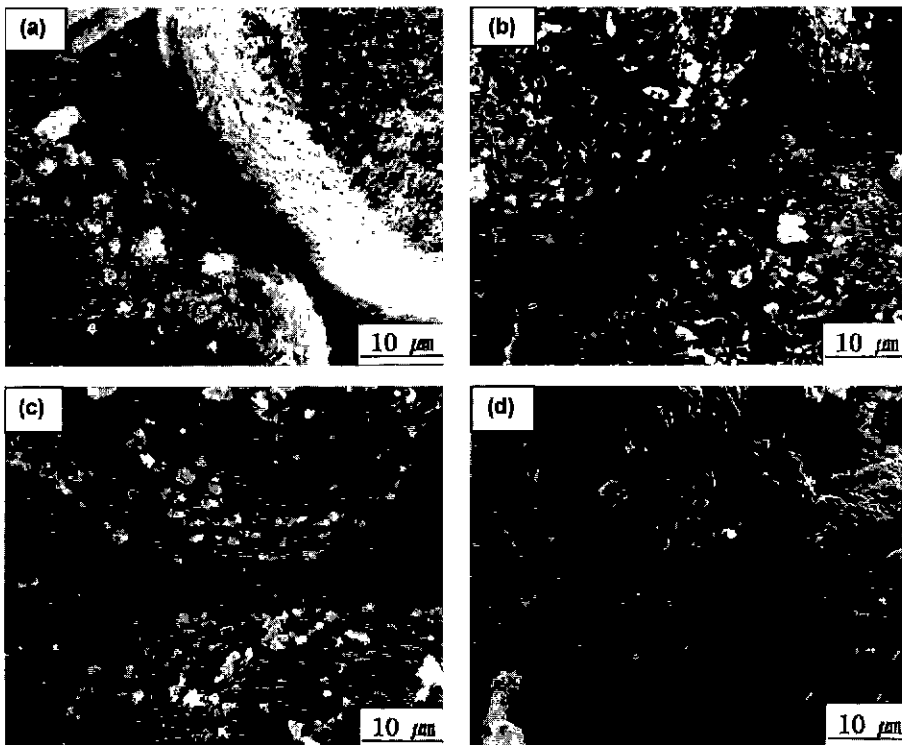


Fig. 8. SEM photographs of intergranular neckings of Al₂O₃ porous bodies after heat treatment at (a) 1400°C for 2 h, (b) 1500°C for 2 h, (c) 1600°C for 2 h and (d) 1700°C for 2 h.

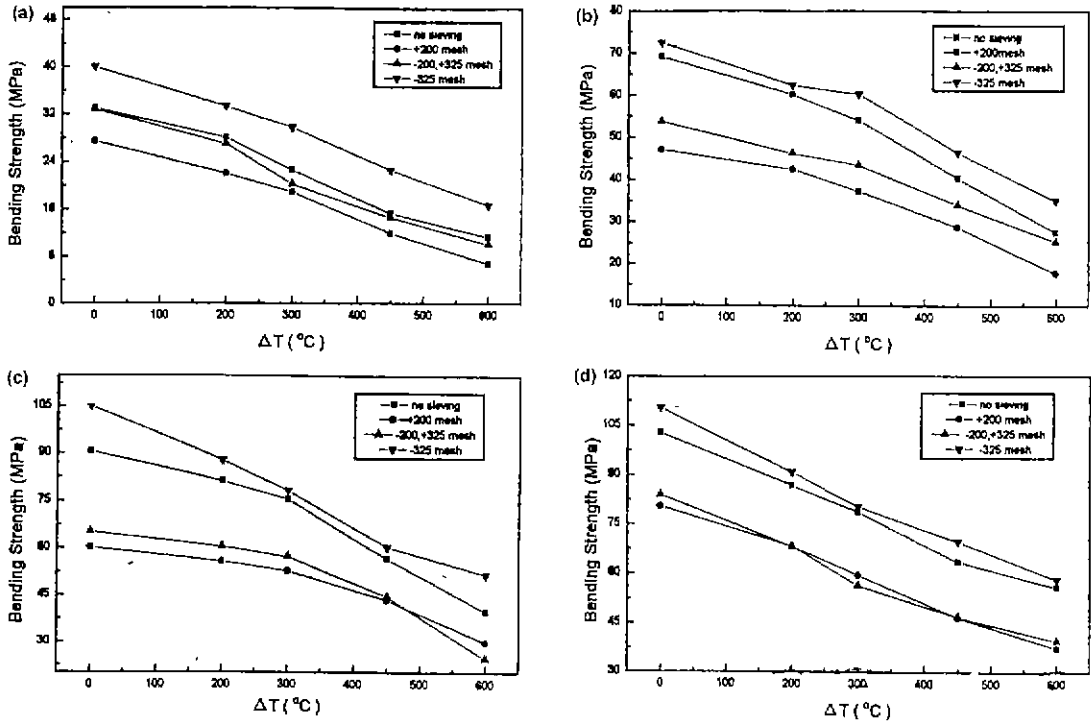


Fig. 9. Bending strength of porous bodies heat treated at (a) 1400°C for 2 h, (b) 1500°C for 2 h, (c) 1600°C for 2 h and (d) 1700°C for 2 h as a function of ΔT .

