

Fabrication of porous titanium oxide-manganese oxide ceramics with enhanced anti-static and mechanical properties

Dongsu Yu, Kwang-Taek Hwang, Jong-Young Kim[†], Jong-Yeol Jung, Seung-Woo Baik* and Wooyoung Shim**

Icheon Branch, Korea Institution of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

*Maxtech Co. Ltd., Daegu 42702, Korea

**Department of Advanced Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

(Received October 8, 2018)

(Revised November 6, 2018)

(Accepted November 15, 2018)

Abstract Recently, porous ceramic materials with anti-static performance are urgently needed for semiconductor and OLED/LCD display manufacturing industry. In this work, we fabricated porous titanium manganese oxide ceramics having the surface resistivity of 10^8 - 10^{10} ohm and enhanced mechanical strength by partial sintering method using nanosized titanium oxide. By addition of nano-sized titanium oxide in the matrix, neck formation between grains was strengthened, which remarkably increased flexural strength up to 170 MPa (@porosity: 15 %), 110 MPa (@porosity: 31 %), compared to 80 MPa (@porosity: 26 %) for pristine titanium manganese oxide ceramics. We evaluated the performances of our ceramics as air-floating module for OLED flexible display manufacturing devices.

Key words Porous ceramic, Titanium oxide, Manganese oxide, Anti-static, Flexural strength, Air-floating

우수한 대전방지 및 기계적 성질을 가지는 다공성 산화티탄-산화망간 세라믹스 제조

유동수, 황광택, 김종영[†], 정종열, 백승우*, 심우영**

한국세라믹기술원 이천 분원, 이천, 17303

*(주)맥테크, 대구, 42702

**연세대학교 신소재공학과, 서울, 03722

(2018년 10월 8일 접수)

(2018년 11월 6일 심사완료)

(2018년 11월 15일 게재확정)

요약 최근 반도체, 디스플레이 제조장비용 세라믹소재로 대전방지 기능을 가지는 다공성 세라믹스가 시급히 요구되고 있다. 본 연구에서는 다공성 산화티탄-산화망간 기지상에 산화티탄 나노분말을 첨가하여 부분소결함으로써 10^8 - 10^{10} ohm의 표면저항을 가지고 향상된 기계적 강도를 가지는 다공성 세라믹스를 제조하였다. 나노 크기의 산화티탄 분말을 첨가함으로써 입자 사이의 목 형성을 강화하였고, 그 결과 격임강도를 170 MPa(@기공률 15%), 110 MPa(@기공률 31%) 수준으로 증가시킬 수 있었다. 이는 P-25를 첨가하지 않았을 때의 격임강도(80 MPa @ 기공률 26%)에 비하여 주목할만큼 증가한 값으로 단순한 기공률 감소가 아닌 목 형성등 미세구조 변화에 따른 것으로 판단된다. 개발 세라믹스를 적용한 OLED 유연소자 제조공정용 공기부상용 모듈을 제작하여 진공척의 성능을 평가하였다.

1. 서론

다공성 세라믹(Porous ceramic)은 여과(Filtration), 흡착(Absorption), 촉매(catalysts), 담체(Catalyst supports),

경량재료(lightweight structural materials) 등 다양한 산업분야에 적용되고 있다[1-11]. 최근 반도체 및 디스플레이 제조 공정장비에 사용되는 핸들러(Handler), 진공척(Vacuum chuck), 노광척(Photomask chuck), 공기부상척(Air-floating chuck) 등 다양한 모듈에 기관 흡착 또는 공기 부상을 위하여 다공성 세라믹이 이용되고 있다. 최근에는 이러한 세라믹 소재에 대전방지(anti-static) 기능

[†]Corresponding author
E-mail: jykim@kicet.re.kr

이 제품 수율을 높이기 위해 필수적으로 요구되고 있다. 5세대 이상 LCD 디스플레이 공정에서 1 m 이상 대형유리기판의 사용이 보편화되면서 대형화가 진행되고 있으며, 이와 더불어 기판 흡착을 위한 진공척의 대전방지 기능등 고기능화에 대한 요구가 급증하고 있다. 또한 OLED 기판을 다루는 공정에서 사용되는 공기 부상척(Air-floating chuck)을 위한 다공성 대전방지 세라믹 소재가 요구되고 있다. 특히 플라스틱 기판을 사용하는 OLED, Flexible display 공정에는 대전방지 기능이 필수적이다. 기존에는 전도성 물질을 수지와 복합화하여 코팅하였으나 내마모성에 문제가 있어 최근에는 전도성 내마모 세라믹이 대안으로 떠오르고 있다.

