실리카 분말이 코팅된 수처리용 구조토계 세라믹 필터의 특성평가

배병서 · 하장훈 · 송인혁* · 한유동

한국기계연구원 부설 재료연구소 엔지니어링세라믹스연구실

Characterization of the Silica Coated Diatomite Based Ceramic Filter for Water Treatment

Byung-Seo Bae, Jang-Hoon Ha, In-Hyuck Song*, and Yoo-Dong Hahn

Engineering Ceramics Department, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero,
Seongsan-gu, Changwon, Gyeongnam 642-831, Korea

(Received December 18, 2013; Accepted February 4, 2014)

Abstract In this study, diatomite based materials were investigated as a support filter for silica particle coating. The silica sol for coating was synthesized by a stöber process. The diatomite support was dry-pressed at 10 MPa and sintered at 1200°C for 1 hour. The coating sol was prepared as a mixture of EtOH and silica sol. The diatomite support was coated by a dip-coating process. Silica coated diatomite filter was sintered at 1000~1200°C for 1 hour. The largest pore size was decreased with increasing concentration ratio of coating sol. The gas and water permeability of silica coated diatomite decreased with increasing of concentration ratio of the coating sol.

Keywords: Diatomite, Silica, The largest pore size, Stöber Process, Water permeability

1. 서 론

최근 들어 많은 매체들이 21세기 물 산업이 20세기 석유 산업을 추월할 것이라는 전망을 내놓았고, 미래 학자들도 앞으로는 21세기가 물의 시대가 될 것이라고 전망하고 있다. 이러한 전망을 바탕으로 많은 기업들이 물 산업을 미래 성장 사업으로 주목하기 시작하고 있다. 특히 20세기 초반에 성립된 화학 처리제 중심의 수처리 기술 패러다임이 최근 들어 필터의 미세한 구멍(Pore)을 통해 오염 물질을 걸러내는 멤브레인(Membrane) 방식의 기술 패러다임으로 전환되고 있다. 기존 멤브레인 방식의 기술은 필터 자체의 높은 제조 비용과 시스템 운영 시 과도한 전기 소모 문제 등으로 운영 유지 측면에서 경제적 효용이 낮아 시장의 외면을 받아왔다. 하지만 21세기에 접어든 후, 제조 기술의 혁신으로 가격 경쟁력을 확보하고, 기존 방식으로 처리하지 못했던 물질들을 걸러낼 수 있는 멤브레인 방식 고유의 장점이 부각됨으로써 빠르게 시장이 성장되

고 있다[1].

일반적으로 멤브레인은 유기막과 무기막으로 구분할 수 있으며, 유기막은 대부분 고분자막이며, 무기막은 세라믹, 금속, 유리막 등이 있다. 그리고 좀더 우수한 특성을 부여하기 위하여 막 표면에 기능을 부여하기도 하며, 기공을 조절하기 위해 유-무기 복합막의 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기막은 무기막에 비하여 상대적으로 제조공정이 안정되어 있으며, 가격이 저렴하고 광범위한 기공 제어의 장점을 가지고 있다[2]. 그러나 내열성, 내약품성이 약하며 기계적 강도가 약한 단점을 가지고 있다. 무기막은 균열의 발생이 쉽고 재현성 측면에서 유기막에 비하여 안정적이지 못한 것으로 알려져 있다. 그리고 입자의 크기 및 분포와 미세구조 제어, 표면특성 개질이 힘들며 원료 물질이 비싸다는 단점이 있다. 그러나 높은 열적 안정성과 화학적 안정성을 가지고 있기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다[3-6].

특히 무기막 소재의 경우에 저가에 활용 가능한 천연소

*Corresponding Author : In-Hyuck Song, TEL: +82-55-280-3534, FAX: +82-55-280-3392, E-mail: sih1654@kims.re.kr

재에 대한 관심이 높아지고 있으며, 천연소재 중에서 규조토는 매우 흥미로운 소재이나 이에 대한 구체적인 연구는 부족한 실정이다. 규조토는 아주 미세한 단세포 식물인 규조의 유해가 해저 또는 호수 밑에 쌓여 생성된 것으로서, 일반적으로 백색의 점토 모양으로, 가볍고 흡수율이 크고, 가격이 저렴하여 내화재, 단열재, 흡수재 등으로 널리 쓰이고 있다.

