

Gözenekli Kordiyerit Küre Üretim ve Karakterizasyonu

Ayşe KALEMTAŞ

¹Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bursa.
e-posta: ayse.kalemtas@btu.edu.tr

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 11.09.2019

Öz

Bu çalışmada milimetre boyutlarında küre formunda gözenekli kordiyerit seramiklerinin üretimi ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kordiyerit küre üretiminde CC31, manyezit ve silika kullanılmıştır. Üretilen kürelere % 0, 5 ve 10 oranında nişasta ilave edilerek kürelerin farklı oranlarda gözenek içerecek şekilde üretilmesi sağlanmıştır. Tasarlanan bileşimler 1150° ve 1250°C'de 1 saat süreyle atmosfer koşullarında 10°C/dakika ısıtma ve soğutma hızı uygulanarak sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen kürelerin içyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu ve faz analizleri x-ışını kırınım yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri nişastanın yapıdan uzaklaşması sonucunda büyük gözeneklerin oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca 1250°C'de sinterlenen numunelerde kürelerin dışında ve iç kısmında oluşan içyapıların oldukça farklı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca aynı sıcaklıkta sinterlenmesine rağmen nişasta ilavesinin de kürelerin dış kısmındaki içyapı gelişimine önemli ölçüde etki ettiği belirlenmiştir. Nişasta miktarı azaldıkça 1250°C'de sinterlenen numunelerde kürelerin dışında oluşan kristallerin boy/en oranının arttığı ve daha ince kristallerin oluştuğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Gözenekli seramikler;
Kordiyerit; Küre; Kristal
boy/en oranı; Nişasta.

Production and Characterization of Porous Cordierite Beads

Abstract

In this study, production and characterization studies of porous cordierite ceramics beads with millimeter dimensions were performed. CC31, magnesite and silica were used as starting materials for the production of cordierite beads. Bead production was carried out by using 0, 5 and 10 wt.% starch to provide different amount of porosity. Designed beads were sintered at 1150° and 1250°C for one hour at atmospheric conditions and 10°C/minute heating and cooling rate was applied during the sintering process. The microstructure of the sintered beads was investigated by scanning electron microscopy and phase analysis by x-ray diffraction method. Scanning electron microscopy examinations showed that large pores were formed because of the removal of starch from the structure. It was also observed that the microstructures formed inside and outer surface of the beads were quite different in the samples sintered at 1250°C. It was also determined that starch addition, although sintered at the same temperature, had a significant effect on the microstructure development on the outer part of the beads. When the sintering temperature of the beads is 1250°C, as the amount of starch decreases, the aspect ratio of the crystals formed at the outside of the beads increases, and finer crystals are formed.

Keywords

Porous ceramics;
Cordierite; Bead;
Crystalline aspect
ratio; Starch.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Günümüzde gözenekli seramikler heterojen kimyasal reaksiyonlar için katalizör destekleri, katalizör, gaz sensörleri, filtreler, absorpsiyon, membranlar, ısı izolasyonu, ses izolasyonu, hafif yapısal uygulamalar ve biyoseramikler gibi pek çok

farklı endüstriyel uygulama alanında kullanım imkanı bulmaktadır. (Alves, Tari, Fonseca, & Ferreira, 1998; Kalemtaş et al., 2013; Kalemtaş, Özey, & Aydın, 2018; Ohji & Fukushima, 2012) Özellikle son yıllarda gözenekli seramiklerin uygulama alanlarını genişletmek ve başarımlarını

arttırmak amacıyla gözenek boyut ve dağılımı, morfolojisi, yapı içerisindeki dağılımı, gözeneklerin birbiriyle bağlantısı ve gözenek mimarisi gibi önemli değişkenlerin optimize edilmesi ve farklı üretim ya da tasarım yöntemleriyle gözenekli malzeme üretebilmek için çok sayıda bilimsel çalışma yapılmaktadır. (Alves et al., 1998; Colombo, 2005; Descamps, Richart, Hardouin, Hornez, & Leriche, 2008; Ferraro et al., 2018; Hammel, Ighodaro, & Okoli, 2014; Hu, Shen, Geng, Shen, & Jiang, 2018; Hwa, Rajoo, Noor, Ahmad, & Uday, 2017; Kalemtaş, 2019b; Kalemtaş et al., 2018; Liu et al., 2019; Munch, Saiz, Tomsia, & Deville, 2009; Ohji & Fukushima, 2012; Seuba, Deville, Guizard, & Stevenson, 2016) Bu yaklaşımlar sayesinde gözenekli seramiklerden çok daha iyi özelliklerin elde edilmesi ve yapıya yeni özellikler kazandırılması amaçlanmaktadır. Gözenekli seramiklerin üretimi için farklı yöntemler uygulanmakta ve bu yöntemlere her geçen gün yenileri eklenmekte veya halihazırda kullanılmakta olan yöntemler farklı bakış açılarıyla sürekli geliştirilmektedir. (Ferraro et al., 2018; Hu et al., 2018; Hwa et al., 2017; Minas, Carnelli, Tervoort, & Studart, 2016; Nishihora, Rachadel, Quadri, & Hotza, 2018)

