

수소이온 흡착밀도의 고찰을 통한 고농도 알루미나 현탁액의 제조

김덕준·김 환

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1995년 9월 28일 접수)

Preparation of Highly Concentrated Alumina Suspension through Investigation of Proton Adsorption Density

Duk-Jun Kim and Hwan Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received September 28, 1995)

요 약

HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄의 수용액을 매질로 하여 제조된 알루미나 현탁액에서 수소이온 흡착밀도를 측정하였으며, 음이온의 종류, 산의 농도, 수소이온 흡착밀도, 알루미나의 분산량이 현탁액의 점도에 미치는 영향을 고찰하였다. H₂SO₄ 수용액과 H₃PO₄ 수용액에서는 SO₄²⁻과 PO₄³⁻의 흡착에 의해 알루미나 입자의 표면전하 생성이 억제되므로, 음이온의 흡착이 발생하지 않는 HCl 수용액과 HNO₃ 수용액이 고농도의 알루미나 현탁액의 제조에 적합하였다. 알루미나 분산량의 극대화를 위한 최적조건은 수소이온 흡착밀도와 산의 농도에 의존하였다.

ABSTRACT

Measurements of proton adsorption density have been conducted in preparing alumina suspensions with aqueous solutions of HCl, HNO₃, H₂SO₄, and H₃PO₄. And effects of anion, acid concentration, proton adsorption density, and solid loading on the viscosity of the alumina suspensions have been investigated. Aqueous solutions of HCl or HNO₃ were suitable for the preparation of highly concentrated suspensions as the generation of surface charge on alumina particles was depressed by the specific adsorption of SO₄²⁻ and PO₄³⁻. Optimum conditions for maximizing solid loading were dependent upon proton adsorption density and acid concentration.

Key words: Alumina suspension, Inorganic acid, Proton adsorption density, Anion adsorption, Solid loading, Viscosity

1. 서 론

파인세라믹스의 실용화에 장애가 되는 여러가지 요인들중에 고가의 가공비가 큰 비중을 차지하고 있다. 그런데 일명 'Gelcasting'이라 불리는 near net shape forming¹⁻⁵⁾을 통해 얻어진 성형체는 소결시 수축율이 매우 적기 때문에 소결체의 형상 및 치수제어가 용이하게 되어, 궁극적으로 가공비를 절감할 수 있다. 이러한 near net shape forming은 일반적으로 세라믹 분말의 분산량이 50 vol.% 이상인 고농도 현탁액을 필요로 한다.

파인세라믹스의 제조에는 대부분 submicron의 미세한 분말이 사용된다. 그런데 수용액중에 이러한 미분말을 50 vol.% 이상 분산시킨 고농도 현탁액의 제조는 고분자 전해질을 이용하는 electrosteric stabilization에 의해서

가능하며 정전기적인 안정화(electrostatic stabilization)에 의해서는 매우 어려운 것으로 알려져 있다⁶⁾.

수용액중에 존재하는 산화물 입자의 정전기적인 안정화는 수소이온(H⁺) 또는 수산이온(OH⁻)의 흡착에 따른 표면이온화(surface ionization)에 기인하며^{7,8)}, 제타전위(zeta potential)가 극대화되는 pH 영역은 고농도이면서 유동성이 좋은 세라믹 현탁액을 제조하는 데에 있어서 참고자료로 활용되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 그런데 고농도 현탁액중에서는 입자들간의 거리가 매우 가까우므로 입자들간에 전기이중층(electric double layer)이 항상 겹쳐 있게 된다. 따라서 고농도 현탁액중에 존재하는 입자들간에 작용하는 정전기적 반발력의 크기를 분산된 입자의 양이 극도로 작은 현탁액에서 측정된 제타전위의 크기로부터 유추하는 데에는 무리가 있다고 생각된다.

