



**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNERGESİ
ARA/SONUÇ RAPORU FORMU**

**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU**

**KARBON KARASI TOZLARININ İLAVESİ İLE GÖZENEKLİ
ALÜMİNA SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ**

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Dr. Öğr. Üyesi Ali ÇELİK
PROJE NOSU: 2018-02.BŞEÜ.03-05

ARAŞTIRMACILAR:

1-Dr. Öğr. Üyesi Yasemin ÇELİK

BAŞLAMA TARİHİ:14.02.2019

BİTİŞ TARİHİ: 14.02.2020

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2020**

KARBON KARASI TOZLARININ İLAVESİ İLE GÖZENEKLİ ALÜMİNA SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ

Özet

Gözenekli seramikler, seramik malzemelerin sahip oldukları üstün özellikler ile gözenekli yapının getirdiği avantajların bir arada elde edildiği malzemelerdir. Sertlik, kimyasal dayanım, yüksek sıcaklık dayanımı, hafiflik, düşük ısıl iletkenlik gibi özelliklerin kombinasyonu sayesinde gözenekli seramikler filtreleme, adsorpsiyon, hafif yapı elemanları ve ısı yalıtım uygulamalarında yaygın biçimde kullanılabilirler. Alümina esaslı gözenekli seramikler bu uygulamalar için en önemli malzemelerden bir tanesi olup, alüminanın iç özelliklerine ilave olarak yapıdaki gözeneklerin miktarının, boyutunun ve birbirleri ile bağlanma durumunun yakından kontrol edilmesi nihai malzemenin özelliklerini belirlemektedir. Boşluklu yapının sağlamış olduğu hafiflik ve ısı yalıtımının artırılması amaçlanırken, malzeme mukavemetinin en yüksek seviyelerde tutulması gerekmektedir. Bu çalışmada poroz alümina seramikleri gözenek oluşturuca ajan olarak karbon karası tozları kullanılarak üretilmiştir. Daha sonra, elde edilen kompozit yapılar, genellikle yoğun malzemelerin üretiminde tercih edilen spark plazma sinterleme (SPS) tekniği ile sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemini takiben karbon karası tanelerinin yapıdan uzaklaştırılmasıyla gözenekli Al₂O₃ seramikleri üretilmiştir. Kullanılan karbon karası tozlarının yüzey alanının 40 m²/gr'ın üzerine çıkmasıyla tozların mikroyapı içerisindeki dağılımlarında problemler görülmüştür. Ancak bu durumun mekanik ve ısıl özelliklere olumsuz şekilde yansımadağı belirlenmiştir. Ayrıca, kısmi sinterleme süreci boyunca SPS yönteminin kullanılmasıyla elde edilen etkin taneler arası bağlanma, mukavemetin geleneksel yöntemle sinterlenen numunelere kıyasla en az iki kat artışını sağlamıştır.

Anahtar kelimeler: Alümina, Poroz Seramikler, Karbon karası, Spark Plazma Sinterleme (SPS)

MANUFACTURING OF POROUS ALUMINA CERAMICS BY ADDITION OF CARBON BLACK POWDERS

Abstract

Porous ceramics are the materials, which combines superior properties of ceramics and advantages of porous structure, simultaneously. Porous ceramics can be utilized as ceramic filters, light-weight equipment and thermal insulators due to combination of properties as high hardness, chemical resistance, and high temperature resistance, lightness, low thermal conductivity etc. Aluminum oxide based ceramics are one of the most important materials for such applications and final properties of alumina based porous ceramics strongly depend on size, connection and amount of porosity as well as intrinsic properties of aluminum oxide. The main aim is always to improve lightness and insulation capabilities without compromising mechanical strength. In this study, porous ceramics were manufactured by the addition of carbon black powders as pore forming agent. Then, the composites were sintered via spark plasma sintering (SPS), which is generally utilized to obtain high-dense structures. After removal of carbon black particles, porous alumina ceramics were obtained. An inhomogeneous distribution of the carbon black powder throughout the structure was observed when the specific surface area of carbon black powder exceeded $40 \text{ m}^2/\text{gr}$. On the other hand, there was no any adverse effect detected on mechanical and thermal properties of ceramics due to distribution problem of carbon black powders. Moreover, the strength of SPSed samples was measured at least as two times higher than that of conventionally sintered samples thanks to effective neck formation between alumina particles during partial sintering process.

Keywords: Alumina, Porous Ceramics, Carbon Black Powder, Spark Plasma Sintering (SPS)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
1. LİTERATÜR ÖZETİ.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Gözenekli Seramik Üretimi	3
1.2.1. Kısmi sinterleme.....	3
1.2.2. Gözenek yapıcı ajan kullanımı	7
1.2.3. Şablon malzeme ile üretim.....	9
1.2.4. Doğrudan köpükleştirme ile üretim.....	10
1.3. Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ve Poroz Malzeme Üretiminde Kullanımı.....	10
1.4. Poroz Alümina Seramiklerinin Üretimi.....	13
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
2.1. Kompozisyonların Hazırlanması.....	20
2.2. Şekillendirme	20
2.3. Sinterleme	21
2.4. Karbon karası tanelerinin yapıdan uzaklaştırılması	22
2.5. Karakterizasyon Çalışmaları.....	23
2.5.1. Yoğunluk ölçümü	23
2.5.2. Faz ve mikroyapı analizi	24
2.5.3. Basma mukavemeti ölçümü	24
2.5.4. Isıl geçirgenlik ölçümü	25
3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	26
3.1. Toz Özellikleri	26
3.2. Karbon Karası İçeren Numunelerin Sinterlenme Sıcaklıklarının Belirlenmesi.....	28
3.3. Karbon Karası İçeren Al ₂ O ₃ Seramiklerinin Üretimi ve Karakterizasyonu	32
3.3.1. Sinterleme çalışmaları.....	32
3.3.2. Faz ve mikroyapı karakterizasyonu	36
3.4. Poroz Al ₂ O ₃ Numunelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu	40
3.4.1. Yoğunluk ölçümü	40
3.4.2. Mikroyapı analizi.....	41
3.4.3. Basma mukavemeti testi	45

3.4.4. Isıl geçirgenlik lümü	47
3.5. Geleneksel Sinterleme ile Üretilen Poroz Al ₂ O ₃ Numunelerinin Özellikleri	49
4. GENEL SONUÇLAR	52
5. MALİ ETKİNLİKLER	54
6. KAYNAKLAR	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1	Porozite boyutuna göre gözenekli seramik sınıflandırması, uygulama alanları ve üretim yöntemleri	2
1.2	Makro-poroz yapıda seramik üretim yöntemleri.....	3
1.3	Reaksiyon bağlama ile elde edilen $\text{CaZrO}_3/\text{MgO}$ seramiğinin temsili mikroyapısı	5
1.4	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen $\text{Si}_3\text{N}_4+\%5 \text{ Yb}_2\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait mikroyapı görüntüleri ve mekanik özellikler	7
1.5	PMMA mikro-küreleri ile Si tozunun karıştırılması ile elde edilen SiOC poroz seramiğinin mikroyapı görüntüsü.....	9
1.6	SPS yöntemi ile poroz malzemelerin üretim teknikleri.....	11
1.7	(a) Basınçlı, (b) ve (c) basınç kullanılmaksızın uygulanan SPS süreci	12
1.8	10 MPa basınç altında (a) 1000, (b) 1050, (c) 1100 ve (d) 1150°C sıcaklıkta sinterlenen $\text{Al}(\text{OH})_3$ seramiklerine ait por boyut dağılımları.....	13
1.9	1200°C'de SPS ile sinterlenen saf (Al) ve katkılı alümina (AZTM ve AZM) seramiklerinin küçülme davranışları.....	14
1.10	(a) 1100, (b) 1200, (c) 1300 ve (d) 1200°C'de (daha yüksek büyütmede) SPS ile sinterlenen AZM malzemesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri.....	15
1.11	%5 oranında farklı ilave malzemeleri içeren alümina seramiklerinin yoğunluk ve eğme mukavemeti değerleri	16
1.12	(a)%0, (b) %10, (c) %15, (d) %20, (e) %25 ve (f) %30 oranlarında karbon karası içeren numunelere ait SEM görüntüleri.....	17
1.13	C0 (%0), C1 (%5) C2 (%10), C3 (%15), (C4) %20, C5 (%25) ve C6 (%30) numunelerine ait ısıl iletkenliğin sıcaklıkla değişim grafiği.....	17
2.1	Poroz alümina seramiklerinin üretim ve karakterizasyon akım şeması.....	19
2.2	SPS yönteminin şematik gösterimi.....	22
2.3	(a) Kompozisyonların sinterlenme sıcaklıklarının belirlenmesinde (b) poroz malzeme üretim çalışmalarında kullanılan SPS ısıtma rejimleri.....	22
2.4	%30 karbon karası (254 m ² /gr) içeren numuneye ait TG-DTG ve DTA grafiği ..	23
2.5	Isıl işlem öncesi ve sonrasında numunelerin temsili görüntüsü.....	23
2.6	Isıl geçirgenlik ölçümü için kullanılan Laser-Flash yönteminin şematik gösterimi	25
3.1	Kompozisyonların hazırlanmasında kullanılan alümin tozuna ait (a) mikroyapı görüntüsü ve (b) tane boyut dağılım grafiği.....	26

- 3.2 Kompozisyonlarda kullanılan ve yüzey alanı değerleri (a) 20 m²/gr, (b) 40 m²/gr, (c) 107 m²/gr ve (d) 254 m²/gr olan karbon karası tozlarına ait mikroyapı görüntüleri 27
- 3.3 Yüzey alanı 20 m²/g olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 miktarlarında ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonlara ait sinterlenme davranışları 29
- 3.4 Yüzey alanı 40 m²/g olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 miktarlarında ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonlara ait sinterlenme davranışları 29
- 3.5 Yüzey alanı 107 m²/g olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 miktarlarında ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonlara ait sinterlenme davranışları 30
- 3.6 Yüzey alanı 254 m²/g olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 miktarlarında ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonlara ait sinterlenme davranışları 30
- 3.7 Yüzey alanları 20 m²/g, 40 m²/g, 107 m²/g ve 254 m²/g olan karbon karası tozlarının farklı miktarlarında ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonlara ait (a) ilk küçülme sıcaklıklarının ve (b) küçülmenin en hızlı olduğu sıcaklıkların dağılımları 31
- 3.8 SPS tekniği ile sinterlenen numunelere ait (a) yığinsal yoğunluk ve teorik yoğunluk ve (b) açık porozite değerleri 32
- 3.9 (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 20 m²/gr olan karbon karası ilaveli kısmi sinterlenmiş kompozisyonlara ait küçülme davranışları 33
- 3.10 (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 40 m²/gr olan karbon karası ilaveli kısmi sinterlenmiş kompozisyonlara ait küçülme davranışları 33
- 3.11 (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 107 m²/gr olan karbon karası ilaveli kısmi sinterlenmiş kompozisyonlara ait küçülme davranışları 34
- 3.12 (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 254 m²/gr olan karbon karası ilaveli kısmi sinterlenmiş kompozisyonlara ait küçülme davranışları 34
- 3.13 Yüzey alanı 20 m²/gr olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında kullanılmasıyla elde edilen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri 37

