

## Freeze Casting of Aqueous Alumina/Silicon Carbide Slurries and Fabrication of Layered Composites: (I) Dispersion and Rheology of Slurries

Tae Young Yang, Yong Ki Cho, Young Woo Kim\*, Seog Young Yoon, and Hong Chae Park<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*Functional Materials Research Team, Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-330, Korea

(Received November 12, 2007; Accepted February 18, 2008)

### 수성 알루미나/탄화규소 슬러리의 동결주조와 층상복합체의 제조: (I) 슬러리의 분산과 유동성

양태영 · 조용기 · 김영우\* · 윤석영 · 박흥채<sup>†</sup>

부산대학교 재료공학부

\*포항산업과학연구원 기능성재료연구팀

(2007년 11월 12일 접수; 2008년 2월 18일 승인)

#### ABSTRACT

Zeta potential, sedimentation bulk density and rheology in the dispersion system have been studied in terms of solid loading (40-55 vol%), and types of additives. Ammonium polymethacrylate, glycerol, ethoxylated acetylenic diol, and polyvinyl alcohol have been used as the dispersant, cryo-protectant, surfactant, and binder, respectively. Sedimentation density greatly increased upon adding dispersant; the effect was more pronounced with ionic alumina suspension compared with covalent silicon carbide. With further addition of cryo-protectant and surfactant to dispersant, the sedimentation density increased somewhat. The suspension viscosity generally behaved in an opposite manner to the sedimentation density, i.e., high sedimentation gave low high-shear viscosity, indicative of low order structure formation in the suspended particles. Shear rate rheology in shear rate of 2-300 sec<sup>-1</sup> showed a shear thinning and its onset began at similar shear rate (~100 sec<sup>-1</sup>), regardless of solid loading.

**Key words:** Alumina/silicon carbide nano-powder/silicon carbide whisker, Sedimentation density, Rheology, Shear thinning

#### 1. 서 론

엔지니어링 세라믹스 시장의 급격한 성장과 더불어 복잡한 형상을 갖는 부품의 제조를 위한 보다 다양하고 신뢰성 있는 성형기술의 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 오랫동안 사용되고 있는 injection molding<sup>1,2)</sup>은 다량의 유기물을 필요로 하며 슬러리의 점도가 너무 높아 고압 금형계를 사용해야만 한다. 저압, 저유기물의 freeze injection-molding<sup>3,4)</sup>계가 개발되고 있으나 이 방법에서 사용되는 고가의 복잡한 장치는 산업화를 저해할 수 있다. Gel casting<sup>5,6)</sup>은 수성 또는 비수성 용매 내에서 단량체의 중합을 포함하는 새로운 성형기술로써, 성형상태에서 가공이 용이할 정도의 견고한 세라믹 성형체를 복잡한 모델드 내에서 직접 제조하는 것이 가능하다. 이 공정은 대단히 유망하지만 인체에 유해한 첨가물, 장시간의 건조 및 중합반응과 같은 세라믹 계에서 극복하기 어려운 여

러 가지 문제점을 내포하고 있다.<sup>7,8)</sup> 정전기적으로 안정화된 수성 슬러리의 *in situ* pH 조절을 포함하는 coagulation casting<sup>9)</sup>은 복잡한 형상의 성형체를 제조하기 위한 또 다른 고유한 기술이다. 그러나 많은 세라믹 계에 있어서, 높은 고체함량을 유지하면서 아울러 정전기적으로 안정한 슬러리를 제조한다는 것이 용이하지 않다.

동결주조법(freeze casting)<sup>10,11)</sup>은 복잡한 형상의 세라믹 부품을 제조하기 위하여 보다 간단히 접근할 수 있는 성형기술로써 슬립의 제조, 동결, 승화건조, 하소공정을 포함한다. 동결된 용매의 고유한 강도가 탈형을 위한 일시적인 결합재의 역할을 한다. 따라서 이 방법에서는 공정 첨가제의 농도를 최소화함으로써 고형물의 순도를 향상시킬 수 있다. 아울러 승화에 의한 용매의 제거는 일반적인 건조과정에서 발생할 수 있는 균열이나 뒤틀림과 같은 결함을 유발하는 건조응력과 수축을 최소화할 수 있다.<sup>12)</sup> 현탁액의 콜로이드공정은 소결할 동안 균질하고 치밀한 미세구조를 발달시킬 수 있는 높은 충전밀도의 균일한 성형구조를 가능하게 함으로 대단히 중요하다. 일반적으로 동결주조용 슬러리는 입자의 해교를 위한 분산제, 물

