

Effects of Template Size and Content on Porosity and Strength of Macroporous Zirconia Ceramics

Su-Ho Chae, Young-Wook Kim[†], In-Hyuck Song*, Hai-Doo Kim*, and Ji Soo Bae**

Department of Materials Science and Engineering, the University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

*Powder Materials Research Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-010, Korea

**Young-Jin Ceramics Co., Ltd, Chonnam 525-813, Korea

(Received October 23, 2008; Accepted January 14, 2009)

기공형성제 크기와 함량이 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공율과 강도에 미치는 영향

채수호 · 김영욱[†] · 송인혁* · 김해두* · 배지수**

서울시립대학교 신소재공학과

*재료연구소(KIMS)

** (주)영진세라믹스

(2008년 10월 23일 접수 ; 2008년 1월 14일 승인)

ABSTRACT

Using zirconia and poly (methyl methacrylate-coethylene glycol dimethacrylate) (PMMA) microbeads, macroporous zirconia ceramics were fabricated by a simple pressing method. Effects of template size and content on microstructure, porosity, and flexural and compressive strengths were investigated in the processing of the macroporous zirconia ceramics. Three different sizes of microbeads (8, 20, and 50 μm) were used as a template for fabricating the macroporous ceramics. The porosity increased with increasing the template size at the same template content. The flexural and compressive strengths were primarily influenced by the porosity rather than the template size. However, the strengths increased with decreasing the template size at the same porosity. By controlling the template size and content, it was possible to produce macroporous zirconia ceramics with porosities ranging from 58% to 75%. Typical flexural and compressive strength values at 60% porosity were ~ 30 MPa and ~ 75 MPa, respectively.

Key words : Porous ceramics, Zirconia, Template, Porosity, Strength

1. 서 론

다공질 세라믹스의 물성과 성능은 기공의 크기, 형상, 배향성 및 기공율 등의 다공질 소재의 기공에 영향을 주는 물성과 소재의 강도, 파괴거동, 열충격 저항성 등과 같은 내구성 및 신뢰성에 영향을 주는 물성에 의해 좌우된다.¹⁻⁸⁾ 따라서 이러한 물성과 직접적인 관계가 있는 다공질 세라믹스의 기공크기 및 기공율 제어에 대한 연구는 다공질 소재의 물성향상 및 응용에 필수적이다.

다공질 지르코니아 세라믹스는 높은 융점과 우수한 내부식성으로 인해 내화물, 산소센서, 고온구조재료 등으로 응용되었다. 최근에는 우수한 강도, 화학안정성 및 내마모성뿐만 아니라 우수한 생체친화성으로 인해 생체구조

재료로서도 응용되고 있다.^{9,10)} 다공질 지르코니아 세라믹스는 그 응용 분야와 요구되는 물성에 따라 여러 가지 제조공정이 보고되었다. 다공질 지르코니아 세라믹스의 제조공정은 크게 복제(replica)법, 템플레이트(template)법 및 부분 소결(partial sintering)법으로 나뉘어진다. 복제법은 고분자 스폰지에 지르코니아 슬러리를 코팅하고, 건조 및 열처리함으로써 고분자 슬러리가 열분해 되어 기공을 형성하는 방법이다.¹¹⁾ 템플레이트법은 카본(carbon),¹²⁾ 라텍스,¹³⁾ 또는 고분자 미세구¹⁴⁾ 등을 지르코니아 분말과 함께 혼합하여 성형체를 제조한 후, 열처리 과정을 거쳐 템플레이트를 분해 또는 태워버려 기공을 형성하는 방법이다. 최근에 Gain 등은¹²⁾ 템플레이트로 카본을 첨가하여 다중(multi-pass) 압출공정을 사용하여 일축방향으로 배열된 다공질 지르코니아 세라믹스를 제조하였다. 한편, 부분 소결법은 지르코니아 성형체를 최적 소결조건에서 벗어난 조건에서 소결함으로써, 소결체 내에 인위적인 기공을 남겨 다공질 지르코니아 세라믹스를 제조하는 방법이

