

## Fabrication of Discontinuous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dispersed TZP Fibers by a Sol-Gel Method

Soo-Man Sim<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Hongik University, Sejong City 339-701, Korea  
(Received November 21, 2014; Revised December 22, 2014; Accepted December 23, 2014)

### 졸-겔법을 이용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 분산된 TZP 단섬유의 제조

심수만<sup>†</sup>

홍익대학교 재료공학부

(2014년 11월 21일 접수 ; 2014년 12월 22일 수정 ; 2014년 12월 23일 채택)

#### ABSTRACT

Discontinuous, polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersed TZP fibers were prepared by the centrifugal spinning of a colloidal ZrO<sub>2</sub> sol containing Y and Al nitrates and poly(vinyl alcohol). Factors affecting the rheological properties of the sols, such as sol concentrations, aging, and the amounts and types of additives, were investigated by measuring the shear viscosities. The flow characteristics of the sols were studied in relation to the spinnability by measuring the viscosity with respect to the shear rate. The spinnability was obtained through the addition of a polymer which increases the viscosity to a range of optimum viscosity values for spinning. Aging the sols containing the additives did not noticeably change the sol viscosities at room temperature up to 30 days. The flow behavior of the spinnable sols progressively changed from nearly Newtonian to pseudoplastic with an increase in the sol concentration.

**Key words :** Sol-gel method, Fiber, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-disperse TZP, Viscosity, Spinnability

#### 1. 서 론

산화물 섬유는 비산화물 섬유에 비하여 고온의 산화 분위기와 부식성 환경에서 사용할 수 있는 이점이 있으므로 복합재료의 보강재와 단열재로서 많은 관심을 받고 있다.<sup>1)</sup> 상용화된 산화물 섬유는 대부분 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 섬유로서 3M사의 Nextel 312, 440 등과 Du Pont사의 Fiber FP가 있으며, ZrO<sub>2</sub> 섬유는 Union Carbide사의 Zircar 섬유가 유일하다. 그러나 다결정질의 산화물 섬유는 고온(> 1000°C)에서 강도와 creep 저항이 저하되는 문제가 있어 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 섬유에 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하여 고온 강도와 creep 저항을 향상시킨 Nextel 650, PRD-166와 같은 섬유도 개발되었다.<sup>2)</sup>

ZrO<sub>2</sub> 섬유는 열전도도가 낮아 단열재로서 우수하지만 고온강도가 취약하므로 사용분야는 한정되어 있다. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 mol%가 도핑된 ZrO<sub>2</sub>(3Y-TZP)는 상온에서 높은 강도와 인성을 지닌 재료로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되면 고온 강도가 향상되는 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup> 따라서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 분산된 TZP

섬유는 ZrO<sub>2</sub> 섬유보다 더 우수한 고온 물성을 지닐 것으로 기대된다.

세라믹 섬유 제조방법으로는 melt spinning,<sup>4)</sup> melt extrusion,<sup>5)</sup> 고분자 섬유의 열분해,<sup>6)</sup> 겔의 일방향 응고(unidirectional freezing),<sup>7)</sup> 졸-겔법<sup>8-11)</sup> 등이 있으며, 전기방사법(electrospinning)으로 나노섬유를 제조하는 방법<sup>12)</sup>도 있다. 이 중에서 졸-겔법은 낮은 온도에서 비교적 균일한 섬유 직경과 미세한 결정립을 지닌 다양한 조성의 섬유를 제조할 수 있는 장점이 있다.

졸-겔법으로 섬유를 제조하려면 졸 전구체의 제조뿐만 아니라 졸의 유변학적 성질과 방사성(spinnability)과의 상관관계를 파악하는 것이 중요하다. 대부분의 문헌에서는 졸의 점도만을 조사하고 있지만 유변학적 성질을 자세히 이해하려면 점도의 전단속도 의존성을 조사하여야 한다. 그러나 모든 연구에서는 전단점도(shear viscosity)를 사용하여 졸의 방사성을 나타내고 있다. 이는 인장력에 의해 졸이 섬유로 방사되는 조건에서는 연신점도(elongational viscosity)가 더 적절하지만 연신점도 측정이 매우 어렵기 때문이다.<sup>13)</sup> 현재까지 점도의 전단속도 의존성을 조사한 문헌은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub> 섬유에 제한되어 있으며, 섬유제조 가능한 졸의 유체 거동에 대한 결과는 서로 일치하지 않고 있다.<sup>14,15)</sup>