<sup>†</sup>Corresponding author : Hong-Chae Park  
E-mail : hcpark1@pusan.ac.kr  
Tel : +82-51-510-2392 Fax : +82-51-512-0528

**Table 1.** Characteristics of as-received Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder, SiC Nanopowder, and SiC Whisker

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder	SiC nanopowder	SiC whisker
Major crystalline phase	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\beta$ -SiC	$\beta$ -SiC
Particle size distribution ( $\mu$ m)		<30 nm	
<10, <50, 90%	0.37, 0.56, 0.72		
Length ( $\mu$ m)			20~200
Diameter ( $\mu$ m)			0.05~1.5
Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.62		
Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	9.1	109	
Major chemical component (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.8)	SiC(>95)	

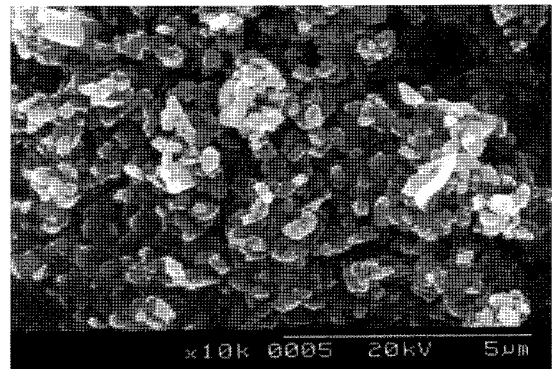
과의 친화력 향상을 위한 계면활성제, 우수한 건조강도와 동결특성을 부여하기 위한 결합제와 동결방지제(cryo-protectant)의 첨가를 필요로 한다.

슬러리의 유동특성은 입자의 분산성에 민감하며 이것은 실질적으로 선택되어진 용매와 공정첨가제의 영향을 받는다. 동결주조용 슬러리 계의 화학적 복잡성으로 인하여 이의 분산성에 관한 체계적 연구는 어렵다. 슬러리의 제조 공정에 있어서 세라믹 입자표면은 용매뿐만 아니라 상호 작용하는 다수의 유기첨가제(분산제, 결합제, 가소제, 계면활성제 등)와 결합한다.<sup>13)</sup> 따라서 슬러리의 안정성은 다양한 용매 및 공정첨가제의 영향을 받게 되고 주어진 슬러리 계에 따라서 상이한 결과가 얻어질 수 있다. 다양한 공정첨가제를 함유하는 분산계에 있어서는 고체입자표면에 이러한 성분들의 경쟁적 흡착<sup>14)</sup>이 일어날 수 있고 결과적으로 이것이 현탁액의 분산성과 유동에 영향을 준다. 본 연구에서는 나노입자 및 휘스커 형상의 탄화규소를 함유하는 알루미늄으로 구성된 수성 현탁액의 분산안정성 및 유동성질에 미치는 공정조건의 영향을 검토하였다.

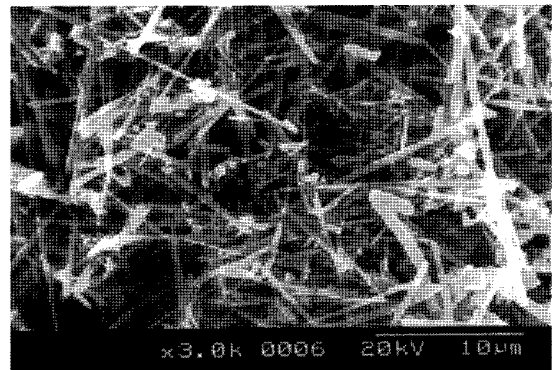
## 2. 실험 순서

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AES-11, Sumitomo Chemical, 'AL') 및 SiC nano-powder (MTI, 'SN'), SiC whisker (SCW, Tateho Chemical, 'SW')를 세라믹물질로 사용하였으며 이들의 주요 특성 및 미세구조를 Table 1과 Fig. 1에 각각 나타내었다. 분산제로 ammonium polymethacrylate (Darvan-C, R.T. Vanderbilt, 'd'), 계면활성제로 ethoxylated acetylenic diol (Dynol 604, Air Products and Chemicals, 's'), 동결방지제로 glyceol (Fisher Scientific, 'c'), 결합제로 중합도 1500, 분자량 60,000인 polyvinyl alcohol (PVA, Junsei Chemicals, 'b')을 사용하였다.

