

Cerâmicas porosas de mulita obtidas por *freeze-casting*

L. N. R. M. Santos¹, J. R. S. Silva¹, J. M. Cartaxo¹, M. F. Mota¹, G. A. Neves¹, R. R. Menezes¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande – Campus I, Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba,

(Recebido em 29/11/2019; revisado em 17/12/2019; aceito em 03/02/2020)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Este trabalho tem por objetivo a obtenção de cerâmicas porosas de mulita a partir da mistura de caulim e alumina, obtidas por *freeze-casting*, utilizando a gelatina como aditivo para a modificação morfológica dos poros. Para a obtenção das amostras preparou-se dispersões aquosas com 40%, em volume, de sólidos, utilizando como dispersantes o poliácrlato de amônio ($C_3H_3NaO_2$) e o hidróxido de amônio (NH_4OH), e como aditivos 6% de gelatina e 0,5% ou 1,0% de surfactante como agente espumante. Foram realizadas as caracterizações estruturais, morfológicas, físicas e mecânicas das amostras. Após avaliação dos resultados, foi observado a eficiência do processo *freeze-casting*, obtendo-se cerâmicas multíticas com poros esféricos, porosidade em média de 49,6% e resistência à compressão em torno de 2,5 MPa.

Palavras-chave: cerâmica porosa; mulita; *freeze-casting*; gelatina.

Abstract:

This work aims to obtain porous mullite ceramics from the freeze-casting kaolin and alumina mixture using gelatin as an additive for pore morphological modification. To obtain the samples, aqueous dispersions with 40% by volume of solids were prepared using ammonium polyacrylate ($C_3H_3NaO_2$) and ammonium hydroxide (NH_4OH) as dispersants, and as additives 6% gelatin and 0.5 % or 1.0% surfactant as a foaming agent. Structural, morphological, physical and mechanical characterizations of the samples were performed. After evaluation of the results, the efficiency of the freeze-casting process was observed, obtaining multitic ceramics with spherical pores, average porosity of 49.6% and compressive strength around 2.5 MPa.

Keywords: porous ceramics; mullite; freeze-casting; gelatin.

1. Introdução

As cerâmicas porosas vêm se difundindo e ganhando grande interesse da comunidade científica, por apresentarem excelentes propriedades como alto ponto de fusão, estabilidade térmica, inércia química, resistência ao calor, além de adquirirem outras propriedades devido a presença dos poros como baixa condutividade térmica, baixa densidade, alta resistência ao choque térmico e alta permeabilidade [1, 2], tornando-se, então, um material desejado nas indústrias aeroespacial, de construção, de transporte, de energia e biomédica [3, 4], em aplicações como isolamento térmico e acústico, membranas de líquidos/gases quentes, filtros de metal fundido, scaffolds de engenharia de tecido ósseo, suportes para agentes catalíticos e eletrodos em células de combustível [5-7].

Atualmente, existem diversas técnicas para a obtenção de cerâmicas porosas, podem ser citadas por exemplo, o método de sacrifício, método de réplica, incorporação de espumas e a técnica *freeze-casting* [6-9], esta última, alvo do estudo em questão, apresenta diversas vantagens como o baixo custo, obtenção de materiais com elevadas porosidades, controle

morfológico dos poros, além de ser ambientalmente correto [10, 11]. O processo *freeze-casting* consiste basicamente em preparar uma dispersão aquosa ou não aquosa, congelá-la, sublimar o solvente congelado e, por fim, sinterizar a peça [11]. Neste processo, a morfologia e a microestrutura porosa podem ser controladas ajustando os parâmetros de processamento, como conteúdo sólido, tipo de solvente, tamanho de partícula, aditivos e taxa de congelamento [12].