- 3.14 Yüzey alanı 40 m²/gr olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında kullanılmasıyla elde edilen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri..... 38
- 3.15 Yüzey alanı 107 m²/gr olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında kullanılmasıyla elde edilen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri..... 38
- 3.16 Yüzey alanı 254 m²/gr olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında kullanılmasıyla elde edilen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri..... 39
- 3.17 Yüzey alanları (a) 20m²/gr, (b) 40 m²/gr, (c) 107 m²/gr ve (d) 254 m²/gr olan karbon karası içeren kompozisyonların sinterleme sonrasında çekilen XRD grafikleri..... 40
- 3.18 (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 20 m²/gr olan karbon karası tozlarının uzaklaşmasıyla ile elde edilen poroz numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri..... 43
- 3.19 (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 40 m²/gr olan karbon karası tozlarının uzaklaşmasıyla ile elde edilen poroz numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri..... 43
- 3.20 (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 107 m²/gr olan karbon karası tozlarının uzaklaşmasıyla ile elde edilen poroz numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri..... 44
- 3.21 (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 254 m²/gr olan karbon karası tozlarının uzaklaşmasıyla ile elde edilen poroz numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri..... 44
- 3.22 Yüzey alanı 40 m²/gr olan karbon karası tozu ile hazırlanan poroz numunelerin basma mukavemeti testi sırasında göstermiş oldukları F-ε davranışları 45
- 3.23 Numunelerin karbon karası yüzey alanı ve miktarına göre değişen basma mukavemeti değerleri..... 46
- 3.24 (a) Yüzey alanı 40 m²/gr karbon karası tozlarının %5-30 oranlarında kullanımı ile hazırlanan ve (b) farklı yüzey alanı değerlerine sahip karbon karası tozlarının %20 oranında kullanılmasıyla elde edilen poroz numunelerin ısıl geçirgenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi..... 48

3.25	%20 oranında yüzey alanı 40 m ² /gr. karbon karası içeren temsili numuneye ait sıcaklığa bağlı %küçülme grafiği	49
3.26	Geleneksel sinterlenmiş ve SPS ile üretilmiş %5-30 oranlarında yüzey alanı 40 m ² /gr olan karbon karası tozu ile hazırlanan numunelere ait basma mukavemeti değerleri	50
3.27	SPS ve geleneksel yöntemlerle (GS) sinterlenen numunelere (40M) ait ısıl geçirgenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1	Farklı yüzey alanlarına sahip karbon karası içeren kompozisyonların sinterleme sonrasında ölçülen yığınsal yoğunluk (Y.Y.), hesaplanan teorik yoğunluk (T.Y.) ve açık porozite (A.P.) değerleri.....	36
3.2	Poroz alümina numunelerine ait yığınsal yoğunluk (Y.Y.), teorik yoğunluk (T.Y.) ve açık porozite (A.P.) değerleri.....	41
5.1	Güncel dönem itibari ile yapılan harcama kalemleri	54

1. LİTERATÜR ÖZETİ

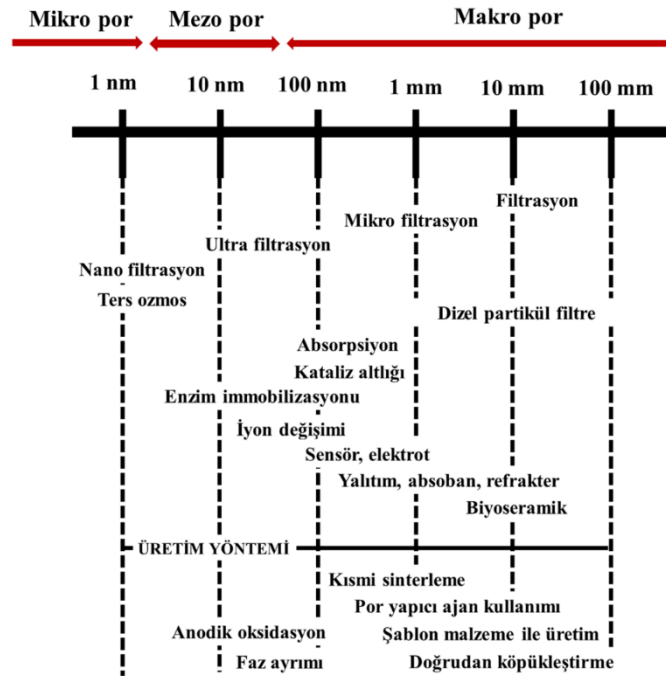
1.1. Giriş

Yapısal uygulamalarda kullanılan seramik malzemeler için gözenek (porozite), kırılmaya neden olabilecek hata oluşturduğundan ve malzemenin güvenilirliğini azalttığından yapıdan uzaklaştırılması gereken bir unsurdur. Diğer taraftan gözenekğin avantaj sağladığı filtreleme, adsorpsiyon, katalizör altlığı, hafif yapısal bileşenler ve ısı yalıtım malzemeleri gibi pek çok endüstriyel kullanım alanı bulunmaktadır [1,2]. Son zamanlarda poroz seramik malzemelere eşsiz özellikler ve fonksiyonellik kazandıran porozite boyutu, miktarı, şekli ve tanelerin temas özelliklerinin tasarımına yönelik önemli çalışmalar gerçekleştirilmiştir [3-9].

Bahsi geçen uygulamalarda gözenekli malzemelerin kullanımı seramik malzemelerin sağlamış oldukları üstün özellikler ile yapıdaki gözenekğin bir kombinasyonu sonucunda söz konusu olmaktadır. Seramik malzemeler yüksek ısı ve korozyon direnci, aşınma/erozyon direnci, eşsiz elektriksel özellikler, düşük yoğunluk ve yüksek spesifik mukavemet sağlarken, yapının gözenekli olması yoğunluğun, ısı iletkenliğinin ve dielektrik sabinin düşmesine, kontrollü geçirgenlik elde edilmesine, yüzey alanının yükselmesine neden olmaktadır [10,11].

Gözenekli malzemeler gözenek boyutuna göre üç ana grupta incelenmektedir. Bunlar gözenek boyutları 50 nm'nin üzerinde olan makro-gözenekli malzemeler, gözenek boyutları 2 nm ile 50 nm arasında yer alan mezo-gözenekli malzemeler ve gözenek boyutları 2 nm'den küçük olan mikro-gözenekli malzemelerdir (Şekil 1.1). Gözenekli malzemelerin en önemli kullanım alanlarından bir tanesi belirli bir fazın sıvı ya da gaz ortamı içerisinde ayrıştırılmasıdır. Dizel partikül filtre adı verilen seramik filtreler dizel motorlarda partikül maddeleri tutmak için kullanılmaktadır. Yüksek yanma verimi ve düşük karbon dioksit emisyonu ihtiyacı dizel partikül filtrelere olan ihtiyacın artmasına neden olmaktadır [12-14]. Seramik su arıtma sistemleri koli basili gibi zararlı bakterilerin ve atık sulardaki süspansiyon halindeki kalıntıların tutulmasında organik filtrelere kıyasla daha yüksek akış kapasiteleri, darbe dayanımları ve daha geniş gözenek boyut dağılımları sayesinde tercih edilir durumdadırlar [15]. Seramik köpük filtreler dökme demir, alüminyum gibi metallerde bulunan kalıntıların tutulmasında kullanılmaktadırlar [16]. Metalik kalıntılar döküm metal içerisinde hatalara neden olduğundan filtre kullanımı

