

다층 경사기능재료의 제조를 위한 $Zr(Y,Ce)O_2$ TZP/Mullite 현탁액의 가압여과

이상진 · 박상희* · 박홍채** · 전병세

경남대학교 신소재 공학부

*가야대학교 세라믹 공학부

**부산대학교 재료공학부

(2000년 5월 18일 접수)

Pressure Filtration of $Zr(Y,Ce)O_2$ TZP/Mullite Suspensions for the Preparations of Functionally Gradient Materials with Multi-layer

Sang Jin Lee, Sang Hee Park,* Hong Chae Park** and Byung Sei Jun

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan, 631-701, Korea

*Department of Ceramics Engineering, Kaya University, Koryong, 717-800, Korea

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

(Received May 18, 2000)

초 록

다층 경사기능재료를 제조하기 위해 $Zr(Y,Ce)O_2$ TZP/Mullite 계 현탁액의 가압여과 공정에 따른 성형성을 검토하였다. 각 층 별로 계타전위와 점도를 측정하여 분산안정성을 조사하였으며, 분산제(Sodium hexa-meta phosphate)와 결합제(Hydroxyethyl cellulose)의 함량을 고정한 후 점도가 100 cps인 20 vol.% 고형함량의 현탁액을 제조하여, 2.5 MPa~10 MPa의 압력범위에서 케이크를 성형하였다. 일정한 압력에서 케이크의 두께는 시간의 $\frac{1}{2}$ 승에 비례하여 증가하였으며, 여과압력(P)과 탈수속도($Q=-dh/dt$)의 관계를 통해 고화된 층에서 여과매체의 흐름이 층류임을 알 수 있었다. 고화된 층을 형성하는 동안 투과율은 일정하게 유지되었으며, Kozeny 상수(k_c)는 4.8~6.7로서 $k_c=5$ 의 값에 근접한 것으로 나타났다. 이것으로 현탁액이 고화되는 동안 입자들이 균일한 충전거동을 나타내는 것을 알 수 있었다. 그리고 이들 기초 데이터를 근거로 하여, 연속 가압여과에 의해 이론밀도의 52.5%가 되는 두께 9 mm의 다층 성형체를 제조할 수가 있었다.

ABSTRACT

Casting behavior of $Zr(Y,Ce)O_2$ TZP/Mullite suspension during pressure filtration was investigated to prepare multi-layered Functionally Gradient Materials(FGM). The dispersion stabilities of each layer suspension were investigated by examination of zeta potential and viscosity. The each suspensions with 20 vol.% solid loading and 100 cps of viscosity was prepared after fix of the dispersing agent (Sodium hexa-meta phosphate) and the binder (Hydroxyethyl cellulose), and then the cakes were formed at the 2.5 MPa~10.0 MPa pressure range. The cake thickness of all suspensions was increased with the square root of time at the constant pressure, and the relations between filtration pressure(P) and dehydration rate ($Q=-dh/dt$) showed that the flows of filtrates in the consolidated layers were laminar. The permeabilities were nearly constant during filtration, and kozeny constants(K_c) of the suspensions were 4.8~6.7. These values were seen as close to 5, which might be homogeneous particle packing during filtration. On the basis of those data, the multi layered compaction with 9 mm thickness and 52.5% green density was prepared by continuous pressure filtration.

Key words : Pressure filtration, FGM, Permeability, Kozeny constant, Dehydration rate

1. 서 론

일반적으로 물라이트(Mullite, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 고온에서의 높은 강도,^{1,2)} 낮은 열팽창계수^{3,4)} 그리고, 우수한 화학적 안정성^{5,6)} 때문에 저온과 고온 모두에서 우수한 구조 재료로서 대단히 주목받는 물질이다. 이에 따라 물라이트를 구조 및 기능성 세라믹스로서 이용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 특히 내마모 기계부품인 로울러나 체인 벨

트, 고온 내열 부품인 노심관, 도가니, 보호관과 단열용 부재, 열교환기 및 전기 절연 부품 재료 등으로 이용되고 있다. 그러나 물라이트의 낮은 인성($1-2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)과 강도($\sim 200 \text{ MPa}$)로 인해 응용범위가 제한되어 왔다.⁷⁾ 따라서 물라이트에 대한 최근의 연구는 복합화를 통한 물라이트의 강도와 인성증진에 초점이 맞추어 지고 있다.

물라이트의 낮은 인성은 시편의 제조과정이나 소결과정에서 나타나는 불균일한 미세구조에 기인한다. Bowen^{8,9)} 및

Aksay^{10,11)} 등은 소결과정 시에 균일한 미세구조를 가진 성형체를 제조해야 한다고 제시하였으며, Rhodes¹²⁾ 및 Barringer^{13,14)} 등은 균일한 크기와 응집되지 않은 분말을 공정에서 사용함으로써 소결과정에서 나타나는 불균일한 미세구조를 줄이며 소결 시간과 온도를 상당히 줄일 수 있다고 보고하였다.