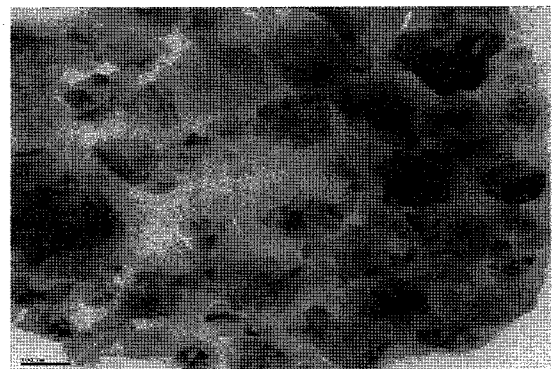
전체 고체함량을 기준으로 하여 5 vol% SiC nano-powder, 0-15 vol% SiC whisker를 첨가한 40-62.5 vol% solid loading의 공정첨가제를 함유하는 수성 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC계 슬러리를 봉상형 초음파 파쇄장치(Sonifier 450, Branson)를 이용하여 분산시켰다. 이 경우 장시간의 초음파 파쇄에 따른 지나친 온도상승을 억제시키기 위하여 cooling



(a)



(b)



(c)

**Fig. 1.** SEM photographs of as-received (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and (b) SiC whisker, and (c) TEM photograph of SiC nanopowder.

bath를 사용하였다. 각종 측정 전 자기교반기를 사용하여 추가적인 분산을 행하였다. 분산제와 결합제의 첨가량은 고체함량을 기준으로 하여 각각 0.5-2.5 wt%, 0-1 wt%로 하였다. 계면활성제와 동결방지제는 용매의 양에 대하여 각각 0.25 wt%, 20 wt%로 하였다.

수성 현탁액(0.01 wt% solid loading)의 콜로이드 안정성을 조사하기 위하여 HCl (0.01 M) 및 NaOH (0.01 M)를 각각 첨가한 산과 염기의 조건에서 제타전위(Zetasizer Zet 5004, Malvern Instruments)를 측정하였다. 현탁액의 분산성에 미치는 분산제의 영향을 조사하기 위하여 10 vol% 현탁액에 대하여 침강시험을 행하였다. 20 mL 용량의 cylindrical glass mass tube에 현탁액을 주입하고 침전물의 높이가 시간의 경과와 더불어 더 이상 변화가 없을 때까지 침강시켰다. 현탁액의 무게를 mass tube로부터 직접 읽은 침전물의 높이에 해당하는 부피로 나누어줌으로써 침전부피밀도를 구하였다. Controlled stress rheometer (CSL-500, Carri-MED)를 이용하여 슬러리의 유동성질을 조사하였다. 지름 4 cm, 각도 2°의 콘을 갖는 콘-평판장치(cone-plate fixture)를 이용하여 겔보기점도를 측정하였다. 동결구조 슬러리의 미세구조를 주사전자현미경(SEM, JSM-500, Jeol)을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

출발세라믹물질로 사용한 AL, SN, SW의 제타전위를 pH (3-10)의 함수로써 Fig. 2에 나타내었다. AL, SN, SW의 등전점(isoelectric point,  $i_{ep}$ )는 각각 pH 5, 6.2, 3.4 부근에서 존재하였으나 이들의 혼합물인 95AL/5SN, 90AL/5SN/5SW, 80AL/5SN/15SW (vol%)의  $pH_{iep}$ 는 4, 3, 4 부근으로 일반적인 혼합법칙을 따르지 않았다. 일반적으로 SiC 분말의 경우 산소의 함유량이 많아지면 등전점은  $SiO_2$

의 등전점인 2.5까지 낮아진다고 알려져 있다.<sup>15)</sup> 수성현탁액에서 고체산화물의 등전점은 여러 인자, 즉 양전하, 수화, 불순물, 구조 및 화학적 결합, 양이온 크기 및 전하 등의 영향을 받는다. 또한, 제타전위는 현탁액 내에서 주로 고체입자의 표면성질에 의해서 좌우된다. 따라서 순수한 구성성분들의 등전점을 간단히 비교함으로써 이들 고체를 함유하는 혼합용액의 등전점을 신뢰성을 가지고 예측하기는 어렵다고 생각된다. 전기이중층 이론은 묽은 현탁액에서 타당하다. 따라서 동결구조용 슬러리와 같이 높은 solid loading을 함유하는 경우는 긴 범위에 걸쳐서 입자간 상호작용이 유효하고 또한 이것은 거리에 따라 달라짐으로 제타전위만으로 슬러리의 현탁거동을 설명하기에는 충분하지 못하다.