[†]Corresponding author : Young-Wook Kim

E-mail : ywkim@uos.ac.kr

Tel : +82-2-2210-2760 Fax : +82-2-2215-5863

Table 1. Sample Designation and Batch Composition of Macroporous ZrO₂ Ceramics

Sample	Batch composition (wt%)				Remark
	ZrO ₂	PMMA 8 μm	PMMA 20 μm	PMMA 50 μm	
PZ8-50	83.61	16.39	-	-	50
PZ8-60	77.27	22.73	-	-	60
PZ8-65	73.31	26.69	-	-	65
PZ8-70	68.61	31.39	-	-	70
PZ20-50	83.61	-	16.39	-	50
PZ20-60	77.27	-	22.73	-	60
PZ20-65	73.31	-	26.69	-	65
PZ20-70	68.61	-	31.39	-	70
PZ50-50	83.61	-	-	16.39	50
PZ50-60	77.27	-	-	22.73	60
PZ50-65	73.31	-	-	26.69	65
PZ50-70	68.61	-	-	31.39	70

다.¹⁵⁾ 위의 세 가지 방법 외에 기존의 사출성형을 발전시킨 최근의 방법이 있다.¹⁶⁾ 이것은 지르코니아 분말과 기공형성제인 azodicarbonamide를 혼합시키고, 금형(die) 속으로 공정원료가 주입될 때 점도와 압력이 낮아져 작은 거품의 성장이 일어나 다공질 지르코니아 세라믹스를 제조하는 방법이다.

한편, 선행연구에서는 다공질 지르코니아 세라믹스를 제조하기 위해 20 μm 크기의 단일 분포를 갖는 PMMA 미세구를 사용하였고,¹⁷⁾ 후속 연구에서는 8 μm과 50 μm 크기의 이중 분포를 가지는 PMMA 미세구를 사용하여 기공의 이중분포가 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공율 및 강도에 미치는 영향을 고찰하였다.¹⁸⁾ 본 연구에서는 세 가지 크기의 단일 분포를 가지는 PMMA 미세구를 사용하여 기공형성제의 크기(8, 20, 50 μm) 및 함량(50, 60, 65, 70 vol%)의 변화가 다공질 지르코니아 세라믹스의 미세조직, 기공율 및 기계적 강도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

출발원료로 내화물용 ZrO₂ (ZC7F7, Universal America, Inc., USA) 분말과 PMMA 미세구 (poly(methyl methacrylate-coethylene glycol dimethacrylate, ~8 μm, ~20 μm 및 ~50 μm, Sigma-Aldrich Inc, St. Louis, MO)를 사용하였다. 성형공정의 결합재로 polyethylene glycol과 polyvinyl alcohol을 각각 2%씩 첨가하였다.

원료조합은 Table 1에서 보여주는데, 템플레이트로서 8 μm, 20 μm 및 50 μm 크기의 PMMA 미세구를 사용하였고, 미세구의 총 함량을 50~70 vol% 범위에서 변화시켜 12가지 원료조합을 준비하였다. 원료 혼합은 증류수를 용매로 사용하여, ZrO₂분과 폴리프로필렌 병을 사용하여 볼 밀링(ball milling) 하였다. 혼합 후에는 건조 공정을 거친

후, 40 mm×8 mm×5 mm 크기의 시편으로 상온에서 50 MPa의 압력으로 일축가압성형 하였고, 이어서 120 MPa의 압력으로 냉간등축가압성형(cold isostatic pressing, CIP)하였다. 성형체는 전기로를 사용하여 공기분위기에서 3°C/min의 속도로 목표온도까지 가열하여 소결하였다. 소결온도와 시간은 각각 1550°C와 2시간으로 고정하였다.

제조된 시편의 부피밀도(bulk density, D_b)는 질량(g) 대 부피(V)비로부터 계산하였다.

$$D_b (\text{g/cm}^3) = M (\text{g}) / V (\text{cm}^3) \quad (1)$$

기공율(P)은 부피밀도와 이론밀도(D_{th})를 가지고 아래와 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$P (\%) = (1 - D_b / D_{th}) \times 100 \quad (2)$$

다공질 지르코니아 세라믹스의 미세조직은 주사전자현 미경(SEM, S-4300, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 관찰하였고, 압축강도 및 곡강도는 만능시험기(Instron 4461, Norwood Co., USA)를 사용하여 측정하였다. 압축강도(σ_{compressive})는 0.5 mm/min의 cross-head 속도로 하중을 가하여 아래의 식을 사용하여 계산하였다.

$$\sigma_{\text{compressive}} (\text{Pa}) = F (\text{N}) / (d_1 (\text{m}) \times d_2 (\text{m})) \quad (3)$$

여기서 F는 파괴하중을, d₁, d₂는 하중을 받는 시편의 가로 및 세로 길이를 나타낸다.