따라서 공정과정에서 유발되는 불균일한 미세구조를 줄이고 재료의 고순도를 유지하며 정밀한 조성제어를 위해서는 전형적인 기존의 제조공정에 대한 새로운 돌파구가 요구되고 있다. 따라서 균일한 크기(대략 0.05~1.0 μm)를 가지는 세라믹 콜로이드 미립자를 이용하여 미립자의 계면 특성을 적절히 제어함으로써 성형체의 밀도를 증가시킬 수 있고, 복잡한 형태를 성형할 수 있는 가압 여과(pressure filtration) 공정을 통한 성형체 제조방법이 연구되고 있다.

가압 여과 공정은 세라믹의 슬립캐스팅 속도를 증가시킴으로써 성형시간을 단축시킬 수 있으며, 그에 따른 생산성 향상뿐만 아니라 성형체의 박리를 감소시킨다.¹⁵⁻¹⁷⁾ Lange와 Miller(1987)¹⁸⁾은 밀도가 다른 분말들을 포함한 계, 또는 높게 고용된 슬립을 다룰 때 특히 유용하다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 물라이트의 강도와 인성 증진을 위해 제 2 차상으로서 우수한 기계적 물성과 높은 열팽창계수 및 강도를 가진 3Y-TZP, 그리고 열적 및 화학적으로 안정한 12Ce-TZP를 선택하였으며, 조성경사를 갖는 다층 Zr(Y,Ce)O₂ TZP/Mullite 복합체를 제조하기 위해 가압 여과법을 이용하여 성형체를 제조하고자 하였다. 이를 위해 다층복합체 현탁액의 분산 안정성과 케이크(Cake)의 성형성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 가압 여과 공정에 의한 조성경사 다층 복합체의 제조를 위하여, 우수한 기계적 물성 및 철 합금과 유사한 열팽창 계수로 인하여 공업적으로 주목받는 상용의 3 mol.% Y₂O₃를 함유한 정방정 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystal, Hanwha Co., Korea :이하 3Y-TZP로 약함)와 높은 파괴인성과 우수한 시효거동을 나타내는 12 mol.% CeO₂를 함유한 정방정 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystal, Tosho Co., Japan :이하 12Ce-TZP로 약함)의 분말, 그리고 졸-겔법으로 합성한 물라이트 분말을 사용하여 Fig. 1과 같은 부피 조성을 가지는 성형체를 제조하였다. 본 연구에 사용한 원료의 물성은 Table 1에 나타내었다.

2.1. 현탁액의 분산안정성

지르코니아 현탁액의 등전점은 pH가 4~6이고, Mullite 현탁액의 등전점은 pH가 6~8에서 나타나므로, 이 영역에서의 제타전위 값은 0이며, 현탁액 내의 입자들은 응집체를

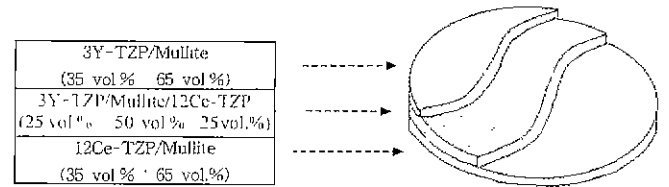


Fig. 1. Schematic diagram of Zr(Y,Ce)O₂ TZP/Mullite functionally gradient materials.

Table 1. Properties of Starting Materials

	3Y-TZP*	12Ce-TZP**	Mullite**†
Particle size (μm)	0.3	0.3	0.3
Specific surface area (m^2/g)	14	12	13
Bulk density (g/cm^3)	6.10	6.20	3.23

*Tetragonal Zirconia Polycrystal with 3 mol% Yttria(Y₂O₃), Hanwha Co., Korea.

**Tetragonal Zirconia Polycrystal with 12 mol% Ceria(CeO₂), Tosho Co., Japan.

†Synthesized mullite powder by sol-gel method

형성하게 된다. 일반적으로 세라믹 분말은 등전점으로부터 pH를 증가시키거나 감소시키면 제타 전위의 절대값이 증가하게 되어 안정한 분산이 이루어지게 된다.

따라서, 각 조성의 현탁액의 분산안정성을 살펴보기 위해 연마분쇄기(attrition mill)를 이용하여 두 시간동안 분쇄 및 혼합한 현탁액에 분산제로서 NaHMP(Sodium Hexa Meta Phosphate)를 각각 0~1 wt% 첨가하여, 제타 전위 측정 장치(Zeta potential analyzer, Micromeritics Co., U.S.A)를 이용하여 pH변화에 따른 제타전위를 측정하였다. 가압 여과에 적절한 점도 범위는 1~10 sec⁻¹의 전단율에서 100 cps 미만의 낮은 점도가 요구된다.¹⁹⁾ 따라서 본 연구에서는 전단율을 10 sec⁻¹로 고정하여 결합체의 첨가량에 따른 점도 변화를 측정하였다. 각 현탁액의 분산제 양을 각각 고정한 후, 20 vol% 고형분량으로 하여 결합제로서 Hydroxy-ethyl cellulose를 각각 0~0.4 wt%로 첨가시켜 점도 측정 장치(Brookfield DV-II+, U.S.A)를 이용하여 결합제 양에 따른 점도를 측정하였으며, 이 때의 전단율(shear rate)은 10 sec⁻¹이었다.