95AL/5SN 및 90AL/5SN/5SW (vol%) 현탁액의 제타전위에 미치는 분산제와 동결보호제의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 음이온 분산제인 Darvan-C의 첨가로 제타전위의 음(-)의 절대값이 증가함을 알 수 있다. 이는 ammonium polymethacrylate의 functional group인  $R-COONH_4$ 가 수용액 내에서  $R-COO^-$ 와  $NH_4^+$ 로 해리되고 수용액은 알칼리 쪽으로 pH가 증가하게 된다. 이러한 조건 아래에서 펼쳐진 고분자 사슬들은 음전하로 대전되고 수용액 내에서 양전하를 띠고 있는 알루미늄 입자표면에 접촉하게 되면서 제타전위의 음(-)의 절대값을 증가시키게 된다. 동결방지제로 사용한 glycerol의 부가적인 첨가는 분산제와 더불어 입체적 반발을 더욱 증가시킴으로써 현탁액의 분산성을 향상시킨다. 그러나 pH 4-6범위에서 분산제와 동결방지제가 동시에 첨가된 95AL/5SN 및 90AL/5SN/5SW 현탁액, 분산제가 첨가된 90AL/5SN/5SW 현탁액에서 제타전위 절대값의 감소가 확인되었다. 이의 명확한 규명을 위해서는 첨가제의 흡착거동 등과 같은 추가적인 보완실

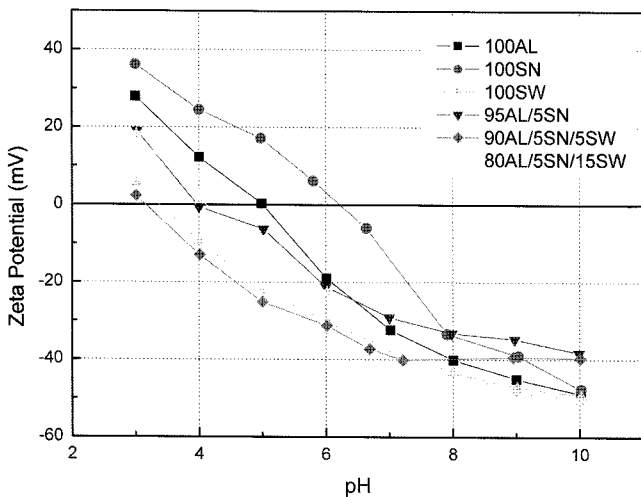


Fig. 2. Zetapotential of  $Al_2O_3$ , SiC nanopowder, SiC whisker, and mixtures as a function of pH.

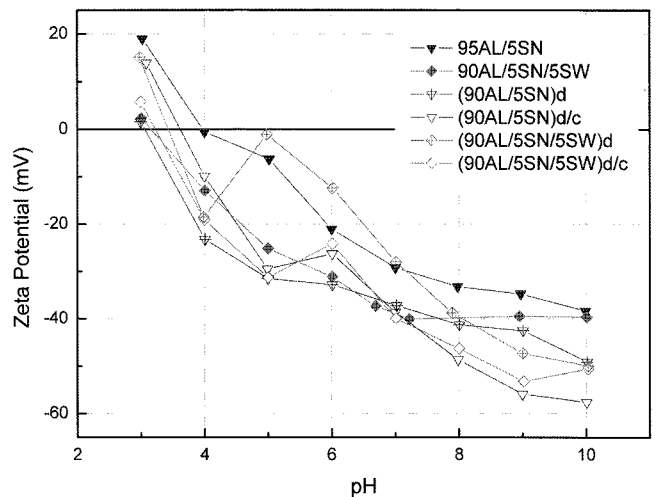


Fig. 3. Zetapotential of 95AL/5SN and 90AL/5SN/5SW suspensions without and with dispersant/cryoprotectant as a function of pH.