Ticari uygulamalara bakıldığında alümina (Al_2O_3), zirkonya (ZrO_2), silika (SiO_2), silisyum nitrür (Si_3N_4), silisyum karbür (SiC), müllit ($Al_6Si_2O_{13}$), kalsiyum silikat ($CaSiO_3$), hidroksiapatit ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) ve kordiyerit ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) gibi pek çok farklı gözenekli seramiğin kullanıldığı görülmektedir. Bu seramikler içerisinde kordiyerit ekonomik bir seramik olmasının yanı sıra düşük ısıl genişleme katsayısı ($1,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$), yüksek ısıl şok dayanımı ($\Delta T=325^\circ C$), göreceli olarak yüksek eğme mukavemeti ($>100 \text{ MPa}$), yüksek elastik modül ($>100 \text{ GPa}$), düşük dielektrik sabiti, iyi kimyasal kararlılık ve korozyon direnci gibi pek çok önemli avantaja sahiptir. (Majumder, Mukhopadhyay, Parkash, & Kumar, 2004; Oliveira, Dias, & Fernandes, 2006; Toohill, Siegesmund, & Bass, 1999; Zhang, Li, Bao, Zhao, & Ding, 2019) Bu özellikleri dolayısıyla da fırın ekipmanları, filtreler, ısı dönüştürücüler, ısıl şok dayanımlı mutfak seramikleri, membran destekleri, elektrikli ısıtıcılar için refrakter seramik uygulamaları, gözenekli

seramik üretimi, ısı ve elektrik izolasyon uygulamaları ile elektronik altlıklar gibi pek çok farklı uygulama alanında kullanım potansiyeline sahiptir. (Abdullayev, Bekheet, Hanaor, & Gurlo, 2019; Cooper et al., 2016)

Gözenekli seramikleri köpük, bal peteği, içi boş küreler ve fiberler gibi pek çok farklı formda üretmek mümkündür. (Adler, 2005; Carty & Lednor, 1996; Oliveira, Dias, Vaz, & Fernandes, 2006) Son yıllarda uluslararası literatür incelendiğinde özellikle gözenekli küre formunda seramiklerin pek çok farklı yöntem ile üretimi üzerinde yoğun çalışmalar yapıldığı görülmektedir. (Chalkia, Marathoniti, & Stathopoulos, 2017; Huang & Ohga, 2017; Kalemtaş, 2019a; Nijhawan, Butler, & Sabatini, 2017; Xiao et al., 2014; Xiao et al., 2016; Yang, Tian, Han, & Zhao, 2018) Bu çalışmada da küresel formda gözenekli kordiyerit seramiklerin ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem uygulanarak üretim ve karakterizasyonu amaçlanmaktadır. Gözenek oluşturucu olarak bu çalışmada kolay temin edilebilmesi, ekonomik olması ve çevreye karşı zararsız olması gibi önemli avantajları nedeniyle nişasta kullanılmıştır. (Chen, Xu, Cui, Zhang, & Zhan, 2018; Mastalska-Popławska, Sikora, Izak, & Góral, 2019; Ogunsona, Ojogbo, & Mekonnen, 2018)

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada seramik küre üretiminde kullanılmak üzere %3 oranında sodyum aljinat içeren homojen bir çözelti 24 saat süreyle magnetik karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan sodyum aljinat çözeltisinden 150 mL, 30 gram seramik (Çizelge 1) ve 0/5/10 gram nişasta kullanılarak eksenel değirmende 300 devir/dakika hızla 45 dakika boyunca öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Kordiyerit küre üretiminde kullanılan seramik bileşimi (150 mL aljinat çözeltisi için)

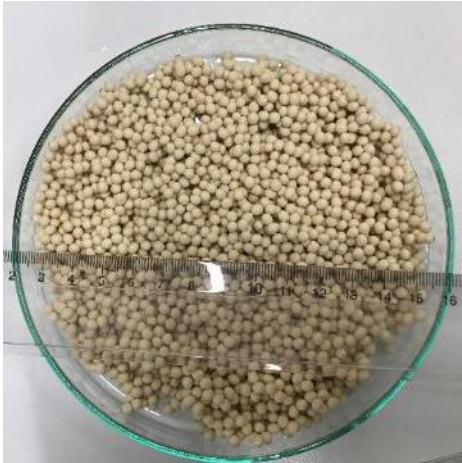
CC31	Manyezit	Silika
g	g	g
20,649	6,804	2,544

Küre üretim sürecinde çapraz bağlama işleminde kullanılmak üzere ağırlıkça %1 oranında $CaCl_2$ içeren

çözelti oda koşullarında, 1 saat süreyle, magnetik karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çamur bir şırınga ve peristaltik pompa yardımıyla ile CaCl_2 içeren çözelti içerisine damlatılarak küre üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit kürelere ait temsili bir görüntü Şekil 1’de sunulmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 1. (a) %5 ve (b) %10 nişasta içerecek şekilde hazırlanan seramik-aljinat yaş kürelere ait makroskobik görünüm.

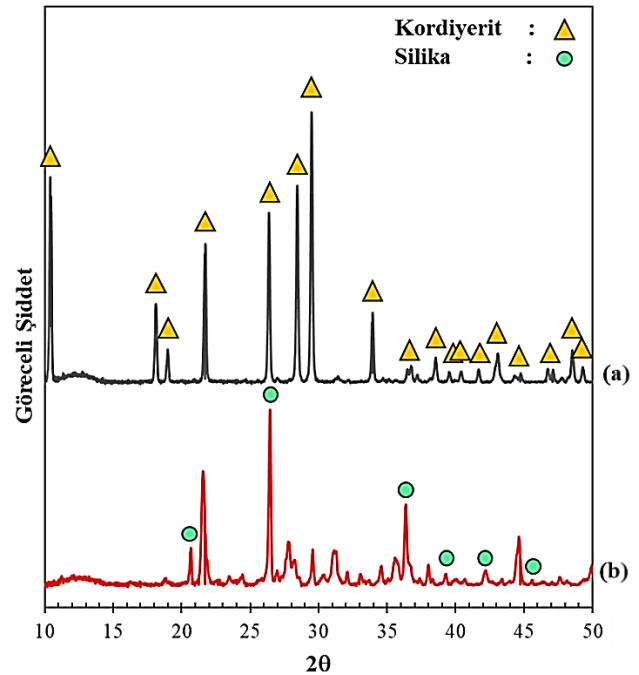
Üretilen kürelerin sinterleme işlemi 1150° ve 1250°C 'de bir saat süreyle atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir. Isıtma ve soğutma hızı $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ olarak uygulanmıştır.