또한, 고농도 현탁액을 정전기적인 안정화에 의해 제조할 경우에는 많은 양의 수소이온 또는 수산이온이 표면이온화에 소모되므로 현탁액의 매질중에 존재하는 양이온과 음이온의 농도가 크게 다르게 된다. 따라서 고농도 현탁액중에 존재하는 분말 입자들간의 상호작용을 DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 이론으로 설명하기가 매우 어렵다.

따라서 본 연구에서는 세라믹분말 입자들간에 작용하는 정전기적 반발력의 크기를 결정하는 한 요인인 수소이온 흡착밀도를 실험적으로 측정함으로써 수소이온 흡착밀도가 현탁액의 점도특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 이러한 고찰을 위하여 수소이온의 농도제어가 용이한 무기산 수용액에 대표적인 세라믹 분말인 알루미늄 분말을 분산시켜 현탁액을 제조하였으며, 알루미늄의 분산량과 음이온이 수소이온 흡착밀도에 미치는 영향을 함께 고찰하였다. 이러한 고찰을 토대로 near net shape forming에 활용될 수 있는 50 vol.% 이상의 고농도현탁액을 무기산 수용액을 매질로 하여 제조하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 알루미늄 분말은 Sumitomo Chemical 사의 AKP-20으로서 회사에서 제시한 평균입경과 BET 비표면적 그리고 순도는 각각 0.58 μm, 4~6 m²/g, 99.99%이었다. 시약급의 HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄를 각각 증류수로 희석하여 여러가지 농도의 무기산 수용액들을 준비하였으며, 이러한 수용액들중에 알루미늄 분말을 첨가한 후 Fig.1과 같은 순서에 의해 실험을 진행하였다.

2.1. 제타전위 측정

여러 종류의 무기산 수용액에 분산량이 0.01 wt.%가 되도록 알루미늄 분말을 첨가한 후 초음파세척기로 분산시켜 알루미늄 입자의 제타전위 측정에 사용될 시료들을 준비하였다. 준비된 시료들의 pH를 측정한 후 미세전기영동(microelectrophoresis) 측정장치(Zeta-system 3.0; Zeta Meter Inc., USA)를 사용하여 제타전위를 측정하였다. 제타전위 측정시 시료의 온도는 15~20°C이었으며, 각각의 시료에 대하여 20~40회 측정하여 얻어진 값들을 평균하여 제타전위값을 구하였다.

2.2. 점도 측정

pH가 측정된 여러 종류의 무기산 수용액에 일정량의

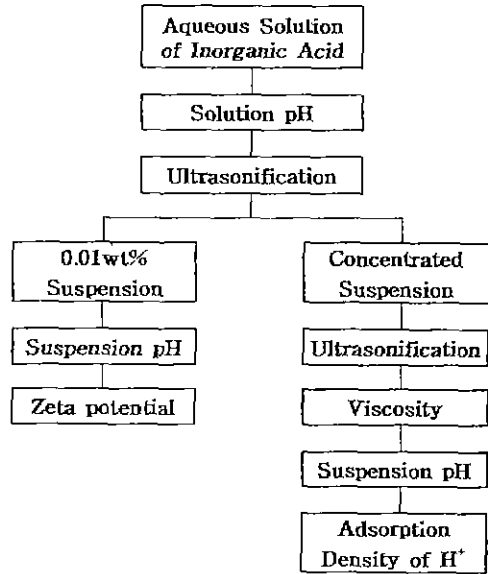


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation and characterization of Al₂O₃ suspensions.

알루미늄 분말을 첨가한 후 초음파세척기로 분산시켰다. 소량의 시료를 사용할 수 있는 장치가 부착된 concentric cylinder 점도계(LVDT II+; Brookfield Co., USA)와 Sp 18의 스피들(spindle)을 사용하여 분산이 완료된 현탁액의 겔보기점도(apparent viscosity)를 측정하였다. 점도 측정시 현탁액의 온도와 전단속도(shear rate)는 각각 15~20°C와 39.6 sec⁻¹이었으며, 점도측정이 완료된 현탁액들의 pH를 측정하였다.

