

몰라이트/지르코니아계 비수성 현탁액의 분산 및 레올로지에 미치는 공정보조제의 영향

김지현 · 양태영 · 이윤복 · 박 찬* · 박홍채†

부산대학교 재료공학부

*부경대학교 재료공학부

(2001년 2월 22일 접수; 2001년 5월 15일 승인)

Effects of Processing Modifiers on Dispersion and Rheology of Nonaqueous Mullite/Zirconia System Suspensions

Ji Hyun Kim, Tae Young Yang, Yoon Bok Lee, Chan Park* and Hong Chae Park†

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

*Division of Materials Science and Engineering, Bukyung National University, Pusan 608-739, Korea

(Received February 22, 2001; Accepted May 15, 2001)

초 록

몰라이트, 지르코니아, 몰라이트/지르코니아 비수성 현탁액의 분산 및 레올로지에 미치는 공정보조제의 영향이 침전밀도, 점도, 입자크기를 측정함으로써 검토되었다. 현탁액의 분산안정성 (높은 침전밀도와 낮은 점도로 특징된)은 분산제+가소제+결합제를 함유하는 경우에 비하여 분산제 또는 분산제+가소제를 함유하는 경우가 우수하였다. Ball milling후의 입자크기분포는 공정보조제의 종류에 거의 영향을 받지 않았다. 결합제를 부가적으로 함유하는 현탁액은 상대적으로 강한 shear thinning 거동을 나타내었다.

ABSTRACT

The effect of processing additives on the dispersion and rheology of nonaqueous suspensions of mullite, zirconia and mullite/zirconia was investigated by measuring sedimentation density, viscosity and particle size. The dispersion stability (characterized by high sedimentation density and low viscosity) was superior in the suspensions containing dispersant or dispersant/plasticizer to dispersant/plasticizer/binder. A sort of processing additives did not clearly affect on the particle size distribution of ball-milled suspensions. The suspensions containing additional binder exhibited relatively strong shear thinning behavior.

Key words : Processing additives, Dispersion, Rheology, Nonaqueous suspension, Shear thinning

1. 서 론

몰라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 우수한 고온강도와 크립저항성, 화학적 불활성과 열적 안정성, 낮은 열팽창계수와 열전도도를 보유하므로 고온용 구조재료로서 각광을 받고 있으나 낮은 파괴인성($\sim 2 MPa \cdot m^{1/2}$)은 그 응용범위를 제한하고 있다. 몰라이트의 파괴인성을 증진시키기 위하여 몰라이트 기지내에 분산 또는 석출되어진 정방정 지르코니아(ZrO_2) 입자의 단사정으로서의 응력유기상변태를 이용하고 있다.¹⁻⁴ 이 상전이시 수반되는 체적팽창과 전단변형은 여러 인성기구를 유발한다.⁵

몰라이트/ ZrO_2 복합체의 제조를 위한 여러 방법이 알려져

있다. 예를 들면, (i) Al_2O_3 와 $ZrSiO_4$ 분말의 반응소결,⁶⁻⁸ (ii) 몰라이트와 ZrO_2 분말의 소결,^{9,10} (iii) 졸-겔법으로 얻어진 분말의 소결,¹¹⁻¹⁴ (iv) ZrO_2 가 첨가된, Al_2O_3 와 SiO_2 분말의 반응소결^{8,15-17}이다.

테이프 캐스팅은 얇고 평활한 판상을 만들기 위한 경제적이고 신뢰성 있는 공정이다.¹⁸⁻²⁰ 테이프 캐스팅에 있어서 슬러리의 콜로이드화는 미세구조적으로 균질하고 치밀한 세라믹스를 얻기 위한 중요한 초기 단계의 공정이다.²¹ 테이프 캐스팅 슬러리는 입자의 분산 및 안정성이 우수하고, 적당한 점도와 shear thinning을 나타내어야 하며, 아울러 건조 및 소성시 수축을 감소시키기 위하여 높은 고체함량을 함유하여야만 한다. 이를 위하여, 슬러리의 제조시 분산제, 가소제, 유기 결합제 등과 같은 공정보조제를 첨가한다.^{18,19} 수성용 매가 사용^{22,23}되기도 하나 표면장력 및 증발의 잠열이 낮은

†Corresponding author : hcpark1@hyowon.pusan.ac.kr

비수성용매(nonaqueous solvents)가 보편적으로 사용된다. 입자의 분산성은 선택된 용매 및 공정정보조제의 영향을 받는다. 테이프 캐스팅 슬러리는 여러 가지 유기첨가제(분산제, 가소제, 결합제 등)를 함유하고, 이들은 입자표면 및 용매와 작용^{24,25)}할 뿐만 아니라 그들 사이도 상호작용²⁶⁾을 하기 때문에, 이의 안정성에 관한 연구는 어렵다. 세라믹분말의 테이프 캐스팅 슬러리에서 여러 공정정보조제의 역할이 다양하게 보고^{27,28)}되어 있으나, 그 결과는 주어진 슬러리에 따라서 상이하다. 본 연구에서는 테이프 캐스팅에 의한 고인성 몰라이트/ZrO₂ 다층복합체의 제조를 위한 비수성 몰라이트/ZrO₂계 슬러리의 제조과정에서 첨가되어지는 공정정보조제가 현탁액의 분산성과 레올로지 성질에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

출발물질로서 몰라이트(Baikalox-SASM, Baikowski Chi-

mie, France) 및 3 mol% Y₂O₃가 첨가된 ZrO₂(HWA-ZY3, Hanwha Advanced Ceramics, Australia)를 사용하였다. 몰라이트 분말의 입자크기분포(레이저 산란) 및 SEM 사진을 Fig. 1에, 지르코니아 분말의 그것들을 Fig. 2에 나타내었다. 몰라이트는 평균입경 0.99 μm, 비표면적(BET) 13.3 m²g⁻¹를 갖는 응집입자로 구성되어져 있었으며, 유리 SiO₂를 1.8 wt% 함유하고 있었다. 한편 지르코니아는 평균입경 0.59 μm, 비표면적 14.2 m²g⁻¹를 보유하는 비교적 큰 응집입자로 구성되어져 있었다. Y₂O₃(4.89 wt%) 이외에 불순물로서 Al₂O₃(<20 ppm), Fe₂O₃(<20 ppm), TiO₂(22 ppm)를 함유하고 있었다. methyl isobutyl ketone(MIBK, Aldrich Chemical Co., USA)을 용매로, polyester/polyamine condensation polymer ('Hypermer' KD-1, ICI Chemical Co., Spain)을 분산제로, dibutyl phthalate(Aldrich Chemical Co., USA)를 가소제로, poly(vinyl butyral)(PVB, Aldrich Chemical Co., USA)을 결합제로 사용하였다.