Uma das principais características dos materiais porosos obtidos por *freeze-casting* é a obtenção de poros lamelares e/ou dendríticos, principalmente quando se utiliza a água como solvente, o que ocasiona a formação de propriedades anisométricas na peça. Sendo assim, busca-se alterar a morfologia desses poros através da incorporação de aditivos, como por exemplo, um agente gelificante como a gelatina, que atua como centro de nucleação e gelifica a amostra antes do congelamento, impedindo o crescimento direcional dos cristais de gelo e obtendo-se então uma morfologia de poros esféricos [13, 14]. Diversos autores [13-16], combinando o *freeze-casting* com a adição da gelatina, mostraram que a

*Email: larriseanathiere@gmail.com (L. N. R. M. Santos)

gelificação inicial das amostras altera completamente a morfologia dos poros, ao mesmo tempo em que obtém formas complexas em todo o corpo cerâmico.

Portanto, este trabalho teve como objetivo a obtenção de cerâmicas porosas de mulita através do processo *freeze-casting*, visando a modificação da morfologia dos poros através da inclusão da gelatina como aditivo orgânico.

2. Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho foram utilizadas como matérias primas o Caulim, fornecido pela Indústria ARMIL Minérios Ltda; Alumina calcinada S4G, produzida pela ALCOA; como dispersantes o Hidróxido de Amônio P.A. (NH_4OH), marca Synth, e o Poliácrlato de amônio ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_2$), denominado comercialmente por Drew, (511 Lioperse®, Miracema-Nuodex Indústria Química Ltda); Gelatina comercial (Mondelez Brasil Ltda), utilizada como aditivo orgânico; e Surfactante (tensoativo catiônico), marca YPÊ, utilizado como agente espumante.

Inicialmente foram preparadas dispersões contendo 40% de sólidos (em volume), em água destilada, sendo o sólido constituído por 48% de Alumina e 52% de Caulim. Adicionou-se 0,5% de Hidróxido de Amônio (NH_4OH) e 0,5% de Drew. As dispersões permaneceram por 2 horas em moinho de bolas com rotação de 30 rpm para a homogeneização do sistema, e em seguida, foram retiradas do moinho e adicionado 6%, em volume, de aditivo orgânico (gelatina), no intuito de evitar a formação de poros dentrícos ocasionados durante o congelamento da peça. E adicionou-se 0,5% ou 1,0%, em volume, de surfactante, onde permaneceram por aproximadamente 1 hora em agitador mecânico marca Hamilton Beach, modelo HMD200, com velocidade de agitação de 18.000 rpm.

Em seguida foram realizadas as análises granulométricas por difração de laser das dispersões, em equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração de 150 unidades de difração/área de incidência. As dispersões foram vertidas em moldes e congeladas em freezer a -5°C por 24 horas. Todas as amostras possuem uma camada inferior densa que foi produzida sem a utilização do surfactante. Posteriormente, as amostras foram liofilizadas em Liofilizador FreeZone 4.5, marca Labconco, em temperatura de -105°C e sob vácuo por 48 horas para a sublimação do solvente congelado. E, por fim, as amostras foram sinterizadas a 1400°C , em forno marca Maitec – Fornos INTI, a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, com tempo de permanência de 2 horas em 300°C e 1 hora em 1400°C para a eliminação do aditivo orgânico e consolidação das paredes cerâmicas.

As amostras foram passadas em peneira ABNT n°200 para serem caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) em difratômetro, marca SHIMADZU, modelo XRD - 6000, na faixa de $2\theta = 2^\circ - 60^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$, tempo de passo de 0.60s e velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$, utilizando a radiação $\text{K}\alpha$ do Cobre (40kV/30mA). Para a análise microestrutural, as amostras foram recobertas com uma camada condutora eletrônica de ouro e foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura

(MEV), em microscópio SHIMADZU, modelo SSX-550 Superscan com feixes de elétrons secundários e tensão de aceleração de elétrons de 10.000 kW. Para o cálculo da densidade e da porosidade utilizou-se o princípio de Arquimedes, de acordo com a norma ABNT NBR 6220. E para a determinação da tensão de ruptura, utilizou-se o ensaio de compressão em uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca EMIC, com carga de 100kN e velocidade de avanço de $0,5 \text{ mm}.\text{min}^{-1}$.

A Tabela (1) apresenta as nomenclaturas das cerâmicas porosas obtidas por *freeze-casting*. Em todas as amostras adicionou-se 6% de gelatina.