일반적으로 수처리 공정에 있어서 화학적인 처리공정에 비하여 멤브레인을 이용하면 공정이 단순해지며 높은 분리 효율을 얻을 수 있다. 또한 액상 분리 공정뿐 아니라 가스의 분리 공정에 광범위하게 사용이 가능하다[7-10]. 원하는 기공 크기를 제어하기 위하여 본 연구에서는 코팅 물질로써 열, 화학 저항성이 뛰어난 구형의 실리카를 선택하였으며[11-12] 제조공정으로는 일반적으로 잘 알려진 Stöber Process를 이용하여 콜로이드 실리카를 합성하였다[13-15]. 또한 이 연구는 무기막의 약점 중 하나인 비싼 출발물질을 극복하기 위하여 천연원료인 규조토 분말을 필터의 지지체로 사용하였으며, 기능성을 부여하기 위하여 다공성 규조토 필터의 표면에 합성된 실리카를 코팅하였다. 실리카가 코팅된 규조토 필터의 기공 특성을 확인하였으며, 기공 크기가 기체 투과도와 수 투과도에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

코팅용 지지체(support)를 만들기 위해 규조토 분말(CELITE 499, Celite Korea)과 카올린(Kaolin, SIGMA-ALDRICH, USA) 분말을 사용하였다. 규조토 분말과 카올린 분말은 9:1의 중량비로 고정하였으며, 혼합을 하기 위하여 볼밀을 실시하였다. 볼밀 공정은 지르코니아 볼(10 mm)을 이용하여 볼과 분말의 비를 5:1의 비율로 건식 ball milling을 4시간 동안 실시 하였다. 또한 폴리에틸렌 글리콜 3%를 바인더로서 첨가하였다. 혼합된 분말을 직경 36 mm 크기의 원판 형태로 10 MPa의 압력으로 1축 가압 성형을 하였다. 규조토 성형체는 전기로를 이용하여 대기 분위기에서 5°C/min의 속도로 1200°C까지 승온시킨 후 1시간 동안 유지하였으며, 로냉하여 코팅을 위한 규조토 지지체를 제조하였다.

준비된 규조토 지지체에 코팅을 하기 위하여 Stöber Process법으로 구형의 실리카 졸을 합성하였다. 구형의 실리카 졸을 합성하기 위하여 tetraethylorthosilicate(TEOS, 98%, Aldrich), 에탄올, ammonium hydroxide(NH₄OH, 28.0~30.0%, Aldrich)와 증류수를 사용하였다. 구형의 실리카 졸을 합성하기 위하여 증류수 0.16 몰에 에탄올 2.05 몰을 첨가하여 200 rpm으로 상온에서 1시간 동안 혼합하였다. 이 혼

합된 용액에 TEOS 11.9×10^{-3} 몰을 첨가하여 1시간 동안 혼합 후, 촉매인 NH₄OH를 첨가하여 3시간 동안 혼합하여 실리카 졸을 합성하였다.

이와 같이 합성된 구형의 실리카를 규조토 필터의 지지체 위에 코팅하기 위하여 규조토 지지체의 연마 공정을 수행하였다. 이는 규조토 지지체의 표면 거칠기 영향을 제거하기 위함이다. Grit size가 120, 1200인 다이아몬드 패드를 순차적으로 사용하여 표면 평탄화 과정을 거쳤다. 더욱 미세한 연마를 위하여 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m 다이아몬드 슬러리를 이용하여 순차적으로 연마하였다.