2.3. 수소이온 흡착밀도 측정

본 실험에서 사용된 수용액들은 대부분 산성이므로 이러한 수용액들중에 영전하점(point of zero charge)이 대략 pH=8~9.5인¹⁰ 알루미늄 입자가 존재할 경우, 수소이온의 흡착에 기인하는 표면이온화반응에 의해 입자의 표면은 양으로 대전된다. 이 경우, 알루미늄 입자표면에서의 수소이온 또는 수산이온 흡착밀도는 산화물 입자의 영전하점을 찾기 위해 세안된 전위차적정(potentiometric titration)^{13,16}이나 질량적정(mass titration)¹⁷을 이용하여 얻을 수 있다. 전위차적정의 경우에는 산화물 입자의 분산량이 고정된 현탁액에 산 또는 염기의 첨가량을 변화시키는 반면에, 질량적정의 경우에는 산 또는 염기의 농도가 고정된 수용액에 첨가되는 입자의 양을 증가시킨다.

본 실험에서는 수용액의 산농도와 알루미늄 입자의

분산량이 모두 변화되므로 전위차적정과 질량적정의 방법을 종합하여 알루미늄 입자의 표면에 흡착된 수소이온의 흡착밀도(Γ_{H^+})를 계산하는 식과 현탁액의 제조에 사용된 수용액중에 존재하는 수소이온들중에서 알루미늄 입자의 표면에 흡착한 수소이온의 분율을 계산하는 식을 고안하였다. 현탁액의 pH는 표면이온화반응이 완료된 후 매질중에 남아있는 수소이온의 농도에 해당하므로 현탁액의 제조에 사용된 수용액의 pH_{soln} 와 현탁액의 pH_{susp} 를 측정하여 다음과 같은 식으로 수소이온 흡착밀도를 구하였다.

$$\Gamma_{H^+} \text{ (mole/m}^2\text{)} = (10^{-pH_{soln}} - 10^{-pH_{susp}}) \cdot \frac{1000 \cdot V_{soln}}{W_p \cdot S_A} \quad (1)$$

윗식에서 V_{soln} 는 현탁액의 제조에 사용된 수용액의 부피이며 W_p 는 현탁액중에 분산된 알루미늄 분말의 무게이고 S_A 는 알루미늄 분말의 비표면적이다. (1)식의 계산에 있어서 비표면적은 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 가정하였다. 그리고 수소이온의 흡착분율을 구하기 위해 아래와 같은 식을 이용하였다.

$$\% \text{ Adsorption of } H^+ = \frac{(10^{-pH_{soln}} - 10^{-pH_{susp}})}{10^{-pH_{soln}}} \cdot 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

수소이온의 흡착에 기인하는 표면이온화반응은 수용액의 pH에 의존하므로, 다른 표면이온화반응이 추가로 발생하지 않을 경우 무기산 수용액의 농도가 증가함에 따라 제타전위가 증가하여야 한다. 그런데 알루미늄 입자의 제타전위가 무기산의 농도에 따라 변화하는 양상을 보여주는 Fig. 2의 실험결과에서는, 무기산의 농도가 증가함에 따라 HCl 수용액과 HNO_3 수용액에서는 제타전위가 크게 증가하였지만 H_2SO_4 수용액과 H_3PO_4 수용액에서는 제타전위에 큰 변화가 없었다. 따라서 HCl 수용액과 HNO_3 수용액에서는 수소이온의 흡착에 기인하는 표면이온화반응만이 발생하지만 H_2SO_4 수용액과 H_3PO_4 수용액에서는 SO_4^{2-} 와 PO_4^{3-} 의 흡착에 기인하는 표면이온화반응이 추가로 발생한다는 사실을 알 수 있다.