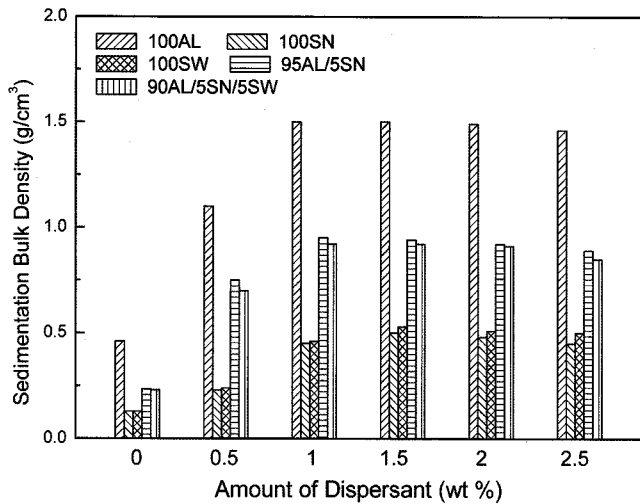


Fig. 4. Sedimentation bulk density of AL/SN/SW suspensions as a function of amount of dispersant.

힘이 필요할 것 같다.

분산제의 첨가량에 따른 침전부피밀도를 Fig. 4에 나타내었다. 분산제 첨가량의 증가와 더불어 침전부피밀도는 증가하였으나 1 wt% 이상에서는 그 변화가 크지 않았다. 일반적으로 분산제는 고체입자 표면에 고분자 전해질을 흡착시켜 현탁액의 분산상태를 안정화시키기 때문에 분산제가 입자표면에 적절하게 흡착될 때 분산상태가 안정적으로 유지되어 입자들의 침강속도가 느려지고 침전물의 최종침전밀도가 높아지게 된다. 그러나 적정량 이상의 분산제가 도입되면 입자들의 이온강도가 증가하게 되어 오히려 분산효과를 감소시키게 된다. 따라서 최소량의 분산제를 첨가하여 입자표면의 단층에 해당하는 양만을 흡착시키는 것이 중요하다.

다수의 공정첨가제(분산제, 분산제/동결방지제, 분산제/동결방지제/계면활성제, 분산제/동결방지제/계면활성제/결합제)를 도입하였을 때, 분산제가 현탁액의 분산성 향상을 주도하였다. 이 경우 비교적 좁은 입자크기분포(0.37-0.72  $\mu\text{m}$ )를 갖는 이온결합성 AL의 경우가 공유결합성인 SN nano-powder와 SW whisker에 비하여 침전밀도의 증가가 현저하였다. 분산제만의 첨가에 비하여 분산제와 동결방지제를 첨가한 경우, 순수한 AL 및 AL을 함유하는 계에서는 분산성을 다소 향상시켰으나 순수한 SN, SW 계에서는 거의 영향을 주지 못하였다. 계면활성제를 추가적인 도입한 경우에서도 이와 유사한 경향을 나타내었다. 결합제(PVA)의 첨가(분산제/동결방지제/계면활성제/결합제)는 응집구조를 생성시켜 현탁액의 침전밀도를 상당량 감소시켰다. 결합제의 도입에 따른 침전밀도의 감소요인을 다음과 같이 설명할 수 있다. 결합제(PVA)의 극성 미반은 -OH side groups (전형적으로 10-20%)는 입자표면에 흡착력을 공급하며, 또한 이러한 side groups의 분극인력은 입자사이에서 고분자-고분자 망목구조를 형성함으로써 입자