곡강도는 내부 span 10 mm, 외부 span 20 mm의 치구를 사용하여 0.5 mm/min의 cross-head 속도로 4점 곡강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1550°C에서 2시간 동안 소결한 시편으로서, 8 μm PMMA를 50 vol% 첨가한 다공질 지르코니아 시편

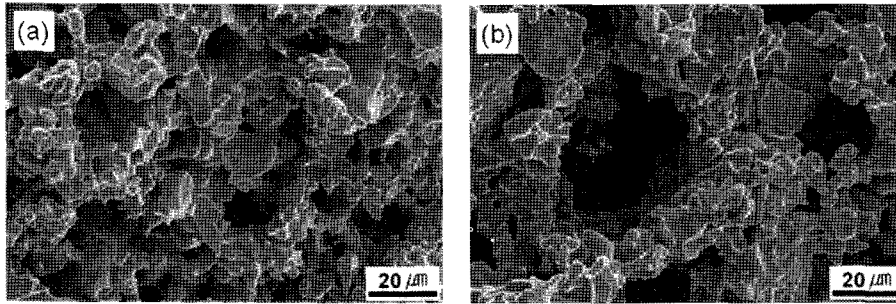


Fig. 1. Typical microstructures of macroporous zirconia ceramics sintered at 1550°C for 2 h in air: (a) PZ8-50 and (b) PZ50-70 (refer to Table 1).

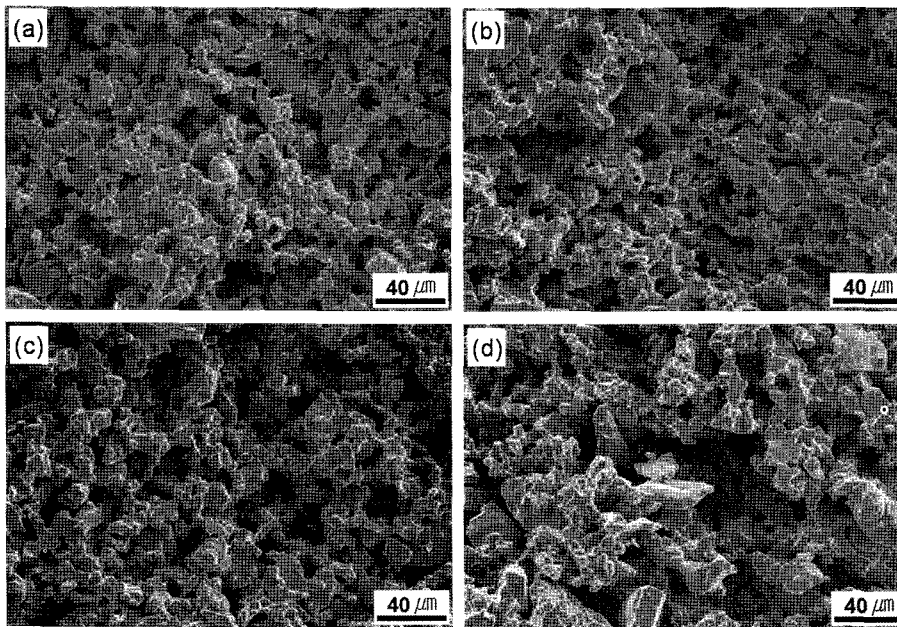


Fig. 2. Effect of PMMA content on the microstructure of macroporous zirconia ceramics sintered at 1550°C for 2 h in air: (a) PZ8-50, (b) PZ8-60, (c) PZ8-65, and (d) PZ8-70 (refer to Table 1).