<sup>†</sup>Corresponding author : Soo-Man Sim

E-mail : smsim@hongik.ac.kr

Tel : +82-44-860-2518 Fax : +82-44-862-2774

본 연구에서는 콜로이드 ZrO<sub>2</sub> 졸에 Y, Al 질산염과 PVA (poly(vinyl alcohol)) 결합제를 첨가하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 분산된 3Y-TZP 단섬유를 제조하고, 졸의 농도, 숙성, 첨가제 등이 졸의 유변학적 성질과 섬유 제조에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 분산된 TZP 단섬유는 다음과 같이 제조하였다. ZrO<sub>2</sub> 졸(입경 5~10 nm, 20 wt%, Nyacol Products Inc.)에 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9%, Alfa Products)과 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (ACS grade, Fisher Scientific)을 상온에서 용해시킨 후에 졸을 50°C까지 가열하고 PVA (poly(vinyl alcohol), Scientific Polymer Products)를 첨가하였다. ZrO<sub>2</sub> 섬유의 조성은 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 10 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, PVA는 산화물 기준으로 2 wt%가 되도록 하였다. 졸은 PVA가 완전히 용해되면 40°C의 진공에서 농축하면서 증발된 부피를 측정하여 졸 농도로 정하였다. 증발부피가 60%이면 100 ml의 졸에서 60 ml가 제거되었음을 나타낸다.

섬유 제조는 자체 제작한 방사 장치(spinneret)를 사용하였다. 졸을 직경 1 mm의 구멍이 난 용기에 담고 2,000 rpm까지 회전시켜서 원심력에 의해 섬유 형태의 졸이 사출되도록 하여 직경이 5~15 μm, 길이가 수 십 mm~1 cm인 단섬유를 제조하였다. 제조된 섬유는 35°C의 건조기에 보관하고 상대습도는 5%로 유지하였다. 섬유는 공기 중에서 1°C/min의 승온속도로 800°C에서 2시간 하소하고, 다시 3°C/min의 승온속도로 1000°C에서 가열하여 잔류 탄소를 완전히 제거한 다음 5°C/min의 승온속도로 1200°C에서 1시간 소결하였다.

졸의 전단 점도는 cone and plate viscometer(LVTD & HBT, Brookfield Engineering Lab. Inc.)를 사용하여 고정된 전단속도에서 측정하였다. 증발부피가 30% 이하인 졸은 60 s<sup>-1</sup>, 30~50%인 졸은 12 s<sup>-1</sup>, 50% 이상인 졸은 38.4 s<sup>-1</sup>의 전단속도( $\dot{\gamma}$ )에서 전단응력( $\tau$ )를 측정하고 다음과 같이 점도( $\eta$ )로 환산하였다.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

숙성된 졸의 점도는 상온에서 밀봉하여 30일 동안 농축된 졸과 동일한 전단속도에서 측정하였다. 졸의 섬유제조 가능 여부는 원심력에 의해 단섬유가 제조되는 시점의 점도로써 평가하고, 점도의 전단속도 의존성은 concentric cylinder viscometer (RV/100/CV100, Haake Buchler, Inc.)을 사용하여 전단속도를 연속적으로 증가하면서 전단응력을 측정하였다.

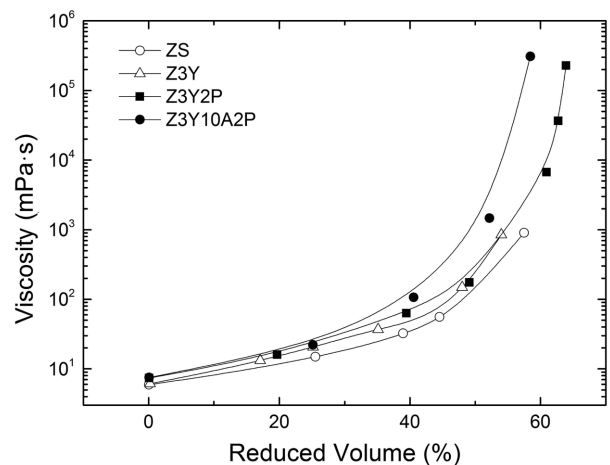
섬유의 열분해 거동은 TG/DTA(TG-DTA 2000, MAC Science)를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 공기 중에서