2.2. 케이크의 성형성

각각의 경사층에 해당하는 조성을 분산제와 결합제를 첨가하여 20 vol% 현탁액으로 제조하였으며, 연마분쇄기에서 분쇄 및 혼합하여 진공 데시케이터(Vacuum desiccator)에서 기포를 제거한 후 가압 여과하였다. 이때 여과지의 기공 평균 크기는 0.2 μm 를 사용하였고, 각 층의 현탁액에 대하여 가압 여과 장치(Fig. 2)속으로 부은 후 2.5~10.0 MPa의 압력범위에서 성형성을 조사하였다. 성형시간에 따라 각각의 압력에서 조성층별로 케이크 두께의 변화를 투명한 관을 통해 직접 측정하였으며, Darcy의 법칙과 Kozeny-Carman

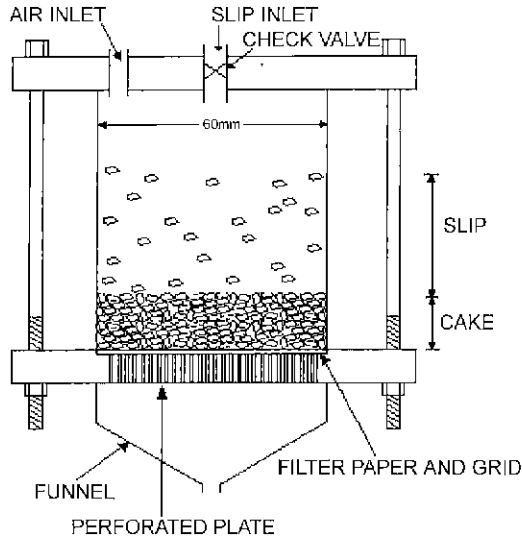


Fig. 2. Schematic diagram of the filter pressing apparatus.

의 식을 이용하여 여과압력에 따른 탈수 속도와 투과율 그리고 코제니 상수(Kozeny constant)를 구하였다. 그리고 다층압분체를 제조하기 위하여 각 층의 조성별 가압여과와 관련한 기초 데이터를 근거로, 가압 여과장치에 check valve를 부착시키고 현탁액을 연속 주입시킴으로써 원하고자하는 성형체를 제조하였다. 최종 다층성형체는 9 mm 두께로 설정하였고, 처음 3 mm는 2.5 MPa의 압력, 가운데 층은 5 MPa, 그리고 표면 층은 10 MPa의 압력으로 연속 가압하여 제조하였다. 케이크를 항온습습기에서 상대습도 60% 그리고 온도 50°C로 장시간 건조시키고 난 후, 습윤이 가능한 실온에서 3일 동안 자연 건조시키고, 그리고 100°C로 유지시킨 건조기에서 항량이 될 때까지 건조하여 성형체를 제조하였다. 본 연구에서의 전반적인 실험 공정도를 Fig. 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 현탁액의 분산안정성

각 층에 해당하는 현탁액의 분산안정성을 살펴보기 위하여 고형함량이 20 wt%인 현탁액으로 제조한 후 분산제의 양에 따른 pH와 제타전위를 측정된 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 3Y-TZP와 몰라이트 2상 현탁액은 분산제의 함량을 0.6 wt% 첨가하였을 경우 pH가 8.2이었으며, 이 때의 제타전위 값이 20 mV로서 안정한 표면전하거동을 나타내었다. 12Ce-TZP와 몰라이트 2상 현탁액은 분산제의 함량을 0.8 wt% 첨가하였을 경우 pH 8.2, 그리고 제타 전위는 22 mV의 값을 나타내었으며, 3Y-TZP/Mullite/12 Ce-TZP를 혼합한 3상 현탁액은 분산제를 0.6 wt% 첨가하였을 경우 pH 값은 8.2, 제타전위는 22 mV의 값을 나타내었다.

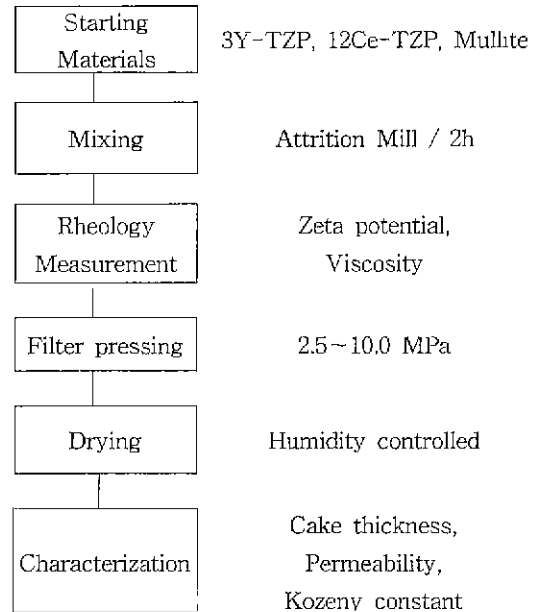


Fig. 3. Experimental procedures.