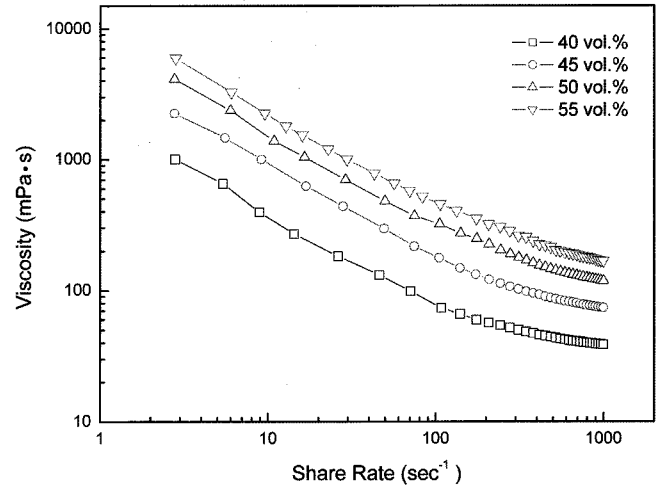
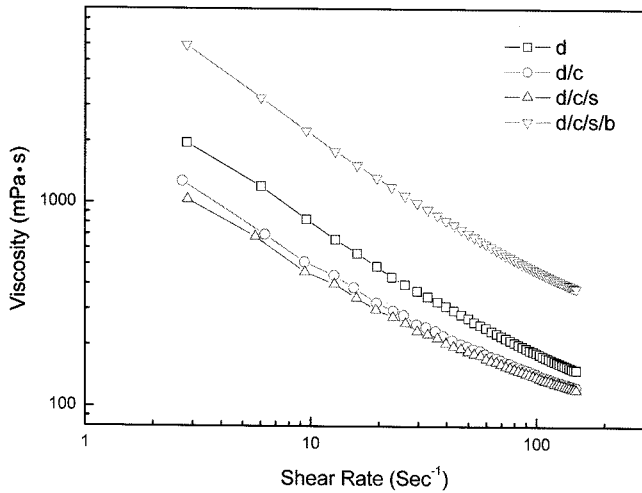


Fig. 5. Log-log plot of apparent viscosity of 90AL/5SN/5SW freeze casting slurries with different solid loading as a function of shear rate.

의 응집구조를 유도한다. 결합제의 이러한 작용은 전기이중층(electrical double layer) 및 입체적 반발(steric repulsion)에 의한 입자사이의 repulsive potential energy를 크게 감소시킬 수 있다. 아울러 결합제의 큰 분자량과 기계적 유연성은 입자들의 응집구조의 형성에 직접적으로 기여하고 따라서 침전밀도를 감소시킬 수 있다.

분산유동(dispersion rheology)에 미치는 동결주조 슬러리의 고체함량의 영향을 조사하고, 점도-전단속도관계를 Fig. 5에 나타내었다. 슬러리의 점도는 고체의 부피분율에 의존하는 경향이 뚜렷하였으며, 전단속도의 증가와 더불어 점도가 감소하는 의사소성유동(pseudo-plastic flow; shear thinning)을 나타내었다. 전단속도의 증가와 더불어 입자간 인력에 의해서 생성된 응집구조의 파괴에 의해서 응집체간 기공을 포함하는 고체입자의 유효체적분율이 감소하는 것으로 생각된다. 일반적으로 유동저항성, 즉 점도는 입자의 응집정도와 응집강도가 증가할수록 증가한다. 전단속도가 증가함에 따라서 상대적으로 약한 응집구조가 점성력(viscous force)에 의해서 파괴되기 시작한다. 묽은 농도의 슬러리에 비하여 상대적으로 높은 농도의 슬러리에 있어서 보다 많은 응집입자의 함유가 예상되지만 점도-전단속도 곡선에서 비슷한 크기의 기울기와 유사한 전단력(100-200  $\text{s}^{-1}$ )에서 존재하는 변곡점은 응집체의 강도 분포가 농도에 관계없이 비슷하다는 것을 의미한다.

55 vol% 90AL/5SN/5SW 슬러리의 레올로지에 미치는 공정첨가제의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 거의 유사한 shear thinning 거동을 나타내었다. 점도에 미치는 공정첨가제의 영향은 대체적으로 현탁액의 침전밀도에 미치는 그것과 역순으로 나타났다. 분산제('d')만을 첨가한 경우에 비하여 분산제/동결방지제/계면활성제('d/c/s')를 함유하는 슬러리가 낮은 초기점도 ( $10^3 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $2 \text{ sec}^{-1}$ )를 나타내



**Fig. 6.** Log-log plot of apparent viscosity of 55 vol% 90AL/5SN/5SW slurries with different processing additives as a function of shear rate.

었으나 전단속도의 증가와 더불어 그 차이는 현저히 감소하였다. 결합재를 첨가('d/c/s/b')한 경우는 첨가하지 않은 경우에 비하여 초기점도를 >6배 정도 증가시켰으며 전단속도의 증가와 더불어 그 차이는 감소하기는 하였으나 주어진 전단력 범위에서 여전히 큰 차이를 나타내었다. 본 실험에서 결합재로 사용한 PVA는 큰 분자량을 갖는 유연성이 있는 고분자로써 보다 많은 입자를 결합시켜 건조 시 cohesive casting을 만든다.