Tabela 1 – Nomenclatura utilizada para identificar as amostras porosas.

| Nomenclatura | Descrição das amostras |
|--------------|---|
| CP05 | Cerâmica Porosa com 0,5% de surfactante |
| CPI | Cerâmica Porosa com 1,0% de surfactante |

3. Resultados e Discussão

A Figura (1) apresenta o comportamento da distribuição do tamanho de partículas das amostras.

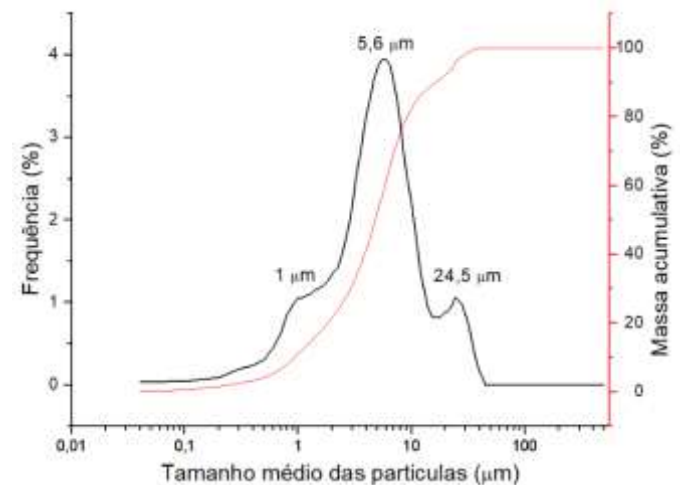


Figura 1 - Curvas de distribuição do tamanho de partículas da dispersão de caulim e alumina utilizada na produção das cerâmicas porosas obtidas por *freeze-casting*.

A partir da Figura (1), é possível observar que a amostra apresenta um comportamento de distribuição do tamanho de partículas multimodal, com tamanho médio de partícula de $6,86 \mu\text{m}$. Com $D_{10} = 0,93 \mu\text{m}$, $D_{50} = 4,75 \mu\text{m}$ e $D_{90} = 16,16 \mu\text{m}$, apresentando uma faixa de tamanho de partículas compreendida entre $0,03 - 45,00 \mu\text{m}$, e com tamanho médio de partícula do segundo pico de aproximadamente $5,6 \mu\text{m}$ e do terceiro pico de $24,5 \mu\text{m}$. A distribuição do tamanho de partícula torna-se de extrema importância no processo *freeze-casting* durante a etapa de preparação da suspensão, já que

esta afeta a etapa de congelamento que consequentemente influencia na forma, tamanho e distribuição dos poros no material. Uma larga distribuição do tamanho de partículas promove uma melhor homogeneização da suspensão, além disso, tamanho de partículas menores promovem a obtenção de tamanho de poros menores e em maiores quantidades.

A Figura (2) apresenta o difratograma da cerâmica porosa de mulita obtida com a mistura de caulim e alumina.

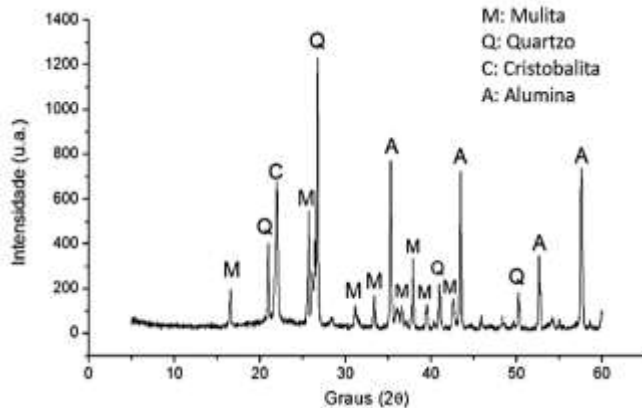


Figura 2 – Difratograma de Raios-X da cerâmica porosa de mulita obtida com a mistura de caulim e alumina.