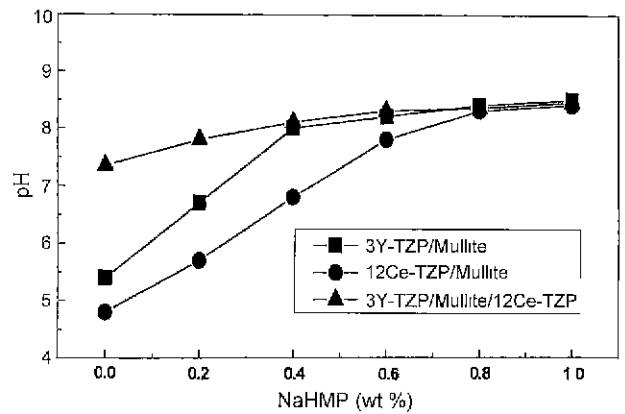


Fig. 4. Deflocculant(NaHMP) dependence of pH.

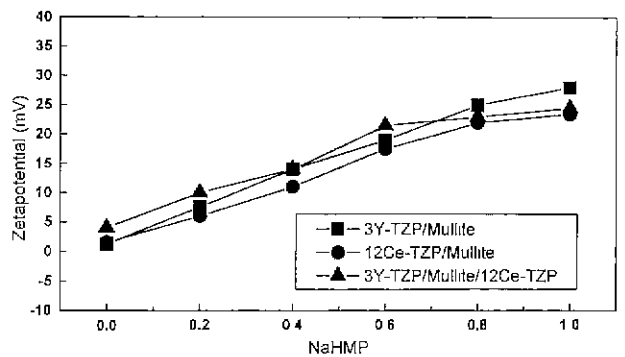


Fig. 5. Deflocculant(NaHMP) dependence of zeta potential.

각 조성 별로 분산제의 함량을 고정하고, 20 vol%의 고형함량을 가지는 현탁액으로 제조한 후 점도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 결합제 함량이 증가함에 따라 점도도 증가하였으며, 3Y-TZP/Mullite 현탁액에 결합제 양을 0.15

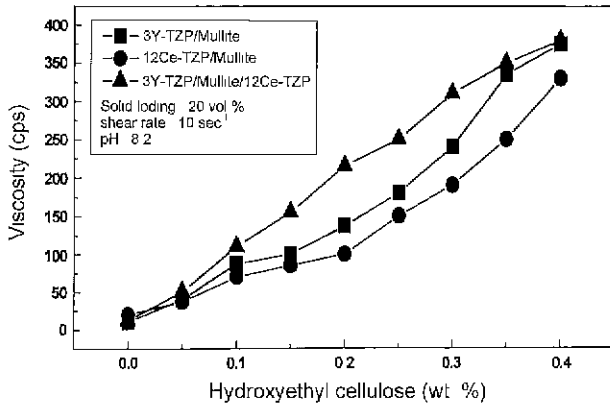


Fig. 6. Binder(Hydroxyethyl cellulose) dependence of viscosity.

wt% 첨가하였을 때 가압 여과에 적절한 100 cps의 점도값을 나타내었다. 12Ce-TZP/Mullite 현탁액의 경우, 결합제를 0.2 wt% 첨가하였을 때 점도값이 100 cps를 나타내었으며, 경시층에 해당하는 3Y-TZP/Mullite/12Ce-TZP 현탁액의 경우에는 결합제 양을 0.1 wt% 첨가하였을 때 점도값이 100 cps를 나타내었다.

3.2. 케이크의 성형

Fig. 7과 Fig. 8은 2.5, 5.0 그리고 10.0 MPa의 일정한 압력에서 여과하는 동안 각 층별 현탁액의 높이(h)와 케이크 두께(H)의 변화를 나타내고 있다. 높은 압력이 현탁액에 가해질수록 여과는 빠르게 진행되었고, 세 경우 모두 케이크 두께는 시간의 1/2승에 비례하여 증가하였다. 그러나 고화된 소지의 충전 밀도는 Table 2에 나타난 것과 같이 현탁액에 가해진 압력범위의 이상에서는 압력에 무관하였다.

9 mm 두께의 케이크를 제조하는데, 인가 압력이 2.5 MPa일 때는 18분 정도의 시간이 요구되었으며, 5.0 MPa일 때는 13분 정도, 그리고 10 MPa일 때는 8분의 시간이 소요되었다. 이것으로서 압력이 증가함에 따라 시간을 단축시킬 수 있음을 알 수 있었다.