Table 1에 농도가 0.01M인 여러가지 종류의 무기산 수용액으로 제조된 20 vol.% 알루미늄 현탁액의 특성을 나타내었다. 모든 경우에 있어서 수소이온 흡착분율은 99% 이상이었으며 수소이온 흡착밀도는 $0.8 \sim 1.9 \times 10^{-6} \text{ mole/m}^2$ 로 큰 차이가 없었다. 그러나 HCl 수용액과 HNO_3 수용액으로 제조된 현탁액의 점도는 각각 3 cP와

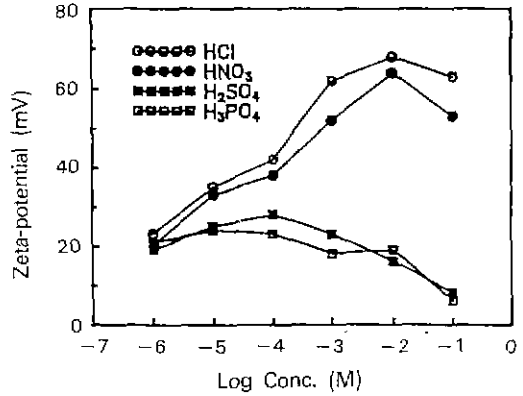


Fig. 2. Zeta-potential of Al_2O_3 particles vs. acid concentration in aqueous solutions of various kinds of inorganic acid.

Table 1. Effects of the Kind of Inorganic Acid on the Characteristics of 20 vol.% Suspensions Prepared with Aqueous Solutions of 0.01M Inorganic Acid.

Acid	pH_{soln}	pH_{susp}	% of H^+ Adsorp.	Γ_{H^+} (mole/m ²)	η_{susp} (cp)*
HCl	2.02	4.09	99.1	1.9×10^{-6}	3
HNO_3	2.05	3.93	98.7	1.8×10^{-6}	4
H_2SO_4	2.01	4.33	99.5	1.9×10^{-6}	100>
H_3PO_4	2.39	5.37	99.9	0.8×10^{-6}	100>

4 cP로 작게 측정된 반면에, H_2SO_4 수용액과 H_3PO_4 수용액 제조된 현탁액의 점도는 39.6 s^{-1} 의 전단속도에서의 측정한계인 100 cP를 초과하였다. 이렇게 H_2SO_4 수용액과 H_3PO_4 수용액으로 제조된 현탁액의 점도가 높게 나타난 것은 Fig. 2에 대한 고찰에서 언급한 바와 같이 SO_4^{2-} 또는 PO_4^{3-} 의 흡착때문에 알루미늄 입자의 표면전하가 낮아져서 입자들간에 정전기적 반발력이 크게 작용하지 못하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 무기산수용액을 매질로 하여 고농도의 알루미늄 현탁액을 제조하기 위해서는 음이온의 흡착이 발생하지 않는 HCl 또는 HNO_3 의 수용액이 바람직한 것으로 판단된다. 한편, 성형체의 열처리시에 음이온을 성형체로부터 방출한다는 측면에서는 일반적으로 HCl 수용액에 비해 HNO_3 수용액을 매질로서 사용하는 것이 유리하다. 그렇지만 수소이온 흡착밀도가 고농도 알루미늄 현탁액의 점도특성에 미치는 영향을 고찰하는 데에 있어서는 HCl과 HNO_3 의 수용액중에서 어느 것을 매질로서 사용하여도 무방할 것

Table 2. Effects of Acid Concentration on the Characteristics of 20 vol.% Suspensions Prepared with Aqueous Solutions of HCl.

C_{HCl} (M)	pH_{soln}	pH_{susp}	Γ_{H^+} (mole/m ²)	% of H ⁺ Adsorp.	η^{susp} (cp)*
1×10^{-5}	4.86	7.75	2.8×10^{-9}	99.9	100>
1×10^{-4}	3.84	7.10	2.9×10^{-8}	99.9	53
1×10^{-1}	2.96	5.82	2.2×10^{-7}	99.8	4
1×10^{-2}	2.01	4.12	1.9×10^{-6}	99.2	3
2×10^{-2}	1.71	2.15	2.5×10^{-6}	63.7	3
5×10^{-2}	1.28	1.44	3.2×10^{-6}	30.8	6
1×10^{-1}	1.09	1.24	4.7×10^{-6}	29.2	8
2×10^{-1}	0.80	0.89	5.9×10^{-6}	18.7	23

으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 HCl 수용액을 선택하여 알루미늄 분말의 분산량이 20 vol.% 이상인 현탁액들을 제조하였다.