Observa-se a presença de picos característicos da mulita (Carta JCPDS 15-0776), alumina (corundum) (Carta JCPDS 89-7717), cristobalita (Carta JCPDS 391425) e quartzo (Carta JCDPS 46-1045). As fases de cristobalita e quartzo são provenientes das transformações de fases da sílica (SiO_2) presente na caulinita e que não reagiram com a alumina para a formação da mulita.

De acordo com Hou e colaboradores [17], que obtiveram mulita através de caulim e alumina, também observaram que a 1400°C as amostras apresentaram fases de alumina e cristobalita. Segundo Wang e colaboradores [18], a reação de mulitização a partir do caulim é incompleta a 1400°C , no entanto, em temperaturas superiores a 1500°C , provavelmente ocorre a completa mulitização e o produto final não apresenta fases referentes a alumina e a sílica.

A Figura (3) apresenta as cerâmicas porosas de mulita obtidas por *freeze-casting* com adição de 6% de gelatina e variando as quantidades de surfactante.

Observa-se que as cerâmicas porosas obtidas apresentaram integridade estrutural, com a ausência de trincas e, principalmente com ausência de poros lamelares, com características dendríticas, o que evidencia sucesso no objetivo proposto neste trabalho de se utilizar aditivos para evitar o desenvolvimento deste tipo de poro nos corpos liofilizados. Nota-se que a amostra sem aditivo apresenta os poros lamelares/dendríticos, característico do crescimento direcional da água durante o congelamento, enquanto as amostras contendo a adição da gelatina apresentaram poros esféricos.

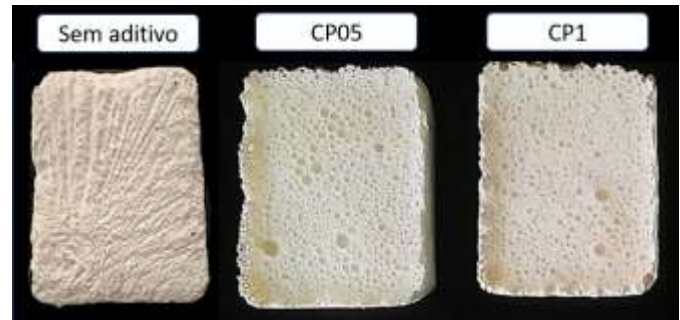


Figura 3 – Cerâmicas porosas de mulita obtidas por *freeze-casting* com adição de gelatina e surfactante, após sinterização.

A Figura (4) apresenta a micrografia da amostra CP05 com ampliação de 2000x, sendo possível então observar a morfologia dos grãos.

Observa-se que não houve a presença de grãos aciculares, em formato de agulhas, característicos de mulita secundária. Verifica-se a presença de grãos com morfologia lamelar/alongados, provavelmente mulita primária, formada a partir da caulinita, e também a presença grãos arredondados, provavelmente da alumina residual. Os grãos alongados de mulita corroboram com os observados por Deng *et al.* [19] e Rashad *et al.* [20].

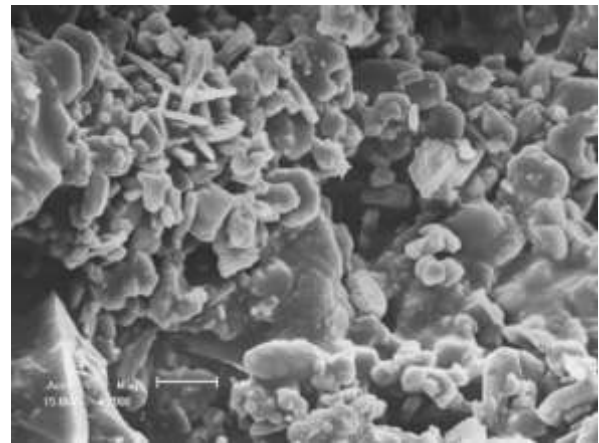


Figura 4 – Microestrutura da cerâmica porosa (CP05) com ampliação de 2000x.