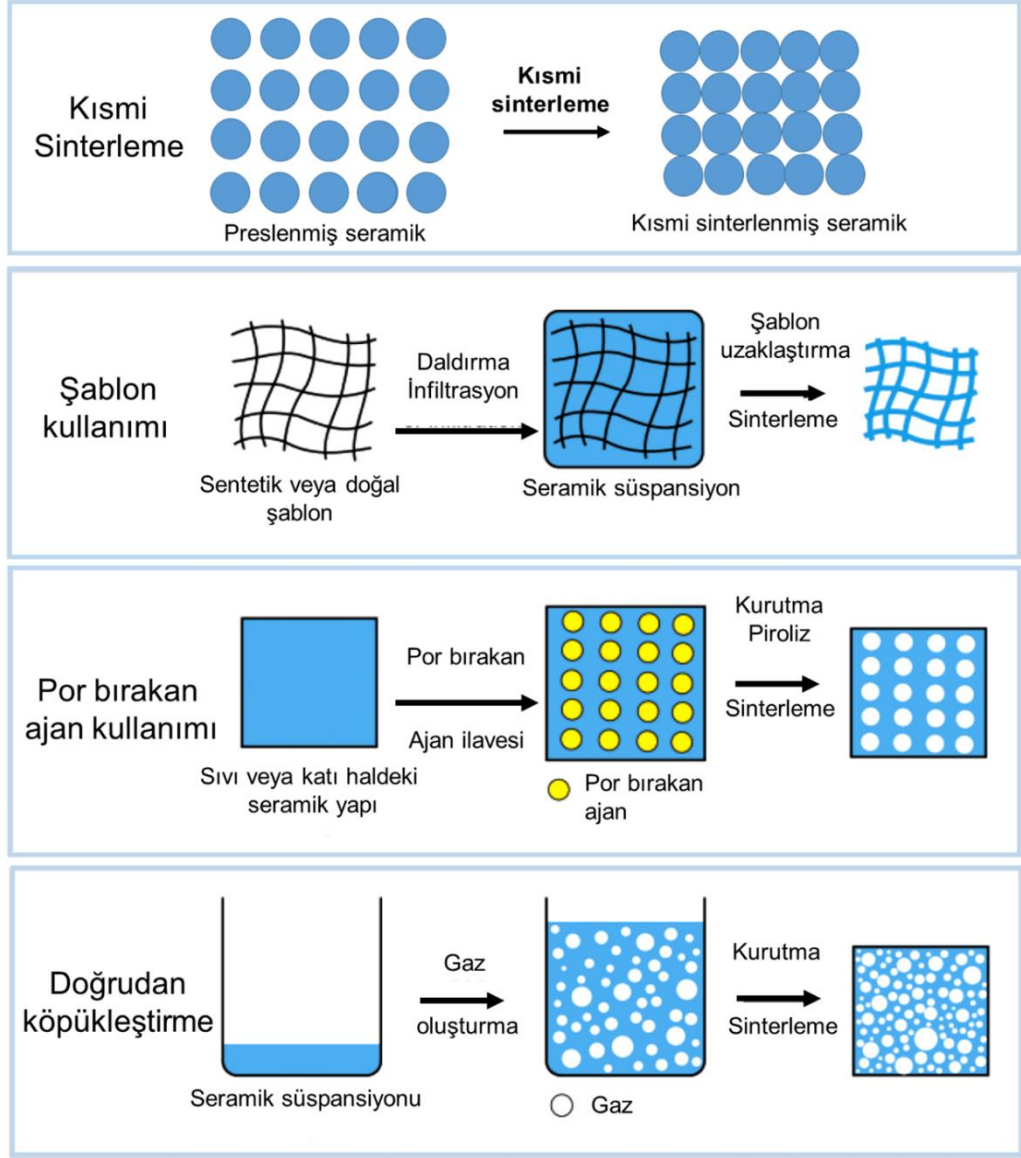
önem taşımaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip gözenekli malzemeler yüksek sıcaklık ve korozyon atmosfer koşullarındaki adsorptif ve katalitik uygulamalarda da kullanılmaktadırlar. Mikroorganizmaların ve enzimlerin hareketsiz olduğu ve biyokimyasal reaksiyonların gözenekli bir ortamda gerçekleştiği biyo-reaktör cihazlar ve sistemlerde yüksek kimyasal kararlılığa sahip gözenekli seramik malzemeler kullanılmaktadır. Açık gözenek yapısına sahip biyo-seramikler kemik rejenerasyonu gibi uygulamalarda ilgi çekici haldedirler. Bu uygulamada kemik hücreleri açık porozite içerisinde büyütülerek biyo-uyumlu kemik gelişimi elde edilmektedir [17]. Elektrokimyasal cihazlarda kullanılan pek çok elektrot gözenekli seramiklerden üretilmektedir. İki boyut dağılımlı gözenekli elektro-seramiklerde küçük gözenekler elektrokimyasal reaksiyonlar için, büyük gözenekler ise reaksiyona girenlere bir akış yolu oluşturmak için gereklidir. Elektro-seramiklerin özellikleri kısmi olarak gözenek miktarı ve morfolojisiyle ilişkili olduğundan bu malzemeler çok çeşitli elektronik cihazlarda kullanım alanı bulabilmektedirler. Gözenekli refrakter seramikler düşük ısıl iletkenlikleri ve yüksek ısıl şok dayanımları ile fırın astarlarında refrakter tuğla olarak kullanılmaktadırlar [19,20]. Diğer taraftan ısı dönüştürücü ve ısıtıcı gibi uygulamalarda zirkonya ve SiC gibi iletken gözenekli seramikler kullanılmaktadır [21].



Şekil 1.1. Porozite boyutuna göre gözenekli seramik sınıflandırması, uygulama alanları ve üretim yöntemleri [16]

1.2. Gözenekli Seramik Üretimi

Makro-poroz seramiklerin üretim süreçleri Şekil 1.2'de görüldüğü gibi (i) kısmi sinterleme, (ii) gözenek yapıcı ajan kullanımı (iii) şablon malzeme ile üretim ve (iv) doğrudan köpükleştirme olmak üzere 4 ana başlık altında incelenmektedir.



Şekil 1.2. Makro-poroz yapıda seramik üretim yöntemleri [16,6]

1.2.1. Kısmi sinterleme

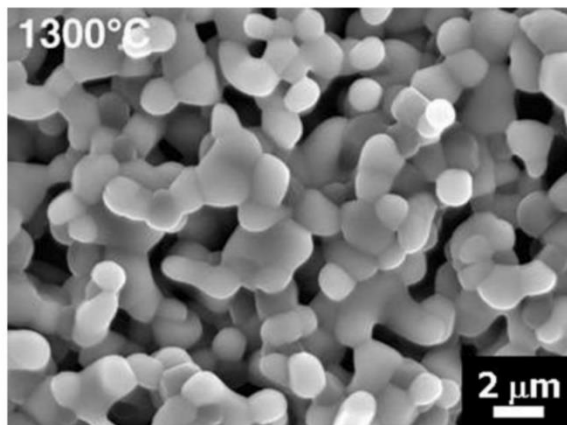
Preslenmiş toz numunelerin kısmi sinterlenmesi gözenekli seramik malzemelerin üretilmesinde en bilinen ve en çok uygulanan yöntemlerin başında gelmektedir.

Preslenmiş numune içerisindeki partiküller uygulanan ısı işlem sırasında gerçekleşen yüzey difüzyonu veya buharlaşma-yoğuşma süreçlerinin etkisiyle birbirlerine bağlanırlar. Tam yoğunlaşma elde edilmeden süreç yarıda kesilirse numune gözenekli yapıda kalır. Gözenek boyutu ve miktarı başlangıç tozunun boyutları ve kısmi sinterleme derecesi ile kontrol edilmektedir [16]. Genellikle istenen gözenek boyutunun elde edilmesi için kullanılan toz boyutunun nihai gözenek boyutundan 2-5 kat daha büyük olması gerekmektedir. Gözenek miktarı şekillendirmede uygulanan basıncın, sinterleme süresinin ve sıcaklığının artmasıyla azalma göstermektedir. Bunun yanı sıra, ilavelerin türü ve miktarı, yaş yoğunluk, sinterleme koşulları (sıcaklık, atmosfer, basınç vb.) gibi süreç parametreleri gözenekli seramiklerin mikroyapısal özelliklerini önemli derecede etkilemektedir [22]. Malzemenin mekanik özellikleri taneler arasındaki boyun oluşumuna, gözenek miktarına ve boyutuna bağlıdır. Nanjangud ve ark. [23] ve Hardy ve Green [24] yoğunlaşma olmadan önce birbirlerine temas eden taneler arasında gerçekleşen yüzey difüzyonu sayesinde tam yoğun yapının elastik modül değerinin %10'una ulaşabileceğini ifade etmişlerdir. Kısmi sinterleme tekniği ile elde edilen gözenekli malzemelerin gözenek miktarları genellikle %50'nin altıdadır. Endüstriyel anlamda bu yöntemle üretilen malzemeler ergimiş metal filtreleri, havalandırma filtreleri ve su arıtma membranları olarak kullanılabilirler.

Tanelerin birbirlerine temas yüzeylerinin artması sonucu mukavemet artışı elde edilebilmesi için farklı süreç yaklaşımları geliştirilmiştir. Oh ve ark. [25], Jayaseelan ve ark. [26] ve Yang ve ark. [27] gözenekli yapıdaki Al_2O_3 ve Al_2O_3 esaslı kompozit malzemeleri elektrik akımı destekli sinterleme tekniği ile üretmişler ve kalın ve güçlü boyun oluşumları sayesinde malzemelerin mukavemetinin önemli ölçüde artış gösterdiğini ifade etmişlerdir. Sinterleme sırasında oluşan akım boşalmasının sinterlemenin başlangıç evresinde tanelerin arasında gerçekleşerek bağlanmayı tetiklediği ifade edilmiştir. Daha sağlam boyun oluşumu ile geleneksel yöntemlerle sinterlenen numunelere kıyasla çok daha yüksek mukavemet değerlerinin elde edildiği bildirilmiştir. Örneğin, elektrik destekli sinterlenen %30 ve %42 gözeneğe sahip gözenekli malzemelerin eğme mukavemetlerinin sırasıyla 250 ve 177 MPa, geleneksel yöntemle %30 gözenekli olarak üretilen malzemenin ise yaklaşık 100 MPa mukavemet değerine sahip olduğu belirtilmiştir. Deng ve ark. [28,29] kısmi sinterleme ve toz dekompozisyonunun kombinasyonu ile kuvvetli tane bağlanması elde etmeye

çalışmışlardır. Çalışmada başlangıç kompozisyonu olarak α - Al_2O_3 ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ kullanarak gözenekli alümina üretimi hedeflenmiştir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün dekompozisyonu sırasında oluşan %60'lık hacimsel büzülme ve sonucunda elde edilen birbirlerine iyi biçimde bağlanmış ince Al_2O_3 taneleri sayesinde mukavemet önemli derecede artış göstermiştir. Yang ve ark. [30] Si_3N_4 ve SiC esaslı seramikleri sıcak presleme yöntemi ile kısmi sinterleşmişler ve mikroyapı ve gözenek boyutunun bu yöntem ile daha kolay kontrol edilebildiğini ifade etmişlerdir.