합성된 구형의 실리카 졸을 규조토 지지체에 코팅을 하기 위하여 딥 코팅 공정(dip-coating process)을 이용하였다. 실리카 졸의 농도에 따른 코팅의 영향을 확인하기 위하여 에탄올에 실리카 졸을 희석하여 코팅용 졸로 사용하였다. 코팅에 사용하기 위한 에탄올과 합성된 실리카 졸이 혼합된 용액의 농도의 비를 C라 하면, $C = \frac{\text{silica sol}(ml)}{\text{EtOH}(ml)} \times 100$ 으로 정의하였다. 코팅을 위하여 농도비(C)를 5, 10, 20으로 변화시키며 코팅을 실시하였으며, 규조토 지지체에 실리카 졸을 코팅하기 위한 전 단계로 초음파를 이용하여 구형의 실리카 분말을 30분간 분산시켰다. 분산된 코팅용 실리카 졸을 규조토 지지체에 5회 코팅을 실시하였다. 건조를 위하여 오븐을 이용하였으며 150°C에서 30분간 가열하였다. 코팅된 규조토 지지체는 전기로를 이용하여 대기 분위기에서 2°C/min의 속도로 1100°C까지 승온 후 1시간 동안 유지 하였으며 2°C/min의 속도로 상온까지 냉각하였다.

구형의 실리카 분말의 크기 분포를 측정하기 위하여 Laser Particle Size Analyzer(LS13 320, Beckman Coulter Inc, USA)를 이용하였으며 크기와 형상을 확인하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope(JSM-6700F, JEOL, Japan)을 이용하였다. 코팅 층의 표면과 형상을 확인하기 위하여 Scanning Electron Microscope(JSM-6610LV, Jeol, Japan)을 이용하였다. 코팅 층의 기공 크기, 수투과율과 가스 투과율을 측정하기 위하여 Capillary Flow Porometer(Porous Materials Inc., USA)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구형 실리카 졸 합성

그림 1은 규조토 지지체 위에 코팅을 하기 위하여 Stöber Process를 이용하여 합성한 실리카 졸의 분말 크기, 형상과 분포를 나타낸 것이다. 그림 1(a)는 합성된 실리카 분말의 FE-SEM 미세구조로써 평균 680 nm 크기의 구형의 형상을 가지는 실리카 분말이 합성된 것을 확인할 수 있다. 그림 1(b)는 LPSA(Laser Particle Size Analyzer)를

Fig. 1. (a) FE-SEM image of synthesized SiO_2 particles by stöber process and (b) SiO_2 particle size distribution by laser particle size analyzer.

이용하여 합성된 실리카 나노분말의 크기 분포를 막대그래프로 나타낸 것으로써 평균 680 nm의 합성된 실리카 분말이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

3.2. 실리카 코팅

실리카 코팅을 위하여 사용된 구조토에 카울린이 첨가된 지지체는 필터로 사용되기에 적합한 최대 기공크기 (1.1 μm)와 높은 기공율(43.6%)과 기계적 특성(3점 곡강도 50 MPa 이상)을 가지는 시편을 사용하였다[16]. 그림 2는 균일한 코팅을 위하여 연마를 한 구조토 지지체의 표면을 관찰한 미세 구조 사진이다. 그림 2(a)는 아무런 처리를 하지 않은 구조토 지지체의 파단면 미세구조이며 그림 2(b)는 연마 공정을 거친 구조토 지지체의 표면 미세구조다. 연마를 하지 않은 구조토 지지체의 표면은 상당히 거칠고 균일하지 않아서 코팅 시 균일한 코팅층을 얻기가 어려울 것으로 판단되었다. 그러나 연마 공정을 거친 구조토 지지

Fig. 2. SEM image of surface of diatomite-based support filter: (a) no polishing and (b) polishing.

체의 표면은 평탄한 것을 확인할 수 있었으며, 이는 연마 공정을 통한 평탄화 과정이 코팅 중 구조토 지지체의 표면 거칠기가 코팅에 악영향을 주는 것을 방지할 수 있어서 균일한 코팅층을 형성하는데 유리할 것으로 판단된다.