만일 고화된 층에 여과매체의 유동이 층류라고 한다면 여과의 유속(Q)은 Darcy의 법칙(식 1)을 따른다.²⁰⁾

$$Q = \frac{kP}{\mu H} \tag{1}$$

여기에서, P는 고화된 층을 가로지르는 압력 차이이고, μ 는 여과액의 점도, H는 고화된 층의 높이(두께) 그리고, k는 층의 투과율이다. Kozeny와 Carman은 여과매체의 유속을 고화된 층의 기공분율(ρ)과 분말의 단위부피당 비표면적(S_0)을 이용하여 아래의 식으로 표현하였다.

$$Q = \frac{1}{k_c S_0^2} \frac{\rho^3}{(1-\rho)^2} \frac{P}{\mu H} \tag{2}$$

$$k_c = k_0 (1/\rho)^2 \tag{3}$$

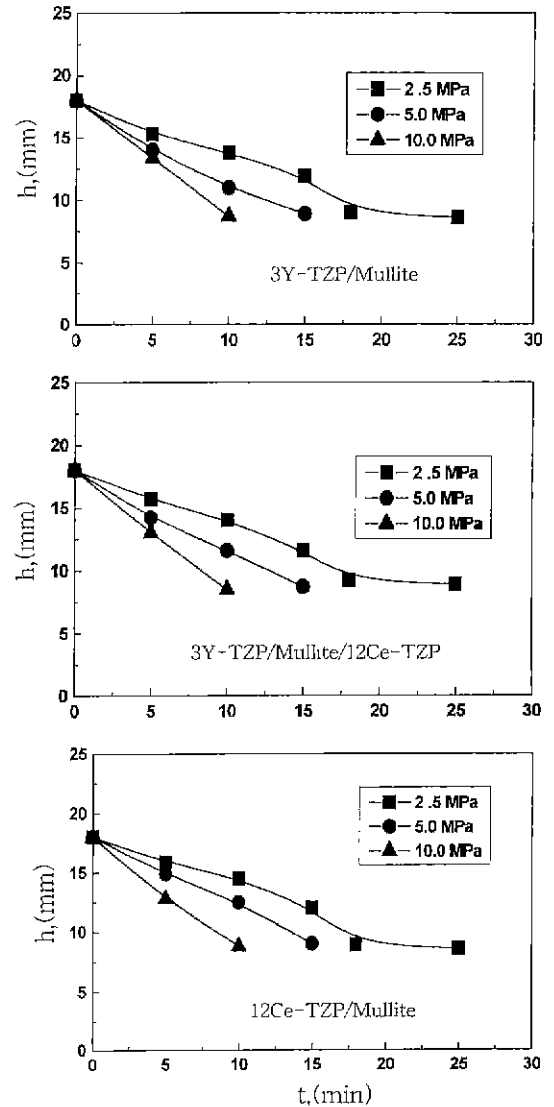


Fig. 7. Change of height(h) of the suspensions during filtration at constant pressure. (P=2.5 MPa, 5.0 MPa, 10.0 MPa).

(ρ : 고화된 층의 기공분율, k_c : Kozeny 상수, k_0 : 유동채널의 교차점의 형태에 의해 정의된 상수, l_p : 고화된 층에서 유동채널의 실제 길이)

케이크의 여과 효율은 필터 케이크의 투과율에 의존하며, 필터 케이크의 투과율 인자로서는 입자의 크기와 크기분포, 입자의 형상과 응집 경향, 케이크의 물리적 특성(압축성과 비압축성) 그리고 여과 추진력, 즉 현탁액 유입과 여과액 사이에서 발생한 압력 차에 의존한다. 케이크의 고화된 층의 투과율(k)은 식 (1)과 식 (2)를 이용하여 아래의 식 (4)와 같이 표현할 수 있다.