1200°C까지 조사하고, 열처리된 섬유에 존재하는 결정상과 형상은 각각 X-선 분말회절장치(CuK $\alpha$ , M03XHF, MAC Science)와 SEM(Quanta FEG-200, FEI)으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

ZrO<sub>2</sub> 졸은 5~10 nm 크기의 ZrO<sub>2</sub> 입자가 아세트산에 분산되어 있는 콜로이드 타입의 졸이다. 이러한 졸들은 겔화가 일어나면 점도가 급증하며, 입자 간의 약한 수소결합으로 섬유 제조에 적절한 결합력을 지니지 못한다. 따라서 결합제를 사용하지 않고서는 콜로이드 졸로 섬유를 제조하는 것은 불가능하다. 고분자 결합제는 졸의 농축과정에서 점도를 점진적으로 증가시켜서 섬유제조에 적합한 점도로 조절해 주는 역할을 하며, 초기 섬유에 충분한 강도를 제공하여 모세관력과 응집력에 의해 점성의 섬유가 변형되지 않도록 해 준다. 졸의 점도가 섬유제조 가능한 점도 보다 낮으면 섬유는 모세관 파괴기구(capillary breakup mechanism)에 의해 액적 형태로 변하며, 이 보다 높으면 섬유는 응집 파괴기구(cohesive fracture mechanism)에 의해 파괴된다.<sup>16)</sup>

Fig. 1은 ZrO<sub>2</sub> 졸과 Y 질산염, Al 질산염 및 PVA 결합제를 첨가한 ZrO<sub>2</sub> 졸의 점도를 증발부피(reduced volume%)로 나타낸 것이다. ZrO<sub>2</sub> 졸(ZS)과 Y 질산염이 첨가된 졸(Z3Y)의 점도는 증발부피가 각각 57.5%, 54%일 때 ~9 × 10<sup>2</sup> mPa·s가 되었으나 더 이상 농축하면 겔화가 급격히 일어나서 점도 측정이 불가능하였다. 반면에 Z3Y 졸에 PVA를 첨가한 졸(Z3Y2P)은 겔화가 일어나지 않으면서 매우 높은 점도까지 농축이 가능하였다. Z3Y2P 졸



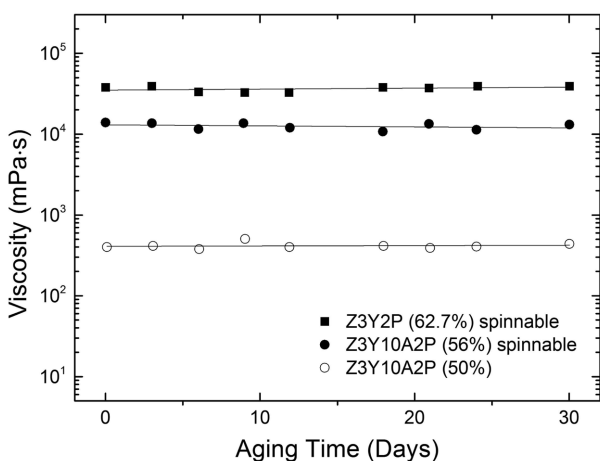
**Fig. 1.** Viscosities of ZrO<sub>2</sub> sols as a function of reduced vol%. (ZS: ZrO<sub>2</sub> sol, Z3Y: ZrO<sub>2</sub> sol containing 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Z3Y2P: ZrO<sub>2</sub> sol containing 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2 wt% PVA, Z3Y10A2P: ZrO<sub>2</sub> sol containing 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2 wt% PVA.)

의 점도는 증발부피가 54%가 될 때까지는 Z3Y 졸처럼 증가하다가 64%일 때  $2.3 \times 10^5$  mPa·s로 되었다. 이와는 달리 Z3Y2P 졸에 Al 질산염을 첨가한 졸(Z3Y10A2P)의 점도는 증발부피가 40%가 될 때까지는 Z3Y2P 졸과 같이 증가하였으나 40%에서부터는 크게 증가하여 58.4%에서  $3.1 \times 10^5$  mPa·s가 되었다.