Üretilen küreler sinterleme sonrasında öğütülerek toz haline getirilmiş, ardından da faz analizi Bruker marka D8 model X-ışını kırınım (XRD) cihazı ile Cu-K_α radyasyonu ($\lambda=1,5406\text{Å}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen kürelerin iç yapısı Carl

Zeiss/Gemini 300 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular

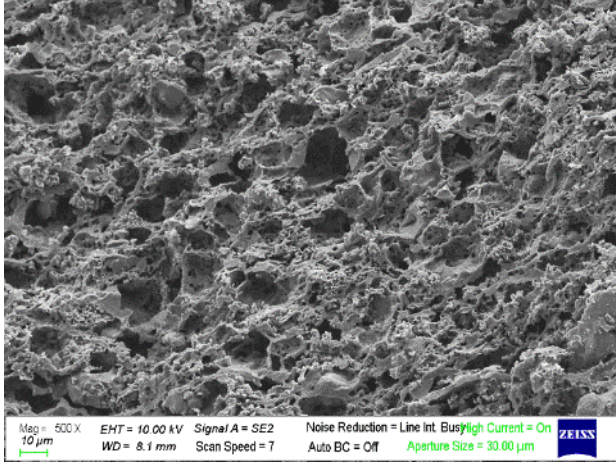
Kürelerin sinterleme işlemi sonrasında faz analizleri gerçekleştirildiğinde uygulanan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yapıda oluşan fazların önemli oranda değiştiği belirlenmiştir (Şekil 2). Kordiyerit fazının 1250°C 'de gerçekleştirilen sinterleme sonucu oluşurken, 1150°C 'de ise yapıda kordiyerit fazının oluşmadığı belirlenmiştir (Şekil 2).



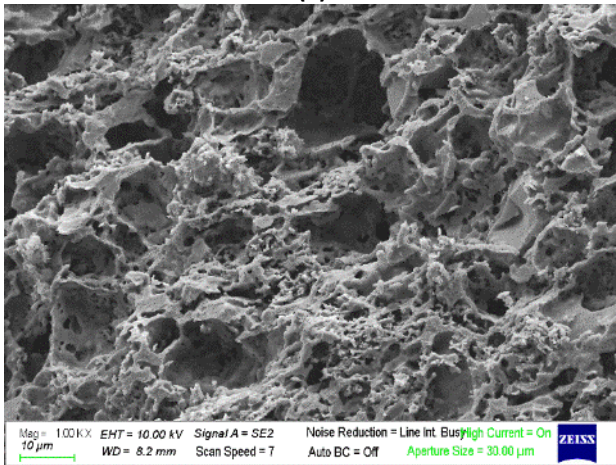
Şekil 2. Hazırlanan kürelerin (a) 1250°C ve (b) 1150°C 'de sinterlenmesi sonrası XRD analiz sonuçları.

İçyapı incelemeleri sonucunda sinterleme sıcaklığına bağlı olarak iç yapının önemli oranda değiştiği belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1150°C olduğunda kürelerin iç kısımlarında ve dış yüzeyinde benzer iç yapılar olduğu saptanmıştır (Şekil 3). Bu kürelerde $\sim 2-20\ \mu\text{m}$ arasında değişen büyük gözeneklerin yanısıra birincil tanelerin arasında yoğun bir şekilde ve oldukça küçük boyutlarda ($\leq 1\ \mu\text{m}$) gözeneklerin de olduğu belirlenmiştir. Kürelerin 1250°C 'de sinterlenmesi sonrasında ise kürelerin iç ve dış yüzeylerinde farklı iç yapılar

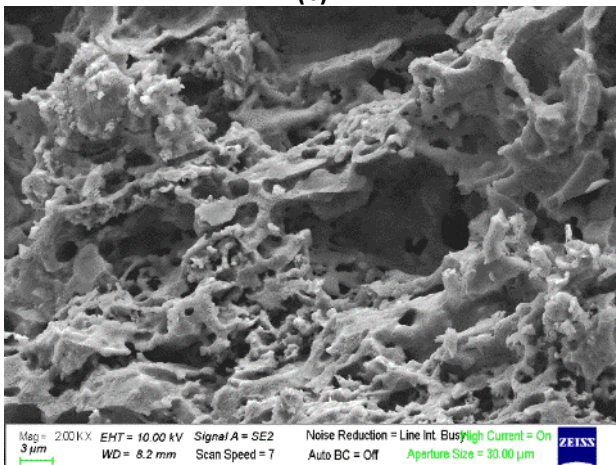
gelişmiştir. Ayrıca kullanılan nişasta miktarına bağlı olarak da 1250°C’de küre yüzeylerinde oluşan içyapıda belirgin farklılıkların meydana geldiği ve yapının gözenek oranının içyapı gelişimine önemli oranda etki ettiği belirlenmiştir.