MIBK를 용매로하는 20 및 30 vol% 몰라이트('M-series'

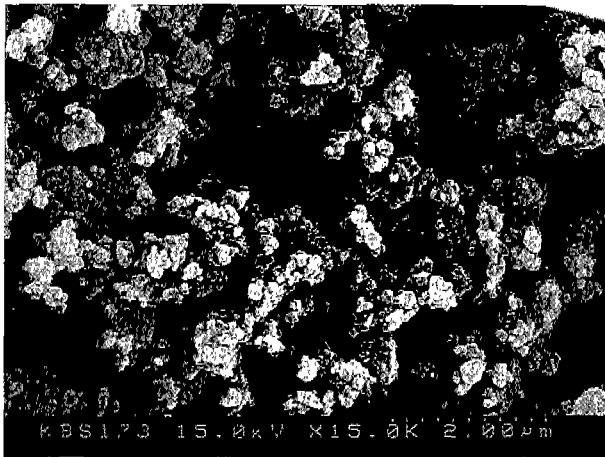
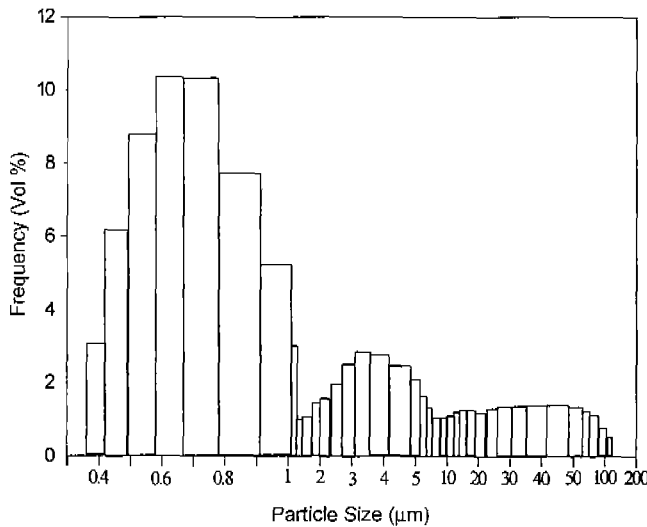


Fig. 1. Particle size distribution and SEM micrograph of as-received mullite powder.

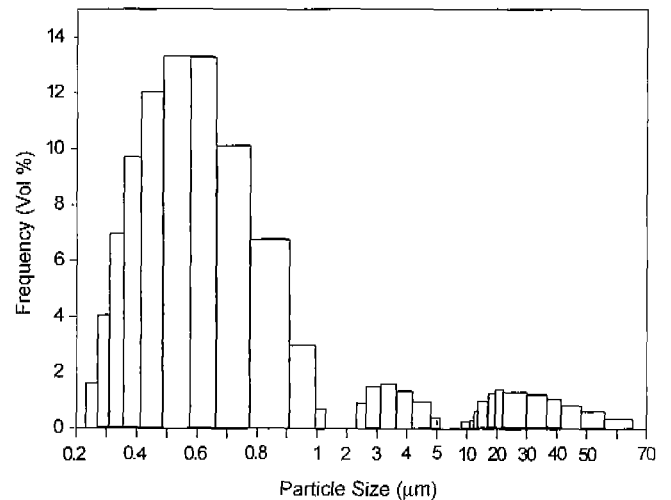


Fig. 2. Particle size distribution and SEM micrograph of as-received zirconia powder.

이라 칭함), 지르코니아(Z-series), 플라이트/지르코니아(MZ-series)(50/50, vol%) 현탁액을 분산제, 가소제, 결합제의 첨가량이 산화물 분말을 기준으로 하여 각각 3, 5, 6 wt%가 되게끔 조합하였다. 분산제(d), 분산제+가소제(dp), 분산제+가소제+결합제(dpb)를 각각 첨가한 현탁액을 만들었다. 분산제만 첨가된 30 vol% 플라이트의 경우는 30 M_d로, 분산제+가소제+결합제가 첨가된 20 vol% 플라이트/지르코니아 현탁액의 경우는 20 MZ_{dpb} 등으로 표기하였다. 산화물, 용매, 공정첨가제를 함유하는 조성물을 고밀도의 ZrO₂ lining 내에서 같은 재질의 grinding media를 사용하여 24시간 ball milling하였다.

산화물 입자의 분산성에 미치는 공정정보조제의 영향을 파악하기 위하여 10 vol% 산화물 현탁액에 대하여 침전시험을 행하였다. 유기용매의 증발을 억제시키기 위하여 현탁액을 20 mL 용량의 유리튜브에 주입하고 주입구를 막았다. 침전시험을 행하기 전에 튜브를 수차례 손으로 흔든 뒤 60분간 초음파 분산시켰다. 시간의 경과와 더불어 더 이상 침전물의 높이 변화가 없을 때까지 침강시켰다. 침전부피밀도는 산화물 분말의 무게를 메스튜브로부터 직접 읽은 최종 침전물의 높이에 해당하는 부피를 나눔으로써 결정하였다. 공정정보조제의 첨가량은 위에서 30 vol% 고체함량 현탁액 제조의 경우와 동일하게 하였다. 현탁액의 종류에 따른 표기방법 또한 위에서 언급한 경우와 일치시켰다.