$$k = \frac{l}{k_c S_0^2} \frac{\rho^3}{(1-\rho)^2} \tag{4}$$

위의 식을 이용하여 각 층의 현탁액에 대하여 투과율을

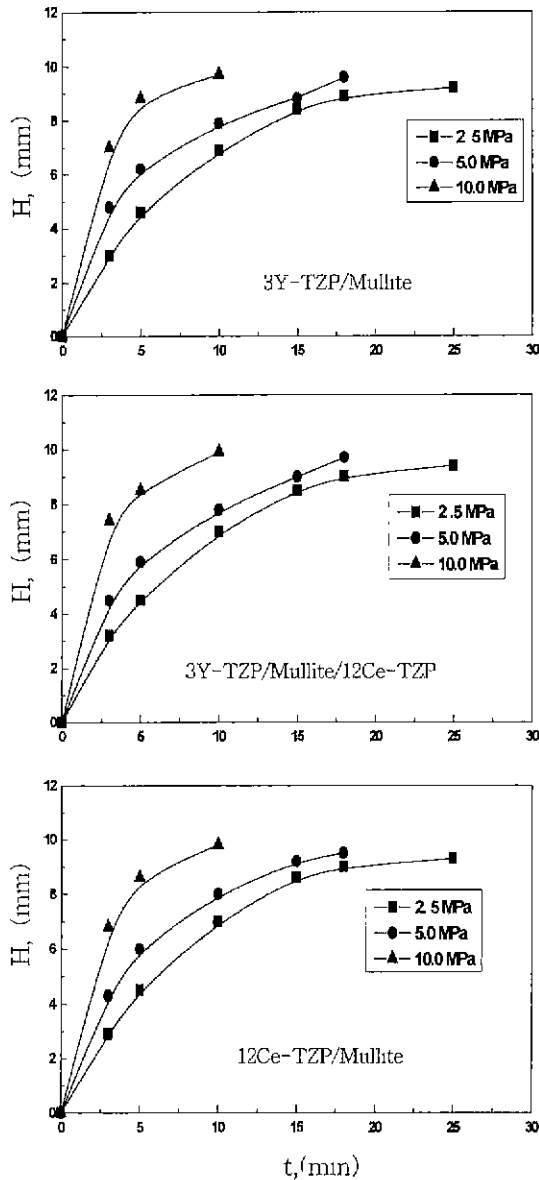


Fig. 8. Change of the cake thickness(H) during filtration at constant pressure. (P=2.5 MPa, 5.0 MPa, 10.0 MPa).

계산한 후, 여과 압력의 변화에 따른 각 층의 기공 분율, Kozeny 상수, 그리고 투과율을 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 계산한 Kozeny 상수(k_c)는 4.8~6.7로서, 마이크로 크기의 분말을 이용한 Carman에 의해 실험적으로 확인된 $k_c=5$ 의 값에 근접한 것으로 나타났다.

Reynold에 의하면, 모세관에 여과 매체의 유속(Q)이 느릴 때 그 흐름은 층류($Q \propto P^1$)가 지배적이고, 유속이 더 빠를 때 그 흐름은 와류 ($Q \propto P^{1/2}$)라고 하였다. Fig. 9는 여과압력 P와 탈수속도 $Q(-dh/dt)$ 사이의 관계를 나타낸 것으로, 이 결과에서 현탁액의 기울기는 직선적이며, 고화된 층에서 여과매체의 흐름이 층류임을 알 수 있었다.

Fig. 10은 고화된 층을 형성하는 동안 시간에 따른 투

Table 2. Green Density, Void Fraction, Permeability, and Kozeny Constant of Consolidated Green Body with Various Pressure

	filtration pressure (MPa)	green density	void fraction (ρ)	permeability (K)	kozeny constant (K_c)
3Y-TZP /Mullite	2.5	0.537	0.463	1.0810^{-17}	4.87
	5	0.557	0.443	7.5510^{-18}	5.69
	10	0.531	0.469	8.5710^{-18}	6.54
3Y-TZP/ Mullite/ 12Ce-TZP	2.5	0.535	0.465	1.1510^{-17}	4.92
	5	0.554	0.446	8.1810^{-18}	5.72
	10	0.528	0.472	9.0610^{-18}	6.73
12Ce-TZP /Mullite	2.5	0.533	0.467	1.2310^{-17}	4.96
	5	0.555	0.445	8.6010^{-18}	5.68
	10	0.529	0.471	9.5610^{-18}	6.67

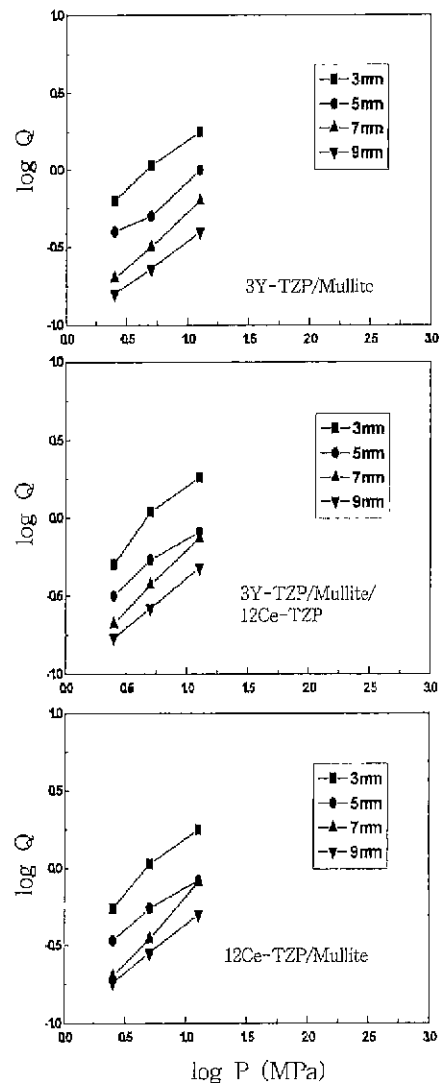


Fig. 9. Filtration pressure(P) dependence of dehydration rate ($Q=-dh/dt$).