기판 흡착(Absorption) 및 공기 부상(Air-floating)을 위하여 적어도 5 % 이상의 개기공(open pore)을 갖는 다공성 세라믹이 필요하다. 이러한 다공성 세라믹을 제조하는 공정은 부분소결(partial sintering), 복제템플릿법(replica templates), 직접발포 법(direct foaming) 등이 알려져 있으나[12], 부분소결법(partial sintering)은 다공성 세라믹을 만드는 가장 전통적인 방법 중 하나이면서도 최근 많은 기술적인 진보를 이루어왔다. 성형체의 입자들을 열처리 공정을 통하여 표면 확산(surface diffusion) 또는 증발-응결(evaporation-condensation) 과정을 통하여 결합이 형성되도록 하고, 열처리과정 중 완전소결이 이루어지지 않도록 함으로써 균일한 다공성구조를 이루도록 하는 방법이다. 기공 크기(pore size)와 기공율(porosity)을 원료 입자의 크기와 소결정도를 조절함으로써 제어하게 된다. 다공체의 기계적 성질은 기공율, 기공크기 뿐만 아니라, 입자(grain)간의 목형성(neck growth)에 의존하게 된다. 많은 경우, 부분소결법을 이용하여 세라믹의 다공구조를 유도하고 프리트(frit) 등 용제를 첨가함으로써 입자 사이의 목형성(neck formation)을 강화하여 우수한 기계적 강도를 지니는 다공성 세라믹소재를 개발하고자 하는 시도가 알려져 있다. Green 등은 표면확산(surface diffusion)에 의한 인접한 그레인 간의 목형성이 모듈러스(elastic modulus) 값을 완전 소결체의 10 %까지 증가시킴을 보인바 있다[13, 14]. 이러한 방법에 의한 기공률은 대개 50 % 이하까지 가능하며 산업적으로는 에어레이션 필터(aeration filters)[15], 정수필터(water purification membranes)[4] 등에 사용되고 있다. 또한, Suzuki *et al.*과 She *et al.* 등에 의하면 반응소결(reactive sintering)을 이용한 부분소결법은 반응물이 그레인에 에피택시얼하게 석출되어 잘 발달된 목형성 구조를 이룬다고 알려져 있다[16-20]. 최근에는 방전플라즈마 소결법(spark plasma sintering)을 이용하여 기계적 강도가 우수한 다공성 알루미늄 복합체를 얻었으며 이는 강한 목형성으로 때문인 것으로 밝혀진 바 있다[21-23].

이러한 다공성 세라믹소재에 대전방지 기능을 부여하

기 위해서는 10^8 - 10^{10} ohm의 표면저항을 가지는 전기 전도성이 요구된다. 이를 위하여 다공성 알루미늄 등 세라믹소재에 흑연 등 전도성 소재를 복합화하여 전도도를 조절하려는 시도가 있었으나[24], 비산화 소결공정이 요구되고 지지상인 알루미늄 등이 매우 낮은 전기전도도를 가지므로 전도성을 조절하는데 한계가 있었다. 본 연구에서는 산화환원이 용이한 전이금속 산화물(Transition metal oxide)인 산화망간(MnO)를 산화티탄(TiO_2)에 첨가하여 대전방지에 적합한 10^8 - 10^{10} ohm의 표면저항을 가지며 우수한 기계적 강도를 가지는 다공성 세라믹을 개발하고자 하였다. 조립의 입자 크기를 가지는 산화물 복합체의 경우, 소결온도가 높아지고 목형성(neck growth)이 쉽잖아 기계적 강도가 떨어지는 문제점을 보인다. 따라서, 산화티탄 나노분말(Nano-sized powder)를 첨가하여 목형성을 낮은 소결온도에서도 용이하게 하여 기계적 강도(격임강도, flexural strength)를 증가시키고자 하였다. 그 결과, 15 %의 기공률에서도 170 MPa 이상 높은 격임강도를 갖는 우수한 기계적 성질의 다공성 세라믹을 합성할 수 있었으며 대전방지에 적합한 10^8 - 10^{10} ohm의 표면저항을 가지는 것도 확인할 수 있었다.

2. 실험

2.1. 원료

산화티탄 분말(98.5 %, 0.3 μ m, KA-300, Cosmo chem., 한국), 탄산망간(Hubei Kaiyuan Chemical, 중국), 산화크롬(99 %, GOST 2912-79, JSC“NPCC”, 일본)을 분말상태의 세라믹 원료로 사용하였다. 이러한 세라믹원료에 소결 후 다공성을 부여하기 위해 기공형성제로 흑연(graphite, 3~5.5 μ m, MGF 4 995, GK-graphite)을 첨가하여 복합분말을 제조하였다. P-25(TiO_2 , 20 nm, US Research Nanomater. Inc., 미국)을 분말상태의 원료를 첨가하여 복합분말을 제조하였다.

2.2. TiO_2 -MnO(TMO) 분말합성

TMO 슬러리를 제조하기 위해 증류수에 산화티탄, 탄산망간, 산화크롬을 질량비로 각각 8 : 1.5 : 0.5로 혼합하였다. 여기에 다공성 부여를 위해 흑연을 7.5 vol.% 첨가하였다. 사용된 분산제와 결합제는 polycarboxylate ammonium(Cerasperse 5468-CF, San Nopco Co. Ltd.)와 polyvinyl alcohol(PVA-205, Kuraray)이며 각각 고형분 대비 1.5 wt%와 1.5 wt%로 첨가하였다. 균일한 슬러리를 제조하기 위해 ϕ 10 mm 알루미늄 불을 이용하여 3 h 동안 110 rpm의 회전조건에서 불 밀링을 하였다. 제

조된 슬러리는 열풍온도 180°C, 배풍온도 80°C, 디스크 회전속도 10,000 rpm, 슬러리 투입량 0.3 L/min 조건으로 스프레이 드라이어(HCSY-01, 화창기연)를 이용하여 과립화하였다. 스프레이 드라이 후 제조된 TMO 분말 과립은 유동성이 뛰어나고 균일한 구형상을 나타내었다. 이후 154 μm sieve에 통과시켜 분말 상태로 완전 건조하였다. 이렇게 얻은 TMO 분말에 무수에탄올을 용매로 하여 P-25 고형분 30~40 wt%(조립 산화티탄 고형분 치환비율)를 추가로 첨가하였다. 균일한 슬러리를 제조하기 위해 ϕ 5 mm 알루미늄 볼을 이용하여 20시간 동안 120 rpm의 회전조건에서 볼 밀링을 하였다. 슬러리는 evaporator를 이용하여 45°C 3 h을 유지하여 건조 건조 하였다. 이후 154 μm sieve에 통과시켜 분말 상태로 완전 건조 하였다.