Fig. 1에서 PVA를 첨가한 졸(Z3Y2P, Z3Y10A2P)을 농축하면 겔화가 급격히 일어나지 않고 점도가 증가하는 것은 PVA에 존재하는 아세테이트 기( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 때문이다. 아세테이트 기는 물 분자보다 훨씬 크기 때문에 농축과정에서 고분자 사슬들의 조밀충전과 졸 입자들과의 수소결합을 방해하여 점도 증가를 억제시킨다.<sup>17)</sup> PVA 수용액을 농축하면 점도는 증가하지만 PVA에 존재하는 아세테이트 기가 많으면 점도가 증가하는 정도는 줄어든다고 하였다.

PVA를 첨가한 졸의 섬유제조 여부는 PVA 결합제의 분자량과 수화 정도에 의존하였다. Y 질산염과 Al 질산염이 첨가된  $\text{ZrO}_2$  졸에 분자량이 100,000인 PVA (88% hydrolyzed)를 첨가하면 점도는 증발부피 53%에서  $10^5$  mPa·s 이상이 되었고, 증발에 의해 더 이상 농축하기가 어려웠다. 분자량이 1,000인 PVA (88% hydrolyzed)를 첨가하면 점도는  $10^4$  mPa·s 이상으로 증가하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 분자량이 2,000인 PVA (75% hydrolyzed)를 첨가하고 졸 농도를 조절함으로써 섬유제조가 가능하였다.

Fig. 2는 졸이 섬유제조과정에서 점도가 일정하게 유지되는지 확인하기 위하여 Z3Y2P 졸과 Z3Y10A2P 졸을 농축한 다음 밀폐된 용기에 보관하여 상온에서 30일까지



**Fig. 2.** Viscosities of Z3Y2P and Z3Y10A2P sols as a function of aging time. The shear stresses were  $12\text{s}^{-1}$  for Z3Y10A2P sol(50%) and  $38.4\text{s}^{-1}$  for Z3Y10A2P sol(56%) and Z3Y2P sol(62.7%), respectively. The numbers in parentheses denote the reduced vol% of the sol.

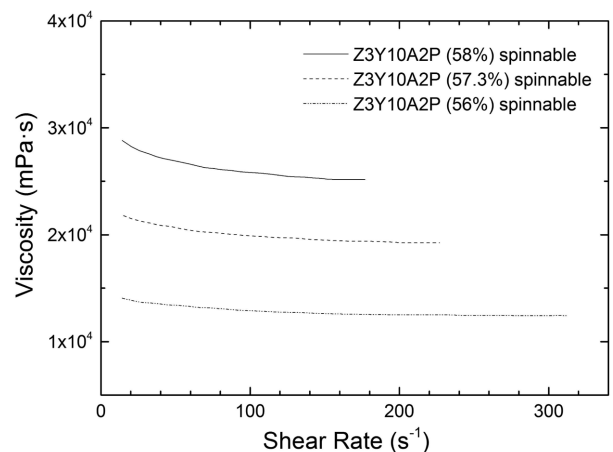
점도를 측정하는 것이다. 증발부피가 62.7%인 Z3Y2P 졸과 56%인 Z3Y10A2P 졸은 섬유제조가 가능한(spinnable) 졸로서 점도는 전단속도  $38.4\text{s}^{-1}$ 에서 각각  $3.3 \times 10^4$  mPa·s,  $1.3 \times 10^4$  mPa·s로 거의 변하지 않았다. 또한 증발부피가 50%인 Z3Y10A2P 졸은 섬유 제조가 불가능하지만 전단속도  $12\text{s}^{-1}$ 에서 점도도  $\sim 4.2 \times 10^2$  mPa·s로 일정하였다. TEOS 졸과 같은 고분자 타입의 졸은 숙성과정에서 점도가 점차 증가하는데, 이는 겔화가 점진적으로 일어나기 때문으로 비록 제한적이지만 섬유 제조에 필요한 시간을 제공해 줄 수 있다.<sup>18)</sup>

Fig. 3은 섬유제조 가능한 Z3Y10A2P 졸의 유체 거동을 조사하기 위하여 전단속도에 따른 점도를 측정하는 것이다. 졸은 증발부피가 56%일 때 거의 뉴턴 거동을 나타내는 반면에 57.3%에서 58%로 커질수록 전단속도가 증가하면 점도가 감소하는 의사소성(pseudoplastic) 거동으로 변하였다. 졸의 전단속도에 따른 점도 변화가 크지 않은 것은 결합제인 PVA에 기인한다. 졸이 농축되면 PVA 양이 증가하여 PVA 분자 사슬들 간의 엉킴(entanglement)이 일어나는데, 이때 전단속도가 높아지면 엉킴이 파괴되어 의사소성(shear-thinning) 거동을 나타내게 된다.<sup>17)</sup> 이러한 전단효과는 PVA에 존재하는 아세테이트 기가 많을수록 분자들 간의 엉킴이 덜 일어나기 때문에 감소한다.