Essa morfologia e o difratograma indicam que mesmo havendo um baixo teor de alumina nos corpos produzidos, comparativamente ao valor de 72% da mulita ortorrômbica, a elevada porosidade, assim como a temperatura de queima, possivelmente afetou a intimidade de mistura dos componentes diminuindo a cinética dos processos de reação, fazendo que a alumina adicionada não reagisse plenamente com a sílica oriunda da caulinita, observando-se deste modo alumina no produto final e uma quantidade de mulita menor que a esperada. Uma forma de reduzir a quantidade de alumina no produto final e aumentar a quantidade de mulita seria realizar a sinterização da peça em uma temperatura superior a 1500°C .

As Figuras (5 e 6) apresentam as micrografias das amostras que foram obtidas através do processo *freeze-casting*, utilizando 6% de aditivo orgânico (gelatina), e 0,5% e 1,0% de surfactante.

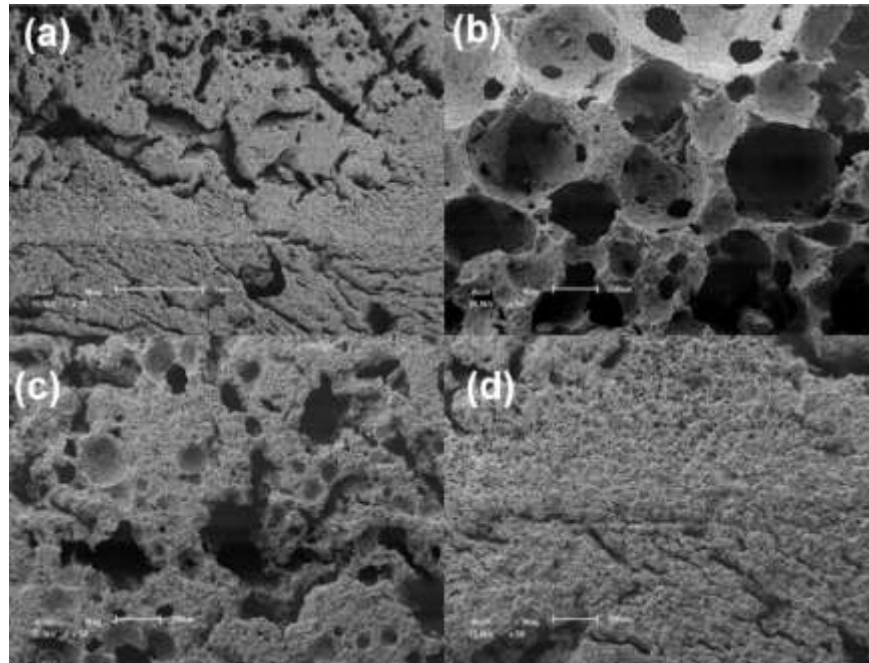


Figura 5 – MEV da amostra CP05, contendo em sua composição 6% de aditivo orgânico e 0,5% de surfactante (a) visão geral da seção transversal (20x); (b) camada superficial (50x); (c) camada intermediária (50x); (d) camada inferior (50x).