(PZ8-50)과 50 μm PMMA를 70 vol% 첨가한 시편(PZ50-70)의 파단면을 보여준다. PMMA 미세구의 함량과 크기가 서로 다른 두 시편이지만, 소결온도와 시간이 같기 때문에 지르코니아 입자의 크기나 입자간의 결합 정도는 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 PMMA 미세구 함량 및 크기가 50 vol%, 8 μm에서 70 vol%, 50 μm로 변함에 따라, 기공 크기는 10~20 μm에서 20~60 μm으로 커졌고, 기공율은 58.4%에서 75.0%로 증가했다. Fig. 1의 기공구조는 기공형성제로 첨가된 PMMA 미세구가 불 밀링 및 성형 공정에서 손상되지 않고, 소결 공정에서 PMMA의 분해 온도까지 구형 형상을 유지했음을 나타낸다. 또한 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공 크기 및 기공율을 제어하기 위해서는 PMMA 미세구의 크기 및 함량의 제어가 중요함을 나타낸다.

Fig. 2는 소결조건을 1550°C/2h으로 고정하고, 8 μm 크기의 미세구 함량을 변화시켜 제조한 다공질 지르코니아

세라믹스의 파단면을 보여준다. 첨가된 8 μm PMMA 미세구의 함량이 50, 60, 65, 70 vol%로 증가함에 따라, 기공율은 각각 58.4, 61.2, 63.2, 66.2%로 증가하였다. 미세구조를 살펴보면 PMMA 미세구의 함량이 50%에서 70%로 증가함에 따라 기공 크기가 8~20 μm에서 10~60 μm로 증가하였고, 기공의 형상이 구형에서 불규칙적인 형상으로 변한 것을 알 수 있다. 이러한 대형 기공의 형성은 8 μm PMMA 미세구의 함량이 증가함에 따라 서로 접촉할 수 있는 기회가 많아져, 미세구가 응집되어서 생긴 기공이다. 따라서, PMMA 미세구의 함량이 60 vol% 이상일 경우에는 이러한 대형 기공의 형성을 방지하기 위해, 미세구와 지르코니아 분말의 균일한 혼합이 매우 중요함을 알 수 있다.

Fig. 3은 소결조건 및 PMMA 미세구의 함량을 각각 1550°C/2 h 및 50 vol%로 고정하고, 미세구의 크기를 변화시켜 제조한 다공질 지르코니아 세라믹스의 파단면을 보

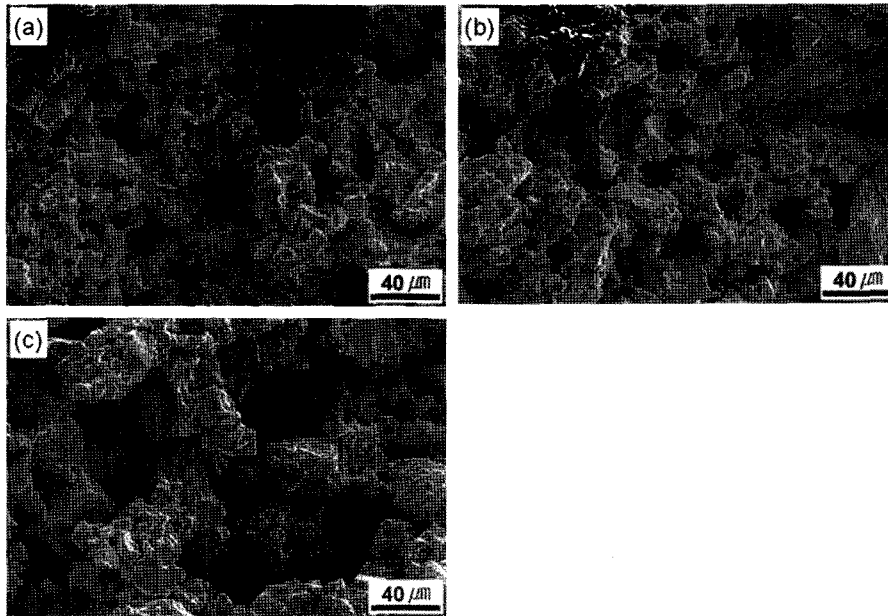


Fig. 3. Effect of PMMA size on the microstructure of macroporous zirconia ceramics sintered at 1550°C for 2 h in air: (a) PZ8-50, (b) PZ20-50, and (c) PZ50-50 (refer to Table 1).