(a)



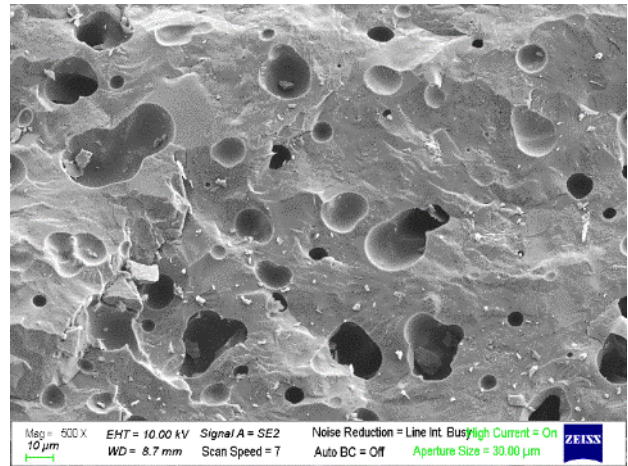
(b)



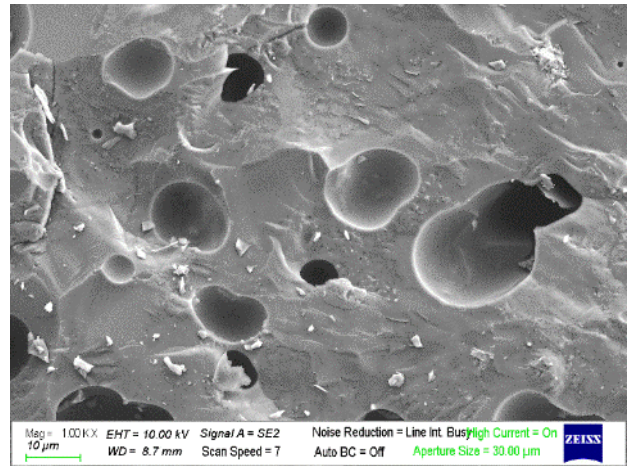
(c)

Şekil 3. Bileşiminde %10 oranında nişasta bulunan seramik–aljinat kürelerin 1150°C’de bir saat süreyle sinterlenmesi sonrası (a) 500X, (b) 1000x ve (c) 2000x büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüsü.

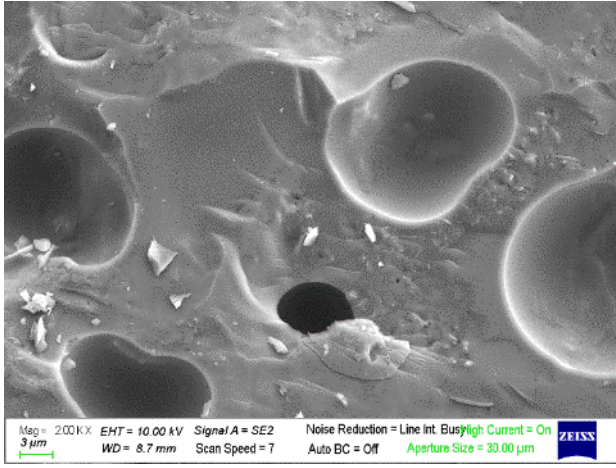
Bileşiminde %10 oranında nişasta bulunan seramik–aljinat kürelerin 1250°C’de bir saat süreyle sinterlendikten sonra kürelerin iç kısmına ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4) nişastanın uzaklaşmasından kaynaklanan büyük gözenekler hariç, yapının genel olarak oldukça yoğunlaştığı belirlenmiştir. Aynı kürelerin dış yüzeyleri incelendiğinde ise yüzeyin oldukça yoğun olduğu ve bu kısımda bazı kristallerin oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4).



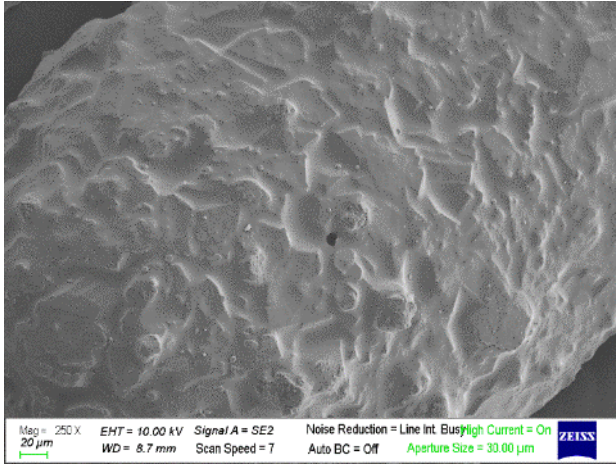
(a)



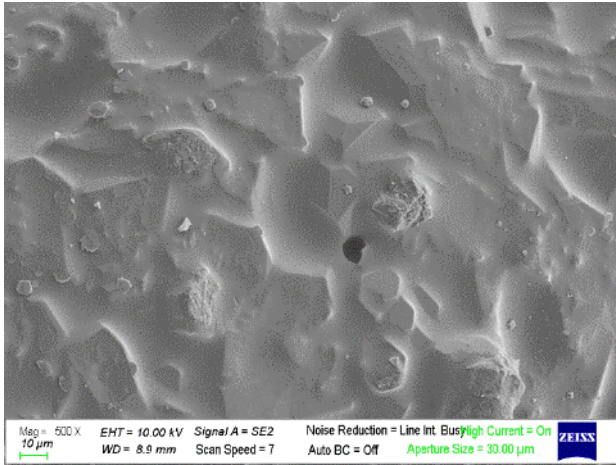
(b)