Ball milling에 따른 산화물 입자크기의 변화에 미치는 공정정보조제의 영향은 레이저 산란법(Mastersizer, Malvern Instruments Ltd.)으로 현탁액의 입자크기를 분석함으로써 검토되었다. 응집입자의 미세구조는 투과전자현미경(TEM, JEM-2010, Jeol, Japan)을 사용하여 관찰되었다. 현탁액의 레올로지 성질은 controlled stress rheometer(CSL500, Carri-MED Ltd., England)의 콘-평판계에서 지름 4 cm, 2° 콘을 사용하여 20±0.1°C에서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자의 분산성

현탁액내에서 입자들이 효과적으로 분산되어 있다면, 입자들은 느린 속도로 침강하여 최종적으로 보다 높은 충전밀도(packing density)를 나타낼 것이다. 현탁액 M, Z, MZ-series의 침전부피밀도를 Fig. 3에 나타내었다. 공정정보조제의 도입은 현탁액의 침전밀도를 증가시켰으나, 그 증가의 정도는 현탁액의 조성물에 따라서 다소 상이하였다. 산화물의 종류에 관계없이 현탁액의 침전밀도는 분산제만을 첨가한 경우가 가장 컸으며 분산제, 가소제, 결합제를 동시에 첨가한 경우가 상대적으로 제일 작았다. 현탁액 10Z_d와 10Z_{dp}에 있어서는 60일 경과 이후까지도 침강이 계속되었다.

현탁액의 안정성은 입자간 거리의 함수로써의 퍼텐셜 에너지 곡선(potential energy curves)을 이용하여 검토되어질

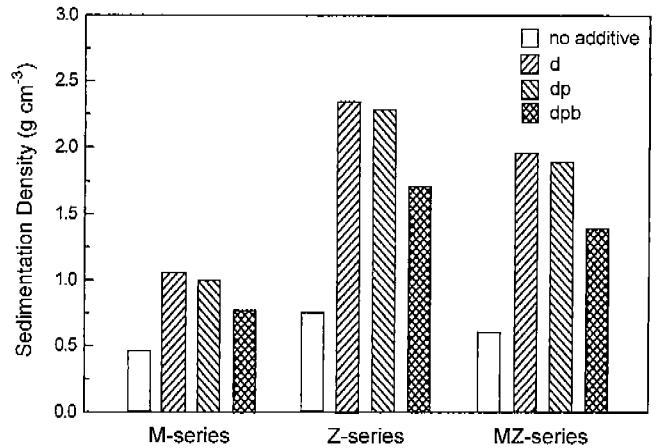


Fig. 3. Sedimentation bulk density of 10 vol% mullite(M-series), zirconia(Z-) and mullite/zirconia(MZ-) suspensions with processing modifiers.

수 있다. DLVO 이론에 의하면, 전체 에너지 곡선은 van der Waals 힘과 입자를 둘러싸고 있는 전기 이중층에서 발생하는 반발력의 합이다. 전체 에너지 곡선에서 다음의 3가지의 특성이 관찰된다. (1) 응집된 입자들이 결합되는 제1 극소점(primary minimum)이 있다. (2) 입자사이의 액체 막(liquid film)에 의해서 다소간의 안정화를 제공할 수 있는 제2 극소점(secondary minimum)은 항상 존재하는 것은 아니다. (3) 에너지 장벽은 입자사이의 접촉을 방해한다. 제1 극소점과 제 2극소점 사이에 존재하는 에너지 장벽이 작으면 입자들이 보다 용이하게 응집하여 현탁액은 불안정하게 되며, 그 반대의 경우는 제2 극소점에서 비교적 약한 응집체를 형성할 것이다.

분산제만을 함유하는 경우에 비하여 현탁액 10 M_{dp}, 10 Z_{dp}, 10 MZ_{dp}에서의 침전밀도의 미소한 감소는 첨가되어진 가소제(dibutyl phthalate)가 poly(ethylene glycol)의 경우처럼^{29,30)} 입자사이에서 유기가교(organic bridges)를 형성하여 분산성을 다소간 저하시켰기 때문인 것 같다. 다수의 공정정보조제가 동시에 첨가되는 경우, 현탁액의 분산성은 입자표면 위에 첨가성분의 경쟁적 흡착에 의존한다.²⁹⁻³²⁾ 결합제를 함유하는 현탁액에서의 침전밀도의 현저한 감소는 분산제에 우선하여 결합제(PVB)의 극성인 -OH 측면 기(side groups)가 입자표면과의 부착력을 제공하고 또한 이 측면 기의 쌍극자 인력은 분자간 인력을 유발하여 응집구조를 만들며 아울러 결합제의 이러한 작용이 극성용매인 MIBK와 이에 용해된 약한 양이온 분산제인 'Hypermer' KD-1에 의한 입자의 하전과 입체적 방해로 인하여 생성된 입자간 반발 퍼텐셜 에너지를 상당량 상쇄시켜 에너지 장벽을 낮추는데 기인하는 것으로 생각된다.

Ball milling에 따른 입자크기분포에 미치는 공정정보조제의 영향을 조사하고, M 및 Z-series에 대하여 Fig. 4에 나타내었다. Ball milling에 의해서 출발물질을 구성하는 조립자

