

# ゲルキャストイングによる多孔体セラミックス成形とその応用

竹上弘彰、藤 正督、高橋 実

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Forming and Application of Porous Ceramics by Gelcasting

Hiroaki Takegami, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan

The fabrication of complex-shaped ceramic parts in large quantities has been limited to the conventional ceramic conventional forming processes, such as injection molding, slip casting. Gelcasting is a novel forming method for making complex-shaped ceramic bodies. In this process, a ceramic powder slurry is prepared with a water-based monomer solution and then polymerized in situ after casting into a mold, producing a macromolecular network to hold the ceramic particles. The dried body in the presence of a cross-linked polymer network is rather strong and can be machined so as to obtain more complex shaped products. Porous ceramics, which have high potential for applications related to the environmental and energetic, are also fabricated by gelcasting. Foams can be produced by mechanical frothing in an N<sub>2</sub> controlling system. The incorporation of porosity in ceramic microstructures with tailored pore size and its attribute controlled in many possible ways. In this paper, a principle of gelcasting process and applications of porous ceramics fabricated by gelcasting are introduced.

### 1. はじめに

粉末を原料としたセラミックス製造には様々な成形法が存在する。工業的にも実用化されており、製品の種類や形状によって使い分けられている。しかしながら、最近では複雑形状の成形体が求められることから、従来法では成形が困難な場合がある。複雑形状の成形体を作成する場合、成形体中に不均一な部分が存在し、乾燥、焼成過程で割れや欠陥を生じやすいという問題もある。また、高濃度スラリー、有機物使用量の削減が製造時間短縮、コスト削減、安全面などから求められている。また、セラミックスは焼成後の加工が非常に困難であり、コスト高にもつながる。このため、近年ではニアネットシェーピングの必要性が高まっている。品質面では、欠陥が無い、均一で制御された粒子充填構造、小さな残留応力といった要求を満たすことのできる成形法が求められる。これらの要求を満たす成形法として、その場固化法が提案されている。これは、スラリーを注型した後、その場で固化させて成形体を得る方法であり、スラリーの流動、固化過程が分離しており均一かつ欠陥のない成形体を得られやすいことや、複雑形状に対応しやすいという利点がある。

その場固化法の一つとして、ゲルキャストイング法<sup>1-4)</sup>がある。これは、スラリー中に溶解させたモノマーをラジカル重合させ、形成されるポリマーネットワークによりセラミックス粒子を固定、固化させ成形体を得る方法である。さらに、重合開始前のスラリーに気泡を導入することにより容易に多孔体化が可能な成形法である。多孔体セラミックスは軽量であることに加え高透過率、大表面積、吸音、断熱等のような特性を有しており、これらの特性を利用した、フィルター、センサー、触媒、建材等への応用が期待されている<sup>5)</sup>。

本稿では、ゲルキャストイング法について紹介し、多孔体作製法や機能性材料への応用について説明する。

### 2. ゲルキャストイング法

ゲルキャストイング法は、ORNL (Oak Ridge National Laboratory) で開発された成形法であり<sup>1)</sup>、スラリー中に溶解させたモノマーの重合反応によって成形する方法である。Fig.1 に、ゲルキャストイング法のプロセス概略を示す。分散媒にセラミックス粉体、有機モノマーを含むスラリーを調製し、