여준다. 첨가한 PMMA 미세구의 크기가 8 μm, 20 μm, 50 μm으로 커짐에 따라, 각각의 기공 크기는 8~20, 20~30, 50~60 μm로 증가하였고, 기공율도 58.4, 63.3, 73.3%로 증가하였다. 선행연구에서는 동일함량의 이중 크기 분포를 갖는 PMMA 미세구(8 μm 및 50 μm)를 첨가하였을 때 50 μm 크기의 미세구 비율이 높아질수록 기공율이 증가하였다.¹⁸⁾ 따라서 이러한 현상은 50 μm 크기의 대형 PMMA 미세구의 첨가로 형성된 기공은 소결 공정 동안에 확산(diffusion)에 기초한 치밀화 공정으로 제거되기 어려우나, 8 μm 크기의 PMMA 미세구에 의해 형성된 기공은 소결 공정 동안에 기공의 일부가 치밀화 되어 전체적인 기공율이 낮아지는데 기여한다고 판단된다. 결국 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공율은 같은 함량의 미세구를 첨가 하더라도, 미세구의 크기가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 미세구의 크기를 제어하는 것도 기공 율 제어의 한가지 방법일 수 있다는 것을 나타낸다.

Fig. 4는 PMMA 미세구의 함량에 따른 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공율 변화를 보여준다. 8 μm 미세구를 첨가한 시편은 58.4~66.2% 범위의 기공율을 나타냈고, 20 μm 및 50 μm PMMA 미세구를 첨가한 시편은 각각 63.3~68.6% 및 73.3~75.0% 범위의 기공율을 나타냈다. 소결조건(1550°C/2 h)과 PMMA 미세구의 크기가 동일 할 때 첨가된 기공형성제 함량이 증가함에 따라 기공율이 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 경향은 PMMA를 기공형성제로 첨가한 다공질 SiC^{3,19)} 및 다공질 몰라이트(mullite) 세라믹스에서도 관찰되었다.²⁰⁾ 또한, 소결조건과 PMMA 미세구의 함량이 동일 할 때 첨가된 기공형성제

의 크기가 증가함에 따라 기공율이 증가하였다. 상기 결과는 소결조건(1550°C/2 h)이 고정되었을 때 PMMA 미세구의 함량과 크기를 제어함으로써 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공율 58~75%의 범위에서 제어하는 것이 가능함을 나타낸다.

Fig. 5는 1550°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 기공형성제 함량 변화에 따른 곡강도 및 압축강도의 변화를 보여준다. Fig. 5에서 보듯이 PMMA 미세구의 함량이 증가할수록, 또한 미세구의 크기가 증가할수록 곡강도 및 압축강도가 감소하는 경향을 나타냈다. 8 μm 미세구를 첨가한 시편이 전 범위에서 가장 높은 강도를 나타냈고,

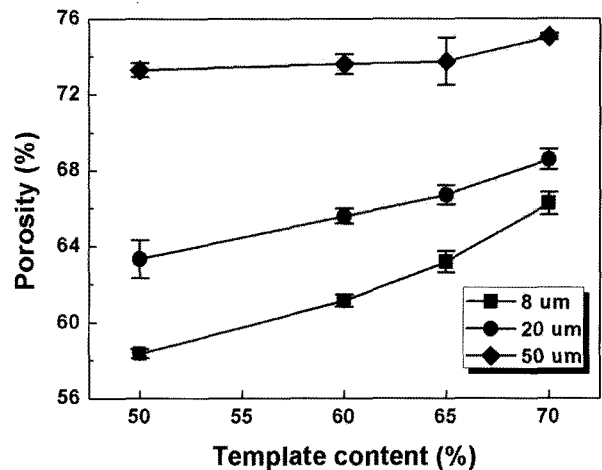


Fig. 4. Porosity of macroporous zirconia ceramics sintered at 1550°C for 2 h in air as a function of template content.