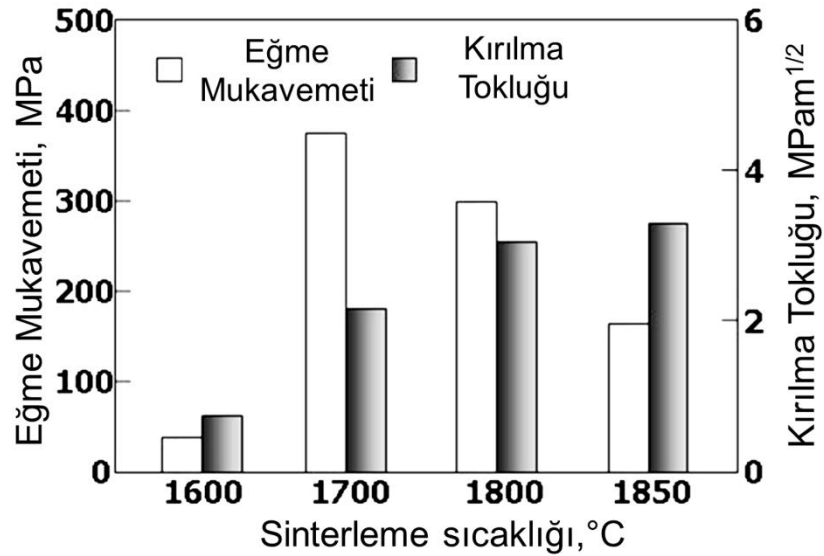
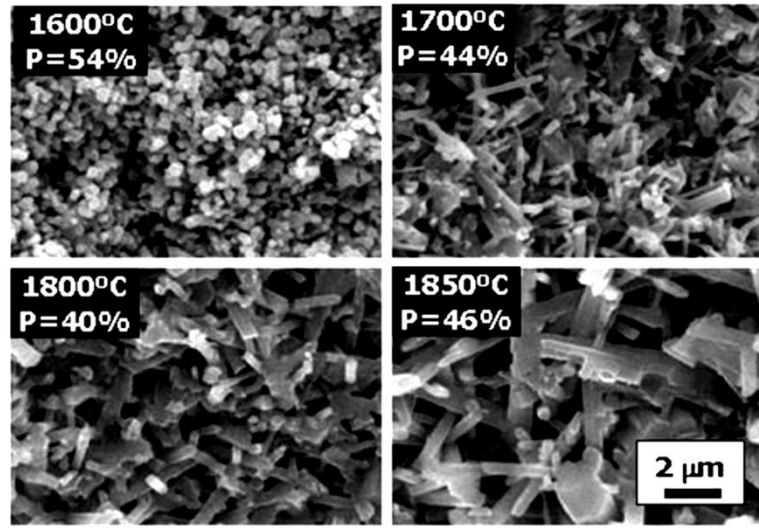
Kısmi sinterleme sırasında gerçekleşen ve reaksiyon ürünlerinin boyun bölgelerinde büyüme göstererek yüksek mukavemete sahip boyun bölgelerinin oluşumuna imkân tanıyan reaksiyon bağlama tekniği poroz seramiklerin elde edilmesinde kullanılan yaygın bir tekniktir. Suzuki ve ark. [31,32] dolomit ve sentez sonucu elde edilen zirkonya tozlarının reaktif sinterlenmesiyle $\text{CaZrO}_3/\text{MgO}$ gözenekli seramikler üretmişlerdir. Dolomitin 500°C sıcaklıkta CaCO_3 , MgO ve CO_2 bileşenlerine ayrışmasını takiben oluşan CaCO_3 , 700°C sıcaklıkta ZrO_2 ile reaksiyona girerek CaZrO_3 fazını oluşturmaktadır. LiF varlığında söz konusu reaksiyon hızı artarak Şekil 1.3'te görüldüğü üzere kuvvetli boyun oluşumu elde edilmektedir. Çalışmada %47 gözenek miktarında yaklaşık olarak 40 MPa eğme mukavemet değerine ulaşıldığı ifade edilmiştir.



Şekil 1.3. Reaksiyon bağlama ile elde edilen $\text{CaZrO}_3/\text{MgO}$ seramiğinin temsili mikroyapısı [31]

She ve ark [33] yüksek mukavemete sahip gözenekli SiC üretiminde oksidasyon bağlama tekniğini kullanmışlardır. Bu teknikte toz etkileşimsiz atmosfer yerine hava ortamında sinterlenmektedir. Oksidasyon sonucunda oluşan SiO_2 cam fazının varlığına bağlı olarak kuvvetli bağlanma görülmüştür. Çalışmada %31 porozite miktarında 185 MPa değerinde bir eğme mukavemeti değeri elde edildiği bildirilmiştir. Kısmi sinterleme

tekniki yüksek boy/en oranına sahip iğnemsiz tanelerden oluşan Si_3N_4 seramiklerinin üretiminde de tercih edilmektedir. Yüksek mukavemete sahip kovalent bağlarından dolayı Si_3N_4 seramiklerinin oksit seramiklere kıyasla sinterlenmeleri oldukça zordur. Bu nedenle ilave oksit kullanımı zorunludur. Yoğunlaşmayı azaltmak amacıyla Yb_2O_3 gibi yüksek ergime noktasına sahip oksitler tercih edilmektedir. Aynı zamanda Yb_2O_3 ilavesinin Si_3N_4 tanelerinin çubuksu yapıda büyümesine olumlu etkileri olduğu bildirilmektedir [34]. Şekil 1.4. ağırlıkça %5 Yb_2O_3 içeren $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozlarının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrasında elde edilen mikroyapısal özellikleri ve mekanik özellikleri göstermektedir [34]. Çalışmada ölçülen mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 3 mesnetli mukavemet ölçüm yöntemi ve chevron-çentik yöntemi ile belirlenmiştir. 1600°C 'de sinterlenmiş numunede tanelerin eş eksenli oldukları görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte anizotropik tane büyümesinin etkinliğinin arttığı görülmektedir. 1700°C sıcaklıkta sinterlenen numuneler için mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri önemli ölçüde artmıştır. Diğer taraftan, sıcaklığın 1800 ve 1850°C 'ye ulaşmasıyla çubuksu tanelerin büyüdüğü ve buna bağlı olarak mukavemet değerinin azalıp kırılma tokluğu değerinin arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 1.4. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\% \text{Yb}_2\text{O}_3$ kompozisyonlarına ait mikroyapı görüntüleri ve mekanik özellikler [34].

1.2.2. Gözenek yapıcı ajan kullanımı

Gözenekli seramikler gözenek yapıcı ajanların seramik tozların içerisinde karıştırılıp sinterleme öncesinde ya da sırasında buharlaştırılması veya yakılmasıyla elde edilebilirler. Sıklıkla kullanılan gözenek yapıcı ajanlar arasında polimer esaslı küresel malzemeler, organik fiberler, patates nişastası, grafit, kömür karası, salisilik asit, karbonil, kömür ve sıvı parafen yer almaktadır. Gözenek yapıcı ajanlar genellikle sentetik organik malzemeler, doğal organik malzemeler, metalik ve inorganik malzemeler ve sıvılar olmak üzere 4 grupta sınıflandırılmaktadır. Gözenek miktarı, kullanılan ajanın

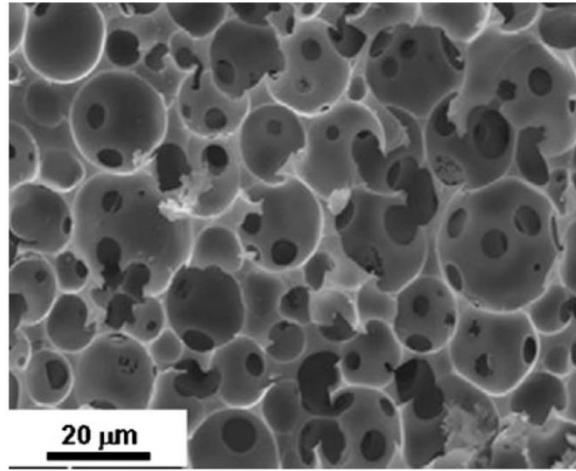
miktarına gözenek şekli ise kullanılan ajanın şekline ve boyutlarına bağlılık göstermektedir. Gözenek yapıcı ajan kullanımı genellikle yüksek açık gözenek istendiği malzemeler için uygun bir yaklaşımdır [16].

Poroz malzeme üretiminden hemen önceki yapı olan iki fazlı kompozit yapı iki bileşenin toz halinde birbirleriyle karıştırılması, iki bileşeni içeren süspansiyonun hazırlanıp çamur döküm ve şerit döküm gibi yöntemlerle şekillendirilmesi ya da boşluk yapıcı fazın seramik içerisine emdirilmesi ile üretilebilmektedir [35]. Ajanların seramik tozlarıyla yüksek homojenlik seviyelerinde karışması gözenek dağılımı açısından büyük önem taşımaktadır. Organik esaslı katı ajanlar piroliz reaksiyonları ile sistemden uzaklaştırılmakta, bunun için de uzun sürelerde ısıl işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte ısıl işlem sırasında uçucu ve zararlı ara ürünler oluşabilmektedir. Lyckfeldt ve Ferreira [36] 3-4 cm kalınlığındaki poroz numunenin ısıl çatlaklar oluşmaksızın elde edilebilmesi için uzaklaşma hızının 20 mg/dk. ile sınırlı tutulması gerektiğini ifade etmişlerdir. Parçanın boyutunun büyümesi ile birlikte uygulanması gereken ısıl işlem süresinin 3 haftadan daha uzun sürebileceği belirtilmiştir.

Piroliz reaksiyonlarının getirmiş olduğu bu dezavantajlar su veya yağ gibi sıvı por yapıcıların ya da kolaylıkla süblimleşebilen katı ajanların kullanımı ile aşılabilmektedir. Bu ajanların uzaklaştırılabilmesi için gereken ısıl işlem piroliz reaksiyonlarına benzer şekilde zaman isteyen bir süreç olsa da, ısıl işlem sırasında aşırı gerilme oluşumunun engellenmesi ve toksik gaz salınımının söz konusu olmaması bu tür ajanların kullanımını avantajlı hale getirmektedir [37].

Polimetilmetaakrilat (PMMA) ajan olarak kullanılan polimer esaslı malzemelerin başında gelmektedir. Colombo ve ark. [5,38-40] silikon reçine tozu ile PMMA mikrokürelerini karıştırmışlar ve ısıl işlem sonrasında SiOC köpük malzemesini elde etmişlerdir (Şekil 1.5). Santa Cruz ve ark. [41] PMMA kolloidal proses tekniği kullanarak makro-gözenekli Y_2O_3 stabilize ZrO_2 üretmişlerdir. Descamp ve ark. [42,43] makro-gözenekli β -trikalsiyumfosfat (TCP) seramiğini PMMA kullanarak üretmişlerdir. Birbirlerine bağlı PMMA tanelerinin kimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan organik iskelet yapıya TCP çamuru emdirilmiş ve PMMA düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen bir ısıl işlem ile sistemden uzaklaştırılmıştır. Bu sayede %70-80 oranlarında gözenek içeren bir yapı elde edilmiştir. Ding ve ark. [44] müllit bağlı gözenekli SiC seramiğinde gözenek

yapıcı olarak grafit kullanmışlardır. Sistemdeki grafit yakılarak uzaklaştırıldıktan sonra yüzeyde SiC tanelerinin oksidasyonuna bağlı olarak oluşan SiO_2 fazı ile Al_2O_3 reaksiyonu sağlanarak SiC tanelerinin bağlanmasında kullanılan müllit oluşturulmuştur.