그림 3은 서로 다른 농도를 가지는 코팅용 실리카 졸을 이용하여 코팅된 구조토 지지체의 표면과 단면을 SEM으로 관찰한 미세구조다. 균일한 실리카 코팅층을 형성하기 위하여 연마 공정을 거친 구조토 지지체를 사용 하였으며, 코팅을 위한 졸의 농도비(C)를 5, 10, 20으로 변화시키며 코팅을 실시하였다. 코팅이 완료된 구조토 지지체는 전기로를 이용하여 소결하였다. 그림 3에서 (a)(b)는 C=5, (c)(d)는 C=10 그리고 (e)(f)는 C=20의 조성을 사용하여 코팅된 구조토 지지체의 표면과 절단면을 관찰한 미세구조이다. 코팅용 실리카 졸의 농도비가 낮은 조건인 (a)(b)에서는 구조토 지지체가 가지고 있는 원래 기공을 다 채우지도 못하는 것을 확인할 수 있었다. 코팅용 실리카 졸의 농도비가 10인 (c)(d)의 경우에는 구형의 실리카가 구조토 지지체가 가지고 있는 기공을 빠짐없이 채우고 있는 것을

Fig. 3. SEM image of the surface and cross-section of SiO_2 coated diatomite-based filter sintered at 1100°C for 1h as a function of coating-sol concentration ratio(C): (a)(b) $C=5$, (c)(d) $C=10$ and (e)(f) $C=20$.

확인할 수 있다. 균일한 코팅을 위하여 코팅을 위한 지지체의 표면이 평탄화 되는 것이 중요하다. 그림 3(c)에서 보듯 높은 기공율을 가지는 규조토 지지체의 표면 기공이 구형의 실리카에 의해 채워져 표면 평탄화를 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 실리카 졸의 농도비가 높은 (e)(f)의 경우에는 구형의 실리카가 규조토 지지체의 표면을 빈틈 없이 덮고 있는 것을 확인할 수 있으며 실리카 코팅층이 $5\sim 8\ \mu\text{m}$ 두께로 고르게 코팅이 된 것을 확인할 수 있다. 그러나 상부에서 코팅층을 관찰하는 경우 표면에서 실리카 입자들이 소결 공정을 통하여 일부 갈라져 보이는 경향이 나타나며 이에 대한 보완이 요구된다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 규조토 지지체는 기공율이 상당히 높기 때문에 코팅 표면의 기공을 채워줄 수 있는 충분한 양의 실리카가 필요하며, 코팅용 졸의 실리카 농도비가 증가할수록 점

도가 증가하여 규조토 지지체의 기공을 채우고 코팅 층이 쌓일 수 있는 충분한 양의 실리카를 제공할 수 있는 환경이 제공되어 구형의 실리카 코팅층이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

3.3. 소결 온도의 영향

그림 4는 코팅층을 형성하고 있는 구형 실리카가 소결 온도에 미치는 영향을 관찰한 SEM 미세구조이다. 소결 온도가 미치는 영향을 확인하기 위하여 그림 3의 SEM 미세구조에서 확인된 바와 같이 실리카 코팅층이 가장 원활하게 형성될 수 있는 연마 공정을 거친 규조토 지지체를 사용하였으며, $C=20$ 의 비율을 가지는 코팅 졸을 사용하여 실리카가 코팅된 필터를 제조하였다. 이렇게 만들어진 실리카가 코팅된 규조토 필터를 전기로를 이용하여 1000°C

Fig. 4. Microstructure of silica coated surface as a function of sintering temperature: (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) high resolution of (b) and (d) 1200°C.

에서 1200°C까지 온도를 변화시켜 소결하였다. 그림 4(a)는 1000°C에서 1시간 동안 소결한 실리카 코팅층의 표면 SEM 미세구조다. 구형의 실리카가 서로 결합을 이루지 못하고 있는 것을 확인할 수 있다. 그림 4(b)는 1100°C에서 1시간 동안 소결한 실리카 코팅층의 표면 미세구조이며 (c)는 (b)의 고해상도 표면 미세구조이다. 구형의 실리카가 서로 neck을 형성하며 결합을 이루기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 이 미세구조로 보아 1100°C에서 구형의 실리카 입자들이 원활한 결합을 하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그림 3(f)에서 화살표로 표시된 부분을 살펴보면, 구형의 실리카 입자가 구조토 입자와 반응하여 결합을 잘하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 일반적으로 구조토 소재는 Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , CaO , MgO 와 같은 불순물 성분들로 인하여 공정(eutectic) 반응이 용이하여 소결 온도를 낮추어 줌으로서 결합을 원활하게 하는 효과를 보여주고 있다. 본 연구에 사용된 구조토 분말(Celite 499)은 제조사에서 제조된 조성표상에 Al_2O_3 4.0%, Fe_2O_3 1.3%, CaO 0.5%, MgO 0.6%, Na_2O 3.3% 등이 함유된 것으로 표기되어 있었으며, 이는 앞의 설명한 실리카 입자와의 반응 온도 설명과 부합되는 것으로 판단된다. 그림 4(d)는 1200°C에서 1시간 동안 소결한 실리카 코팅층의 표면 미세구조다. 코팅된 구형의 실리카가 고온으로 인하여 과도한 소결 및 일부 액상이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