Table 2에 HCl 수용액을 매질로 하여 제조한 20 vol.% 알루미늄 현탁액의 특성을 나타내었다. 현탁액의 제조에 사용된 수용액에서 HCl의 농도가 증가함에 따라서 수소이온 흡착밀도는 증가하지만 수소이온 흡착분율은 감소하였다. 산화물 입자의 표면에는 대략 10개/nm²의 표면수산기가 존재하는데¹⁶, 표면수산기가 모두 흡착된 수소이온과 결합한다고 가정하면 알루미늄 입자표면에서 수소이온의 최대흡착밀도는 1.7×10^{-5} mole/m²이 된다. 이러한 최대흡착밀도를 고려하면 1×10^{-9} M HCl 수용액으로 제조된 현탁액에서는 수소이온 흡착밀도가 2.8×10^{-9} mole/m²으로 매우 작기 때문에 입자들간에 정전기적 반발력이 약하게 작용하여 현탁액의 점도가 높아지며, 수소이온 흡착밀도가 증가함에 따라 큰 정전기적 반발력 때문에 점도가 낮아진다는 사실을 알 수 있다. 그런데 현탁액의 제조에 사용된 HCl 수용액의 농도가 5×10^{-2} M 이상으로 증가함에 따라, 수소이온 흡착밀도가 3.2×10^{-6} mole/m² 이상으로 증가함에도 불구하고 다시 점도가 증가하였다. 이러한 현상은 수소이온의 농도와 함께 염소이온의 농도도 증가하므로 염소이온에 의한 screening 효과에 의해 전기이중층이 압축되어 입자들간의 반발력이 감소하기 때문에 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 여러가지 농도의 HCl 수용액으로 제조된 20, 40, 50 vol.% 알루미늄 현탁액에 있어서, 수소이온 흡착밀도가 HCl 수용액의 농도에 따라 변화하는 양상과 현탁액들의 점도가 수소이온흡착밀도에 따라 변화하는 양상을 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 동일한 농도의 HCl 수용

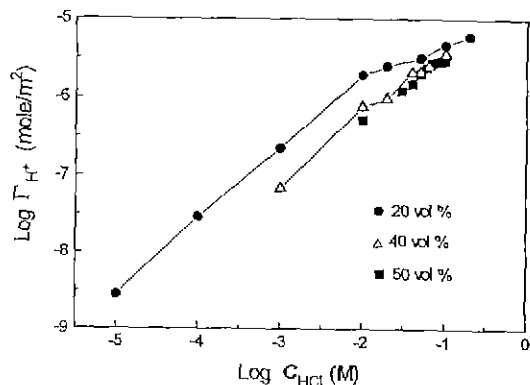


Fig. 3. Adsorption density of H⁺ vs. HCl concentration in aqueous solutions used for the preparation of 20, 40, and 50 vol.% suspensions.

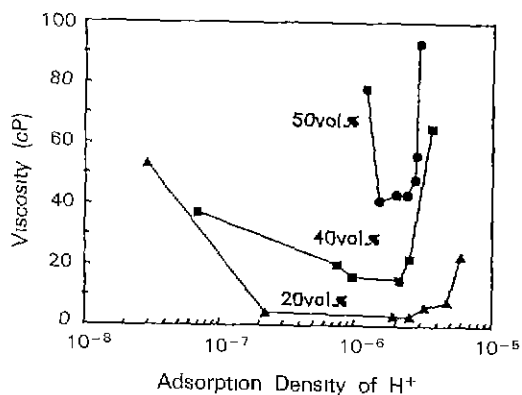


Fig. 4. Apparent viscosity vs. adsorption density of H⁺ for 20, 40, and 50 vol.% suspensions prepared with aqueous solutions of HCl.