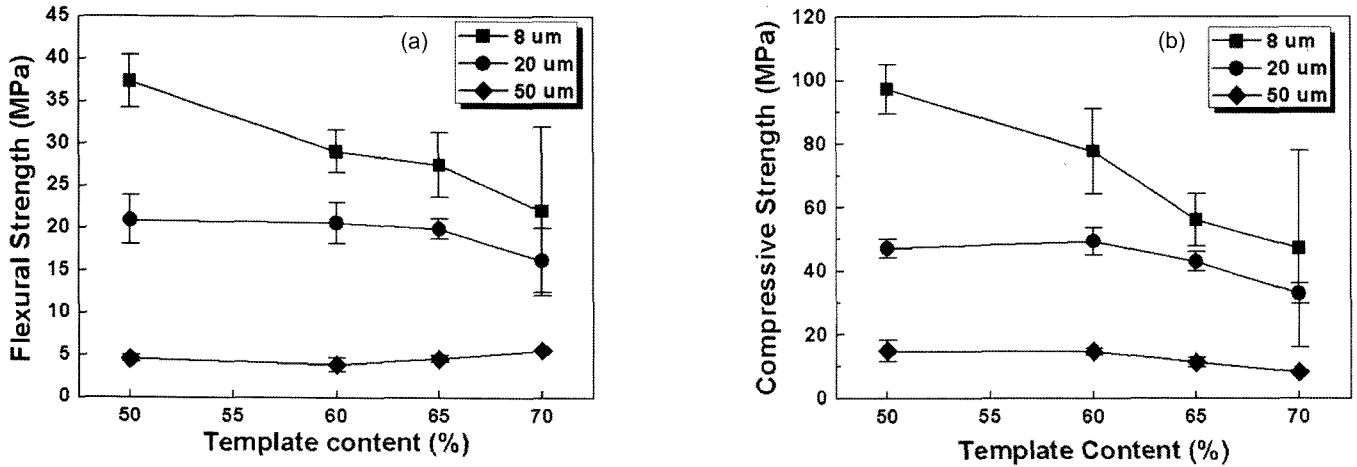


Fig. 5. Strength of macroporous zirconia ceramics sintered at 1550°C for 2 h in air as a function of template content: (a) flexural strength and (b) compressive strength.

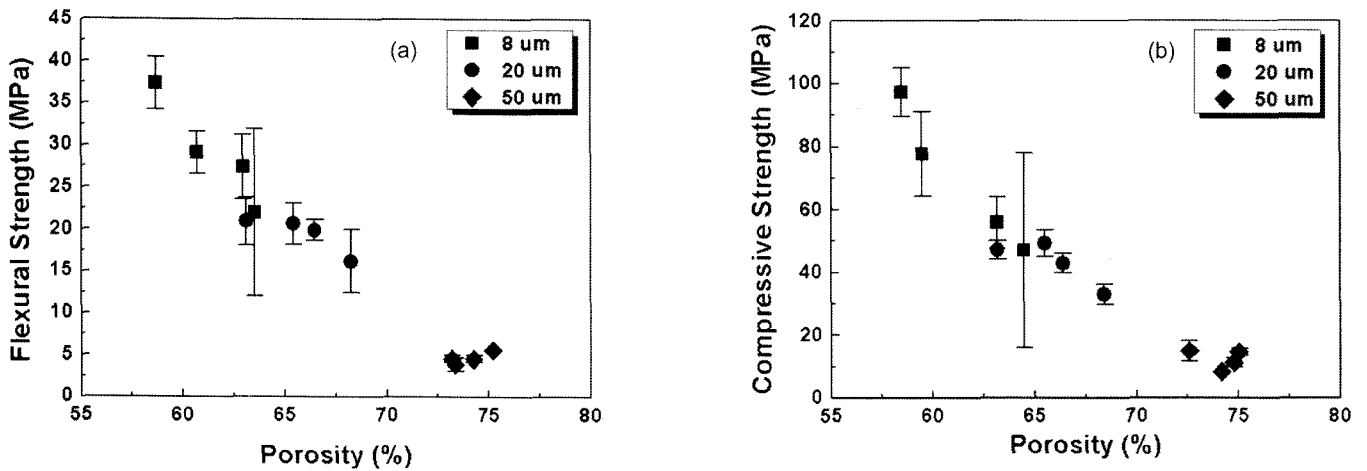


Fig. 6. Strength of macroporous zirconia ceramics sintered at 1550°C for 2 h in air as a function of porosity: (a) flexural strength and (b) compressive strength.