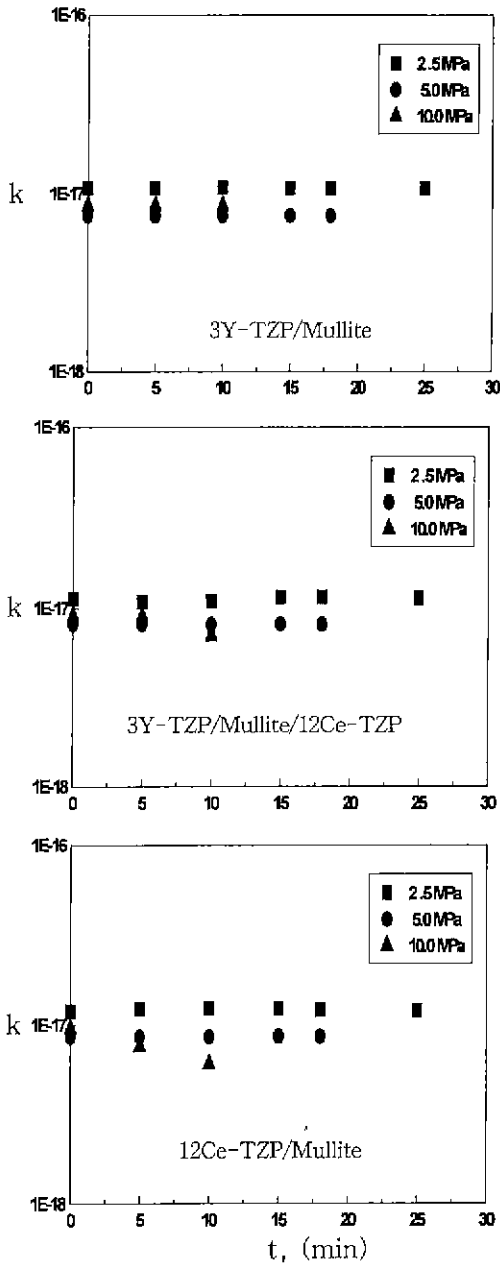


Fig. 10. Time(t) dependence of permeability(k) during consolidation.

과율의 변화를 나타내었으며, Fig. 11은 고화된 층의 서로 다른 높이에 따른 투과율의 변화로서 두께가 증가함에 따라 투과율은 일정하게 유지됨을 나타내었다. 투과율은 현탁액이 여과하는 동안 거의 일정하게 나타났다. 이 결과는 현탁액이 여과되는 동안 고화와 입자충전이 일치되게 나타남을 의미하며, 여과의 최종단계에서 투과율이 약간 감소하는 것은 케이크의 부분적인 압축 때문인 것으로 생각된다.

각 조성별로 구한 데이터를 근거로 하여 연속 가압성형을 한 결과, 2.5 MPa의 압력을 가한 첫 번째 층의 경우 3

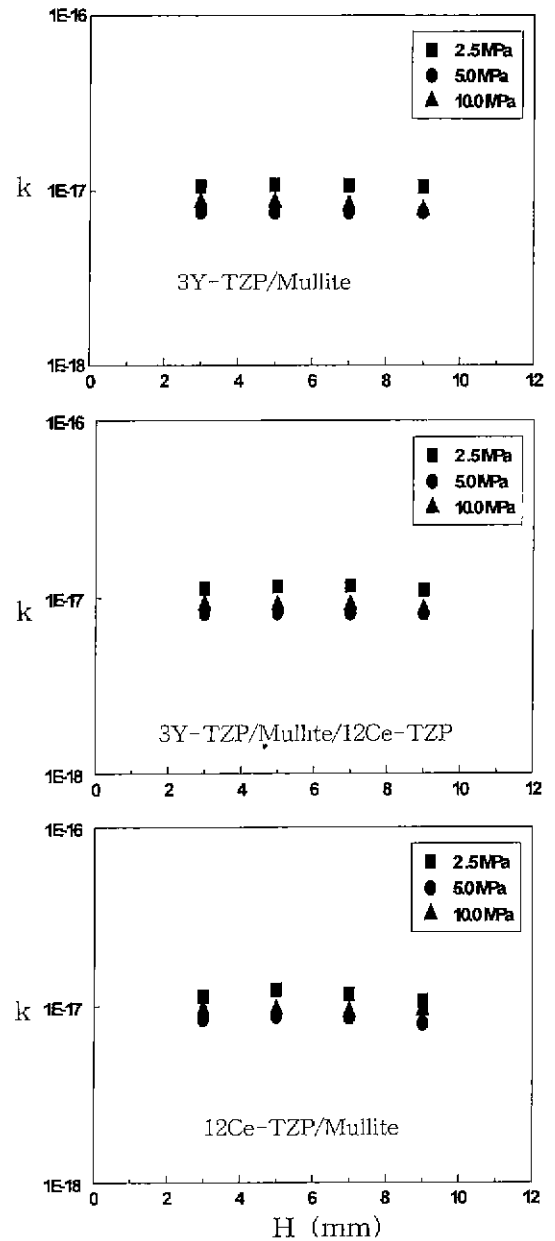


Fig. 11. Relationship of consolidated height(H) and permeability(k).

mm의 두께가 형성되는데 약 3분이 소요되었고, 가운데 경사층은 5 MPa에서 약 2분 경과 후 3 mm 두께가 형성되었다. 그리고 10 MPa의 압력을 가한 표면층의 경우에는 3 mm의 두께가 형성되는데 약 1분 정도의 시간이 소요되었으며, 최종적으로 두께 9 mm 그리고 52.5%의 성형밀도를 가지는 성형체를 제조할 수 있었다. 이와 같은 연속 가압 성형에서의 결과는 Fig. 8의 각 조성층의 시간에 따른 케이크 두께의 형성에 관한 결과 데이터와 유사한 것으로서, 각 층의 조성을 각각 따로따로 가압 성형한 경우와 가압여과기가 동일한 것으로 사료된다.