Şekil 1.5. PMMA mikro-küreleri ile Si tozunun karıştırılması ile elde edilen SiOC poroz seramiğinin mikroyapı görüntüsü [38]

1.2.3. Şablon malzeme ile üretim

Yöntem makro-gözenekli seramiklerin üretimi için geliştirilen ilk yöntem olup, seramik çamur veya çözeltinin esnek ve boşluklu bir yapıya emdirilmesi, fazla olan çamurun sıkıştırılarak veya santrifüj ile uzaklaştırılması, kurutma, şablon malzemenin ısıtılma işlemi ile yok edilmesi ve ardından sinterleme süreçlerini kapsamaktadır [45]. Kullanılan boşluklu yapıya şablon (taklit) malzeme adı verilir. Şablon malzeme olarak poliüretan, lateks gibi yapay malzemeler kullanıldığı gibi mercan, ahşap gibi doğal malzemelerden de yararlanılmaktadır [6,46-53].

Sentetik şablonlar içerisinde poliüretan polimerik süngerler en yaygın kullanılan malzemelerdir. Bu yöntemde süngere seramik çamuru emdirilir. Sünger duvarlarının seramik çamuru ile eşit şekilde kaplanması için seramiğin viskozitesi ve büyük önem taşımaktadır. Uygulanan ısıtılma işlemi sonrasında organik süngerin yapıdan uzaklaştırılması ile boşluklu yapı elde edilir. Sinterleme işlemi sonrasında birkaç yüz mikrometreden birkaç milimetre boyutlarına kadar değişen gözenekli yapı elde edilir [16].

1.2.4. Doğrudan köpükleştirme ile üretim

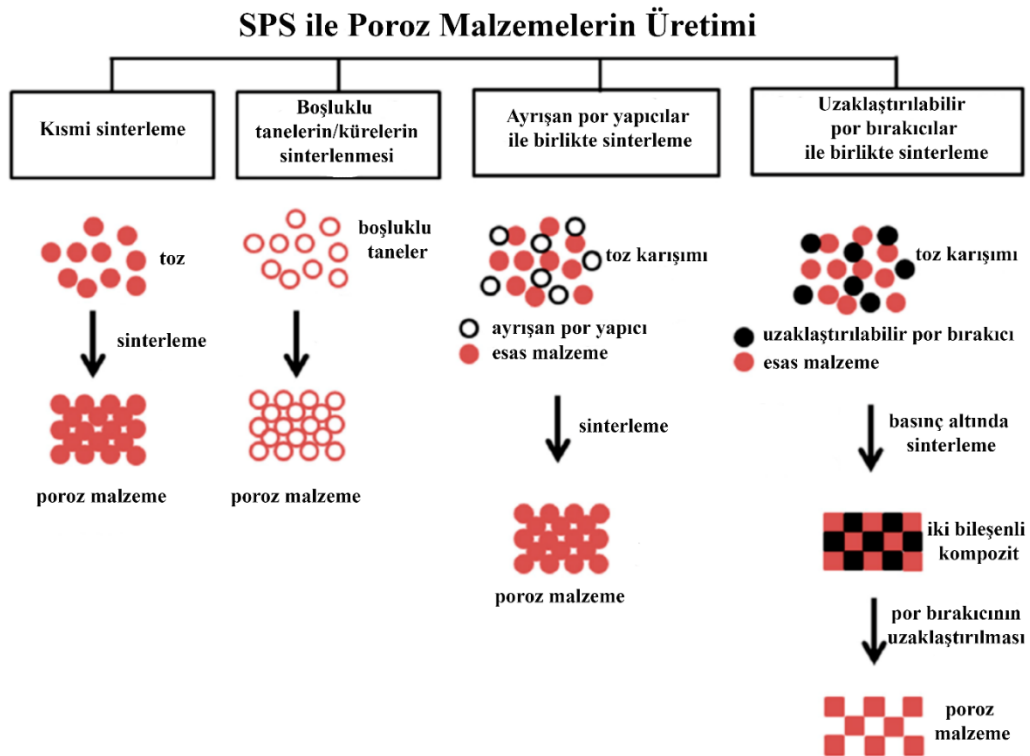
Doğrudan köpükleştirme yönteminde; bir süspansiyon veya sıvı içinde hava kabarcığı oluşturulur ve sinterleme sürecine kadar oluşturulan kabarcığın kararlı halde tutulmasıyla gözenekler elde edilir. Hava kabarcığı, mekanik köpürtme veya seramik süspansiyona gaz verilmesiyle üretilir. Kabarcıklar termodinamik olarak kararsızdır, bu nedenle bir araya gelme eğilimine sahiptir. Bunun sonucunda hedeflenen boyuttan daha büyük boyutta gözenekler oluşabilir. Kabarcıkları kararlı halde tutmak için yüzey aktifleştirici ilavelerden veya tanelerden yararlanılmaktadır. PEG (polietilen glikol) gibi yapay ilavelerin yanı sıra albümin gibi doğal malzemeler de yüzey aktifleştirici olarak kullanılabilir. Yüzey aktifleştirici ilaveler kararlılığı sınırlı bir süre sağlayabilmektedir [45].

Köpükleştirme yöntemi diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha basit, ucuz ve çevreye en az zarar veren yöntemdir. Ayrıca, taklit malzeme yönteminin aksine daha yoğun ve hatasız hücre duvarlarına ulaşılmasını sağladığı için bu yöntemle daha yüksek mukavemete sahip seramik ürünler üretilmektedir [45].

1.3. Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ve Poroz Malzeme Üretiminde Kullanımı

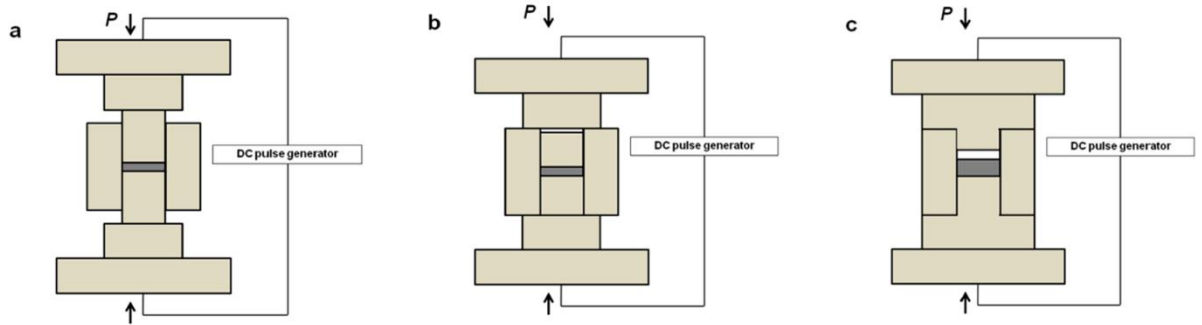
Yapısal ve fonksiyonel uygulamalarda kullanım potansiyeli nedeniyle poroz malzemelerin üretim yöntemleri sürekli bir gelişme içerisinde. Ergimiş metallerin içerisinde oluşturulan gaz kabarcıkları ile elde edilen gözenekli malzemeler gözenek miktarının, boyutunun ve duvar kalınlıklarının kontrolüne olanak tanımamaktadır [54]. Gözenek yapıcı ajan malzemelerin kullanılması sürecinde hem ana malzeme hem de gözenek yapıcı malzemenin toz formları karıştırılmaktadır. Son sinterleme aşamasından önce gözenek bırakan toz sistemden uzaklaştırılabileceği gibi kuru presleme sonrasında veya düşük sıcaklık sinterleme sonrasında da yapıdan uzaklaştırılabilmektedir. Gözenek bırakan malzemenin uzaklaştırılmasından sonra daha yüksek bir sıcaklıkta ilave sinterleme işlemi gerekebilir. Daha etkin tane arası bağlanma ve gözenek duvarlarının yapısının kontrol edilebilmesi amacıyla elektrik destekli sinterleme önemli bir alternatif durumuna gelmiştir. Poroz malzemelerin elde edilmesinde elektrik akımı

farklı modlarda kullanılabilir. Yüksek voltaj uygulaması poroz metallerin üretiminde tercih edilebilmektedir [55-58]. Yurlova ve ark. [57] tantalum tozlarından poroz malzeme elde edilmesi için yüksek voltaj kullanmışlardır. Üretim sürecinde elektrik atımı uygulamadan önce tozlar ön preslenmiş, ısıtma sırasında ise herhangi bir basınç uygulanmamıştır. SPS laboratuvar ve endüstriyel ölçekte malzemelerin mikroyapı ve faz kontrolünün yakından sağlandığı önemli bir teknik olarak son yıllarda poroz malzemeler için kullanılmaktadır [59-62]. SPS elektrik atımının ve mekanik basıncın birlikte kullanıldığı yüksek yoğunluğa ve ince mikroyapıya sahip malzemelerin elde edilmesi amacıyla geliştirilmiştir. Son zamanlarda, ısıtma hızı, sıcaklık, küçülme gibi parametrelerin yakından kontrol edilebilmesi ile SPS tekniğinin diğer sinterleme tekniklerine kıyasla poroz malzemelerin üretiminde yüksek potansiyele sahip olduğu fark edilmiştir. Diğer sinterleme tekniklerine benzer şekilde SPS tekniği Şekil 1.6'da gösterildiği gibi kısmi sinterleme, boşluklu tozların sinterlenmesi, ayrışan por yapıcılar ile sinterleme veya sinterleme sonrasında ayrıca uzaklaştırılan por bırakan şablon yapı ile sinterlemeye olanak tanımaktadır [63].



Şekil 1.6. SPS yöntemi ile poroz malzemelerin üretim teknikleri [63]

Poroz malzemelerin üretiminde kullanılan kalıp yapıları Şekil 1.7’de gösterilmiştir. Poroz malzemeler genellikle SPS sürecinde düşük sıcaklık ve basıncın tercih edilmesiyle üretilmektedirler (Şekil 1.7 (a)). Bunun yanı sıra, basıncı numuneye iletmek yerine kullanılan kalıplara ileten tasarımlar kullanılabilir (Şekil 1.7 (b) ve (c)). Numune üzerine herhangi bir basınç uygulanmaksızın süreç gerçekleştirilebilse de akımın numune içerisinden ilerlemesi için belirli bir basınca ihtiyaç duyulmaktadır [63].