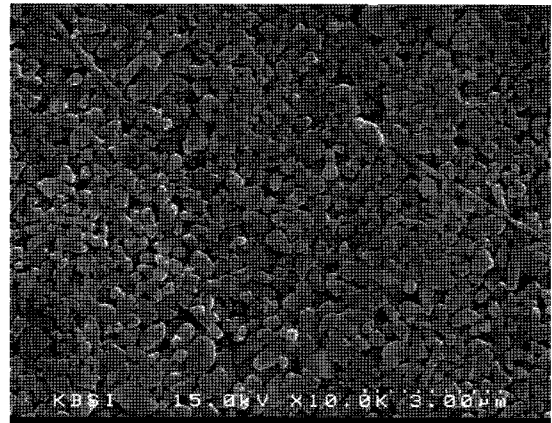
현탁액이 고체입자 이외에 다른 첨가제를 함유할 때 입자의 유효체적은 흡착 층의 존재로 인하여 증가하게 된다. 분산제만을 사용한 경우에 비하여 분산제/동결방지제/계면활성제를 함유하는 경우 유효체적분율의 증가요인에도 불구하고 낮은 점도를 나타내는 것은 고체입자의 전체표면을 흡착하기에는 첨가된 분산제의 양이 부족하여 여분의 흡착자리가 존재하거나 첨가제 사이의 상호작용<sup>16)</sup>에 의하여 입체적 반발효과가 증가하는 것으로 생각된다.

SiC nano-powder의 첨가량을 5 vol%로 고정하고 SiC whisker의 첨가량을 5, 10, 15 vol%로 변화시킨 55 vol% solid loading 슬러리의 SEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 출발물질의 SEM사진(Fig. 1)과 비교하면, 입자의 응집이 거의 없고 어느 정도 배향성을 갖는 whisker의 분포와 균일한 미세기공(<0.2  $\mu\text{m}$ ) 및 whisker 주위에 소수의 다소 큰 기공(<0.5  $\mu\text{m}$ )의 존재가 확인되었다.

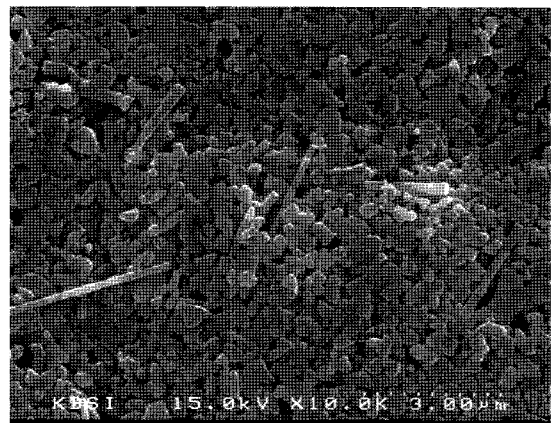
#### 4. 결 론

수성  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /SiC nano-powder/SiC whisker 동결구조 현탁액의 분산과 레올로지에 미치는 solid loading과 공정첨가제의 영향을 검토하였다.

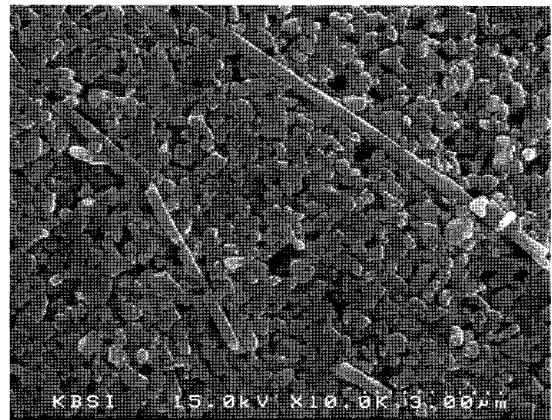
1. 공정첨가제의 도입은 현탁액의 분산성을 향상시켰다.



(a)



(b)



(c)

**Fig. 7.** SEM photographs of aqueous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  freeze casting slurries containing 5 vol% SN and (a) 5, (b) 10, and (c) 15 vol% SW.