섬유제조가 가능한 졸이 뉴턴 거동에서 벗어나는 것을 Casson 식을 이용하여 확인하였다.<sup>19)</sup> Casson 식은 전단속도의 범위가 좁아서 유체 거동을 평가하기가 어려운 경우에 유용하며, 응집된 슬러리의 유체 거동을 다음과 같이 전단응력( $\tau$ )과 전단속도( $\dot{\gamma}$ )와의 관계로써 나타낼 수 있다.

$$\tau^{1/2} = k_0 + k_1 \dot{\gamma}^{1/2} \quad (2)$$

여기서  $k_0$ 와  $k_1$ 는 각각 상수이며,  $k_0$ 는  $k_0^2$ 이 전단속도가 0일 때 전단응력이며 슬러리의 항복응력이 된다. 뉴턴



**Fig. 3.** Viscosities of Z3Y10A2P spinnable sols as a function of shear rate.

유체가 아닌 슬러리는  $\tau^{1/2}$  대  $\dot{\gamma}^{1/2}$  도식에서는 원점을 지나지 않는 직선으로 나타난다. Fig. 4는 Z3Y10A2P 졸에 대한 Casson plot으로서 전단속도를 영까지 확장한 것이다. 졸은 모두 항복응력이 존재하므로 비뉴턴 유체임을 확인할 수 있었다.

섬유제조가 가능한 졸은 전단속도 범위에 따라서 유체 거동이 달라질 수 있다. TEOS 졸을 Casson plot으로 조사하면 뉴턴 거동을 나타낸다고 하였는데,<sup>15)</sup> 이는 좁은 범위의 전단속도( $< 100 \text{ s}^{-1}$ )에서 점도를 측정하였기 때문이다. 본 연구에서와 같이 전단속도 범위가 넓을 때에는 TEOS 졸은 의사소성 거동을 나타낸다고 하였다.<sup>18)</sup>

Fig. 5는 Z3Y10A2P 섬유를 열분석한 결과로서, 173°C에서의 강한 흡열 peak는 주로 Al 질산염의 분해에 기인하는 것으로 아세트이트와 PVA의 분해와 함께 ~30%의 중량감소가 수반되었다. 한편 300°C와 550°C 사이에서 나타난 첫 번째 발열 peak (442°C)는 탄소 분해물의 산화에 의한 것이며, 두 번째 발열 peak (491°C)는 비정질 ZrO<sub>2</sub>

에서 정방정 ZrO<sub>2</sub>로의 결정화에 기인한 것으로 강한 발열반응을 나타내는 특징이 있다.<sup>20)</sup> 대부분의 중량 감소는 650°C 이하에서 일어났으며, 671°C에서의 발열 peak는 잔류 탄소의 회발에 의한 것으로 약간의 중량 감소(~2 wt%)가 일어났다.

Fig. 6은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 10 wt% 첨가된 3Y-TZP 섬유를 공기 중에서 온도별로 1시간 동안 하소한 후의 XRD pattern이다. 하소온도 600°C, 800°C에서는 정방정 ZrO<sub>2</sub> 상만이 존재하였고, 1200°C에서는 결정이 잘 발달된 정방정 ZrO<sub>2</sub> 외에 소량의  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 나타났다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 3Y-TZP 섬유는 모든 하소온도에서 정방정 ZrO<sub>2</sub> 상이 관찰되었으며, XRD pattern은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak를 제외하고는 Fig. 6과 동일하였다. Fig. 7의 SEM 사진은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 3Y-TZP 섬유를 1200°C에서 소결한 것으로 ~10  $\mu\text{m}$ 의 균일한 직경과 매끈한 표면을 보여주고 있다.