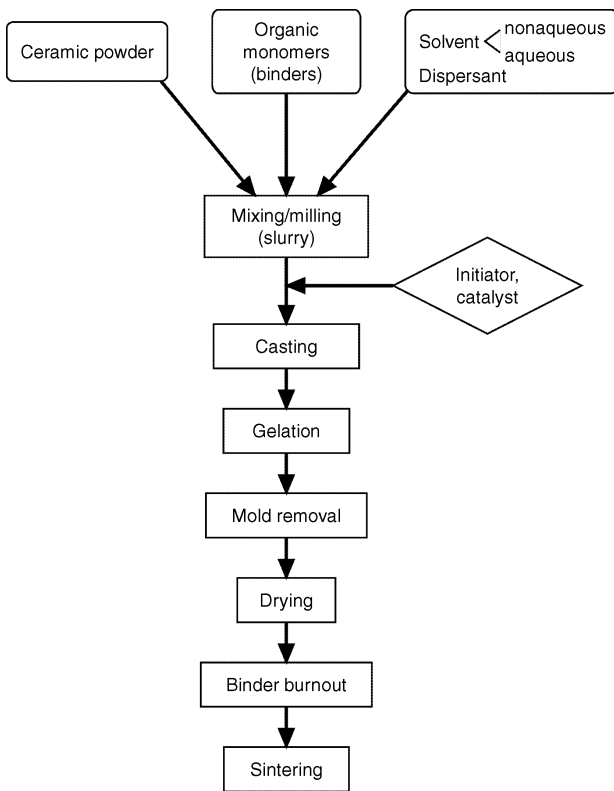


Fig. 1 General gelcasting process flowchart

開始剤および触媒を混ぜた後、不透水型に流し込む。型内でモノマーがラジカル重合することにより分散媒中にポリマーのネットワークが形成され、ゲル湿潤成形体が得られる。この方法では、スラリーの流動過程と固化過程が完全に分離し、粒子がその場で固定されるため、成形体中の不均一や欠陥が発生しにくいという利点がある。その他にも、スラリー調製が現在一般的に使用されている鋳込み成形やテープ成形と同様であり、高濃度スラリーが調製できれば適用可能であることや、複雑形状の型を用いたニアネットシェーピングが可能といった利点もある。

アルミナを粉体原料とした報告が多くなされているが、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>6,10</sup>、サイアロン<sup>9,10</sup>、 $\text{TiN}$ <sup>11,12</sup>、 $\text{YSZ}$ <sup>13</sup>のような非酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ <sup>14,15</sup>あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>16</sup>の混合物、 $\text{Fe}$ 粉体<sup>17</sup>、 $\text{Ni}$ 合金（スーパーアロイ）<sup>18</sup>のような金属粉体での成形に関する報告もされている。

スラリーは、乾燥時の収縮および変形を抑制するために、高濃度（50wt%以上）に調製される。しかしながら、複雑形状の型で成形を行うために、適切な流動性も確保しなければならない。

型内で固化させた成形体は、脱型後乾燥させる。ゲルキャストリング法では乾燥させた段階で十分な

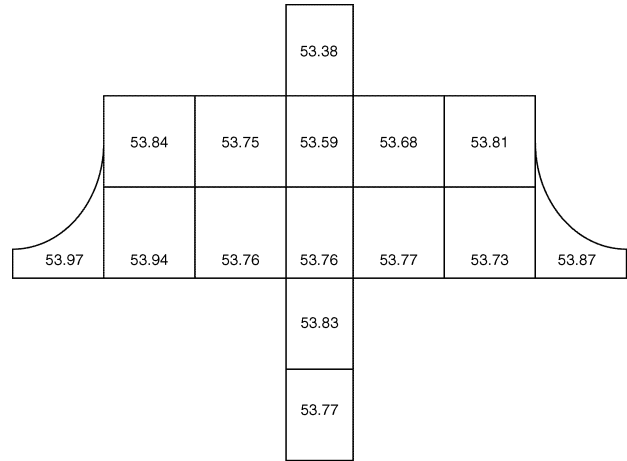


Fig. 2 Schematic showing the very uniform green density in a dried, gelcast silicon nitride rotor (diameter of ~18 cm)

強度となるため、乾燥体の加工も可能である。Haはアルミナ粉体を原料としてゲルキャストリングで作製した乾燥体強度が30.8MPaであり、加圧成形の2.1MPaや鋳込み成形の1.4MPaに対し非常に強度が高いことを示している<sup>19</sup>。また、乾燥および焼結による成形体の収縮が小さく、また、ほぼ均一であるため製品のばらつきを生じにくく、この点においてもニアネットシェーピングに適している。Fig.2に、ゲルキャストリングによる $\text{Si}_3\text{N}_4$ 製タービンローターの成形体の密度分布を示す<sup>4</sup>。平均密度53.77%に対し、全体的に±0.2%のばらつきしかなく、最大でも0.4%のばらつきであることがわかる。

水系スラリーにおいては、モノマーとしてアクリルアミドとメチレンビスアクリルアミドが良く用いられる<sup>1-3</sup>。また、毒性の低い有機物を用いることも検討されている<sup>4</sup>。

モノマーを用いる場合、無酸素状態で反応を進行させる必要がある。ポリマーネットワークを形成させるためのラジカル重合反応が酸素と反応すると重合が阻害され、ゲル化が進行しなくなるためである。このため、一般的には窒素雰囲気中で成形を行う必要がある。また、アクリルアミドなどは人体に有害であるという問題もある。したがって、大気中での固化、また、環境や安全面から有機モノマー以外のゲル化剤として寒天<sup>20,21</sup>やゼラチン<sup>22</sup>を用いたゲルキャストリングが検討されている。これらは、ゲルキャストリングプロセスにおいてモノマーの代わりに加え、溶解させる。他のプロセスはモノマーを用いる場合と同じである。寒天を用いる場合には、85℃以上の高温で溶解させる必要があり、加熱中に