이를 통해 구형의 실리카 입자를 이용하여 코팅 실험을 실시한 결과, 구조토계 필터의 코팅층으로 사용하기 위한 적정 소결온도는 1100°C임을 알 수 있었다.

3.4. 실리카 입자가 코팅된 구조토 필터의 특성평가

실리카가 코팅된 구조토 필터의 투과 특성을 확인하기 위하여 투과 특성에 영향을 주는 최대 기공크기(The largest pore size)를 측정하였으며, 수 투과율과 가스 투과율을 Capillary Flow Porometer를 이용하여 측정하였다. 최대 기공크기는 bubble point method에 의해 측정되었으며, 이는 다공질 소재에 실제 연결되어있는 개기공의 최대 기공크기를 측정하는 방법으로 알려져 있다. 그러므로 필터 등에 응용되는 경우에는 수은 함침법에 의하여 측정되는 평균 기공 크기분포보다 최대 기공크기가 실제적으로 중요하다. 최대 기공크기는 식 (1)의 Young-Laplace 식을 이용하여 얻을 수 있다. r 는 최대 기공의 반지름이며 γ 는 필터에 채워 넣는 용액의 표면장력이다. P 는 가해주는 압력이며 θ 는 필터와 용액의 접촉각이다. γ 가 15.9 dynes/cm인 액상의 Galwick이 Wetting 용액으로 사용되었다. 즉 최대 기공크기를 측정하기 위하여 시편의 기공에 표면 장력이 낮은 용액(Galwick)을 채워 넣고, 그 이후 단계적으로 압력을 높이며 초기 기포가 발생하는 시점의 최대 기공크기를 측정하였다.

Fig. 5. The largest pore size of silica coated filter as a function of coating-sol concentration ratio.

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

그림 5는 실리카 졸의 농도비 변화에 따른 최대 기공크기의 변화를 나타낸 그림이다. 최대 기공크기는 실리카가 규조토 필터의 기공을 채우고 코팅된 실리카의 양에 따라서 1.1~0.7 μm로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 실리카가 규조토 필터의 기공을 채우면서 최대 기공크기의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있으며, 실리카 코팅층이 형성된 C=20인 경우 실리카 코팅을 하지 않은 규조토 필터보다 40% 가량 최대 기공크기가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 최대 기공크기는 입자 포집 효율 실험을 통해 포집된 입자의 크기보다 크게 나타난다고 알려져 있다[17-18]. Lee등에 의하면 균일한 구형으로 형성된 필터의 경우 최대 기공크기와 포집된 입자의 크기비가 약 3.1:1이며, 무정형으로 형성된 필터의 경우 크기비가 약 5:1인 것으로 나타났다[18]. 이 결과에 의해 0.7 μm의 최대 기공크기를 가지는 구형의 실리카가 코팅된 규조토 필터의 경우 약 0.23 μm 크기의 불순물을 포집을 할 수 있을 것으로 기대되며 수처리 필터로 사용하는데 적합할 것으로 예상된다.

그림 6(a)는 capillary flow porometer를 사용하여 측정한 수 투과율 그래프이며 그림 6(b)는 capillary flow porometer를 사용하여 측정한 기체 투과율이다. 그림 6(a)의 수 투과율과 (b)의 기체 투과율은 실리카가 코팅이 되는 양이 증가함에 따라 미세하게 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, 낮은 압력에서는 투과율의 변화가 미미한 수준이지만 압

Fig. 6. The (a) water and (b) gas permeability of silica coated diatomite filter as a function of coating-sol concentration ratio. C = (silica sol/EtOH) × 100.