액으로 제조되었더라도 알루미늄의 분산량이 증가함에 따라 수소이온 흡착밀도가 감소하였다(Fig. 3). 이러한 현상은 알루미늄의 분산량이 증가함에 따라 표면이온화 반응이 발생하는 자리가 증가하는 반면에 표면이온화 반응에 참여할 수 있는 수소이온의 양이 상대적으로 감소하기 때문에 나타나는 것으로 이해된다.

한편, 크기가 동일한 두개의 구형입자가 매우 가까이 접근해 있는 경우(입자의 반경에 비해 두 입자의 접근 거리가 작을 경우) 두 입자사이에 작용하는 van der Waals 인력은 입자의 반경(R)과 입자사이의 거리(D) 그리고 입자와 매질의 유전특성에 의존하는 Hamaker 상수(A)와 다음과 같은 관계가 성립한다고 알려져 있다¹⁹.

$$F_R = - \frac{AR}{12D^2} \quad (3)$$

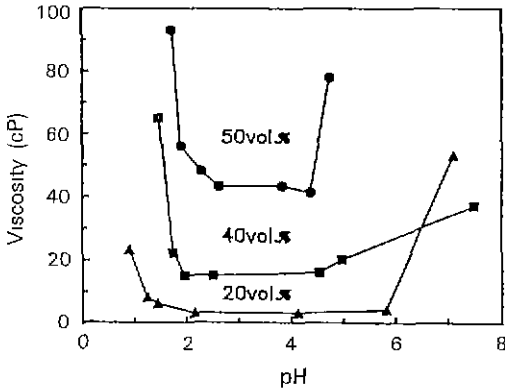


Fig. 5. Apparent viscosity vs, pH of 20, 40, and 50 vol.% suspensions prepared with aqueous solutions of HCl.

본 실험에 사용된 알루미늄 분말이 동일한 크기의 구형입자로 구성되어 있으며 Hamaker 상수가 매질의 pH나 이온세기(ionic strength)에 의해 영향을 받지 않는다고 가정하면, 현탁액중에 존재하는 알루미늄 입자들간에 작용하는 van der Waals 인력은 분말의 분산량에 의존하는 입자사이의 거리에만 영향을 받게 된다.

Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 20 vol.% 현탁액에서는 수소이온 흡착밀도가 10^{-7} mole/m² 정도로 작아도 40 vol.%와 50 vol.% 현탁액에 비해 상대적으로 평균적인 입자간 거리가 멀기 때문에 입자들간에 작용하는 van der Waals 인력을 극복할 만한 정전기적 반발력이 제공되지만, 40 vol.%와 50 vol.% 현탁액의 경우처럼 입자간 거리가 점점 더 줄어들어 따라 van der Waals 인력을 극복하기 위해 요구되는 수소이온 흡착밀도가 증가하게 된다. 따라서 20 vol.% 이상으로 분산량이 증가함에 따라 현탁액의 점도가 낮게 유지되는 수소이온의 흡착밀도 영역이 대략 10^{-6} mole/m²로 접근하며 그 영역도 좁아지게 된다. 한편, Fig. 3의 결과에서 확인할 수 있듯이 1×10^{-6} mole/m² 이상의 수소이온 흡착밀도를 얻기 위해서는 대략 0.01M 이상의 HCl 수용액을 현탁액의 제조에 사용하여야 하므로 수소이온의 상대이온인 염소이온의 농도도 수소이온의 농도와 함께 증가하여 전기 이중층의 압축에 의해 정전기적인 반발력이 감소하게 된다. 이러한 이유로 2×10^{-6} mole/m² 이상의 흡착밀도 영역에서는 모든 현탁액에 있어서 다시 점도가 급격하게 증가하게 된다(Fig. 4).