8 μm 미세구를 50% 첨가한 시편의 곡강도와 압축강도는 각각 ~37 MPa과 ~97 MPa이었고, 미세구를 60% 첨가한 시편은 ~29 MPa의 곡강도와 ~78 MPa의 압축강도를 나타냈다.

한편, 50 μm PMMA 미세구를 첨가한 시편에서는 미세구의 함량 증가에 따른 곡강도 및 압축강도의 변화가 매우 적었고, 미세구의 함량에 상관없이 5~6 MPa의 곡강도와 8~15 MPa의 압축강도를 나타냈다. 50 μm PMMA 미세구의 첨가는 다공질 지르코니아 세라믹스 내에 50~60 μm 크기의 거대기공을 형성시켰고, 이와 같은 거대기공이 입계결함으로 작용하여, 강도의 기공율 의존성이 둔화된 것으로 생각된다.

곡강도 및 압축강도의 기공율 의존성을 고찰하기 위하여 Fig. 5의 강도값을 기공율의 함수로서 나타내었고, 그 결과를 Fig. 6에서 보여준다. Fig. 6에서 보듯이, 강도와

기공율의 관계가 거의 선형적인 것을 알 수 있고, 다공질 지르코니아 세라믹스의 곡강도 및 압축강도는 기공크기에 상관없이 기공율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 다공질 지르코니아 세라믹스의 곡강도 및 압축강도는 기공 크기가 10~60 μm 범위일 때, 기공크기보다는 기공율에 주로 의존함을 알 수 있다. 선행연구에서도 다공질 세라믹스의 곡강도 및 압축강도가 소결온도와 상관없이 기공율에 의존하는 경향을 관찰한 바 있다.¹⁷⁾

한편, Gain¹²⁾ 등은 70 nm 크기의 ZrO₂분말과 150~200 μm 크기의 PMMA를 출발원료로 사용하여 다공질 지르코니아 세라믹스를 제조하였고, 이렇게 제조된 다공질 지르코니아 세라믹스의 곡강도는 기공율이 약 53%일 때, 곡강도가 약 150 MPa로 매우 우수하였다. Fig. 5를 통해서 PMMA 미세구의 크기가 작을수록 다공질 지르코니아

세라믹스의 강도를 높이는데 유리함을 알 수 있지만, Gain 등의 연구 결과는 다공질 지르코니아 세라믹스의 곡강도를 높이기 위해서는 출발원료에서 PMMA의 크기 뿐만 아니라 지르코니아 입자의 크기를 작게 하는 것 또한 매우 중요함을 나타낸다. 그러나 출발원료의 입자크기는 경제성과 직접 연관되므로, 용도에 따른 적절한 출발원료의 선택이 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

크기가 다른 3가지 종류의 PMMA 미세구를 기공형성제로 사용하여 성형체를 1550°C에서 2시간 동안 소결함으로써 기공율과 기공크기가 제어된 다공질 지르코니아 세라믹스를 제조하였다. PMMA 미세구의 함량이 동일 할 때, 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공율은 기공형성제의 크기가 증가함에 따라 증가하였고, PMMA 미세구의 크기가 동일 할 때는 기공형성제의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 따라서, PMMA 미세구의 크기와 함량을 제어함으로써 다공질 지르코니아 세라믹스의 기공율을 58~75%의 범위에서 제어하는 것이 가능하였다. 그러나 상기 공정으로 제조된 다공질 지르코니아 세라믹스의 곡강도 및 압축강도는 기공형성제의 크기와 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 다공질 지르코니아 세라믹스의 곡강도와 압축강도는 기공율이 65%일 때 각각 ~20 MPa과 ~50 MPa이었다.