분산제의 첨가는 현탁액의 침전부피밀도를 현저히 증가시켰으며 순수한 알루미늄의 경우가 탄화규소를 함유하는 경우에 비하여 증가의 정도가 현저하였다. 동결보호제의 추가적인 첨가는 분산성을 다소간 향상시켰으나 결합

재는 입자의 응집을 유도함으로써 분산을 현저히 감소시킴을 알 수 있었다.

2. 주어진 전단범위( $2-300 \text{ sec}^{-1}$ )에서 동결주조 슬러리는 공정조건에 관계없이 거의 유사한 경향의 shear thinning을 나타내었으나 점도의 크기는 다소 상이하였다. solid loading 및 SiC whisker의 첨가량이 증가할수록, 결합재를 함유한 경우 점도는 증가하였다. 이러한 경향은 상대적으로 낮은 함량의 분산매, whisker 상의 응집에 따른 부동화 매체의 증가, whisker의 무질서한 배열에서 전단방향으로의 재배열, 고분자 결합재에 의한 입자의 응집에 기인하였다.

3. Solid loading 55 vol%, 고체함량 대비 1.2 wt%의 분산제, 0.5 wt%의 결합재, 용량 대비 20 wt% 동결방지제, 0.25 wt% 계면활성제를 사용하여 동결주조가 용이한 슬러리를 제조할 수 있었다.

### Acknowledgment

“이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음”

### REFERENCES

1. J. S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic processing; pp. 477-91, Wiley, New York, 1994.
2. B. C. Mutsuddy and R. G. Ford, Ceramic Injection Molding; pp. 1-26, Chapman and Hall, London, 1995.
3. J. A. Mangel, “Low-Pressure Injection Molding,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73** [5] 37-41 (1994).
4. A. J. Fanelli, R. D. Silvers, W. S. Frei, J. V. Burlew, and G. B. Marsh, “New Aqueous Injection-Molding Process for Ceramic Powders,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [10] 1833-36 (1989).
5. A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, and P. A. Menchhofer, “Gelcasting of Alumina,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [3] 612-18 (1991).
6. S. D. Nunn and G. H. Kirby, “Green Machining of Gelcast Ceramic Materials,” *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **17** [3] 209-13 (1996).
7. M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogel, and G. Westloreland, “Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [3] 581-91 (1998).
8. O. O. Omatete, R. A. Strehlow, and C. A. Walls, “Drying of Gelcast Ceramics”; pp. 101-107 in *Ceramic Transactions, Vol. 26, Forming Science and Technology for Ceramics*. Edited by M. A. Cima. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991.
9. T. J. Graule, L. J. Gauckler, and F. H. Badder, “Direct Coagulation Casting-A New Green Shaping Technique, Part I: Processing Principles,” *Ind. Ceram.*, **16** [1] 31-5 (1996).
10. F. Dogan and H. Hausner, “The Role of Freeze-Drying in Ceramic Powder Processing”; pp. 127-34 in *Ceramic Transactions, Vol. 1, Ceramic Powder Science*. Edited by G. L. Messing, E. R. Fuller and H. Hausner. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
11. C. A. Sundback, B. E. Novich, and R. W. Adams, “Quickset Injection Molding of High-Performance Ceramics”; pp. 157-64 in *Ceramic Transactions, Vol. 26, Forming Science and Technology for Ceramics*. Ed. by M. J. Cima, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991.
12. R. S. Russell-Floyd, B. Harris, R. G. Cooke, J. Laurie, F. W. Hammett, R. W. Jones, T. Wang, and C. M. Bagnall, “Colloidal Suspensions for the Preparation of Ceramics by a Freeze Casting Routes,” *J. Non-Cryst. Solids*, **147** 320-25 (1992).
13. U. Paik, V. A. Hackley, and H. W. Lee, “Dispersant-Binder Interactions in Aqueous Silicon Nitride Suspensions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [4] 833-40 (1999).
14. U. Paik, “Competitive Adsorption of Dispersant and Binder on Alumina and Its Effects on the Electrokinetic Behavior in Aqueous Media,” *Kor. J. Ceram.*, **4** [4] 292-96 (1998).
15. M. Persson, A. Forsgren, E. Carlstrom, L. Kall, B. Kronberg, R. Pompe, and R. Calsson, “Steric Stabilization of Silicon Carbide Slips”; p. 623 in *High Tech Ceramics*. Edited by P. Vincenzini, Elsevier Science, Amsterdam, 1987.
16. S. W. Sofie and F. Dogan, “Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [7] 1459-64 (2001).