水分が蒸発し粒子が凝集してしまい、スラリーの粘度が増加する点に気をつける必要がある。これに対しゼラチンは、40℃程度の温度ですぐに溶解する点で寒天よりも利用しやすいが、固化させるために pH を制御する必要がある<sup>23)</sup>。pH4 以下では利用できないが<sup>24)</sup>、Vandepierre らは、Darven C を分散剤として用いて調製したアルミナスラリーの pH は約 8 であり<sup>25)</sup> 固化には問題なく、成形前の固化を防止するために、スラリーは 35℃ 以上に保つ必要があるとしている。Chen らは<sup>22)</sup>、ゼラチンを用いたアルミナのゲルキャスト成形では、ゼラチン濃度の増加に伴い、乾燥体の強度が向上し、ゼラチン濃度 4.5wt% で 8MPa の強度となることを示している。ゼラチン濃度を増加させるとさらに強度は上昇するが、強度のばらつきも大きくなるため 50-55wt% のアルミナ濃度に対しては 4-5wt% のゼラチンが適当であるとしている。焼成後は 15-16% の収縮量であり、曲げ強度は 304.5MPa に達している。

### 3. ゲルキャスト法を用いた多孔体セラミックスの成形

ゲルキャスト法では、重合前のスラリーに気泡を導入し重合を開始することにより、多孔質な成形体を得ることが可能である<sup>5,20,21,26-31)</sup>。多孔化する場合のゲルキャストの手順を Fig.3 に示す。基本的には、緻密体を成形するのと同じ手順であるが、導入した気泡をスラリーが固化するまで維持するために、スラリーに界面活性剤を加える。気泡の導入は機械的な攪拌によって行われる。ゲルキャスト法を用いた多孔体成形は他の多孔体セラミック成形法に比べて非常に高い気孔率が得られ、80% 以上の気孔率も可能である。強度的な面から見ても、この方法は低温焼成法や、レプリカ法より優れている。これは、低温焼成ではマトリックス部が完全に緻密化されず、また、レプリカ法では多量の有機物が分解する際にマトリックス部に微小クラックを形成するためである。Innocentini ら<sup>32)</sup> はゲルキャスト法で作製した多孔体はレプリカ法に比べて高い強度を示すことを報告している。

多孔体セラミックスに関しては、密度、気孔率（開気孔、閉気孔率）、気孔径、強度、熱伝導率、透過率、吸音率などにより評価され、これらの特性を生かしてフィルター、センサー、触媒、建材等へ応用される。これらの物性の中で、特に気孔率および気孔径、

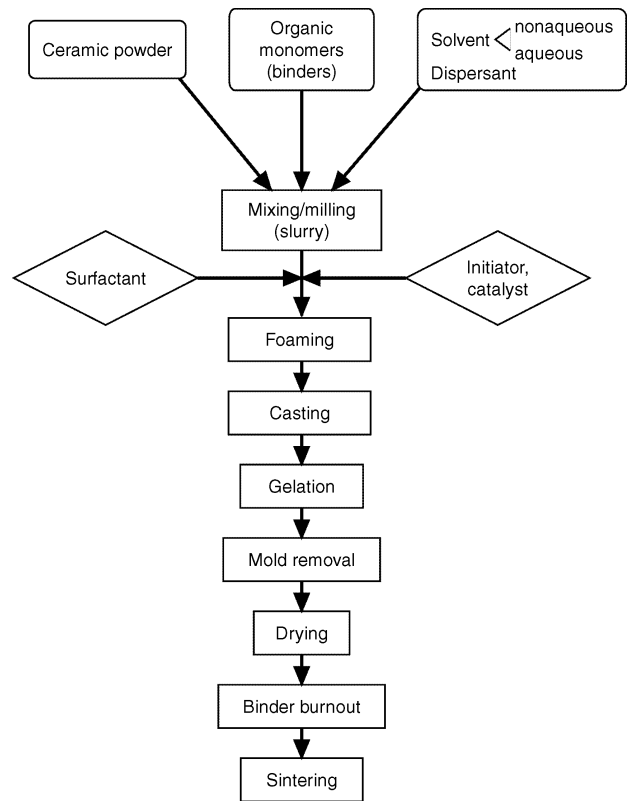


Fig. 3 Gelcasting flowchart for porous ceramic

つまり多孔体の気孔構造が重要な意味を持つ。なぜなら、多孔体の物性、特性のほとんどが気孔構造に大きく依存しているためである。したがって、多孔体セラミック作製では、気孔構造の制御も重要な要素となる。つまり、気孔構造を制御することにより、多孔体の特性を向上させることが可能である。次章では、ゲルキャスト法を用いた多孔体作製における気孔構造制御について述べる。