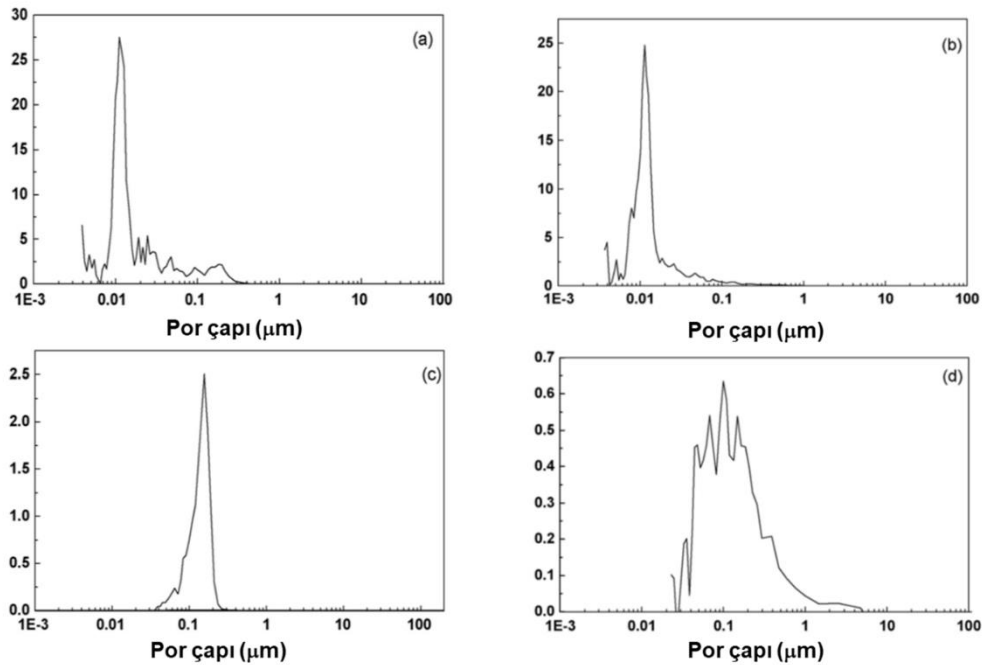


Şekil 1.7. (a) Basıncı, (b) ve (c) basınç kullanılmaksızın uygulanan SPS süreci [63]

Elektrik destekli sinterleme sürecinde taneler arası sinterleme fiziği anlaşılması gereken önemli bir konudur. Bunun nedeni taneler arasındaki temas noktalarında hem geometrik olarak hem de değişen tane yüzeyi kimyası nedeniyle (oksitlenme gibi) direncin yüksek olmasıdır. Buna ilave olarak, taneler arası temasın sağlanması toz hammaddelerden yüksek mukavemete sahip poroz malzemelerin elde edilmesi için son derece önemlidir. Taneler arasındaki temas malzemelerin ısıl ve elektriksel iletkenlik gibi fonksiyonel özelliklerini de belirlemektedir. Sonuç olarak SPS tekniğinde boyun oluşum mekanizmalarının kontrol edilmesi yapının ve özelliklerin kontrol edilebilmesi anlamına gelmektedir [63]. SPS sürecinde toz tanelerin arasındaki lokal dirence bağlı olarak oluşan ısıtma etkisiyle boyun oluşumu gerçekleşmektedir. Taneler arasındaki elektrik akım boşalması ve plazma oluşumuna bağlı olarak temas noktaları arasında lokal sıcaklık artışı gözlenmektedir. Bunun sonucunda da boyun oluşumu gerçekleşmektedir. Yüksek temas yüzeyine bağlı olarak SPS yönteminde geleneksel sinterleme veya sıcak presleme yöntemleri ile kıyaslandığında numunelerde daha yüksek mukavemet değerleri elde edilmesine olanak tanımaktadır [64].

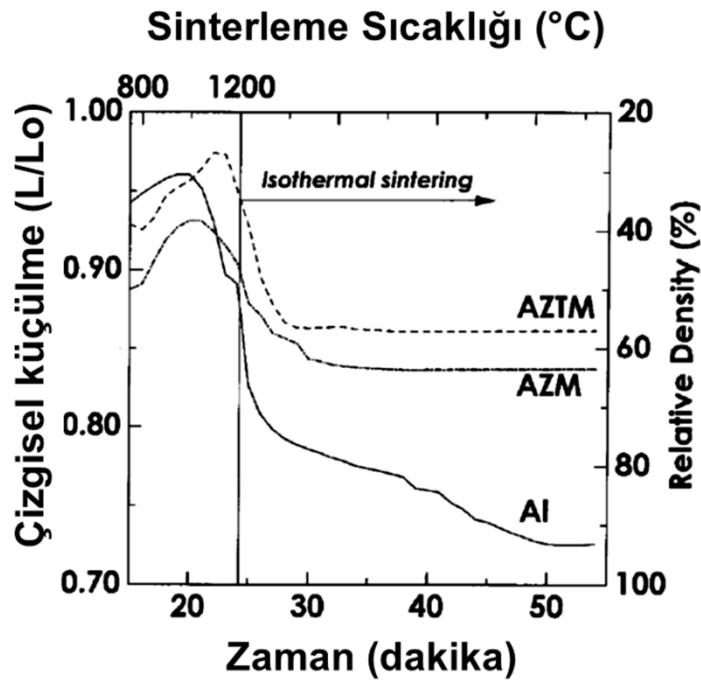
1.4. Poroz Alümina Seramiklerinin Üretimi

Poroz alümina seramikleri nano boşluk ağına sahip yapısıyla yüksek mukavemet, aşınma direnci ve korozif çevre koşullarına dayanım gibi özellikleriyle membran, filtre, kataliz altlığı, biyomalzeme gibi çok sayıda uygulama için eşsiz bir malzemedir [64]. Chacravarty ve ark. [64] nano boyuttaki $Al(OH)_3$ tozunu herhangi bir ilave kullanmaksızın 1000-1200°C sıcaklık aralığında ve 10-50 MPa basınç altında SPS tekniği kullanarak kısmi olarak sinterlemişler ve elde edilen malzemelerin mikroyapısal ve mekanik özelliklerini belirlemişlerdir. Şekil 1.8'de çalışma kapsamında sabit basınç altında (10 MPa), farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelere ait por boyut dağılım grafikleri verilmektedir. Grafiklerde de görüldüğü üzere yapıdaki porların eş boyutlu oldukları ve artan sıcaklıkla birlikte boyutlarının artış gösterdiği belirlenmiştir. 1000 ve 1050°C'deki dağılımın oldukça dar olup, 3-50 nm boyut aralığında değiştiği, 1100°C sıcaklıkta ise dağılımın genişlediği ifade edilmiştir. Bu durum porların kararlı olduğunu ve sinterleme sırasında büyüdüğünü göstermektedir. Sinterleme sırasında porların küçülmesi ile ters düşen bu bulgunun nedeni ise $Al(OH)_3$ 'ün sinterleme sırasında hacim genişlemesine uğraması olarak ifade edilmiştir [64].

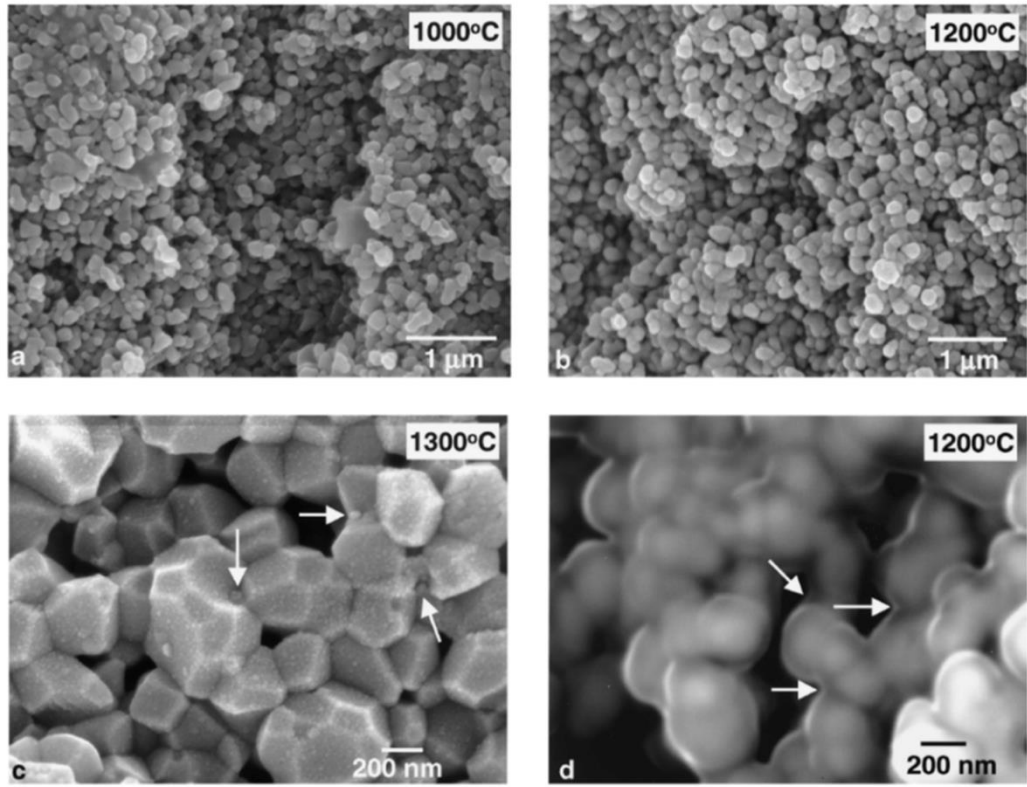


Şekil 1.8. 10 MPa basınç altında (a) 1000, (b) 1050, (c) 1100 ve (d) 1150°C sıcaklıkta sinterlenen $Al(OH)_3$ seramiklerine ait por boyut dağılımları [64]

Jayaseelan ve ark. [26] MgO (AZM) ve MgO+TiO₂ (AZTM) katkılı Al₂O₃-ZrO₂ kompozisyonlarının Al₂O₃ ile kıyaslamalı sinterlenme davranışlarını incelemişler ve malzemelerin mikroyapısal ve mekanik özelliklerini belirlemişlerdir. Şekil 1.9'da bu çalışma kapsamında sinterlenen malzemelere ait çizgisel küçülme grafikleri kıyaslamalı olarak verilmektedir. Katkılı kompozisyonların katkısız alüminaya kıyasla daha geç sinterlenmeleri, zirkonyanın tane büyümesi ve yoğunlaşmayı engelleyici etkisine bağlanmış, sisteme ilave edilen TiO₂ ile de tane sınırı hareketinin safsızlıklar tarafından kontrol edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 1.10'da ise söz konusu çalışma kapsamında farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen AZM numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri verilmektedir. 1200°C sıcaklığa kadar önemli bir tane büyümesinin gerçekleşmediği, ancak taneleri arasındaki temas yüzeyinin önemli derecede arttığı belirlenmiş, buna bağlı olarak da mukavemetin artış gösterdiği aynı çalışmada ifade edilmiştir [26].