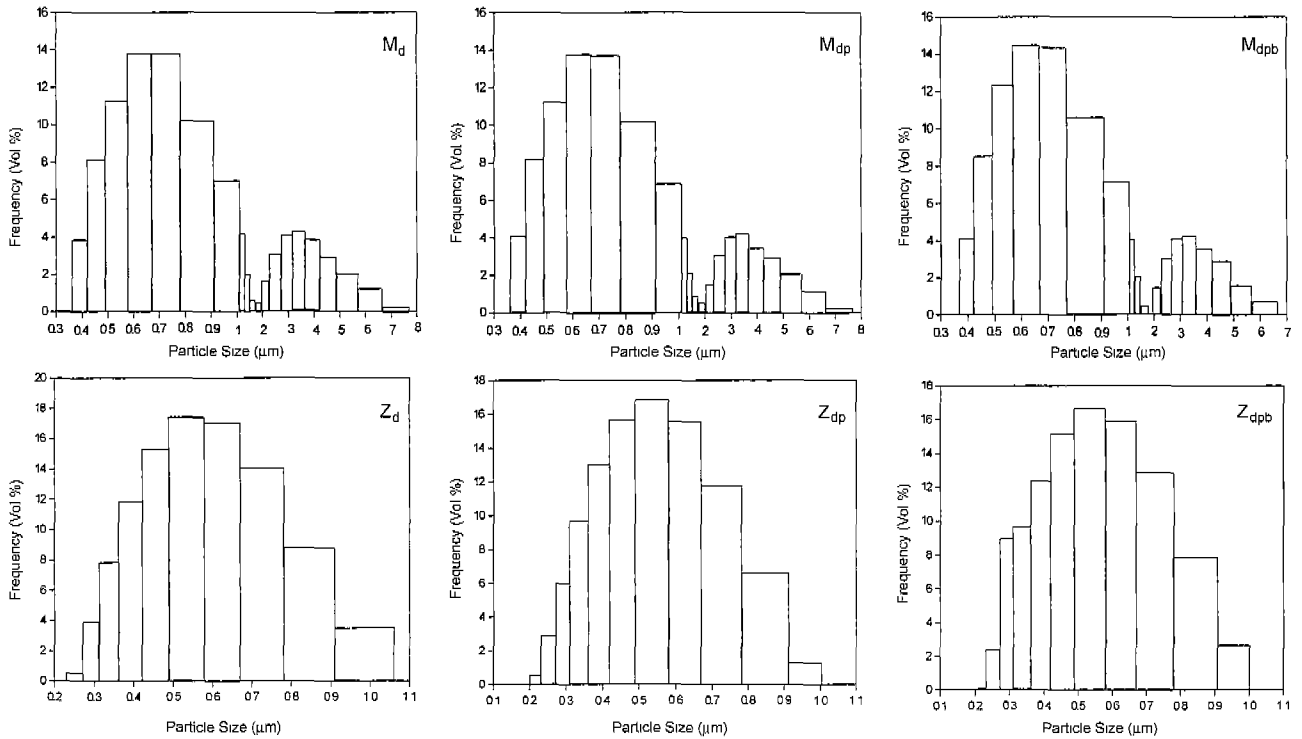


Fig. 4. Particle size distribution of ball-milled 30 vol% mullite(M-series) and zirconia(Z-) with processing modifiers.

(Figs. 1,2)가 미분화되어, 현탁액 M-series에서는 <1 μm와 2~7.7 μm 범위의 bimodal한 입자크기분포를 나타낸 반면에 Z-series에서는 0.36~1.06 μm의 비교적 좁은 범위내에서 unimodal한 입자크기분포를 나타내었다. 그러나 ball milling 한 현탁액 M-series와 Z-series에 있어서 입자크기분포에 미치는 공정정보조제의 영향은 뚜렷하지 않았다. 투과전자현미경을 이용하여 관찰한 응집입자의 미세구조(Fig. 5)에 있어서도 현탁액 M_{dpb} 및 Z_{dpb}의 경우를 현탁액 M_d 및 Z_d의 각각과 비교하면, 나노크기 1차 입자(nano-sized primary particles)의 보다 심한 응집화를 제외하고는 응집입자의 크기에 있어서의 명확한 차이를 확인할 수 없었다. 그러나 입자크기분포에 미치는 공정정보조제의 영향에 관한 이러한 결과가 ball milling을 행하지 않은 경우에도 동일한 경향을 나타낸다고는 볼 수 없을 것 같다. Ball milling을 행하지 않은 10 M_{dpb}(Z_{dpb}) 현탁액에서는 ball milling을 통하여 파괴되어 질 수 있는, 10 M_d(Z_d)에서의 경우보다 상대적으로 많은 또는(그리고) 큰 응집체가 침강과정중 생성될 수 있기 때문이다(충전밀도의 감소, Fig. 3).

3.2. 레올로지 성질

20 및 30 vol% 플라이트, 지르코니아, 플라이트/지르코니아 현탁액의 전단속도-겔보기점도에 미치는 공정정보조제의 영향을 각각 Figs. 6,7에 나타내었다. 모든 현탁액은 전반적으로 전단속도가 증가할수록 점도가 감소하는 의사소성유동(pseudo-plastic flow; shear thinning)을 나타내었으나 shear

thinning의 경향은 첨가된 공정정보조제에 따라서 다소 상이하였다. 산화물의 종류와 현탁액의 농도에 관계없이 결합제를 함유하는 분산계의 점도가 주어진 전단속도(<1000 s⁻¹)하에서 제일 컸다. 분산제만을 첨가한 경우와 분산제와 가소제를 함께 첨가한 경우의 비교적 높은 전단속도(>100 s⁻¹)에서의 점도는 유사하였다. 전단속도의 증가와 더불어 shear thinning의 정도는 대체로 감소하였다. 현탁액의 농도에 관계없이 첨가되어진 분산제는 효과적으로 입체적 반발력을 부여하였으며, 가소제로 사용한 저분자 dibutyl phthalate는 현탁액의 점도에 큰 영향을 미치지 않는 않았다.