(c)



(d)

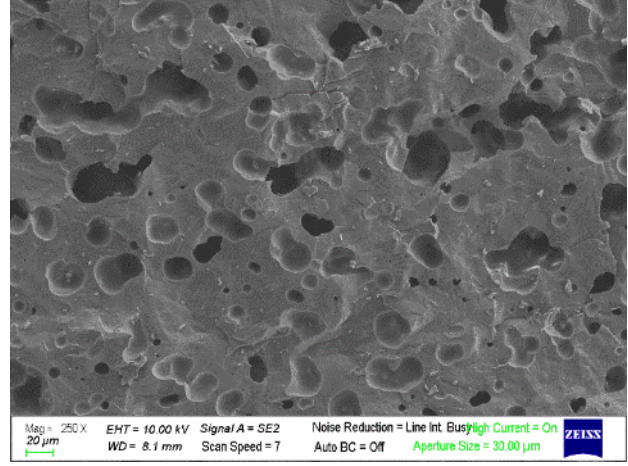


(e)

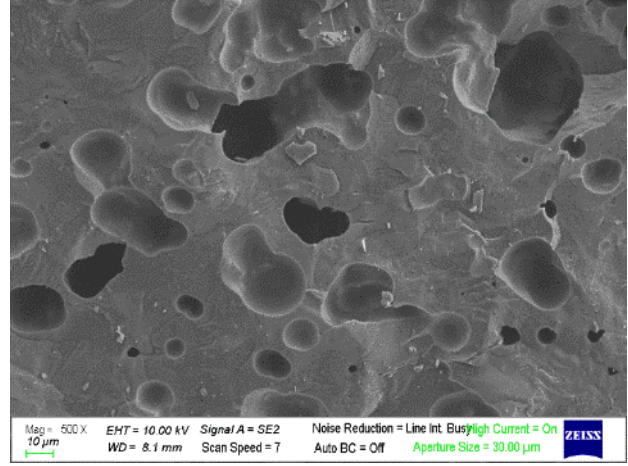
Şekil 4. Bileşiminde %10 oranında nişasta bulunan seramik–aljinat kürelerin 1250°C’de bir saat süreyle sinterlendikten sonra kürelerin iç kısmına ait (a) 500X, (b) 1000X ve (c) 2000X büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüsü. Kürelerin dış yüzeyinin (d) 250X ve (e) 500X büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

Aynı koşullarda sinterlenen ve bileşiminde %5 oranında nişasta bulunan kürelerin iç ve dış kısmına ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5), %10

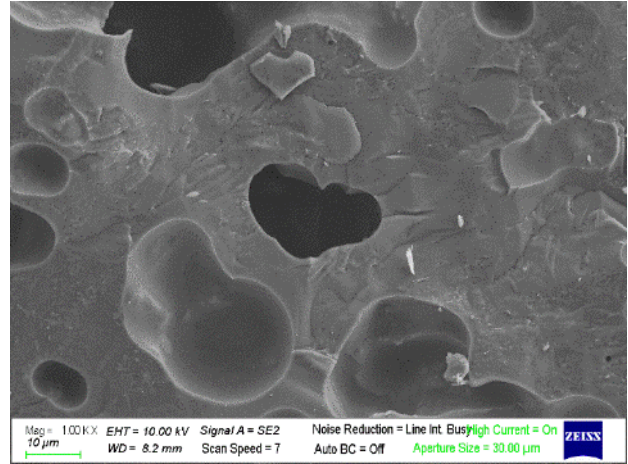
oranında nişasta içeren numuneye (Şekil 4) benzer içyapılar belirlenmiştir. Ancak %5 oranında nişasta içeren numunenin yüzeyindeki kristallenmelerin nispeten daha ince ve yoğun olduğu gözlemlenmiştir.



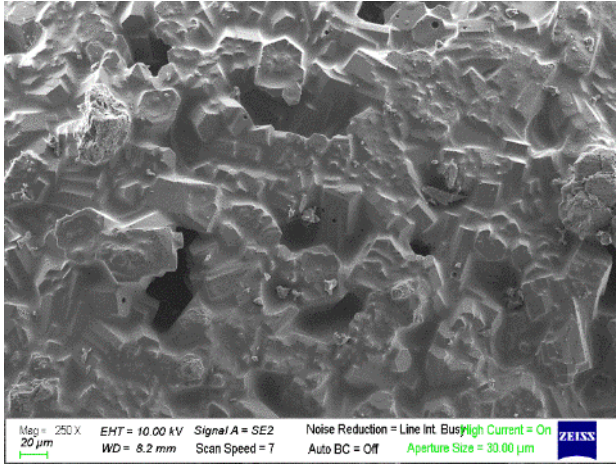
(a)



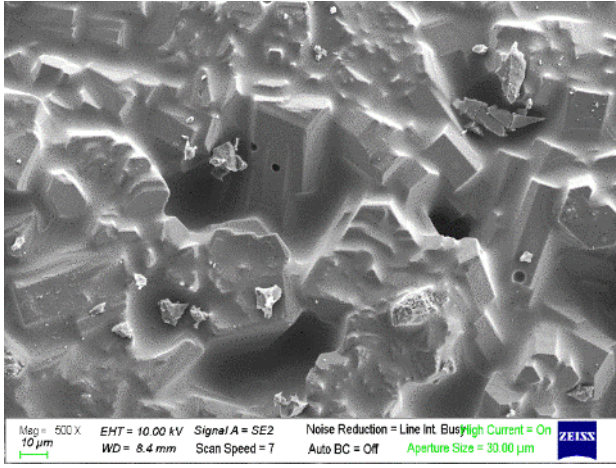
(b)