2.3. 성형 및 소결

과립을 bar 형 금속몰드(15 mm \times 80 mm)를 이용하여 일축가압성형(17 g, 2 ton, 2 min)하여 bar 형태로 압축 하였다. 성형체는 전기로를 사용하여 대기 분위기에서 각각 1100°C, 1200°C, 1300°C에서 1 h 동안 상압 소결하였다.

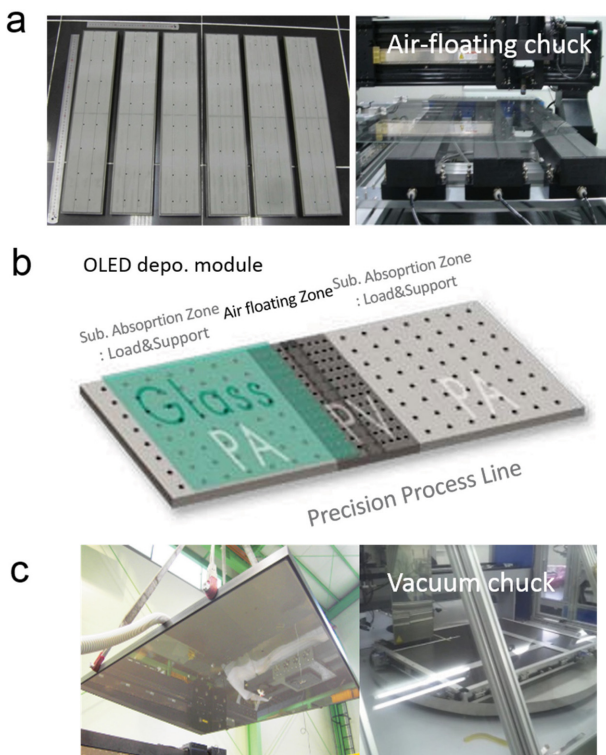


Fig. 1. (a) Air-floating device for OLED display manufacture. (b) A schematic of OLED deposition module using vacuum chucking and air-floating devices. In deposition process zone, air-floating is employed for fixing a substrate. For loading and supporting a substrate, vacuum chucking is used. (c) vacuum chucking device for LCD substrates.

2.4. 평가

소결한 시편의 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. X선 회절분석기(D/max-2500, RIGAKU, 일본)를 사용하여 결정상의 변화를 관찰하였다. 표면저항은 저항측정기(Trek resistance meter 152-1, TREK inc., USA)를 이용하여 측정하였다. 2단자법 프로브(152-2P), 또는 링형 단자법 프로브(152-CR-1)를 이용하여 ANSI/ESD 어소시에이션(association) 표준 중 평판물질에 대한 표준인 STM11.11(Surface resistance measurements of static dissipative planar materials) 및 IEC 61340-2에 준하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 XRD 분석

본 연구에서는 고온에서 소결되는 다공성 산화티탄(TiO_2)-산화망간(MnO) 복합화 세라믹스 (TMO)의 소결 온도를 획기적으로 낮추고, 목형성을 통하여 기계적 강도를 향상시키고자 산화티탄 원료분말($\sim 0.3 \mu\text{m}$)에 나노 크기의 입자 크기를 갖는 산화티탄 (P-25)를 첨가하여 1100~1300°C에서 소성함으로써 다공성 TMO 세라믹스를 제조하였다. P-25 나노분말을 30~40 % 범위에서 기존 산화티탄 원료를 치환함으로써 기계적 강도가 개선된 세라믹스를 제조하고자 하였다. P-25의 첨가량 및 소결 조건이 미세조직, 기공률 및 꺾임강도에 미치는 영향을 고찰하였다. XRD 회절패턴(Fig. 2)에 보이는 바와 같이 주 결정상은 TiO_2 이며 2차상으로 소량의 MnTiO_3 가 관

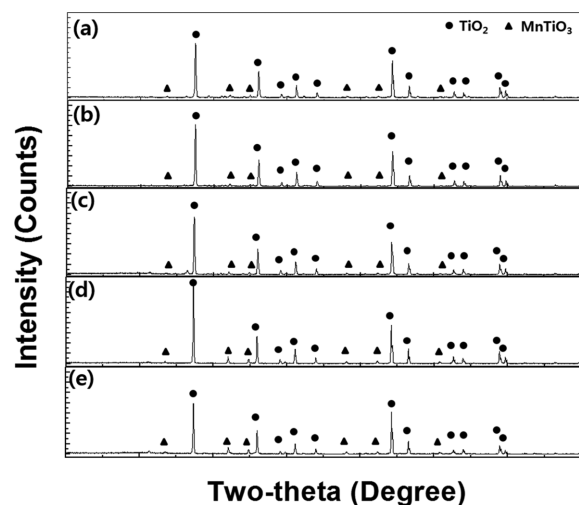


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the sintered specimens of TiO_2 - MnO (P-25 30%) sintered at (a) 1100°C and (c) 1200°C. TiO_2 - MnO (P-25 40%) (b) 1100°C, (d) 1200°C, and (e) 1300°C.