현탁액 M-series에 있어서 결합제를 함유하는 30 vol% 현탁액(30 M_{dpb})은 20 M_{dpb}에 비하여 낮은 전단속도(<50 s⁻¹)로부터 높은 전단속도(~300 s⁻¹)에 이르기까지 점도에 있어서 one order정도의 증가를 나타내었으나, 현탁액 30 M_d 및 30 M_{dp}의 경우는 동일한 공정정보조제를 갖는 20 vol% 현탁액(20 M_d, 20 M_{dp})과 비교하여 전단속도의 어느 임계값(~200 s⁻¹) 이하에서는 오히려 점도가 다소간 낮았으며 그 이상으로 전단속도가 증가함에 따라서 거의 유사한 점도를 나타내었다. 일반적으로 현탁액의 점도는 고체함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내나, 본 연구에서처럼 분산제의 첨가량을 산화물을 기준으로 한 경우는 고체함량의 증가와 더불어 도입되는 분산제의 양이 증가하기 때문에 현탁액의 안정성에 미치는 농도의 영향은 거의 없는 것 같으나 과량의 분산제의 첨가는 후속의 하소공정에서 문제를 야기시킬 수 있다. 그러나 고체함량의 증가에 따른 결합제의 증가는 입

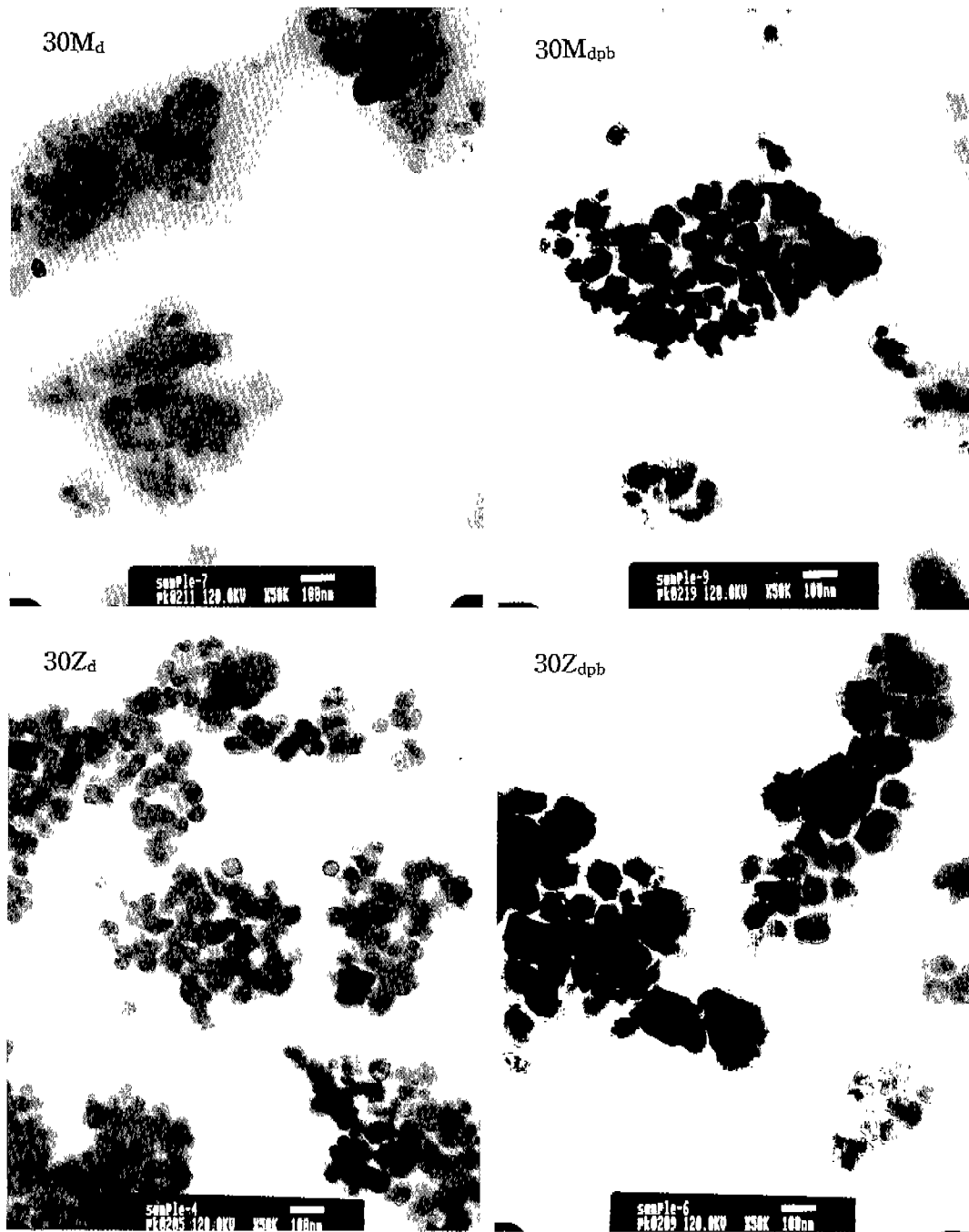


Fig. 5. TEM micrographs of ball-milled 30 vol% mullite(30 M_d, 30 M_{dpb}) and zirconia(30 Z_d, 30 Z_{dpb}) with processing modifiers.

자의 응집을 촉진시켜 현탁액의 점도를 상승시킨다. 현탁액 Z-series에 있어서 shear thinning에 미치는 현탁액의 농도와 공정정보조제의 영향은 대체로 M-series의 경우와 유사하였다. 현탁액 20 Z_{dpb}에서는 전단속도-점도의 상관곡선이 변곡점 (~200 s⁻¹)을 갖는데 반하여 30 Z_{dpb}에서는 거의 일정한 기울기를 가지고 전단속도의 증가와 함께 점도가 감소하였다. 현탁액의 농도에 관계없이 주어진 전단속도의 범위내에서 결합제를 함유하는 경우와 함유하지 않는 경우의 점도차이는

거의 비슷하였으나, 결합제를 함유하지 않는 현탁액 Z_d와 Z_{dp}의 점도차이는 20 vol%에 비하여 30 vol% 현탁액의 경우가 특히 높은 전단속도(>200 s⁻¹)하에서 작았다. 한편 몰라이트와 지르코니아가 혼합되어진 MZ-series에서, 현탁액의 점도를 <1 Pa.s로 낮추는데 요구되어지는 최소한의 전단속도가 20 MZ_{dpb}의 경우는 70 s⁻¹정도인데 반하여 30 MZ_{dpb}의 경우는 이보다 훨씬 높은 300 s⁻¹정도이었다. 이것은 고체함량 및 결합제의 증가에 따른 입자의 응집기회의 증가와