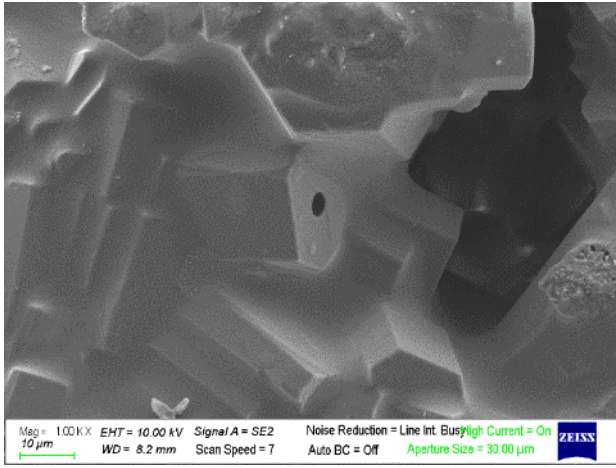
(c)



(d)

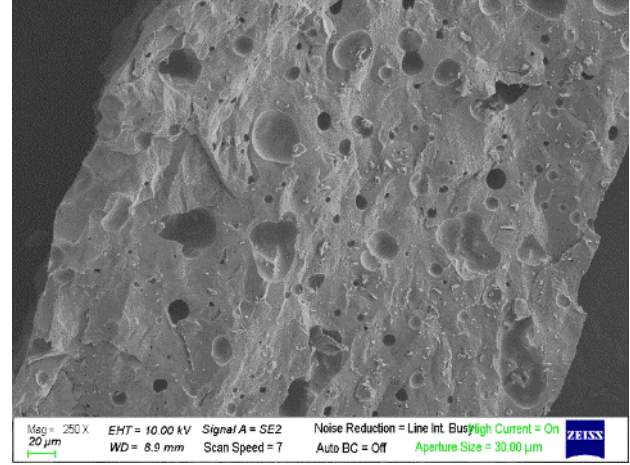


(e)

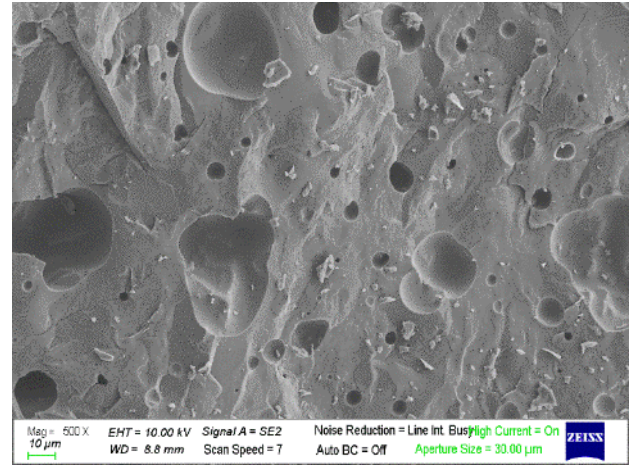


(f)

Aynı koşullarda sinterlenen ve bileşiminde %0 oranında nişasta bulunan kürelerin iç ve dış kısmına ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6), %10 ve %5 oranında nişasta içeren numunelere (Şekil 4 ve 5) benzer şekilde kürenin içi ve dışının farklı içyapılara sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak %0 oranında nişasta içeren numunenin yüzeyindeki kristallenmelerin diğerlerine oranla çok daha ince olduğu ve yüzeyinin diğerleri kadar yoğun olmadığı gözlemlenmiştir.

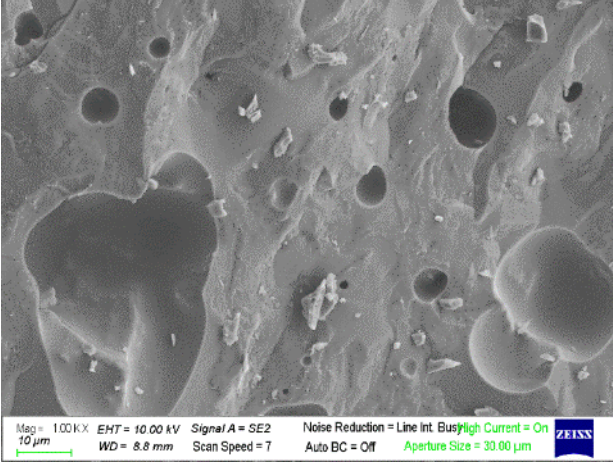


(a)

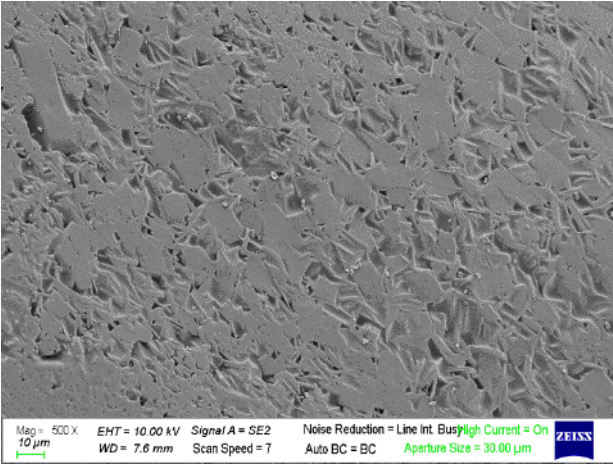


(b)