찰된다. P-25이 첨가된 TMO 세라믹스의 경우, XRD 회절패턴에서 첨가되지 않은 TMO 세라믹스의 피크 이외는 나타나지 않으며 다만, P-25 함량이 40%로 증가하고 온도가 1300°C로 증가할 경우, 다소 강도가 증가함을 알 수 있다. 이는 첨가된 P-25는 주로 TiO_2 결정상으로 존재하지만, 미세구조를 변화시켜 입자간 결합을 증가시키는 효과를 보임을 예상할 수 있다.

3.2. 미세구조분석

Fig. 3은 1200°C, 대기 분위기에서 1시간 동안 소결한 다공성 TMO 세라믹스(P-25 30%)에서 소결온도의 변화에 따른 미세조직의 변화를 보여준다. 소결온도가 1100°C에서 1300°C까지 증가함에 따라 기공이 점점 사라지고 밀도가 높아지며 1300°C 소결한 시편에서는 기공이 거

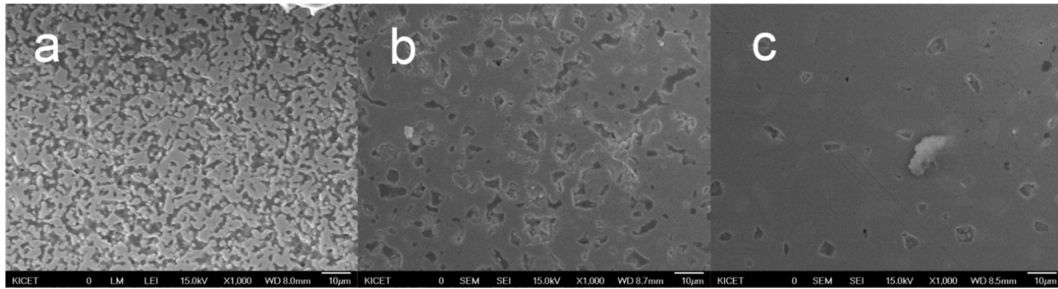


Fig. 3. FE-SEM images of TiO_2 -MnO (TMO) ceramics with 30% P-25 sintered at (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C.

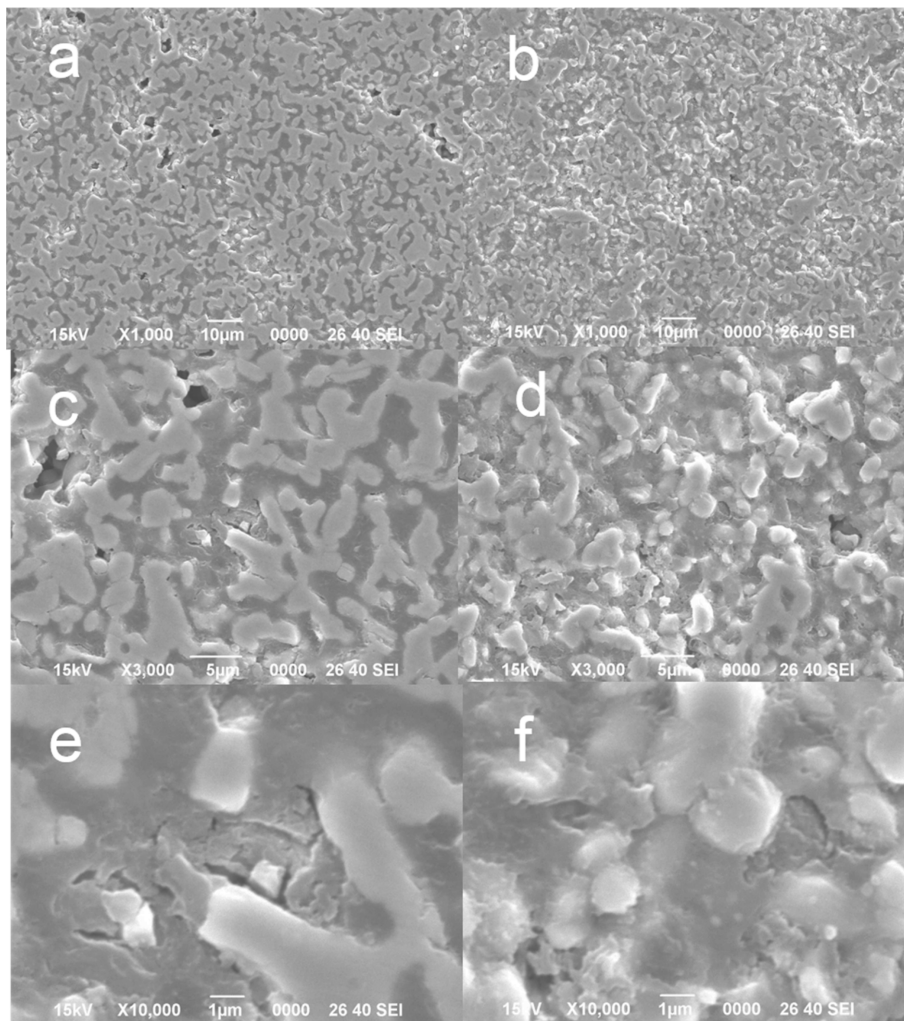


Fig. 4. FE-SEM images of TiO_2 -MnO (TMO) ceramics sintered at 1100°C with (a) 30% P-25, (b) 40% P-25, (c) 30% P-25, (d) 40% P-25, (e) 30% P-25, (f) 40% P-25.