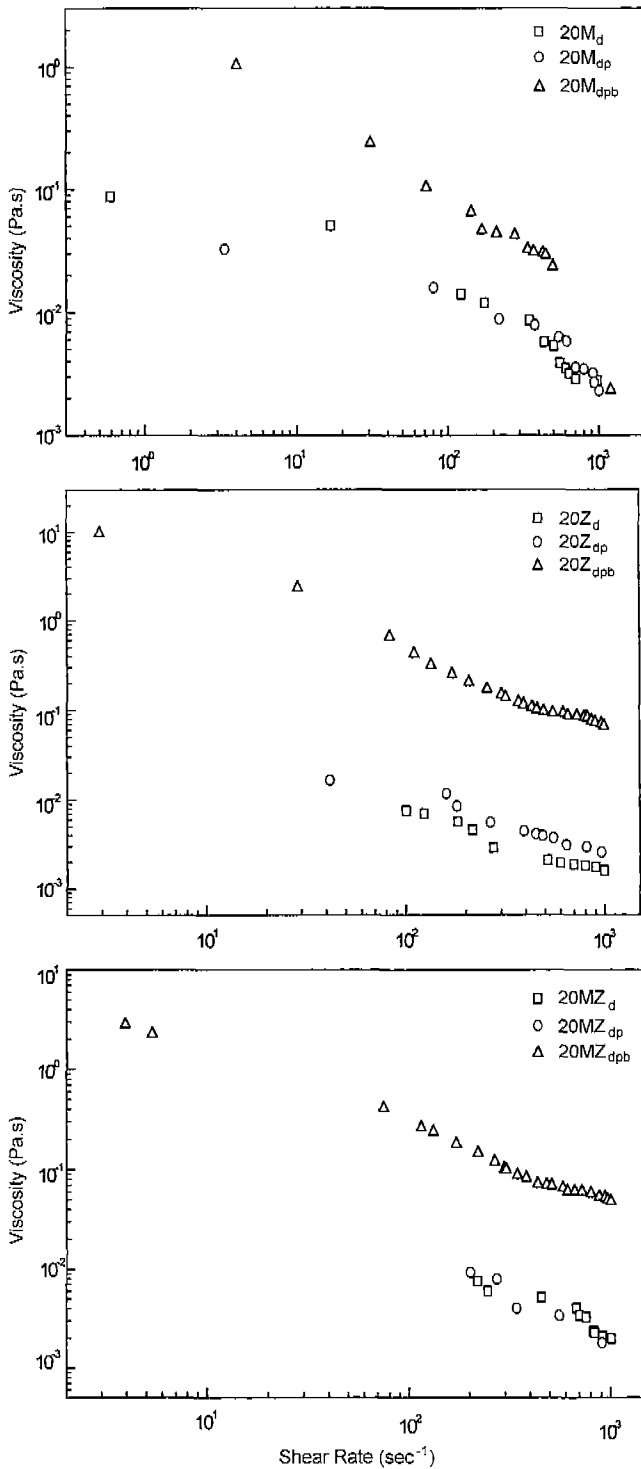


Fig. 6. Log-log plot of apparent viscosity of 20 vol% mullite (M-series), zirconia(Z-) and mullite/zirconia(MZ-) suspensions with processing modifiers as a function of shear rate.

상대적으로 강한 응집강도에 기인하는 것으로 여겨진다. 진한 농도의 안정한 콜로이드 현탁액은 전단에 의해서

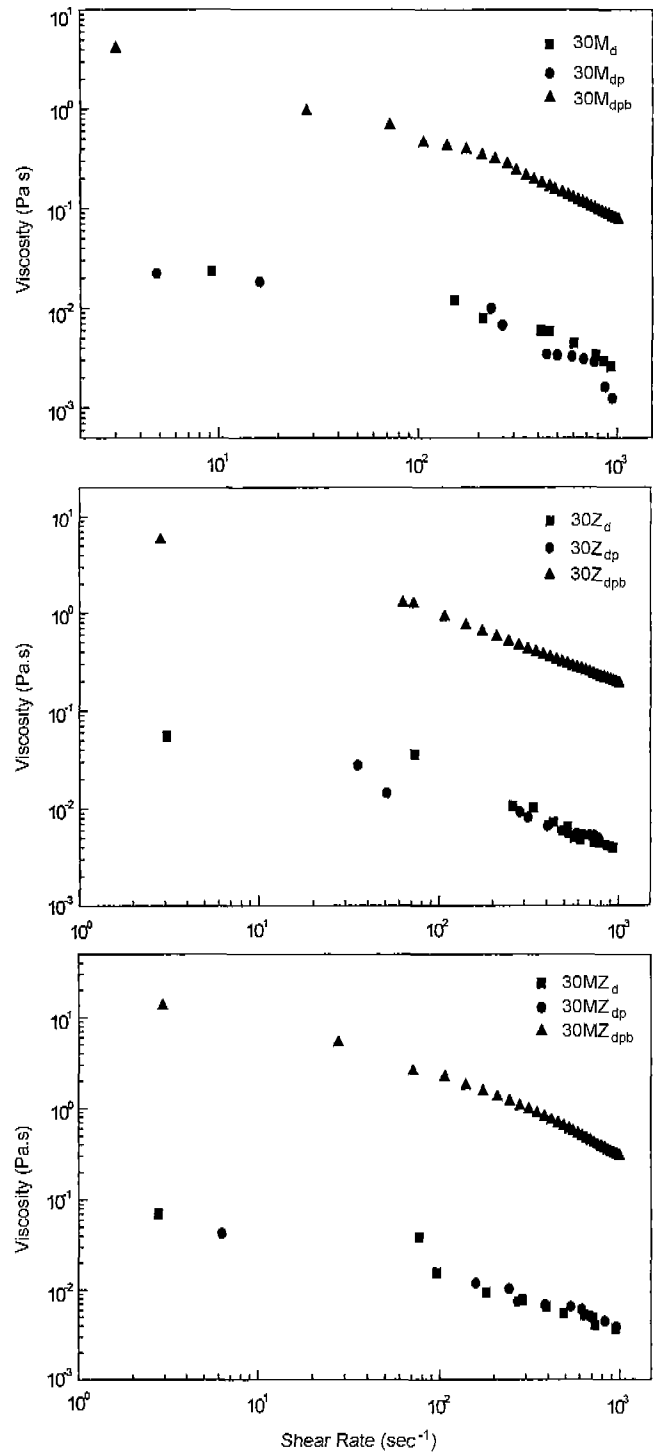


Fig. 7. Log-log plot of apparent viscosity of 30 vol% mullite (M-series), zirconia(Z-) and mullite/zirconia(MZ-) suspensions with processing modifiers as a function of shear rate.