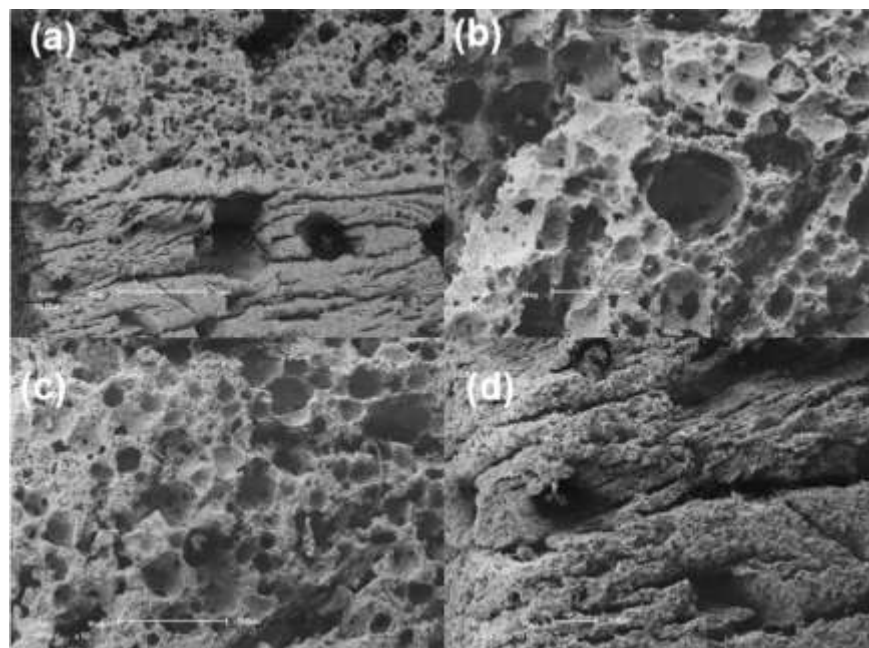


Figura 6 – MEV da amostra CP1, contendo em sua composição 6% de aditivo orgânico e 1,0% de surfactante (a) visão geral da seção transversal (20x); (b) camada superficial (50x); (c) camada intermediária (50x); (d) camada inferior (50x).

As Figuras (5a) e (6a) apresentam as micrografias das seções transversais das cerâmicas porosas, onde é possível observar o aumento do tamanho dos poros ao longo das amostras. As Figuras (5b,c,d) e (6b,c,d) mostram a forma e tamanho dos poros na camada superior (b), camada intermediária (c) e camada inferior (d), no qual a camada inferior não foi utilizado o surfactante, fazendo com que está camada apresente um tamanho de poro bem inferior comparado as camadas intermediárias e superiores, que foram utilizadas o surfactante. Observa-se também que as amostras

apresentaram poros em formatos de esferas, aparentemente interconectados, com tamanhos dos poros aumentando da camada inferior para a camada superior. Comparando as amostras CP05 e CP1, observa-se nas micrografias que o aumento da quantidade de surfactante utilizado promoveu o aumento da porosidade da amostra. Além disso, nota-se na micrografia da Figura (6) a presença de grandes poros isolados na camada inferior, que foram gerados provavelmente devido a saída, durante a sinterização, de partículas do aditivo orgânico utilizado, essas partículas provavelmente não ficaram distribuídas uniformemente ao longo das amostras, explicando desta forma o fato de não serem observadas na Figura (5). Ademais, é possível observar também em todas as micrografias que há, aparentemente, a

presença de uma pequena porosidade no formato de lamelas na camada mais densa das amostras, ocasionadas durante o congelamento do solvente utilizado, neste caso, a água, que promove o congelamento direcional resultando na formação de poros lamelares. A mudança morfológica das amostras obtidas por *freeze-casting* de lamelar para celular, devido a adição da gelatina, foi analisada em diversos estudos pelo grupo de Fukushima [15, 21-23], mostrando que as morfologias obtidas nesse estudo corroboram com as observadas na literatura.

A Tabela (2) apresenta os resultados da densidade aparente, porosidade aparente e resistência à compressão das amostras obtidas por *freeze-casting*.

Tabela 2 – Propriedades físicas e mecânicas dos refratários porosos de mulita obtidos por liofilização.

| Amostras | Densidade Aparente (Kg/m ³) | Porosidade Aparente (%) | Tamanho de Poros (µm) | Absorção de Água (%) | Tensão de Ruptura (MPa) |
|----------|---|-------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|
| CP05 | 1,26 | 47,64 | 20,1-489,9 | 37,89 | 2,93 ± 0,51 |
| CP1 | 1,10 | 49,59 | 9,1-376,2 | 45,00 | 2,10 ± 0,24 |

Através da Tabela (2), é possível observar a relação entre as propriedades em questão, onde nota-se que o aumento da porosidade reduz a densidade aparente do material e consequentemente ocasiona uma perda de resistência, já que os poros atuam como concentradores de tensão e fragilizam a estrutura. Nota-se que foi possível obter cerâmicas de mulita com porosidades de 47,6% e 49,5% para as amostras com 0,5% de surfactante e 1,0% de surfactante, respectivamente, ficando evidente que quanto maior o teor de surfactante maior será a porosidade da peça, visto que o surfactante auxilia na produção de uma maior quantidade de espuma. A densidade teórica da mulita é de 3,20 Kg/m³ e devido a porosidade presente nas amostras obteve-se uma densidade em torno de 1,18 Kg/m³, evidenciando como a presença de poros na estrutura afeta as demais propriedades do material. Os valores da densidade da mulita porosa corroboram com os observados na literatura. Yuan *et al.* [24] obteve uma mulita porosa com 1,3 Kg/m³ e Wang *et al.* [18] obteve amostras com 0,98 Kg/m³ para uma mulita com 67% de porosidade.