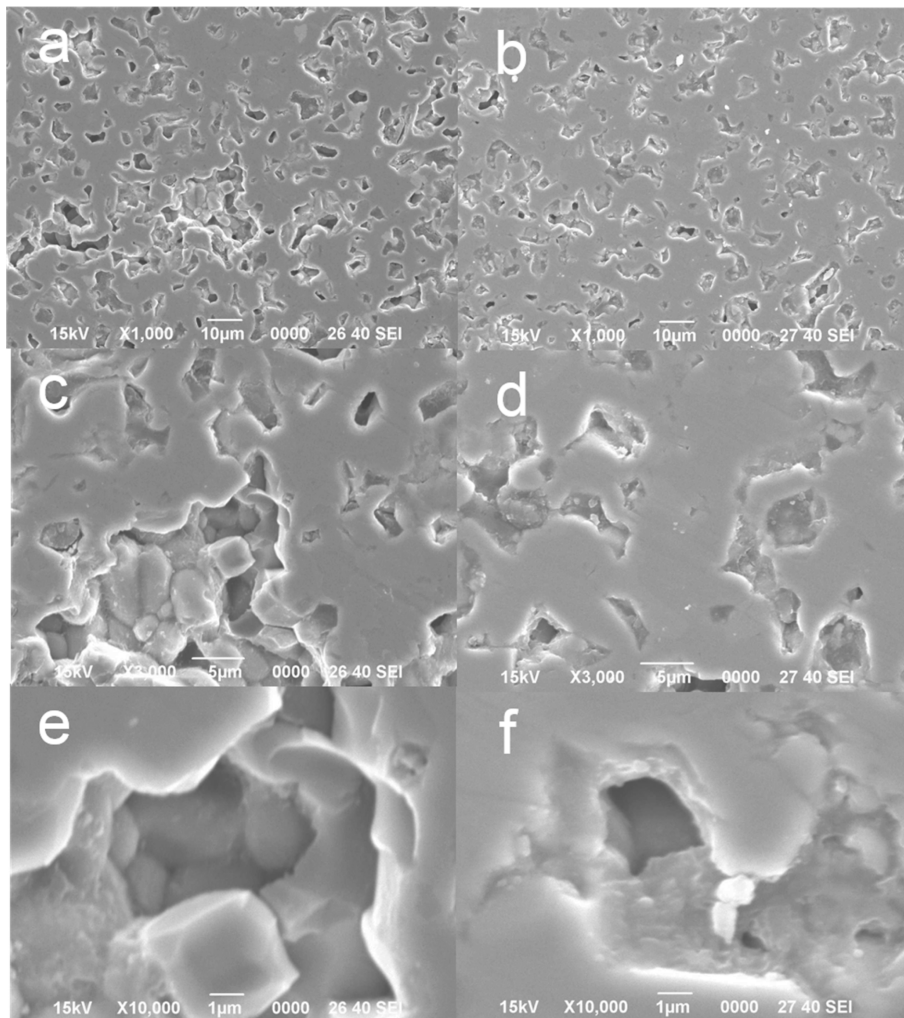


Fig. 5. FE-SEM images of $\text{TiO}_2\text{-MnO}$ (TMO) ceramics sintered at 1200°C with (a) 30 % P-25, (b) 40 % P-25, ($\times 1,000$ magnification), (c) 30 % P-25, (d) 40 % P-25, ($\times 3,000$ magnification) (e) 30 % P-25, (f) 40 % P-25 ($\times 10,000$ magnification).

의 사라지고 소결이 거의 끝까지 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 1100°C 대기 분위기에서 1시간 동안 소결한 다공성 TMO 세라믹스(P-25 30%/40%)에서 P-25 함량의 변화에 따른 미세조직의 변화를 보여준다. 30%의 P-25가 치환된 TMO 세라믹스(Fig. 4(a), 4(c), 4(e)) 보다는 40%의 P-25가 치환된 TMO 세라믹스(Fig. 4(b), 4(d), 4(f))가 더 치밀한 구조를 가지며 드러난 기공(pore)의 크기나 개수도 더 감소하였음을 알 수 있다. 이는 P-25의 첨가가 같은 소결온도에서도 소결을 더 촉진시켜 입자간 결합을 강화하고 기공을 감소시켰음을 알 수 있다.

Fig. 5는 1200°C , 대기 분위기에서 1시간 동안 소결한 다공성 TMO 세라믹스(P-25 30%/40%)에서 P-25 함량의 변화에 따른 미세조직의 변화를 보여준다. Fig. 4보다 전체적으로 소결이 진행되어 입자 크기(grain size)가 증가하고 입자사이 보이는 비정질이 감소하였음을 확인할 수 있다. 마찬가지로 30%의 P-25가 치환된 TMO 세라믹스(Fig. 5(a), 5(c), 5(e)) 보다는 40%의 P-25가

치환된 TMO 세라믹스(Fig. 5(b), 5(d), 5(f))가 드러난 기공(pore)의 크기나 개수도 더 감소하였음을 알 수 있다.