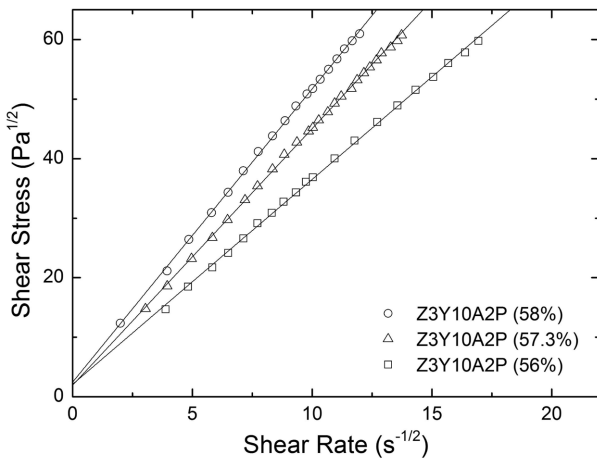


Fig. 4. Casson plot of shear stress versus shear rate for Z3Y10A2P spinnable sols.

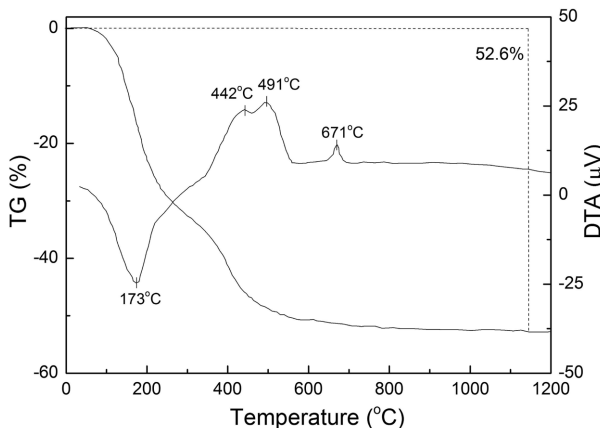


Fig. 5. TG-DTA curves of Z3Y10A2P fibers at a heating rate of 5°C/min in air.

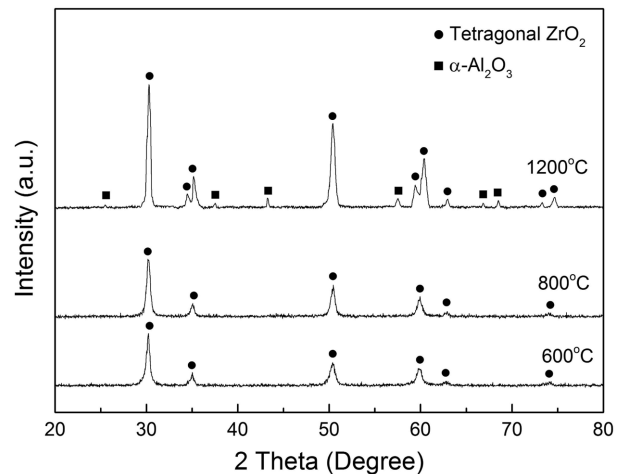


Fig. 6. XRD patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersed TZP fibers fired at different temperatures for 1 h.

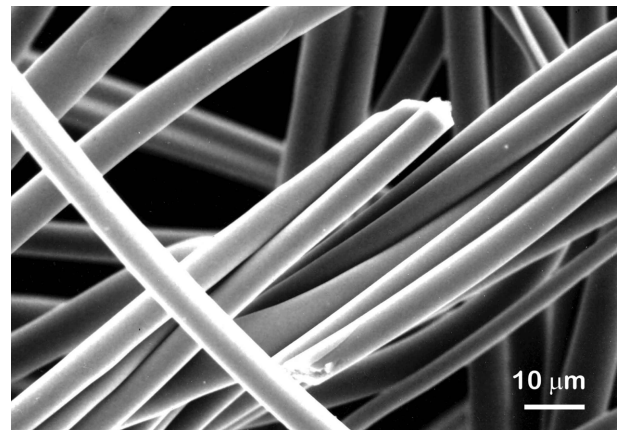


Fig. 7. SEM micrograph of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersed TZP fibers fired at 1200°C for 1 h.

#### 4. 결 론

콜로이드  $ZrO_2$  졸에 Y, Al 질산염과 PVA를 첨가하여 10 wt%  $Al_2O_3$ 가 분산된 3Y-TZP 단섬유를 제조하고, 졸 농도, 숙성 및 PVA 첨가가 졸의 유변학적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. PVA를 첨가하지 않은 졸은 농축과정에서 겔화로 인하여 섬유제조가 불가능하였다. 반면에 PVA 2 wt%를 첨가하면 졸은 급격한 겔화가 일어나지 않고 섬유제조가 가능한 점도까지 조절할 수 있었으며, 상온에서 안정하여 점도가 변하지 않았다. 본 연구의 실험 조건에서 섬유제조가 가능한 졸은 농도가 증가함에 따라 거의 뉴턴 거동에서 의사소성 거동을 나타내었다. 섬유를  $1200^\circ C$ 에서 소결한 결과, 직경  $\sim 10 \mu m$ 인 정방형  $ZrO_2$ 와  $\alpha-Al_2O_3$  상으로 구성된 섬유를 얻을 수 있었다.