shear thinning 거동을 나타낸다.³³⁾ 낮은 전단속도하에서는 열운동에 의해서 현탁액은 평형구조에 가까이 도달하게 되지만, 전단속도가 높아지게 되면 점성력(viscous flow)이 현

탁액의 구조에 더 큰 영향을 미치게 되고 이로 인한 shear thinning이 일어난다. 다른 한편으로는, 응교된 현탁액에서 입자간 상호작용에 의해서 형성된 응집구조의 파괴에 따른 shear thinning이 있을 수 있다. 전단속도가 증가할 때 점성력은 응집체의 크기를 감소시킬 수 있고, 이 과정에서 응집체 사이에 부동화된 분산매가 유출되어 유동성이 증가하게 된다. 일반적으로 진한 농도의 현탁액은 응교의 정도가 심하고, 따라서 더욱 힘들게 shear thinning하게 될 것이다. 이러한 관점에서 보면, 결합제를 함유하는 현탁액의 지속적인 shear thinning 거동은 ball milling과정 중 응집입자의 부적당한 감소나 불완전한 안정화(입자의 재응집)에 따른 입자의 강한 응교에 기인하는 것으로 일단은 생각해 볼 수 있다. 그러나 ball milling후의 입자크기분포(Fig. 4) 및 미세구조(Fig. 5)는 결합제를 함유하는 분산계가 그렇지 않는 분산계에 비하여 ball milling 효과를 저해시킨다는 뚜렷한 근거를 제시하지 못하고 있다. 따라서 결합제를 함유하는 현탁액에서의 상대적으로 높은 점도는 응집입자의 보다 강한 결합에 기인하는 것으로 생각된다. 현탁액내에 존재하는 모든 응집체가 동일한 강도를 갖는다고 볼 수 없으며, 따라서 전단속도의 증가와 더불어 약한 결합을 갖는 응집체부터 순차적으로 파괴되면서 점도는 지속적으로 감소될 것이다. 이러한 입자의 응집화는 분산제 또는 분산제+가소제를 사용한 현탁액에서는 안정한 입체적 반발로 인하여 그 정도가 약하여 산화물의 농도에 관계없이 전단속도 >200 s⁻¹에서 점도의 변화에 큰 영향을 미치지 않는으나, 결합제가 첨가된 경우의 30 vol% 현탁액에서는 일련의 강한 응집체의 존재로 인하여 지속적인 shear thinning을 유발하는 것 같다.

4. 결 론

알루미늄, 지르코니아 및 이들의 혼합물 입자를 함유하는 비수성 테이프 캐스팅슬러리의 제조과정에서 첨가되어지는 공정정보조제가 분산계의 안정성 및 레올로지 성질에 미치는 영향을 침전밀도, 입자크기분포, 점도의 측정 및 현미경관찰을 통하여 검토하였다.

분산제의 첨가는 현탁액의 침전밀도를 전반적으로 향상시켰으나 여기에 결합제를 추가적으로 도입하는 유기가교의 형성으로 인하여 침전밀도를 상당량 감소시켰다. 그러나 ball milling에 따른 입자크기분포에 미치는 첨가되어진 공정정보조제(분산제, 분산제+가소제, 분산제+가소제+결합제)의 영향은 뚜렷하지는 않았다. 모든 현탁액은 의가소성유동을 나타내었으나 전단속도의 증가시 shear thinning의 정도는 감소하였다. 결합제의 사용은 보다 일련의 강한 응집입자를 생성시키고, 이로 인하여 전단속도의 증가와 더불어 연속적인 응집입자의 파괴에 따른 지속적인 shear thinning을 나타낸 반면에 분산제 또는 분산제+가소제만을 함유하는 현탁액은 높은 전단속도하에서는 점도의 변화가 작았다. 분산제 또는 분

산제+가소제를 함유하는 현탁액은 농도(20 및 30 vol%)에 관계없이 유사한 shear thinning를 나타내었으나 결합제를 추가로 함유하는 높은 농도의 경우가 낮은 농도에 비하여 주어진 범위의 전단속도(<300 s⁻¹)하에서 대체로 점도가 높았으며 일정한 shear thinning를 나타내었다.

감사의 글

“이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었음”(KRF-99-042-E00132 E5203).