Com relação a absorção de água, nota-se que quanto maior a porosidade maior absorção, devido justamente o material possuir mais vazios para a água penetrar. Relacionando a absorção de água com a porosidade aberta, tem-se que quanto maior a absorção, provavelmente, ocorrerá a presença de uma maior porosidade aberta. Através da análise do tamanho de poro na camada superior foi possível observar que a amostra com 0,5% de surfactante apresentou poros maiores, entre 20,1-498,9 µm, enquanto a amostra contendo 1,0% de surfactante apresentou poros menores, entre 9,1-376,2 µm, e mais distribuídos. Observando os resultados de resistência à compressão, as amostras apresentaram uma tensão de ruptura em torno de 2,5 MPa. Além disso, nota-se que aumento da porosidade reduz a resistência do material. Os

valores de resistência de mulitas porosas variam de acordo com a literatura, dependendo da técnica utilizada para a obtenção do material e de acordo com o grau de porosidade. Ding e colaboradores [25] fabricaram mulita porosa por gel-freeze-drying com porosidade de 88% e alcançaram uma resistência a compressão de 1,5 MPa. Enquanto Wang *et al.* [18] obteve mulita com 83% de porosidade por *freeze-casting* e com resistência a compressão de 3,8 MPa.

Conclusões

O processo *freeze-casting* mostrou-se eficaz na obtenção de cerâmicas porosas de mulita. Onde de acordo com os resultados obtidos nota-se que a temperatura de sinterização e/ou o grau de porosidade interferiram na reação entre alumina e caulim, produzindo uma menor quantidade de mulita.

O uso da gelatina como aditivo promoveu a modificação morfológicas dos poros de uma microestrutura lamelar/dendrítica para uma microestrutura esférica/celular, tornando o material mais apropriado para aplicações como isolamento térmico. Além disso, através do processo *freeze-casting* foi possível obter amostra com até 49,6% de porosidade e uma baixa densidade de 1,10 Kg/m³ e apresentando uma resistência de em média 2,5 MPa, o tornando adequado para possíveis aplicações de isolamento térmico, dependendo das exigências mecânicas exigidas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho e ao Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM/UFMG).