### 4. 気孔構造制御

ゲルキャスト法を用いた多孔体製造における気孔制御は、基本的にはスラリー中に導入した気泡の状態変化を利用する。界面活性剤種類、ゲル化剤添加量やスラリー温度変化による固化時間、スラリー濃度等を変化させることにより気孔径や気孔率を制御可能である。界面活性剤の種類を変化させた場合、気泡の状態が変化し気孔径や気孔率が変化する。ゲル化剤添加量やスラリー温度変化ではゲル化時間が変化し、気泡の合体、膨張、収縮の結果、気孔径が変化する。したがって、界面活性剤の種類やゲル化時間を適切に変化させることにより、気孔径、

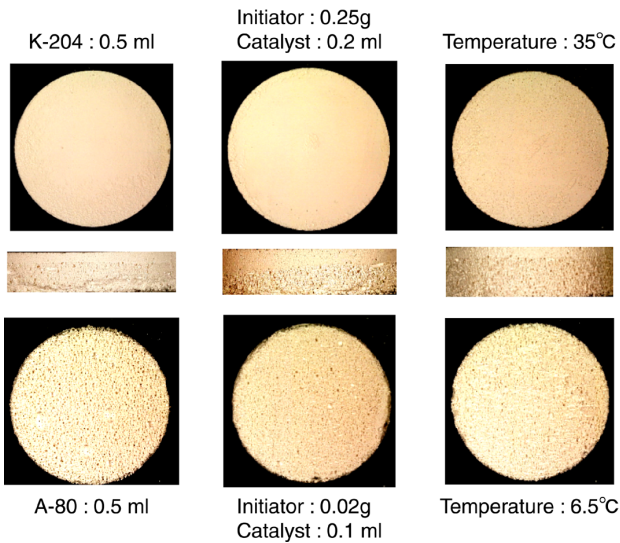


Fig. 4 Double layered porous alumina ( $\phi$  70mm,  $d$  20mm) produced via the different routes, where the development of the pores was controlled by changes of (A) the surfactants, (B) the gelation agents, and (C) the slurry temperature

気孔率が制御可能である。

これらの気孔制御を応用し、傾斜気孔構造を有する多孔体セラミックスの作製が可能となる。スラリーに気泡を導入した後、乾燥に伴うゲル化時間が、空間つまり成形体の内部位置により変化することを利用して、気孔の状態を制御する。例えば、型上部のスラリー中では気泡の膨張、合体による気孔径の増加を生じ、型下部のスラリーでは圧力による収縮や浮力による上昇により気孔径の減少を生じる。ゲル化時間を調整しこれらの現象を適切に生じさせることで、同一成形体内で気孔径が傾斜的に変化する多孔体の作製が可能である。

ゲルキャストリング法を用いた多孔体製造における気孔制御は、基本的にはスラリー中に導入した気泡の状態変化を利用する。界面活性剤種類、ゲル化剤添加量やスラリー温度変化による固化時間、スラリー濃度等を変化させることにより気孔径や気孔率を制御可能である。界面活性剤の種類を変化させた場合、気泡の状態が変化し気孔径や気孔率が変化する。ゲル化剤添加量やスラリー温度変化ではゲル化時間が変化し、気泡の合体、膨張、収縮の結果、気孔径が変化する。したがって、界面活性剤の種類やゲル化時間を適切に変化させることにより、気孔径、気孔率が制御可能である。