Şekil 1.9. 1200°C'de SPS ile sinterlenen saf (Al) ve katkılı alümina (AZTM ve AZM) seramiklerinin küçülme davranışları [26]

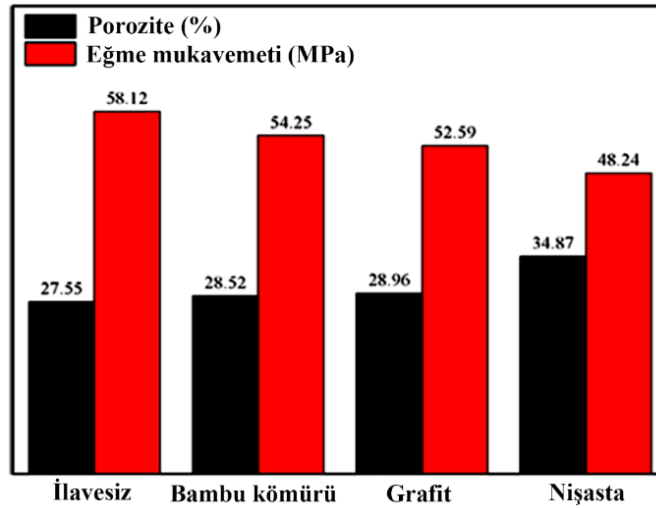


Şekil 1.10 (a) 1100, (b) 1200, (c) 1300 ve (d) 1200°C’de (daha yüksek büyütmede) SPS ile sinterlenen AZM malzemesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri [12]

Kısmi sinterlemeye ilave olarak poroz alümina seramiklerinin üretimi için, karbon esaslı ilaveler başta olmak üzere, yapıda boşluk oluşturucu ilavelerin kullanımı oldukça genel bir yaklaşımdır. Cho ve ark. [65] alümina tozu ile hacimce %50’ye kadar grafit tozunu karıştırarak SPS yöntemi ile poroz alümina esaslı seramik malzemeler üretmişlerdir. Sinterleme sonrasında yapıda kalan grafit ise 850°C sıcaklıkta 5 saat süre ile gerçekleştirilen ısıtma işlemiyle sistemden uzaklaştırılmıştır. Numunelerin sahip oldukları basma mukavemetleri ise basınçsız ve sıcak pres yöntemleri ile sinterlenmiş numunelerle kıyaslanmış ve sırasıyla 35 ve 2,5 kat daha yüksek mukavemet değerleri kaydedilmiştir.

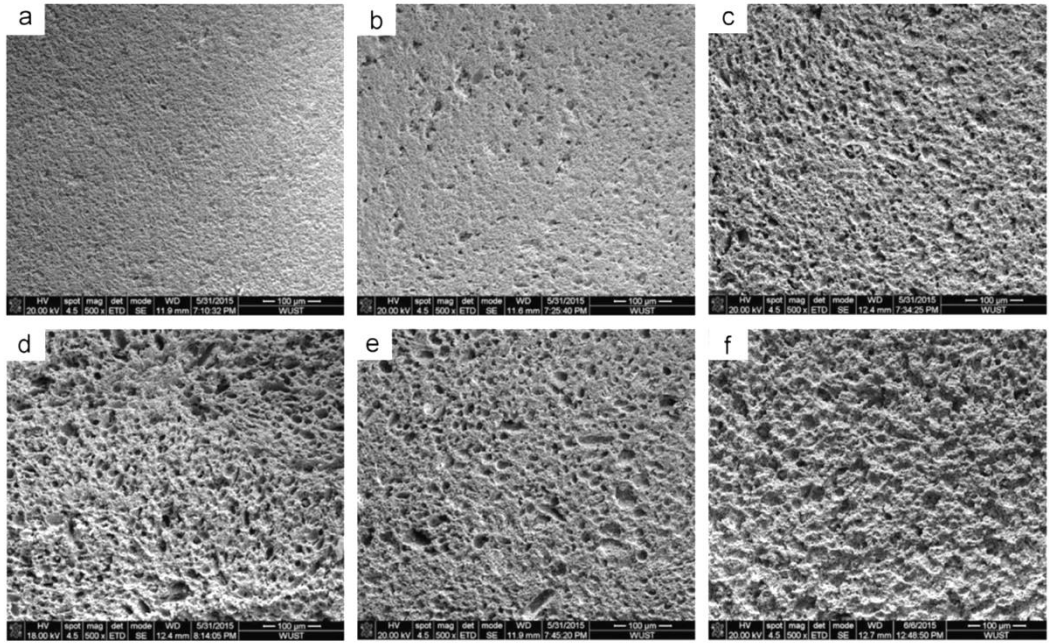
Yang ve ark. [66] üç farklı türde porozite yapıcı ilaveler ile üç farklı boyuta sahip alümina tozlarını karıştırarak alümina esaslı poroz seramikler üretmişlerdir. Kullanılan alümina tozlarının boyutları 37 μm , 8,2 μm ve 1,6 μm olup, porozite yapıcı malzemeler nişasta, grafit ve bambu kömürü olarak seçilmiştir. Şekil 1.11’de %5 oranında farklı ilave malzemeleri içeren seramik altlıklara ait porozite ve eğme mukavemeti değerleri verilmektedir. Porozite yapıcı ilaveleri kullanımı ile porozite miktarının artış gösterdiği ancak eğme mukavemeti değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. Ancak porozite

miktarındaki artışa rağmen mukavemet değerindeki azalmanın sınırlı olduğu ifade edilmiştir. İlave türleri birbiri ile kıyaslandığında nişasta ilavesi ile porozite miktarındaki artış en yüksek ölçülmüş, buna rağmen mukavemet değerindeki düşüş bu artışın oldukça altında kalmıştır. Bu sonuç, daha büyük olan nişasta tanelerinin yapıdaki alümina tanelerinin yerini almaları ile ilişkilendirilmiştir [66].

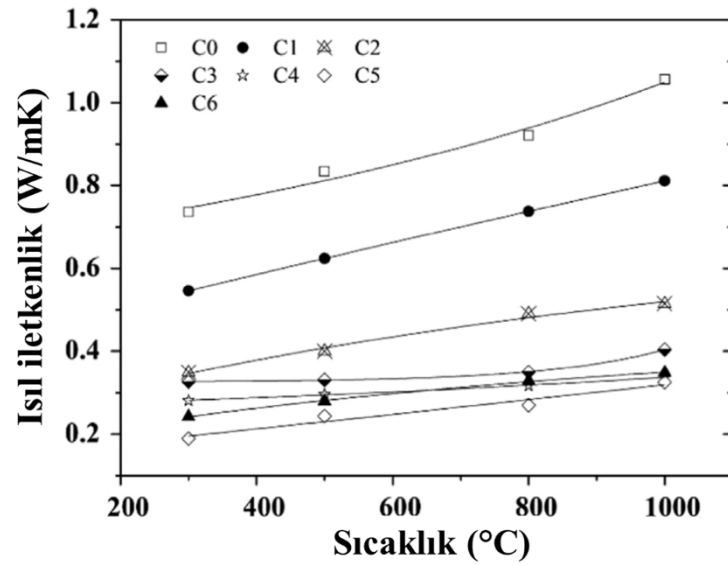


Şekil 1.11. %5 oranında farklı ilave malzemeleri içeren alümina seramiklerinin yoğunluk ve eğme mukavemeti değerleri [66]

Liu ve ark. [67] farklı alümina tozları, karbon karası ve numunelere şekillendirme aşamasında bağlayıcılık kazandırması için Al tozu ve PVA ile hazırladıkları kompozisyonları farklı geometrik yapılarda preslemişler ve 1550°C sıcaklıkta 3 saat süre ile sinterlemişlerdir. Şekil 1.12’de farklı oranlarda karbon karası içeren numunelere ait SEM görüntüleri verilmektedir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere artan karbon karası miktarına göre yapıdaki porozite miktarı ve boyutunun artış gösterdiği belirtilmiştir. Aynı çalışmada numunelerin ısıl iletkenlik değerleri ölçülmüş (Şekil 1.13) ve beklenildiği ölçüde artan porozite miktarına bağlı olarak ısıl iletkenlikte düşüş gözlenmiştir. Ancak burada karbon karası miktarındaki artış düzenli olmasına rağmen ısıl iletkenlikteki değişim miktarı farklı ölçülmüştür. En yüksek karbon karası içeren numune için ise ısıl iletkenlikte bir artış kaydedilmiştir. Bunun sebebi ise por boyut dağılımında ve buna bağlı olarak ısının iletim mekanizmasında kaydedilen değişim olarak ifade edilmiştir.