상기 관찰결과는 일반적인 세라믹스 복합체의 점성유동 소결거동에 의해 이해되어질 수 있는데[25, 26], 소결온도가 증가함에 따라 P-25 나노입자의 유리화가 진행되면, 모세관 힘에 의하여 유리상이 원래의 자리로부터 산화티탄 조대입자 사이의 기공으로 이동하여 산화티탄 입자 사이에 결합을 형성하고, 나노입자로부터 유래한 유리상의 함량이 더 많아지게 되면 일부 기공을 채워서 치밀화를 일으킨다는 것을 알 수 있다. 이는 산화티탄 조대 입자사이의 결합을 강화시켜 복합체의 기계적 강도를 증가시킬 것으로 생각된다.

3.3. 기계적 성질

Fig. 6은 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하여 제조한 다공성 TMO 세라믹스의 기공률(100%-밀도)을 보여

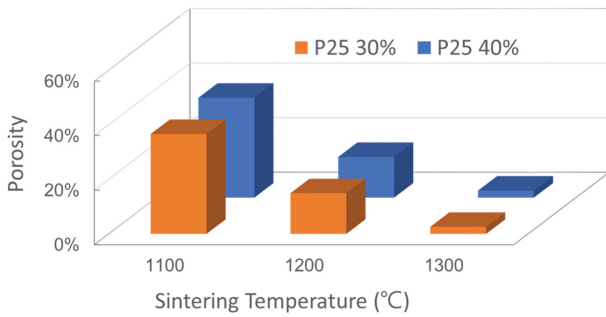


Fig. 6. Evolution of porosity of TMO ceramics according to amounts of P-25 and sintering temperature.

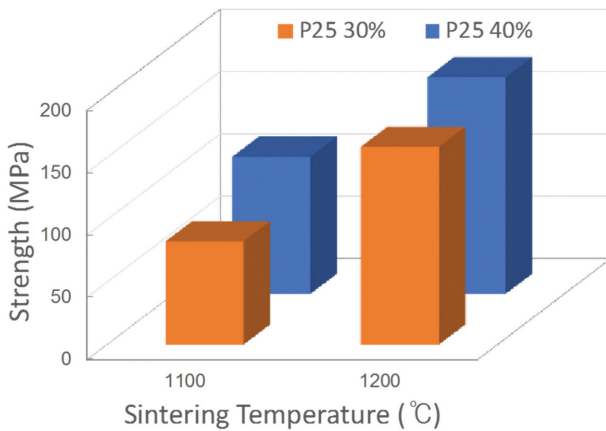


Fig. 7. Evolution of flexural strength of TMO ceramics according to amounts of P-25 and sintering temperature.

준다. 다공성 TMO 세라믹스의 밀도는 P-25 함량과 소결 온도에 따라 3~37% 범위를 나타냈고, P-25의 함량이 30%에서 40%로 증가함에 따라 1100°C에서는 37%에서 31%, 1200°C에서는 15%에서 14%까지 감소하였음을 알 수 있다. 이는 P-25가 첨가되지 않았을 때, 1100°C에서는 소결이 되지 않고, 1200°C에서는 30%의 기공률을 보이는 것에 비교할 때, P-25에 의해서 소결이 촉진되었음을 보여준다. 이러한 결과는 Figs. 3-5에서 보여준 미세 조직 관찰결과에 의해 해석되어질 수 있는데, P-25 함량이 일정수준이상으로 증가되면 유리상이 점성 유동에 의해 일부 기공을 채움으로써, 급격한 치밀화가 진행되는 때문으로 생각된다.

Fig. 7는 소결온도 및 P-25 함량에 따른 다공성 TMO 세라믹스의 꺾임강도(Fracture strength)를 보여 준다. 다공성 TMO 세라믹스의 꺾임강도는 P-25이 30%에서 40%로 증가하면, 1100°C에서 83 MPa에서 110 MPa로 증가하였고, 1200°C에서 159 MPa에서 174 MPa로 증가하였다. 이는 P-25를 첨가하지 않았을 때, 소결온도 1200°C에서 80 MPa를 보인 것에 비교해 볼 때 P-25에 의하여 기계적 강도가 증가함을 나타낸다. 이러한 꺾임강도의 증가는 P-25가 첨가됨에 따라 입자 사이의 결합면적이

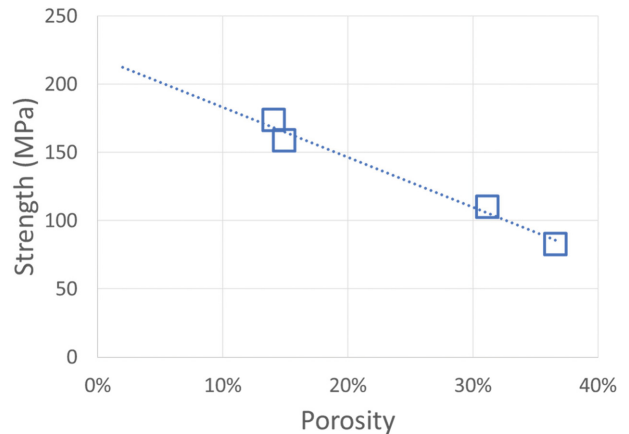


Fig. 8. Evolution of flexural strength of TMO ceramics as a function of porosity.