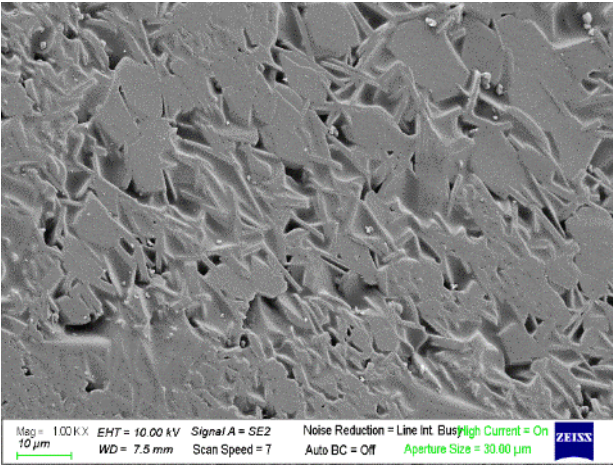
Şekil 5. Bileşiminde %5 oranında nişasta bulunan seramik–aljinat kürelerin 1250°C’de bir saat süreyle sinterlendikten sonra kürelerin iç kısmına ait (a) 250X, (b) 500X ve (c) 1000X büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüsü. Kürelerin dış yüzeyinin (d) 250X, (e) 500X ve (f) 1000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri.



(c)



(d)



(e)

Şekil 6. Bileşiminde %0 oranında nişasta bulunan seramik–aljinat kürelerin 1250°C’de bir saat süreyle sinterlendikten sonra kürelerin iç kısmına ait (a) 250X, (b) 500X ve (c) 1000X büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüsü. Kürelerin dış yüzeyinin (d) 500X ve (e) 1000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

4. Tartışma ve Sonuç

- Bu çalışmada farklı oranlarda gözenek içeren milimetre boyutlarında ve küre formunda kordiyerit seramiklerinin üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
- Kordiyerit sentezinde ekonomik hammaddeler olan CC31, manyezit ve silika kullanılmıştır. Küreler hazırlanırken yapıya % 0, % 5 ve % 10 oranında nişasta ilave edilerek farklı oranlarda gözenek içeren seramik küreler üretilmiştir.
- Bir saatlik sabit sinterleme süresi uygulandığında, sinterleme sıcaklığı 1150°C iken kordiyerit fazının oluşumu gerçekleşmezken, sıcaklık 1250°C’ye çıkarıldığında kordiyerit fazı elde edilmiştir.
- Sinterleme sıcaklığı 1150°C iken birincil partiküller arasında çok sayıda küçük gözenek gözlemlenirken, sinterleme sıcaklığı 1250°C’ye çıkarıldığında yapının önemli oranda yoğunlaştığı belirlenmiştir.
- Sinterleme sonrası elde edilen kürelerin dış ve iç kısımlarının içyapısı incelendiğinde 1250°C’de sinterlenen numunelerde kürelerin dışında ve iç kısmında oluşan içyapıların oldukça farklı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca aynı sıcaklıkta sinterlenmesine rağmen nişasta ilavesinin de kürelerin dış kısmındaki içyapı gelişimine önemli ölçüde etki ettiği ve azalan nişasta miktarıyla 1250°C’de sinterlenen numunelerde kürelerin dışında oluşan kristallerin boy/en oranının kayda değer bir oranda arttığı ve çok daha ince kristallerin oluştuğu belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma kapsamında kullanılan seramik altlıklar Porland Porselen (Bilecik) firması tarafından sağlanmıştır. Kendilerine değerli katkıları için teşekkür ederiz. SEM ve XRD analizleri Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Verdikleri destek için merkez yönetim ve uzmanlarına teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Abdullayev, A., Bekheet, M. F., Hanaor, D. A., & Gurlo, A. 2019. Materials and Applications for Low-Cost Ceramic Membranes. *Membranes*, 9(9): 105.
- Adler, J. 2005. Ceramic diesel particulate filters. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2(6): 429-439.
- Alves, H., Tari, G., Fonseca, A., & Ferreira, J. 1998. Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation. *Materials Research Bulletin*, 33(10): 1439-1448.
- Carty, W. M., & Lednor, P. W. 1996. Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: honeycombs and foams. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(1): 88-95.
- Chalkia, V., Marathoniti, E., & Stathopoulos, V. N. 2017. A facile method for the preparation of ceramic beads with hierarchical porosity. *Ceramics International*, 43(18): 17238-17242.
- Chen, Z., Xu, G., Cui, H., Zhang, X., & Zhan, X. 2018. Preparation of porous Al₂O₃ ceramics by starch consolidation casting method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15(6): 1550-1558.
- Colombo, P. 2005. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1838): 109-124.
- Cooper, R., Bruno, G., Onel, Y., Lange, A., Watkins, T. R., & Shyam, A. 2016. Young's modulus and Poisson's ratio changes due to machining in porous microcracked cordierite. *Journal of materials science*, 51(21): 9749-9760.
- Descamps, M., Richart, O., Hardouin, P., Hornez, J., & Leriche, A. 2008. Synthesis of macroporous β -tricalcium phosphate with controlled porous architectural. *Ceramics International*, 34(5): 1131-1137.
- Ferraro, C., Garcia-Tunon, E., Barg, S., Miranda, M., Ni, N., Bell, R., & Saiz, E. 2018. SiC porous structures obtained with innovative shaping technologies. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(3): 823-835.
- Hammel, E., Ighodaro, O.-R., & Okoli, O. 2014. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. *Ceramics International*, 40(10): 15351-15370.
- Hu, Z.-J., Shen, X.-T., Geng, S.-L., Shen, P., & Jiang, Q.-C. 2018. 3D long-range ordered porous ceramics prepared by a novel bidirectional freeze-casting technique. *Ceramics International*, 44(5): 5803-5806.
- Huang, P., & Ohga, S. 2017. Utilization of ceramic beads for edible mushrooms cultivation. *Advances in Microbiology*, 7(12): 853.
- Hwa, L. C., Rajoo, S., Noor, A. M., Ahmad, N., & Uday, M. 2017. Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21(6): 323-347.
- Kalemtaş, A. 2019a. Effect of the Sintering Temperature on the Fabrication of Alumina Beads. *Material Science Research India*, 16(2): 125-135.
- Kalemtaş, A. 2019b. Low-Temperature Sintering of Porous Ceramics Via Sodium Borate Addition. *Material Science Research India*, 16(1): 48-55.
- Kalemtaş, A., Topates, G., Özcoban, H., Mandal, H., Kara, F., & Janssen, R. 2013. Mechanical characterization of highly porous β -Si₃N₄ ceramics fabricated via partial sintering & starch addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(9): 1507-1515.
- Kalemtaş, A., Özey, N., & Aydın, M. T. A. 2018. Processing of layered porous mullite ceramics. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 54(3): 545-555.
- Liu, J., Ren, B., Wang, Y., Lu, Y., Wang, L., Chen, Y., Yang, J., & Huang, Y. 2019. Hierarchical porous ceramics with 3D reticular architecture and efficient flow-through filtration towards high-temperature particulate matter capture. *Chemical Engineering Journal*, 362: 504-512.
- Majumder, M., Mukhopadhyay, S., Parkash, O., & Kumar, D. 2004. Sintering and crystallisation behaviour of chemically prepared cordierite for application in electronic packaging. *Ceramics international*, 30(6): 1067-1070.
- Mastalska-Popławska, J., Sikora, M., Izak, P., & Góral, Z. 2019. Applications of starch and its derivatives in bioceramics. *Journal of biomaterials applications*: 0885328219844972.
- Minas, C., Carnelli, D., Tervoort, E., & Studart, A. R. 2016. 3D printing of emulsions and foams