4. 결 론

가압 여과 공정을 통한 경사구조재료 Zr(Y,Ce)O₂ TZP/Mullite 복합체를 제조하기 위해 각 층에 해당하는 Y-TZP/Ce-TZP/Mullite 현탁액에 대해 분산제 함량에 따른 분산특성과 결합제 함량에 따른 점도를 측정 후 케이크 성형성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Y-TZP/Mullite 현탁액의 최적의 분산조건은 분산제의 함량을 0.6 wt% 첨가하였을 경우 pH 8.2일 때 형성되었으며, Ce-TZP/Mullite 현탁액의 최적의 분산조건은 NaHMP의 함량을 0.8 wt% 첨가하였을 경우 pH 8.2일 때 형성됨을 알 수 있었다. 또한 경사층인 Y-TZP/Ce-TZP/Mullite 슬립의 최적 분산조건은 분산제의 함량을 0.6 wt% 첨가하였을 경우 pH 8.2일 때 형성됨을 알 수 있었다.

2. 각 현탁액의 최적의 분산조건에서 고체함량을 20 vol%로 한 Y-TZP/Mullite 현탁액에 결합제 량이 약 0.15 wt%일 때, Ce-TZP/Mullite 현탁액은 결합제 량이 약 0.2 wt%일 때, 그리고 경사층인 Y-TZP/Ce-TZP/Mullite 현탁액은 결합제 량이 약 0.1 wt%일 때 가압 여과에 적절한 점도값인 100 cps의 점도를 나타내었다.

3. 각각의 층에 대하여 압력이 증가함에 따라 케이크의 성형은 빠르게 진행되었으며, 세 경우 모두 케이크의 두께는 시간의 1/2에 비례하여 증가하였다. 직선성을 나타내는 여과 압력 P와 탈수속도 Q(=dh/dt)사이의 기울기를 통해 고화된 층에서 여과매체의 흐름이 층류임을 알 수 있었다.

4. 고화된 층을 형성하는 동안 투과율은 일정하게 유지되었으며, Kozeny 상수(k_c)는 4.8~6.7로서 k_c=5의 값에 근접한 것으로 나타났다. 이것은 현탁액이 고화되는 동안 입자들이 균일하게 충전됨을 나타내는 것이다.

5. 연속 가압여과에 의한 성형시 각 층의 가압여과 데이터를 근거로 9 mm 두께, 그리고 52.5% 밀도를 갖는 성형체를 제조할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 (1998)년 한국학술진흥재단의 학술연구비(과제번호 : 1998-017-E-00144)에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), C-6-C-7 (1985).
2. S. Kanzaki, T. Kumazawa, J. Asami, O. Abe and H. Tabata,

- "Dependency of Mechanical Property of Sintered Mullite on Chemical Composition," *Yogyo-kyokai-shi*, **93**(7), 407 (1985).
3. M. H. Leipold and J. D. Sibold, "Development of Low-Thermal Expansion Mullite Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(9), C-147-C-149 (1982).
4. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlman, pp. 583 in *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, (1975).
5. P. A. Lessing, R. S. Gordon and K. S. Mazdizasni, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
6. P. C. Dokko, J. A. Pask and K. S. Mazdizasni, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression," *ibid.*, **60**(3-4), 150-155 (1977).
7. Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita and K. Shimada, "Preparation of Fine SiO₂-Al₂O₃ Powders by Hydrolysis of Mixed Alkoxides," *Yogyo-kyokai-shi*, **93**(9), 577-580 (1985).
8. E. Barringer, N. Jubb, B. Fegley, R. Pober and H. Bowen, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. Ed. by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley and Sons, Inc., p. 315 (1984).
9. A. Roosen and H. K. Bowen, "Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(111), 970-977 (1988).
10. I. A. Aksay and C. H. Schilling, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Ed. by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley and Sons, Inc., p. 439 (1984).
11. I. A. Aksay, F. F. Lange and B. I. Davis, "Uniformity of Al₂O₃-ZrO₂ Composites by Colloidal Fabrication," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), C-190~C-192 (1983).
12. W. H. Rhodes, "Agglomerate and Particle size Effects on Sintering Yttria Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
13. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodisperse TiO₂ Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), C-199~C-201 (1982).
14. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Ceramic Powder Processing," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **5**(5-6), 285-297 (1984).
15. F. F. Lange and K. T. Miller, "Pressure Filtration: Consolidation Kinetics and Mechanics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1498-1504 (1987).
16. E. G. Blanchard, "Pressure Casting Improves Productivity," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 1680-1683 (1988).
17. F. F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 3-15 (1989).
18. F. F. Lange and K. T. Miller, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1498~1504 (1987).
19. J. S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, 1988.
20. T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, "Pressure Filtration and Sintering of Fine Zirconia Powder," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **18**, 669-674 (1998).