スラリーに気泡を導入した後、乾燥に伴うゲル化時間が、空間つまり成形体の内部位置により変化する

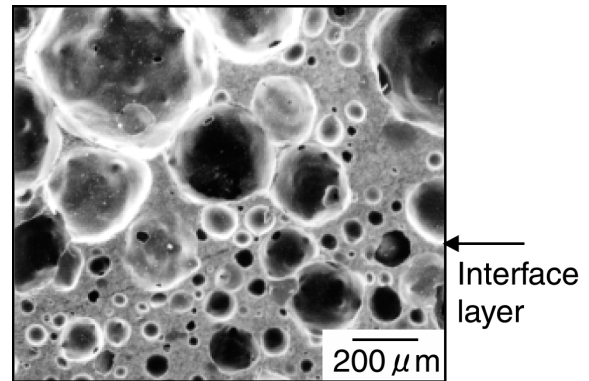


Fig. 5 Interface layer of double layered porous alumina

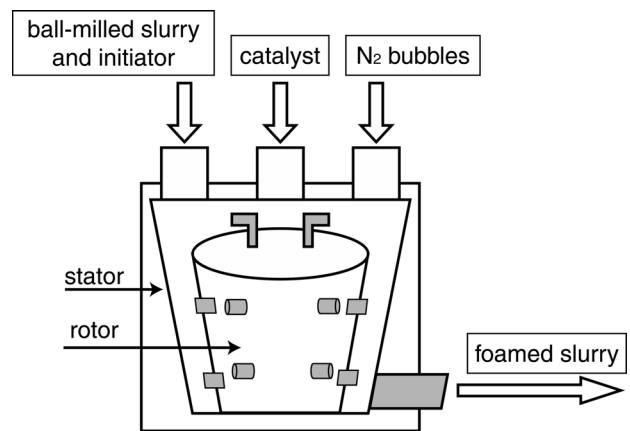


Fig. 6 Schematic representation of experiment apparatus for fabrication of porous ceramics

ることを利用し、気孔の状態を制御することも可能である。例えば、型上部のスラリー中では気泡の膨張、合体による気孔径の増加を生じ、型下部のスラリーでは圧力による収縮や浮力による上昇により気孔径の減少を生じる。ゲル化時間を調整しこれらの現象を適切に生じさせることで、同一成形体内で気孔径が傾斜的に変化する多孔体の作製が可能である。

別の手法として、異なる2種類のスラリーを積層することにより気孔構造を変化させる手法もある<sup>27)</sup>。界面活性剤やゲル化剤添加量を変化させることにより気孔構造が異なるスラリーを2種類用意し、型に流し込んだ一方のスラリーの上に他方のスラリーを流し込むことにより作製する。スラリーは混ざり合うことなく固化し、異なる2種類の気孔構造を有した成形体が完成する。この方法は、気孔径や気孔率を独立して変化させることが可能であるため、より任意の気孔状態を持たせることが可能である。Fig.4に、この方法で作製した、異なる気孔構造の多孔体の例を示す。Fig.4(A)は界面活性剤種類の変化、Fig.4(B)はゲル化剤添加量の変化、Fig.4(C)

はスラリー温度の変化により気孔構造を変化させた多孔体である。全ての多孔体で両面で機構構造が異なっていることがわかる。Fig.5 に、2 種類のスラリー接合部の断面を示す。境界面の上下ではっきりと気孔構造が異なっており、2 層に分離していることがわかる。また、接合界面に境界層や欠陥等は全く見られず、完全に接合しており、この方法による気孔構造積層多孔体の形成が可能であることがわかる。

Zhang らの報告では、Fig.6 に示す装置を用いて、連続的にスラリーを発泡させている<sup>20)</sup>。この方法で作製した多孔体は、従来法で作製した多孔体よりも開気孔率および全気孔率が大きくなり、また気孔径の分布も幅広くなっている。その結果、透過率が上昇し、熱伝導率が低下している。

### 5. ゲルキャストリングにより作製した多孔体の応用例

ゲルキャストリングにより作製した多孔体セラミックスの応用例がいくつか発表されている。ここでは、ゲルキャストリングにより作製した機能性多孔体に関して、筆者らが行ってきた成果を中心に簡単に説明する。

#### 5-1 フィルター

セラミックス多孔体を利用したフィルターは、高温下で使用が可能であり、工業的にも応用範囲が広い。この特徴を利用して、自動車の排気ガスフィルターなどでの応用が検討されている。フィルターとしての性能向上を目的とした場合、透過率に着目する必要がある。ゲルキャストリングにより作製した多孔体は、開気孔率を制御することにより透過率の向上を図ることが可能である。さらに、気孔構造を変化させることにより、フィルターとしての性能を向上させることも検討されている。例えば、前章で示した 2 種類の気孔率構造を有する多孔体は、フィルターとしての応用を考えて作られている。細かい気孔を持つ層は粉塵等がフィルター内に入り込むのを防止する効果があり、大きな気孔を持つ層は透過率が大きくなり、圧力低下を防止する。これらの効果により、集塵能力に優れ、かつ能力が低下しにくいフィルターとして利用できる。