Fig. 5는 Fig. 3과 Fig. 4의 실험에서 제조된 현탁액들의 점도를 현탁액의 pH 변화에 따라 다시 나타낸 것이다. 20 vol.% 현탁액의 경우에는 점도가 낮게 유지되는 pH

영역이 1~6으로 넓게 분포하지만 알루미늄 분말의 분산량이 50 vol.%로 증가함에 따라서 현탁액의 점도가 낮게 유지되는 pH 영역이 2~4로 좁아지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 유동성이 좋은 50 vol.% 이상의 현탁액을 제조할 수 있는 pH 영역이 매우 좁아진다는 사실을 예측할 수 있다.

이상의 Fig. 3과 Fig. 4의 결과에 대한 고찰을 통하여 현탁액의 제조에 사용된 HCl 수용액의 농도가 높으면서 현탁액의 점도가 비교적 낮게 나타난 7×10^{-2} M HCl 수용액을 사용하여 알루미늄 분말의 분산량이 50 vol.%를 초과하는 현탁액들을 제조하였으며, Table 3에 제조된 현탁액들의 특성을 나타내었다. 알루미늄 분말의 분산량이 증가함에 따라 표면이온화 반응에 소모되는 수소이온의 양도 증가하므로 현탁액의 pH가 증가하였으며, 수소이온의 흡착분율은 분산량 증가에 따라 급격히 증가하여 58 vol.% 이상의 현탁액에서는 수용액중에 존재하는 수소이온의 거의 대부분이 입자표면에 흡착하였다. 한편, 분산량증가에 따라 수소이온의 흡착밀도는 2.8×10^{-6} mole/m²에서부터 2.1×10^{-6} mole/m²으로 감소하였으나 그 크기에 있어서 큰 변화는 없으므로 Table 3에 나타난 현탁액들에서는 표면전위의 크기가 거의 동일하다고 간주할 수 있으며, 동일한 농도의 HCl 수용액을 사용하였으므로 전기이중층의 형상도 거의 동일하다고 생각할 수 있다. 이러한 상황에서는 입자들간에 작용하는 정전기적 반발력이 입자간거리에 의해서만 지배받게 되므로 Table 3에서와 같이 현탁액들의 점도가 분산량 증가에 따라 급격히 증가하게 된다.

한편, 본 연구에서 사용한 알루미늄분말과 동일한 분말을 사용하여 정전기적 안정화에 의해 고농도의 현탁액을 제조한 문헌²⁰⁾에 의하면, 현탁액의 pH를 일반적으로 알루미늄 입자의 제타전위가 가장 높게 나타나는 pH = 2.5로 조절하여 최대 52.5 vol.%까지 알루미늄 분말이 분산된 현탁액을 제조하였다. 그런데 본 연구에서는 수소이온 흡착밀도를 고려함으로써 최대 59 vol.%까지 알루미늄분말이 분산된 현탁액을 제조할 수 있었다. 따라서 수용액에 분산시키려는 세라믹분말의 양을 극대화시키기 위해서는 분말입자의 표면전위(surface potential)에 간접적인 척도가 되는 제타전위를 고려하는 것보다 표면전위의 크기에 직접적으로 영향을 주는 수소이온 흡착밀도를 고려하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

4. 결 론

SO₄²⁻와 PO₄³⁻는 알루미늄 입자의 표면에 흡착하여

수소이온의 흡착에 기인하는 표면전하의 생성을 억제하므로 고농도 현탁액을 제조하기 위해서는 음이온의 흡착이 발생하지 않는 HCl 또는 HNO₃의 수용액을 사용하여야 한다. 수소이온의 흡착밀도증가는 현탁액의 전기적 안정화에 필수적이지만 높은 수소이온 흡착밀도를 얻기 위해서는 고농도의 무기산수용액이 요구된다. 그런데 고농도의 무기산 수용액은 알루미늄자 표면의 전기이중층의 두께를 결정하는 전해질 농도의 증가를 초래하므로, 알루미늄 분말의 분산량을 극대화된 현탁액을 제조하기 위해서는 수소이온 흡착밀도와 무기산수용액의 농도를 동시에 고려하여야 한다.