Referências

- [1] Fukushima, M., Hyuga, H., Matsunaga, C., Yoshizawa, Y.-I., Thermal conductivity analysis using three-dimensional microstructures of gelation freezing derived cellular mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 101 (8), 3266-3270, 2018.
- [2] Al-Attar, A. A., Asle Zaeem, M., Ajeel, S. A., Latiff, N. E. A., Effects of SiC, SiO₂ and CNTs nanoadditives on the properties of porous alumina-zirconia ceramics produced by a hybrid freeze casting-space holder method. *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (4), 1635-1642, 2017.
- [3] Sun, M.-Q., Shen, P., Jiang, Q.-C., Fabrication and characterization of robust freeze-cast alumina scaffolds with dense ceramic walls and controllable pore sizes. *Journal of Materials Science*, 54 (7), 5224-5235, 2018.
- [4] Nelson, I., Naleway, S. E., Intrinsic and extrinsic control of freeze casting. *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (2), 2372-2385, 2019.
- [5] Gaudillere, C., Serra, J. M., Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55 (2), 45-54, 2016.
- [6] Hammel, E. C., Ighodaro, O. L. R., Okoli, O. I., Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. *Ceramics International*, 40 (10), 15351-15370, 2014.
- [7] Nishihara, R. K., Rachadel, P. L., Quadri, M. G. N., Hotza, D., Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (4), 988-1001, 2018.
- [8] Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E., Gauckler, L. J., Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (6), 1771-1789, 2006.
- [9] Ohji, T., Fukushima, M., Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*, 57 (2), 115-131, 2013.
- [10] Liu, R., Yuan, J., Wang, C.-A., A novel way to fabricate tubular porous mullite membrane supports by TBA-based freezing casting method. *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (15-16), 3249-3256, 2013.
- [11] Deville, S., Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. *Advanced Engineering Materials*, 10 (3), 155-169, 2008.
- [12] Zhang, M., Li, X., Zhang, M., Xiu, Z., Li, J.-G., Li, J., Xie, M., Chen, J., Sun, X., High-strength macro-porous alumina ceramics with regularly arranged pores produced by gel-casting and sacrificial template methods. *Journal of Materials Science*, 54 (14), 10119-10129, 2019.
- [13] Cilla, M. S., Melo, C. J., Menezes, R. R., Lima, S. L. N., Araujo, N. G., Production of fire clay porous structure with no aligned macro porosity from water-based slurry by freeze casting process: A new approach. *Ceramics International*, 42 (7), 9278-9282, 2016.
- [14] Christiansen, C. D., Nielsen, K. K., Bordia, R. K., Bjørk, R., The effect of gelation on statically and dynamically freeze-cast structures. *Journal of the American Ceramic Society*, 102 (10), 5796-5806, 2019.
- [15] Fukushima, M., Ohji, T., Hyuga, H., Matsunaga, C., Yoshizawa, Y.-I., Effect of gelatin gel strength on microstructures and mechanical properties of cellular ceramics created by gelation freezing route. *Journal of Materials Research*, 32 (17), 3286-3293, 2017.
- [16] Fukushima, M., Yoshizawa, Y.-I., Ohji, T., Macroporous Ceramics by Gelation-Freezing Route Using Gelatin. *Advanced Engineering Materials*, 16 (6), 607-620, 2014.
- [17] Hou, Z., Cui, B., Liu, L., Liu, Q., Effect of the different additives on the fabrication of porous kaolin-based mullite ceramics. *Ceramics International*, 42 (15), 17254-17258, 2016.
- [18] Wang, Z., Feng, P., Wang, X., Geng, P., Akhtar, F., Zhang, H., Fabrication and properties of freeze-cast mullite foams derived from coal-series kaolin. *Ceramics International*, 42 (10), 12414-12421, 2016.
- [19] Deng, X., Ran, S., Han, L., Zhang, H., Ge, S., Zhang, S., Foam-gelcasting preparation of high-strength self-reinforced porous mullite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (13), 4059-4066, 2017.
- [20] Rashad, M., Sabu, U., Logesh, G., Balasubramanian, M., Development of porous mullite and mullite-Al₂O₃ composite for microfiltration membrane applications. *Separation and Purification Technology*, 219 74-81, 2019.
- [21] Fukushima, M., Nakata, M., Zhou, Y., Ohji, T., Yoshizawa, Y.-I., Fabrication and properties of ultra highly porous silicon carbide by the gelation-freezing method. *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (14), 2889-2896, 2010.
- [22] Fukushima, M., Yoshizawa, Y.-I., Fabrication of highly porous nickel with oriented micrometer-sized cylindrical pores by gelation freezing method. *Materials Letters*, 153 99-101, 2015.
- [23] Fukushima, M., Yoshizawa, Y.-I., Fabrication of highly porous honeycomb-shaped mullite-zirconia insulators by gelation freezing. *Advanced Powder Technology*, 27 (3), 908-913, 2016.

- [24] Yuan, L., Ma, B., Zhu, Q., Zhang, X., Zhang, H., Yu, J., Preparation and properties of mullite-bonded porous fibrous mullite ceramics by an epoxy resin gel-casting process. *Ceramics International*, 43 (7), 5478-5483, 2017.
- [25] Ding, S., Zeng, Y. P., Jiang, D., Fabrication of mullite ceramics with ultrahigh porosity by gel freeze drying. *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (7), 2276-2279, 2007.