Fig.7 に示すのは、剣山状に突起のついた型を用いて作製した、コーディエライトのゲルキャストリング成形体である<sup>28)</sup>。突起による形成される穴は

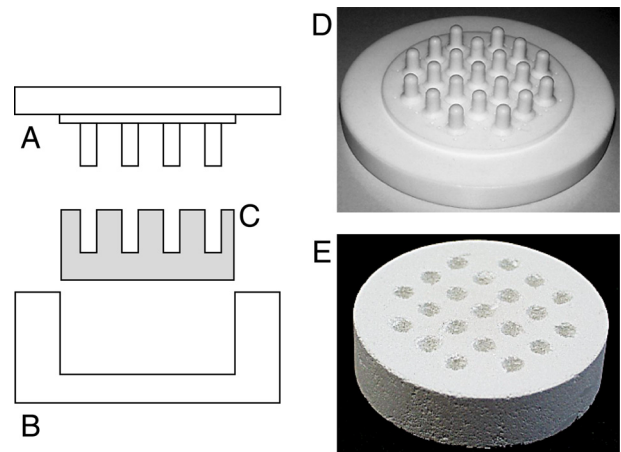
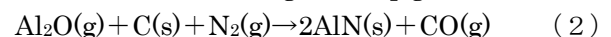
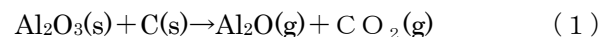


Fig. 7 Mold assembly and porous cordierite body

成形体を貫通していない。この形状により、集塵効果を維持しながら透過率を向上させることができている。

#### 5-2 導電性セラミックス

非導電性材料であるアルミナを原料としたセラミックスでは、一般的には金属酸化物などの導電性酸化物との複合材料とすることにより導電性を与える。しかしながら、機械的な攪拌による混合を用いるため、均一で連続的な導電パスを形成することが非常に困難である。これに対し、ゲルキャストリング法を用いて作製した成形体中には、ラジカル重合による緻密かつ均一なポリマーネットワークが形成されている。成形体全体に均一に形成されるこのネットワークを利用した導電性材料の開発が行われている。通常の焼成ではポリマーネットワークは消失してしまうが、不活性（還元）雰囲気中で焼成を行うことにより、ポリマーネットワークをそのままカーボンネットワークに変化させ、これを導電パスとすることにより導電性が得られる。不活性ガスとしては、 $N_2$  や  $Ar$  が候補となるが、 $N_2$  ガスを用いた場合には以下の反応により  $AlN$  が生成する。



これらの反応は  $1375^\circ C$  から  $1552^\circ C$  で生じる。 $1550^\circ C$  で雰囲気を変化させて焼成後、XRD で測定した結果、大気中で焼成した場合にはアルミナのみであるが、窒素雰囲気中で焼成することによりカーボンおよび  $AlN$  が存在することが報告されている<sup>32)</sup>。還元焼成した後さらに大気中で焼成した場合、

カーボンが消失してしまっている。一方、Ar ガス中で焼成した場合には反応物は形成されない。

こうして作製した導電性セラミックスは緻密な 3 次元構造の導電パスを形成しており、異方性がない。現在では、モノマー量を導電率決定のパラメータの 1 つとしており、モノマー量を増加させることにより導電率が上昇している。しかしながら、その関係性は完全には解明されておらず、今後はカーボン量の制御、焼成条件の最適化により導電率の制御が行えると考える。また、成形過程は通常のゲルキャストリングを変わらないため、多孔体化も容易である。また、ポリマーネットワークを利用したプロセスであるため、気孔率を増加させた場合にも連続的な導電パスの形成が容易であると考えられる。

### 5-3 廃棄物を利用した多孔体

環境問題への対応が叫ばれている現在、リサイクルは重要な課題である。セラミックス製造においては、鉱山、工場や一般家庭から排出される廃棄物（キラ、ガラス廃材等）を未利用原料として用いることにより、廃棄物の有効利用が可能になる<sup>21)</sup>。さらに、こうして作製したセラミックスを再び破碎して原料として用いることにより、エンドレスなリサイクルシステムが構築される。ただし、廃棄物の利用には問題も多い。最近のセラミックススラリーの調整は粒度分布などを厳密に制御して、優れた品質を実現している場合が多い。廃棄物を原料とする場合には材料組成、粒度分布を一定にすることはほぼ不可能であり、成形適正条件の広いプロセスが必要となる。また、適切な成形条件で得られた成形体が十分な性能を有していることが必要である。