증가되고, 치밀화에 기인한 기공률의 감소에 따른 것으로 생각된다(Figs. 4, 5). 일반적으로 다공질 세라믹스에서 기공률의 감소는 강도의 증가를 가져온다는 것은 잘 알려진 사실이다[27, 28].

다공성 TMO 세라믹스에서 꺾임강도와 기공률의 상관 관계를 고찰하기 위하여 꺾임강도 값을 밀도의 함수로 Fig. 8에 나타내었다. 다른 공정으로 제조된 일반적인 다공성 세라믹스에서와 마찬가지로 꺾임강도는 기공률이 증가함에 따라 감소하였다. 반면, P-25를 첨가하지 않은 TMO 세라믹스의 경우(소결온도 1250°C), 26% 기공률에서 80 MPa로 P-25를 첨가한 세라믹스에 비해 꺾임강도가 떨어지며, 이것은 단순히 기공률에 따라 꺾임강도가 향상된 것이 아니라 목 형성(neck formation) 등 입자간 결합이 향상된 요인에 의한 것으로 판단된다.

3.4. 전기적 성질 및 Air-floating

Fig. 9(a)에는 P-25 함량 및 소결온도에 따른 표면저항의 변화를 나타내었다. P-25을 함유한 TMO 세라믹스는 P-25 함량에 관계없이 소결온도 1200°C에서 $\sim 10^8$ ohm 정도의 가장 낮은 표면저항을 보여준다. 이는 P-25를 함유하지 않은 TMO 세라믹스(소결온도: 1250°C)가 보이는 값인 $\sim 10^8$ ohm과 유사한 값을 보이는 결과이다. 반면 1300°C 소결한 TMO 세라믹스는 $\sim 10^{10}$ ohm 범위로 오히려 소결온도와 밀도의 증가에도 불구하고 표면저항이 따라 증가하는 경향을 보여준다. 이러한 표면저항 값은 소결온도가 1300°C로 증가할 경우, 분말 XRD 패턴에서 MnTiO_3 의 강도가 증가하는 것과 연관된 것으로 보인다. 즉, TiO_2 에 고용되어 전기전도에 기여하던 Mn이 MnTiO_3 로 석출되기 때문으로 추정된다. Fig. 9(c)은 소결된 TMO 세라믹스를 이용한 공기부상(Air-floating) 모듈로 알루미늄 기판을 부상시키는 사진으로 공기부상

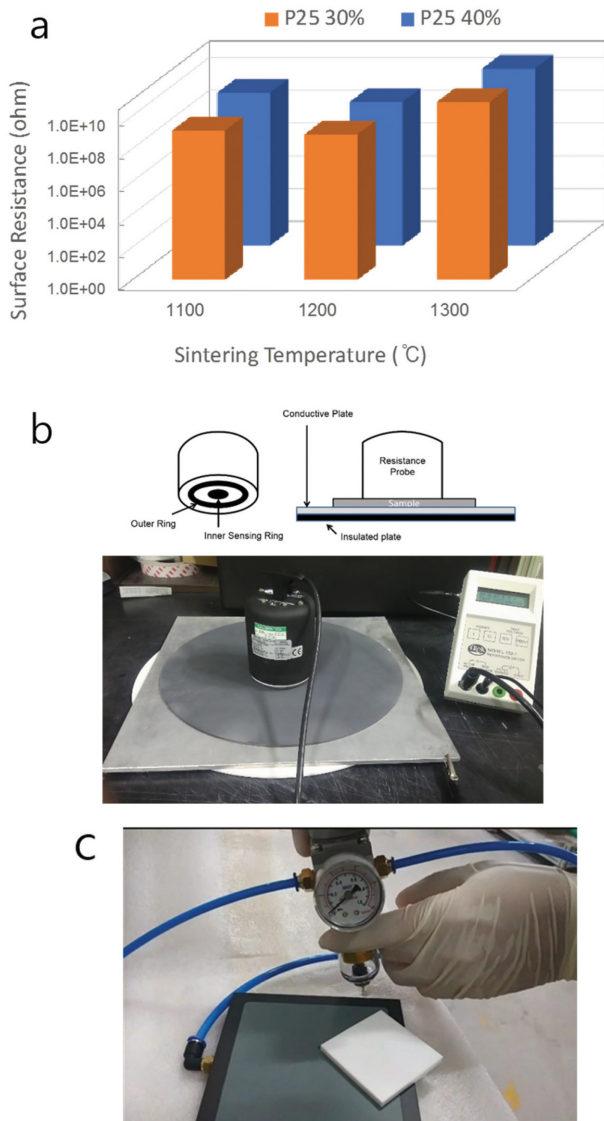


Fig. 9. (a) Evolution of surface resistivity of TMO ceramics as a function of P-25 amount and sintering temperature. (b) A schematic of surface resistivity measurement. (c) A demonstration of air-floating using TMO ceramics.