Acknowledgment

본 연구는 지식경제부의 21 세기 프론티어기술개발사업의 일환인 차세대소재성형기술개발사업단(the Center for Advanced Materials Processing, CAMP)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. Y. P. Jin and Y. T. Chou, "Thermal and Mechanical Properties of Porous Y-PSZ/Zircon Composites," *Mater. Res. Innovat.*, **1** 227-30 (1998).
2. J. W. Baek and D. J. Kim, "Ceramic Foams by the Self-Blowing of Polymer (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [7] 555-59 (2004).
3. S. H. Lee and Y.-W. Kim, "Processing of Cellular SiC Ceramics Using Polymer Microbeads," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [8] 458-62 (2006).
4. J. H. Eom, D. H. Jang, Y.-W. Kim, I. H. Song, and H. D. Kim, "Low Temperature Processing of Porous Silicon Carbide Ceramics by Carbothermal Reduction (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [9] 552-57 (2006).
5. D. H. Jang, K. Y. Lim, and Y.-W. Kim, "Effects of Additive Composition and Content on Sintered Density and Compressive Strength of Cordierite Ceramics (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [4] 230-34 (2007).
6. J. H. Eom and Y.-W. Kim, "Fabrication of Silicon Oxycarbide Foams from Extruded Blends of Polysiloxane, Low-Density Polyethylene (LDPE), and Polymer Microbead," *Met. Mater. Int.*, **13** [6] 521-25 (2007).
7. B. H. Yoon, E. J. Lee, H. E. Kim, and Y. H. Koh, "Highly Aligned Porous Silicon Carbide Ceramics by Freezing Polycarbosilane/Camphene Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [6] 1753-59 (2007).
8. Y.-W. Kim, J. H. Eom, C. Wang, and C. B. Park, "Processing of Porous Silicon Carbide Ceramics from Carbon-Filled Polysiloxane by Extrusion and Carbothermal Reduction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [4] 1361-64 (2008).
9. C. Heisel, M. Silva, and T. P. Schmalzried, "Bearing Surface Options for Total Hip Replacement in Young Patients," *J. Bone. Jt. Surg.*, **85** [7] 1366-79 (2003).
10. G. Dell'Agli, S. Esposito, G. Mascolo, M. C. Mascolo, and C. Pagliuca, "Films by Slurry Coating of Nanometric YSZ (8 mol% Y₂O₃) Powders Synthesized by Low-Temperature Hydrothermal Treatment," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **25** [12] 2017-21 (2005).
11. I. K. Jun, Y. H. Koh, J. H. Song, S. H. Lee, and H. E. Kim, "Improved Compressive Strength of Reticulated Porous Zirconia Using Carbon Coated Polymeric Sponge As Novel Template," *Mater. Lett.*, **60** 2507-10 (2006).
12. A. K. Gain and B. T. Lee, "Microstructure Control of Continuously Porous t-ZrO₂ Bodies Fabricated by Multi-Pass Extrusion Process," *Mater. Sci. Eng. A*, **419** 269-75 (2006).
13. B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, and D. S. Smith, "Thermal Conductivity of Highly Porous Zirconia," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **26** 3567-74 (2006).
14. A. K. Gain, H. Y. Song, and B. T. Lee, "Microstructure and Mechanical Properties of Porous Yttria Stabilized Zirconia Ceramic Using Poly Methyl Methacrylate Powder," *Scripta Mater.*, **54** 2081-85 (2006).
15. Z. Y. Deng, J. F. Yang, Y. Beppu, M. Ando, and T. Ohji, "Effect of Agglomeration on Mechanical Properties of Porous Zirconia Fabricated by Partial Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [8] 1961-65 (2002).
16. X. Yang, Z. Xie, and L. Wang, "Fabrication of Porous Zirconia Ceramics by Injection Molding Method," *Key Eng. Mater.*, **368-372** 758-61 (2008).
17. S. H. Chae, J. H. Eom, Y.-W. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, J. S. Bae, S. M. Na, and S. I. Kim, "Porosity Control of Porous Zirconia Ceramics (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [1] 65-8 (2008).
18. S. H. Chae, Y.-W. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, and J. S. Bae, "Effect of Template Size Ratio on Porosity and Strength of Porous Zirconia Ceramics (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [9] 537-43 (2008).
19. J. H. Eom and Y.-W. Kim, "Effect of Template Size on Microstructure and Strength of Porous Silicon Carbide Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116** [10] 1159-63 (2008).
20. Y.-W. Kim, H. D. Kim, and C. B. Park, "Processing of Microcellular Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [12] 3311-15 (2005).