리한 시편들의 내열 충격성을 측정하기 위해 일정 온도로 가열하고 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ 로 급냉한 후 꺾임 강도를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 일반적으로 세라믹스는 급격한 온도 변화가 발생하면 시편 내부의 열충격 열화에 의해 강도가 크게 저하하는 특성이 있음이 연구된 바 있다.¹⁰⁾ 따라서 본 실험에서는 본 성형법으로 제조한 다공성 시편에서도 이러한 현상이 관측이 되는지를 알아보고자 하였다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 각 온도에서 열처리한 시편 모두가 각 ΔT 에 관하여 강도의 감소가 완만한 경향으로 일어났다. 이러한 완만한 강도 저하 현상은, 소결 온도 이상의 온도에서 열처리하였음에도 불구하고 시편 내부에 존재하는 거대 기공에 의해 균열이 점진적으로 전파하여 최종 파괴가 일어나는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

다공성 알루미늄의 기공 크기 및 분포를 측정한 결과 열처리 온도 1400~1600°C에서는 과립 내부 기공과 과립 간 기공이 두가지의 크기 분포(bimodal distribution)를 나타내고, 1700°C의 경우 과립간 기공이 좁고 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 다공성 알루미늄을 체가

름하지 않은 과립으로 제조한 경우 약 9 μm 의 기공 크기를, +200 메시의 경우 약 15 μm , -200~+325메시의 경우 약 11 μm , -325 메시의 경우 약 8 μm 의 크기를 나타내었다. 열처리 온도와 과립의 크기를 변화시킨 결과, 약 25~50% 사이에서 기공률의 조절이 가능하였고 기공률 및 기공 크기에 의존하여 열처리 밀도와 수축률이 변화하였는데, 이는 충전 밀도의 차이에 기인한다. 열처리 후에도 과립은 깨어지지 않고 출발 과립의 형태를 유지하고 있었으며, 과립 내부의 치밀화 현상과 입자 성장 현상이 뚜렷한 미세구조를 나타내었다. 꺾임 강도는 열처리 온도가 증가할수록 과립의 크기가 작고 분포범위가 넓을수록 커지는 경향을 나타내었으며, 약 40~110 MPa의 값을 나타내었다. 내열충격성을 측정한 결과, ΔT 의 증가에 따라서 강도 저하 현상이 완만하게 일어났는데 이는 시편내의 기공에 의해서 균열의 급격한 전파가 억제되는 것에 기인한다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호 : 961-0802-019-2)결과의 일부이며, 제단의 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Sheppard, "Porous Ceramics: Processing and Applications"; pp. 3-23 in *Ceramic Transaction 31-Porous Materials*, The American Ceramic Society, Inc, Westerville, Ohio, 1992.
2. Edward J. A. Pope and Alex Almazan. "Caged Alumina Particles in Reticular Foam," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2715-2717 (1991).
3. Jannine Saggio-Woyansky and Curtis E. Scott, W. P. Minnear, "Processing of Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(11), 1674-1682 (1992).
4. 유제근, 이용상, "알루미나 한외여과막의 제조에 관한 연구(1)," *한국요업학회지*, **30**(7), 589-597 (1993).
5. Randall M. German, "Powder Injection Molding," pp. 23-59 in *Metal Powder Industries Federation*. 1990.
6. J. E. Ayer and F. E. Soppet, "Vibratory Compaction : I, Compaction of Spherical Shapes," *J. Am. Ceram. Soc.* **48**(4), 180-183 (1965).
7. D. W. Richerson, "Densification"; pp. 519-595 in *Modern Ceramic Engineering*, 2nd ed. Marcel Dekker. Inc., 1990.
8. F. N. Rhines, "Dynamic Particle Stacking". pp. 321-341, in *Ceramic Processing Before Firing*, Edited by G. C. Onoda and L. L. Hench, Wiley Interscience. Inc., 1978.
9. D. W. Richerson, "Shape Forming Process"; pp. 418-518 in *Modern Ceramic Engineering*, 2nd ed. Marcel Dekker, Inc., 1990.
10. 김병훈, 나용환, "고Alumina질 다공성 세라믹스의 내열 충격성 및 내 Slag성(기공크기에 따른)," *한국요업학회지*, **30**(9), 747-753 (1993).
11. 박정현, 이상진, 성재석, "무기압분말충전성형법을 이용한 알루미나 세라믹스의 제조 (I)," *한국요업학회지*, **31**(1), 31-38 (1994).
12. J. F. Zieveš and P. Eggerstedt, "Porous Ceramics for Gas Filtration." *Am Ceram. Soc. Bull.*, **70**(1), 108-111 (1991).