척으로 충분히 잘 기능할 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 다공성 $\text{TiO}_2\text{-MnO}$ 지지상에 TiO_2 나노분말을 첨가하여 소결함으로써 대전방지 기능에 적합한 $10^8\text{-}10^{10}$ ohm의 표면저항을 가지는 다공성 세라믹스를 제조하였다. 산화티탄 나노분말을 첨가함으로써 지지상 입자 사이의 결합을 증가시켜 목 형성을 강화함으로써, 그 결과로 기계적 강도를 증가시켜 기공률 15%에서도 > 170 MPa의 높은 격임강도를 구현하였다. 이러한 우수한 기계적 강도 및 전기전도성을 가진 다공성 세라믹스

는 OLED/LCD 디스플레이 진공척 및 공기부상용 모듈에 적합할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 나노융합 2020사업(R201700310)의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] J. Adler, "Ceramic diesel particulate filters", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2 (2005) 429.
- [2] A. Shyam, E. Lara-Curzio, T.R. Watkins and R.J. Parten, "Mechanical characterization of diesel particulate filters", *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1995.
- [3] A.J. Pyzik and C.G. Li, "New design of a ceramic filter for diesel emission control applications", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2 (2005) 440.
- [4] M. Wakita, "Application and development in the future of ceramic membrane", *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* 45 (2010) 796.
- [5] Z. Taslicuku, C. Balaban and N. Kuskonmaz, "Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene", *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 637.
- [6] Y. Zhang, J. Yu, S. Chen and S. Wan, "Waste water treatment using bioreactor with dual functional ceramic membrane", *Int. J. Environ. Pollut.* 38 (2009) 318.
- [7] L. Le Guehennec, P. Layrolle and G. Daculsi, "A review of bioceramics and fibrin sealant", *Eur. Cells Mater.* 8 (2004) 1.
- [8] T. Suzuki, H. Zahir, Y. Funabashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro and M. Awano, "Wet atomisation of Gd-doped CeO_2 electrolyte slurries for intermediate temperatures' microtubular SOFC applications", *Fuel Cells* 325 (2009) 852.
- [9] E. Roncari, C. Galassi, F. Craciun, C. Capiati and A. Piancastelli, "A microstructural study of porous piezoelectric ceramics obtained by different methods", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 409.
- [10] E.Y. Litovsky and M. Shapiro, "Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: Part1, refractories and ceramics with porosity below 30%", *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 3425.
- [11] E. Litovsky, M. Shapiro and A. Shavit, "Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: Part2, refractories and ceramics with porosity exceeding 30%", *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1366.
- [12] T. Ohji and M. Fukushima, "Macro-porous ceramics: processing and properties", *Int. Mater. Rev.* 57 (2012) 115.
- [13] S.C. Nanjangud, R. Brezny and D.J. Green, "Strength and Young's modulus behavior of a partially sintered porous alumina", *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 266.

- [14] D. Hardy and D.J. Green, "Mechanical properties of a partially sintered alumina", *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 769.
- [15] M. Scheffler and P. Colombo, "Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications", (Wiley-VCH Verlag GmbH., Weinheim, 2006) p. 645.
- [16] N. Claussen, S. Wu and D. Holz, "Reaction bonding of aluminum oxide (RBAO) composites: Processing, reaction mechanisms and properties", *J. Eur. Ceram. Soc.* 14 (1994) 97.
- [17] J.H. She and T. Ohji, "Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics", *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 610.
- [18] Y. Suzuki, P.E.D. Morgan and T. Ohji, "New uniformly porous $\text{CaZrO}_3/\text{MgO}$ composites with three-dimensional network structure from natural dolomite", *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2091.
- [19] Y. Suzuki, N. Kondo, T. Ohji and P.E.D. Morgan, "Uniformly porous composites with 3-D Network structure (UPC-3D) for high-temperature filter applications", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 (2004) 76.
- [20] J.H. She, J.F. Yang, N. Kondo, T. Ohji, S. Kanzaki and Z.Y. Deng, "High-strength porous silicon carbide ceramics by an oxidation-bonding technique", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2852.
- [21] S.T. Oh, K.I. Tajima, M. Ando and T. Ohji, "Strengthening of porous alumina by pulse electric current sintering and nanocomposite", *Processing J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1314.
- [22] D.D. Jayaseelan, N. Kondo, M.E. Brito and T. Ohji, "High-strength porous alumina ceramics by the pulse electric current sintering technique", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 267.
- [23] Y. Yang, Y. Wang, W. Tian, Z. Wang, C.-G. Li, Y. Zhao and H.-M. Bian, "In situ porous alumina/aluminum titanate ceramic composite prepared by spark plasma sintering from nanostructured powders", *Scr. Mater.* 60 (2009) 578.
- [24] K.M. Choi, W.-S. Cho, J.-Y. Kim, J.-Y. Jung, S.-W. Baik and K.H. Lee, "Synthesis of electro-conducting macroporous aluminosilicate-carbon nanocomposite", *J. Kor. Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 30 (2017) 67.
- [25] K.S. Kim, K.Y. Song, S.Y. Park, S. Kim, S.J. Kim and S.O. Yoon, "Properties of low temperature sintered porous ceramics from alumina-zinc borosilicate glass", *J. Kor. Ceram. Soc.* 46 (2009) 609.
- [26] W.D. Kingery and M. Berg, "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion", *J. Appl. Phys.* 26 (1955) 1205.
- [27] S.H. Chae, Y.-W. Kim, I.H. Song, H.D. Kim and M. Narisawa, "Porosity control of porous silicon carbide ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2867.
- [28] J.H. Eom and Y.-W. Kim, "Effect of additives on mechanical properties of macroporous silicon carbide ceramics", *Met. Mater. Int.* 16 (2010) 399.