- into hierarchical porous ceramics. **Advanced Materials**, 28(45): 9993-9999.
- Munch, E., Saiz, E., Tomsia, A. P., & Deville, S. 2009. Architectural control of freeze-cast ceramics through additives and templating. **Journal of the American Ceramic Society**, 92(7): 1534-1539.
- Nijhawan, A., Butler, E. C., & Sabatini, D. A. 2017. Macroporous hydroxyapatite ceramic beads for fluoride removal from drinking water. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 92(8): 1868-1875.
- Nishihara, R. K., Rachadel, P. L., Quadri, M. G. N., & Hotza, D. 2018. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review. **Journal of the European Ceramic Society**, 38(4): 988-1001.
- Ogunsona, E., Ojogbo, E., & Mekonnen, T. 2018. Advanced material applications of starch and its derivatives. **European Polymer Journal**.
- Ohji, T., & Fukushima, M. 2012. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, 57(2): 115-131.
- Oliveira, F. A. C., Dias, S., & Fernandes, J. C. 2006. **Thermal shock behaviour of open-cell cordierite foams**. Paper presented at the Materials science forum.
- Oliveira, F. C., Dias, S., Vaz, M. F., & Fernandes, J. C. 2006. Behaviour of open-cell cordierite foams under compression. **Journal of the European Ceramic Society**, 26(1-2): 179-186.
- Seuba, J., Deville, S., Guizard, C., & Stevenson, A. J. 2016. Mechanical properties and failure behavior of unidirectional porous ceramics. **Scientific reports**, 6: 24326.
- Toohill, K., Siegesmund, S., & Bass, J. 1999. Sound velocities and elasticity of cordierite and implications for deep crustal seismic anisotropy. **Physics and Chemistry of Minerals**, 26(4): 333-343.
- Xiao, D., Tan, Z., Fu, Y., Duan, K., Zheng, X., Lu, X., & Weng, J. 2014. Hydrothermal synthesis of hollow hydroxyapatite microspheres with nano-structured surface assisted by inositol hexakisphosphate. **Ceramics International**, 40(7): 10183-10188.
- Xiao, Q., Zhou, K., Chen, C., Jiang, M., Zhang, Y., Luo, H., & Zhang, D. 2016. Hollow and porous hydroxyapatite microspheres prepared with an O/W emulsion by spray freezing method. **Materials Science and Engineering: C**, 69: 1068-1074.
- Yang, M.-s., Tian, C., Han, C.-r., & Zhao, G.-Z. 2018. Hierarchical self-assembled hollow hydroxyapatite flower microspheres containing terpene functional groups for efficient drug loading and pH-responsive drug release. **Ceramics International**, 44(17): 20913-20920.
- Zhang, W., Li, S., Bao, H., Zhao, H., & Ding, Y. 2019. Study on the reaction process and mechanism of the system of cordierite with zirconia. **Ceramics International**, 45(4): 5066-5071.