력이 올라갈수록 투과율의 변화가 상대적으로 커지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 1 atm(14.7 psi)의 압력을 가하였을 때 그림 5에서 나타나듯 최대 기공크기가 40%가량 줄어드는 것에 비하여 그림 6에서 가스 투과율은 22.2%의 감소율을 보이며, 수 투과율은 23.5%의 감소율을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이 결과 많은 폭의 최대 기공크기의 감소에 비하여 적은 양의 기체 투과율과 수 투과율 감소를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 기공크기는 줄이면서도 비교적 적은 압력강하(pressure drop) 현상을 보이는 것으로서 실리카 코팅층을 가지는 세라믹 필터는 우수

한 특성을 가질 수 있을 것으로 평가된다.

4. 결 론

Stöber Process 이용하여 평균 680 nm 크기의 구형 실리카를 합성하였다. 최적의 코팅용 졸($C=20$)을 이용하여 연마 공정을 거친 구조토 지지체위에 코팅을 하였으며, 5~8 μm 두께의 실리카 코팅층이 형성된 구조토계 세라믹 필터를 1100°C에서 소결하여 만들 수 있었다. 실리카가 코팅된 구조토 지지체의 최대 기공크기는 코팅되지 않은 구조토 지지체의 최대 기공크기에 비하여 40% 가량 작아지는 것을 확인할 수 있었으며, 최대 기공크기가 줄어드는 것에 비하여 수 투과율과 가스 투과율의 변화가 상대적으로 적은 것을 확인할 수 있다. 이 결과 실리카를 코팅하여 기공도를 조절한 구조토는 필터로서 우수한 특성이 나타날 것으로 기대 된다.

감사의 글

본 연구는 한국기계연구원 부설 재료연구소의 기관고유 사업으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] S. W. Han, S. Y. Choi, S. H. Hyun, C.-G. Jo and H. G. Kang: J. Kor. Ceram. Soc., **33**(6) (1996) 700.
- [2] J. N. Armor: Chem. Thch., (1992) 557.
- [3] G. Oza, S. Pandey, A. Gupta, S. Shinde, A. Mewada, P. Jagadale, M. Sharon and M. Sharon: Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl., **33** (2013) 4392.
- [4] C. Voigt, E. Jäckel, C. G. Aneziris and J. Hubaálková: Ceram. Int., **39** (2013) 2415.
- [5] O. San, A. Imaretli: Ceram. Int., **37** (2011) 73.
- [6] Q. Chang, J. Zhou, Y. Wang, J. Wang and G. Meng: Desalination, **262** (2010) 110.
- [7] K. Toyomoto and A. Higuchi: Microfiltration and Ultrafiltration, Membrane Science and Technology, T. Nakagawa (Ed), Dekker Marcel, New York (1992) 289.
- [8] R. R. Bhawe: Inorganic Membranes synthesis, characteristics and applications, Van Nostrand Reinhold, New York (1991) 95.
- [9] S. H. Hyun: Membrane Journal, **3**(1) (1993) 1.
- [10] M. Cheryan: Ultrafiltration Handbook, Technomic Pub. Co., Lancaster, Pennsylvania, (1986) 7.
- [11] Q. Xu and M. A. Anderson: J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993) 2093.
- [12] J. Sabate, M. A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards and C. G. Hill: J. Cata., **127** (1991) 167.
- [13] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin and Y. Lu: Adv. Mater., **12** (2000) 639.
- [14] P. Jing, J. F. Bertone, K. S. Hwang and V. L. Colvin: Chem. Mater., **11** (1990) 2132.
- [15] Y. H. Ye, F. LeBlanc, A. Hache and V. V. Truong: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 52.
- [16] J.-H. Ha, E. J. Oh, B.-S. Bae, I.-H. Song: Ceram. Inter., **39** (2013) 8955.
- [17] F. V. Lenel, Powder Metallurgy Principles and Applications, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ (1980) 370.
- [18] J. C. Lee and I. H. Kook: J. Kor. Ceram. Soc., **27**(2) (1990) 179.