REFERENCES

1. J. S. Moya and M. I. Osendi, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite/ZrO₂ Composites," *J. Mater. Sci.*, **19**, 2909-2914 (1984).
2. S. Prochazka, J. S. Wallace and N. Claussen, "Microstructure of Sintered Mullite-zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(8), C-125-C-127 (1983).
3. Q. M. Yuan, J. Q. Tan and Z. G. Jin, "Preparation and Properties of Zirconia-toughened Mullite Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 265-267 (1986).
4. J. S. Moya and P. Miranzo, "Influence of Processing Methods on Microstructural and Mechanical Properties of R. S. Mullite/ZrO₂ Composites"; pp. 1317-1324 in *High Tech Ceramics*. Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987.
5. D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain, *Transformation Toughening of Ceramics*, pp. 57-93, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1989.
6. N. Claussen and J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered, In Situ Reacted Mullite-zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(3-4), 228-229 (1980).
7. E. I. D. Rupo and M. R. Anseau, "Solid State Reactions in the ZrO₂SiO₂-Al₂O₃ System," *J. Mater. Sci.*, **15**, 114-118 (1980).
8. J. S. Wallace, G. Petzow and N. Claussen, "Microstructure and Property Development in *Situ*-reacted Mullite-ZrO₂ Composites"; pp. 436-442 in *Advanced in Ceramics*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia. Ed. by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1984.
9. J. S. Moya and M. I. Osendi, "Effect of ZrO₂(ss) in Mullite on the Sintering and Mechanical Properties of Mullite/ZrO₂ Composites," *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 599-601 (1983).
10. J. M. Rincon, T. R. Dinger, G. Thomas, J. S. Moya and M. I. Osendi, "Microstructure of Mullite/ZrO₂ and Mullite/Al₂O₃/ZrO₂ Tough Ceramic Composites," *Acta Metall.*, **35**(5), 1155-1179 (1987).
11. M. G. M. U. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, "Properties of Zirconia-toughened Mullite Synthesized by the Sol-gel Method"; pp. 553-566 in *Advances in Ceramics*, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III. Ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida. American Ceramic Society,

- Westerville, OH, 1988.
12. H. Kamiaka, C. Yamagishi and J. Asaumi, "Mechanical Properties and Microstructure of Mullite-SiC-ZrO₂ Particulate Composite"; pp. 509-518 in Ceramic Transactions, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites. Ed. by S. Somiya, R. F. Davis and J. A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
 13. H. Shiga, M. G. M. U. Ismail and K. Katayama, "Sintering of ZrO₂ Toughened Mullite Ceramics and its Microstructure," *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed.*, **99**, 782-786 (1991).
 14. K. Rundgren, P. Elfving, R. Pompe, K. P. D. Lagerlof and B. Larsson, "Comparative Study of Sol-gel Prepared Mullite and Mullite-ZrO₂ Composites With and Without Y₂O₃"; pp. 1043-1052 in Advances in Ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III. Ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
 15. P. D. D. Rodrigo and P. Boch, "High-purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering," *Int. J. High Technol. Ceram.*, **1**, 3-30 (1985).
 16. P. Boch, J. P. Giry and P. D. D. Rodrigo, "Reaction Sintering of Mullite and Zirconia-mullite Ceramics"; pp. 307-314 in Ceramic Materials and Components for Engines. Ed. by W. Bunk and H. Hausner. Deutsche Keramische Gesellschaft, Bad Honnef, FRG, 1986.
 17. 손영권, 이윤복, 김영우, 오기동, 박홍채, "침투된 지르코니아-몰라이트 복합체의 미세구조 및 기계적 성질," *한국세라믹학회지*, **37**(2), 174-180 (2000).
 18. R. E. Mistler, D. J. Shanefield and R. B. Runk, "Tape Casting of Ceramics"; pp. 411-448 in Ceramic Processing Before Firing. Ed. by G. Y. Onoda and L. L. Hench. Wiley, New York, 1978.
 19. J. C. Williams, "Doctor Blade Process"; pp. 173-198 in Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 9, Ceramic Fabrication Processes. Ed. by F. F. Y. Wang. Academic press, New York, 1976.
 20. D. S. Park, C. W. Kim and C. Park, "Anisotropy of the Silicon Nitride Prepared by Tape Casting," *Kor. J. Ceram.*, **5**(2), 119-124 (1999).
 21. F. F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 3-15 (1989).
 22. D. Hotza and P. Greil, "Review: Aqueous Tape Casting of Ceramic Powders," *Mater. Sci. Eng.*, **A202**, 206-217 (1995).
 23. H. S. Shin, D. K. Lee, C. Y. Kang, J. W. Choi, H. J. Kim and S. J. Yoon, "Rheology of Slurries and Effects of Polymer Volume Ratio in Aqueous PZT Tape Casting," *Kor. J. Ceram.*, **7**(1), 16-19 (2001).
 24. M. D. Sacks and C. S. Khadilkar, "Milling and Suspension Behavior of Al₂O₃ in Methanol and Methyl Isobutyl Keton," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(7), 488-494 (1983).
 25. K. P. Plucknett, C. H. Caceres and D. S. Wilkinson, "Processing of Tape-cast Laminates Prepared from Fine Alumina/Zirconia Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(8), 2137-2144 (1994).
 26. U. Paik, V. A. Hackley and H. W. Lee, "Dispersant-binder Interactions in Aqueous Silicon Nitride Suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(4), 833-840 (1999).
 27. R. Moreno, "The Role of Slip Additives in Tape-casting Technology: Part I-Solvents and Dispersants," *Engineering*, **71**(10), 1521-1531 (1992).
 28. U. Paik, "Comparative Adsorption of Dispersant and Binder on Alumina and Its Effects on the Electrokinetic Behavior in Aqueous Media," *Kor. J. Ceram.*, **4**(4), 292-296 (1998).
 29. J. R. Morris and W. R. Cannon, "Rheology and Component Interactions in Tape Casting Slurries"; pp. 145-142 in Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 60, Defect Properties and Processing of High-technology Nonmetallic Materials. Ed. by Y. Chen, W. D. Kingery and R. J. Stokes, Pennsylvania, 1986.
 30. L. Braun, J. R. Morris and W. R. Cannon, "Viscosity of Tape Casting Slips," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(5), 727-729 (1985).
 31. K. Mikeska and W. R. Cannon, "Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate"; pp. 143-183 in Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics. Ed. by J. A. Mangels and G. L. Messing, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1983.
 32. W. R. Cannon, R. Becker and K. R. Mikeska, "Interactions Among Additives Used for tape Casting"; pp. 525-541 in Advances in Ceramics, Vol. 26, Ceramic Substrates and Packages for Electronic Applications. Ed. by M. F. Yan, K. Niwa, H. M. O'Bryan and W. S. Young, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
 33. C. G. de Kruif, Hydrodynamics of Dispersed Media, Ed. by J. P. Hulin, A. M. Cazabat, E. Guyon and F. Carmona, p. 79, Elsevier, North Holland, 1990.