従来の建材製造では、粘土やカオリンなどの可塑性材料を用いるが、これらは焼成によって可塑性を失うため可塑性材料としての再利用は不可能である。したがって、これらの材料は新規に採取して用いる必要があり、天然原料である粘土などの枯渇が危惧される。そこで、可塑性材料に依存しない成形が可能なゲルキャストリング法が検討された。ゲルキャストリング法では、スラリーの流動過程と固化過程が完全に分離しているため、可塑性材料を用いる必要が無い。さらに、原料として廃ガラス、窯業原料廃材、研磨剤廃棄物などを用いることで未利用原料の活用が行える。さらに、こうして作製したセラミックス材料は、破碎して再び原料として用いることが可能であると考えられる。

Fig.8 に、実際に廃棄物を用いて作製した多孔体

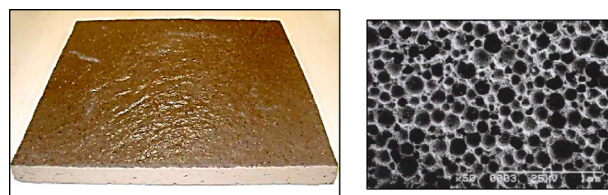


Fig. 8 Porous ceramic tile fabricated by using natural gel polymer and waste resources

セラミックスの例を示す。環境への配慮として、ゲル化材として天然材料の寒天を用いている。

作製した廃棄物多孔体セラミックスを破碎し、粒度等を調整した後にこれを原料として多孔体を作製した場合、焼成過程での焼結挙動が異なり、気孔分布が不均一になり、嵩密度が大きくなり強度が低下している。緻密化を阻害する耐火材量（産廃粘土など）を少量添加することにより、最初の焼成体と同等の特性が得られている。

## 6. まとめ

新しいセラミックス成形プロセスとして、ゲルキャストリング法およびゲルキャストリング法を用いた多孔体作製について説明した。

ゲルキャストリング法はニアネットシェーピングやセラミックスの多機能化への要求に対応可能であるプロセスであり、今後さらに研究・開発が進むことを期待する技術である。

さらに、低環境負荷材料としての可能性も示されており、製造・製品利用・リサイクルの流れの中で環境に配慮した開発が行われており、高機能、低環境負荷材料の開発が期待される。

今後は、ゲルキャストリング法が、他の成形法をはじめとする様々な技術と融合することにより、さらに新しい技術へと発展していくことを期待する。

## 参考文献

- 1) O. O. Omatete, M. A. Janney, R. A. Strehlow: Gelcasting - a new ceramic forming process, Am. Ceram. Soc. Bull. 70(10) (1991) 1641-1649
- 2) A. C. Young, O. O. Omatete, M.A. Janney, P.A. Menchhofer: Gelcasting of alumina, J. Am. Ceram. Soc., 74(3) (1991) 612-618
- 3) S.D. Nunn, O.O. Omatete, C.A. Walls D.L. Barker:

- Tensile strength of dried gelcast green bodies, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 15(4) (1994) 493-498
- 4) M.A. Janney, O.O. Omatete, C.A. Walls, S.D. Nunn, R.J. Ogle, G. Westmoreland: Development of low-toxicity gelcasting systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(3)(1998)581-591
  - 5) P. Sepulveda: Gelcasting foams for porous ceramics *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1997, 76(10), 61-65
  - 6) J-P. Maria, J.O. Kiggans jr., T.N. Tiegs, S.D. Nunn: Gelcasting of sitered reaction bonded silicon nitride for improved mechanical properties, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 16 (1995) 1071-1075
  - 7) O. O. Omatete, T.N. Tiegs, A.C. Young: Gelcast Reaction Bonded Silicon Nitride Composites, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12(7-8) (1991) 1257-1264
  - 8) O.O. Oatete, M.A. Janney: Gelcasting: From laboratory development toward industrial production, *Shaping of Advanced Ceramics* (1995) 255-258
  - 9) O.O. Omatete, R.A. Strehlow, C.A. Walls: Drying of gelcast ceramics, *Ceramic Transactions* (1992), 26 101-107
  - 10) O.O. Omatete, A. Bleier: Tailoring suspension flow for the gelcasting of oxide and nonoxide ceramics, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 346 (1994) 357-363
  - 11) R. Wasche, G. Steinborn: Gelcasting of nanosized Titanium Nitride, *Shaping of Advanced Ceramics* (1995) 267-270
  - 12) R. Wäsche, G. Steinborn: Influence of the Dispersants in Gelcasting of Nanosized TiN, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, 17, 421-426
  - 13) Yunfeng Gu, Xingqin Liu, Guangyao Meng, Dingkun Peng: Porous YSZ ceramics by water-based gelcasting, *Ceramics International* 25 (1999) 705-709
  - 14) O.O. Omatete, A. Bleier, C.G. Westmoreland, A.C. Young: Gelcast Zirconia-Alumina Composites, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12(9-10) (1991) 2084-2094
  - 15) A. Bleier, O.O. Omatete: Rheology and microstructure of concentrated Zirconia-Alunina suspensions for gelcasting composites, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 289 (1993) 109-115
  - 16) R. Wäsche, B. Weiß, G. Steinborn: Sintering and characterisation of gelcast alumina-Chromia reaction bonded ceramics, *Ceramic Transactions* (1995), 51 531-535
  - 17) M.A. Janney, W. Ren, G.H. Kirby, S.D. Nunn, S. Viswanathan, Gelcast tooling: Net shape casting and green machining, *Materials and Manufaacturing Process*, 13(3) (1998) 389-403
  - 18) M.A. Janney: Gelcasting superalloy powders, P/M in Aerospace, Defense and Demanding Applications--1995, *Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy in Aerospace, Defense and Demanding Applications*, 4th, Anaheim, Calif., May 8-10, 1995 (1995), 139-146
  - 19) Jung-Soo Ha: Effect of atmosphere type on gelcasting behavior of  $Al_2O_3$  and evaluation of green strength, *Ceramics International* 26 (2000) 251-254
  - 20) F.Z. Zhang, K. Takeaki, M. Fuji and M. Takahashi: Gelcasting fabrication of porous ceramics using a continuous process, *J. eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26(1), 667-671
  - 21) K. Jono, M. Fuji and M. Takahashi: Porous ceramics for building materials fabricated by in situ solidification using natural polymer and waste resources, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2004, 112(5), S138-S143
  - 22) Y. Chen, Z. Xie, J. Yang and Y. Huang: Alumina Casting Based on Gelation of Gelatine, *Journal of the Ceramic Society* 19 (1999) 271-275
  - 23) A.G. Ward. and A. Courts: *The Science and Technology of Gelatine*, Academic Press, London, 1977
  - 24) O.R. Fennea: *Food Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996
  - 25) L.J. Vandeperre, A.M. De Wilde, J. Luyten: Gelatin gelcasting of ceramic components, *J. Mater. Proc. Tech.*
  - 26) M. D. M. Innocentini, P. Sepulveda, V. R. Salvini and V. C. Pandolfelli: Permeability and structure of cellular ceramics: a comparison between two preparation techniques, *J. Am.Ceram. Soc.*, 1998, 81(12), 3349-3352
  - 27) M. Takahashi, T. Mizuno, Y. Shiroki, T. Yokoyama, H. Abe and M. Naito: Porous alumina with a double-layered structure fabricated by pore-controlled in situ solidification, *Ceramic PowderScience VI*, *Ceramic Transactions*, Vol.112, ed. S. Hirano, G. L.. Messing and N. Claussen. American Ceramic Society, Westerville, OH, 2001, pp.559-564
  - 28) S. Izuhara, K. Kawasumi, M. Yasuda, H. Suzuki and M. Takahashi: Highly porous cordierite ceramics fablicated by in situ solidification, *Ceramic*

- PowderScience VI, Ceramic Transactions, Vol.112, ed. S. Hirano, G. L. Messing and N. Claussen. American Ceramic Society, Westerville, OH, 2001, pp. 553-558
- 29) K. Adachi, M. Fuji and M. Takahashi: Fabrication of porous construction ceramics by gelcasting of waste resources, Materials Processing for Properties and Performance, Vol 2, ed. K. A. Khor, Y. Watanabe, K. Komeya and H. Kimura. Institute of Materials East Asia, 2004, pp.219-225
- 30) X. Liu, J. Gao, Y.Liu, R. Peng, D. Peng and G. Meng: Microstructure and electrical properties of porous  $T_{1-x}Ca_xFeO_3$  cathode materials by gelcasting process, Solid State Ionics, 2002, 152-153, 531-536
- 31) P. Sepulveda, J. G. P. Binner: Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerization of organic monomers, J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19(12), 2059-2066
- 32) Murilo D. M. Innocentini, Pilar Sepulveda, Vania R. Salvini, Victor C. Pandolfulli, Jose R. Coury: Permeability and Structure of Cellular Ceramics: A Comparison between Two Preparation Techniques, J. Am. Ceram. Soc., 81, 3349 (1998)