REFERENCES

1. M.A. Janney, "Method for Molding Ceramic Powders," U. S. Pat. No. 4 894 194, January 16, 1990.
2. O.O. Omatete, A.C. Young, M.A. Janney, and J.H. Adair, "Investigation of Dilute Gelcasting Alumina Suspensions," pp. 537-544 in Ceramic Powder Science III, Ceramic Transactions, Vol. 12. Edited by G.L. Messing, S.I. Hirano, and H. Hausner. The American Ceramic Society, Inc., Westerville, OH, 1990.
3. O.O. Omatete, M.A. Janney, and R.A. Strehlow, "Gelcasting-A New Ceramic Forming Process," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **70**(10), 1641-1649 (1991).
4. A.C. Young, O.O. Omatete, M.A. Janney, and P.A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina," *J. Am Ceram. Soc.*, **74**(30), 612-618 (1991).
5. O.O. Omatete, A. Bleier, C.C. Westmoreland, and A.C. Young, "Gelcast Zirconia-Alumina Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **12**(9-10), 2084-2094 (1991).
6. J. Cesarano III and I.A. Aksay, "Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1062-1067 (1988).
7. H.J. Modi and D.W. Fuerstenau, "Streaming Potential Studies on Corundum in Aqueous Solutions of Inorganic Electrolytes," *J. Phys. Chem.*, **61**, 640-643 (1957).
8. G.A. Parks and P.L. de Bruyn, "The Zero Point of Charge of Oxides," *J. Phys. Chem.*, **66**, 967-973 (1962).
9. M.D. Sacks, H.W. Lee, and O.E. Rojas, "Suspension Processing of Al₂O₃/SiC Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 370-379 (1988).
10. Y. Hirata, S. Matsushida, Y. Ishihara, and H. Katsuki, "Colloidal Processing and Mechanical Properties of Whisker-Reinforced Mullite Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2438-2442 (1991).
11. A.K. Nikumbh, H. Schmidt, K. Martin, F. Porz, and F. Thummler, "Influence of pH on Rheological Properties of Al₂O₃ Slips," *J. Mater. Sci.*, **25**, 15-21 (1990).
12. Y.K. Leong, D.V. Boger, and D. Parris, "Surface Chemistry and Rheological Properties of Zirconia Suspensions," *J. Rheol.*, **35**(1), 149-165 (1991).
13. P.V. Liddell and D.V. Boger, "Influence of Processing on the Rheology of Dioxide Pigment Suspensions," *Ind Eng. Chem. Res.*, **33**(10), 2437-2442 (1994).
14. J.A. Yopps and D.W. Fuerstenau, "The Zero Point of Charge of Alpha-Alumina," *J. Colloid Interface Sci.*, **19**, 61-71 (1964).
15. G.A. Parks and P.L. de Bruyn, "The Zero Point of Charge of Oxides," *J. Phys. Chem.*, **66**, 967-973 (1962).
16. Y.G. Berube and P.L. de Bruyn, "Adsorption at the Rutile-Solution Interface; I. Thermodynamic and Experimental Study," *J. Colloid Interface Sci.*, **27**(2), 305-318 (1968).
17. J.S. Noh and J.A. Schwarz, "Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration," *J. Colloid Interface Sci.*, **130**(1), 157-164 (1989).
18. J.A. Davis, R.O. James, and J.O. Leckie, "Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface; I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes," *J. Colloid Interface Sci.*, **63**(3), 480-499 (1978).
19. E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek, *The Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1948.
20. Y. Hirata, A. Nisimoto, and Y. Ishihara, "Effects of Addition of Polyacrylic Ammonium on Colloidal Processing," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(8), 983-990 (1992).