#### REFERENCES

1. C. Romine, "New High-Temperature Ceramic Fiber," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8** [7-8] 755-65 (1987).
2. A. Poulon-Quintin, M. H. Berger, and A. R. Bunsel, "Mechanical and Microstructural Characterisation of Nextel 650 Alumina-Zirconia Fibres," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [9] 2769-83 (2004).
3. K. Tsukuma, K. Ueda, K. Matsushita, and M. Shimada, "High-Temperature Strength and Fracture Toughness of  $Y_2O_3$ -Partially Stabilized  $ZrO_2/Al_2O_3$  Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [2] C-56-58 (1985).
4. B. S. Mitchell, "Crystallization and Solidification Studies in Calcia-Alumina Fibres Formed via Inviscid Melt-Spinning," *Ceram. Int.*, **24** [1] 67-71 (1998).
5. M. Allahverdi, R. A. L. Drew, and J. O. Strom-Olsen, "Melt-Extracted Oxide Ceramic Fibres-The Fundamentals," *J. Mater. Sci.*, **31** [4] 1035-42 (1996).
6. T. Yogo and H. Iwahara, "Synthesis of  $\alpha$ -Alumina Fibre from Modified Aluminum Alkoxide Precursor," *J. Mater. Sci.*, **26** 5292-96 (1991).
7. T. Makki and S. Sakka, "Formation of Alumina Fibres by Unidirectional Freezing of Gel," *J. Non-Cryst. Solids*, **82** [1-3] 239-45 (1986).
8. T. Makki and S. Sakka, "Preparation of Alumina Fibre by Sol-Gel Method," *J. Non-Cryst. Solids*, **100** 303-08 (1988).
9. S. Sakka and H. Kozuka, "Rheology of Sols and Fiber Drawing," *J. Non-Cryst. Solids*, **100** [1-3] 142-53 (1988).
10. J. Chandradass and M. Balasubramanian, "Sol-Gel Processing of Alumina Fibres," *J. Mater. Proc. Tech.*, **173** [3] 275-80 (2006).
11. B. Liu, X. Lin, L. Zhu, X. Wang, and D. Xu, "Fabrication of Calcium Zirconate Fibers by the Sol-Gel Method," *Ceram. Int.*, **40** [8] 12525-31 (2014).
12. D. Li and Y. Xia, "Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning," *Nano Lett.*, **4** [5] 933-38 (2004).
13. M. M. Den, "Continuous Drawing of Liquids to Form Fibers," *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **12** 365-87 (1980).
14. M. D. Sacks and R. S. Sheu, Rheological Characterization During the Sol-Gel Transition; pp. 100-109 in Science of Ceramic Chemical Processing, Ed. by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.
15. H. Kozuka, H. Kuroki, and S. Sakka, "Flow Characteristics and Spinnability of Sols Prepared from Silicon Alkoxide Solution," *J. Non-Cryst. Solids*, **100** [1-3] 226-30 (1988).
16. A. Ziabicki, Physical Fundamentals of the Fiber-Spinning Processes; pp. 13-94 in Man-Made Fibers Science and Technology, Vol. 1, Ed. by H. F. Mark, S. M. Atlas, and E. Cernia, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
17. K. Toyoshima, General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to its Applications; pp. 17-65 in Polyvinyl Alcohol Properties and Applications, Ed. by C. A. Finch, John Wiley & Sons, Inc., London, 1973.
18. S. Sakka and K. Kamiya, "The Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Metal Alkoxides in Relation to the Formation of Glasses, Fibers and Films," *J. Non-Cryst. Solids*, **48** 31-46 (1982).
19. N. Casson, Flow Equation for Pigment-Oil Suspensions of the Printing Ink Type; pp. 84-104 in Rheology of Disperse Systems, Ed. by C. C. Mill, Pergamon Press, New York, 1959.
20. J. Livage, K. Doi, and C. Mazieres, "Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [6] 349-53 (1968).