Şekil 1.12. (a)%0, (b) %10, (c) %15, (d) %20, (e) %25 ve (f) %30 oranlarında karbon karası içeren numunelere ait SEM görüntüleri [67]



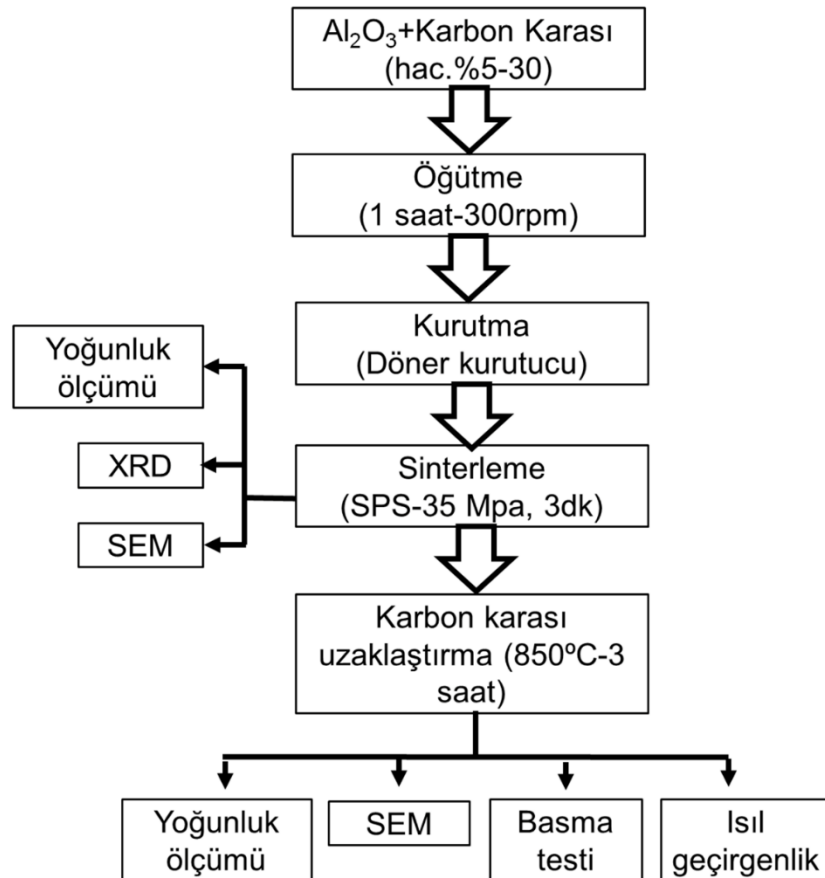
Şekil 1.13. C0 (%0), C1 (%5) C2 (%10), C3 (%15), (C4) %20, C5 (%25) ve C6 (%30) numunelerine ait ısı iletkenliğin sıcaklıkla değişim grafiği [67]

Yukarıda verilen literatür özetinde poroz alümina seramikleri hem sinterlemenin yakından kontrol edilmesi, hem de por bırakıcı ilaveler sayesinde elde edilebilmektedir. Nişasta gibi organik ilavelerin kullanımı yaygın olmakla birlikte, grafit, kömür karası ve

karbon karası gibi karbon esaslı malzemelerin porozite oluşturmak amacıyla başarıyla kullanıldığı görülmektedir. Bunun dışında, SPS genel olarak herhangi bir ilave içermeyen ve sinterlenmesi zor olan seramik malzemelerin yüksek yoğunluklarda üretiminde tercih edilen bir yöntem durumunda olsa da, geleneksel yöntemlere kıyasla daha yüksek mukavemet değerine sahip poroz seramiklerin üretimi için oldukça elverişli bir yöntem durumundadır. Karbon karası ilavesi ile üstün mekanik özelliklere sahip poroz alümina seramiklerinin üretiminin amaçlandığı proje kapsamında alümina tozuna dört farklı boyut ve 4 farklı miktarda karbon karası tozları ilave edilmiş, 16 adet kompozisyon türetilerek bu kompozisyonların SPS yöntemi ile üretim çalışmalarına yer verilmiştir. Bununla birlikte, SPS yönteminin etkinliğinin kıyaslanabilmesi için seçilen kompozisyonlar geleneksel sinterleme yöntemi kullanılarak üretilmiş ve mekanik ve ısıl özellikler açısından SPS yöntemi ile üretilen numuneler ile kıyaslanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışma kapsamında Al_2O_3 tozu içerisinde farklı yüzey alanı değerlerine sahip karbon karası tozlarının hacimce %5-30 oranlarında ilave edilmesi yoluyla yüksek porozite miktarına ve uygun ısıl ve mekanik özelliklere sahip poroz alümina üretimi hedeflenmektedir. Bu hedef doğrultusunda gerçekleştirilen üretim ve karakterizasyon basamakları Şekil 2.1’de verilen süreç akım şemasında özetlenmektedir. Proje kapsamında gerçekleştirilen faaliyetler, kompozisyonların hazırlanması, karbon karası içeren kompozisyonların sinterlenme sıcaklıklarının belirlenmesi ve karbon karası ve alüminadan oluşan iki bileşenli kompozit yapının faz ve mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi, karbon karası tanelerinin ısıl işlem ile yapıdan uzaklaştırılması ile elde edilen gözenekli alümina seramiklerinin fiziksel, mekanik, ısıl ve mikroyapısal özelliklerinin karakterizasyonu olarak sıralanmaktadır.



Şekil 2.1. Poroz alümina seramiklerinin üretim ve karakterizasyon akım şeması

2.1. Kompozisyonların Hazırlanması

Çalışmada yüzey alanları sırasıyla 20, 40, 107 ve 254 m²/g olan karbon karası tozları hacimce %5, 10, 20 ve 30 oranlarında Al₂O₃ tozu ile karıştırılarak 16 adet kompozisyon hazırlanmıştır. İlave edilecek Al₂O₃ ve karbon karası toz miktarları aşağıda verilen karışım kuralına göre hesaplanmıştır:

$$m_{kar.} = hac. \%Al_2O_3 \times \rho_{Alümina} + hac. \%karbon k. \times \rho_C \quad (2.1)$$

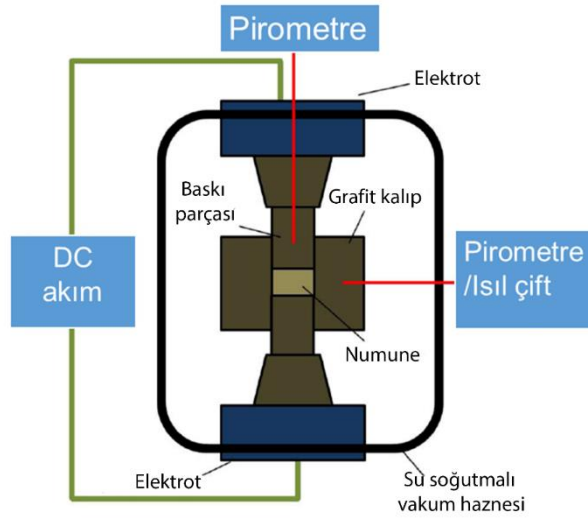
Kompozisyon hesabında karbon karası tozlarının yoğunluğu 2,1 g/cm³, alümina tozunun yoğunluğu ise 3,96 g/cm³ olarak alınmıştır. Kompozisyonlar izopropil alkol ortamında laboratuvar ölçekli olarak toplam 50 gr'lık yığınlar halinde üretilmiştir. Bu sistemde uygun miktarlarda hassas bir şekilde tartımı alınan bileşenler öğütücü ortam olan Si₃N₄ bilyeler (Ø= 5 mm), uygun hacimde izopropanol ile birlikte eksenel değirmene yüklenmiştir. Karbon karası tozlarının hidrofobik (su içerisinde dağılmayan) yapısı nedeniyle dağıtıcı ortam olarak apolar molekül yapısına sahip olan alkol ortamı çamur hazırlama işleminde tercih edilmiş olup, karbon karası tozlarının daha etkin dağılımlarının sağlanması adına herhangi başka bir ilave kullanılmamıştır. Değirmende gerçekleştirilen karıştırma işlemini takiben çamurlar vakumlu döner karıştırıcı ile kurutulmuş ve toz haline getirilmiştir. Kurutma sonrasında toz içerisindeki zayıf aglomeraların kırılması, akıcılık ve dolgu yoğunluğu özelliklerinin artırılması için 500 µm açıklığa sahip bir elek kullanılarak eleme işlemi uygulanmıştır.

2.2. Şekillendirme

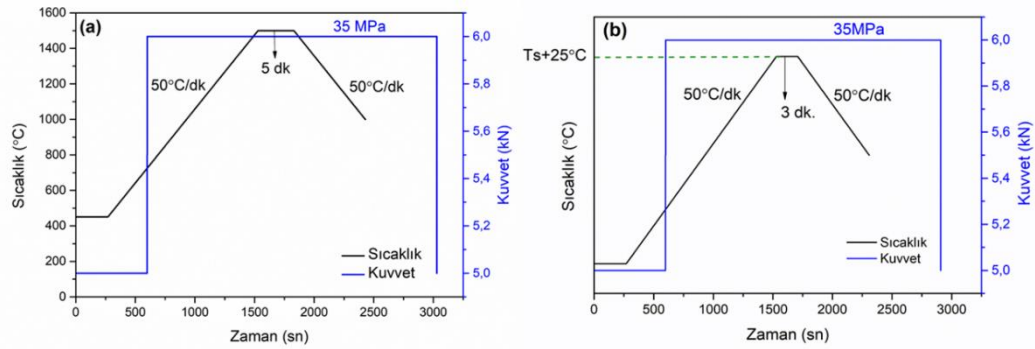
Geleneksel yöntemle sinterlenen numunelerin şekillendirilmesinde eş eksenli presleme yöntemi kullanılmıştır. Presleme işleminde 13 mm çap ölçüsüne sahip çelik kalıp kullanılırken, SPS yönteminde numunelerin üzerine etkiyen mekanik kuvvetin neden olduğu basınç ile aynı değer olan 35 MPa presleme basıncı olarak tercih edilmiştir. Bu sayede sinterleme değişkenlerinden bir tanesi olan mekanik basınç sabit tutulmuş ve geleneksel sinterleme ve SPS yöntemleri ile elde edilen sonuçların kıyaslanabilir olması sağlanmıştır.

2.3. Sinterleme

Çalışma kapsamında hazırlanan kompozisyonların sinterlenmesinde SPS tekniği kullanılmıştır. Bu tekniğin çalışma prensibinde eş eksenli presleme ile birlikte, presleme yönüne paralel olarak kalıp düzeneği ve numune içerisinde ilerleyen yüksek doğru akımın (DC) kullanımı söz konusudur. Sistemin şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmektedir. Sinterleme çalışmalarında 14 mm çapında grafit kalıp kullanılmış, yaklaşık 6 gr. miktarında tartılan kompozisyonlar kalıp boşluğuna doldurulduktan sonra sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Poroz malzemelerin üretiminden önce hazırlanan kompozisyonların sinterlenme sıcaklıklarının belirlenmesi hedeflenmiş, bunun için Şekil 2.3 (a)’da verilen reçete de görüldüğü gibi 1500°C gibi poroz malzeme üretimi için yüksek sayılabilecek sabit bir sıcaklık uygulanmıştır. İkinci aşamada gerçekleştirilen poroz malzeme üretiminde ise numunelerde küçülmenin gözlemlendiği sıcaklıklar esas alınarak sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3 (b)). Buna göre poroz numuneler küçülmenin ilk gözendiği sıcaklığın yaklaşık 25-35°C üzerinde sinterlenmişlerdir. Sinterleme basıncının seçiminde toz içerisindeki tanelerin etkin biçimde temaslarının sağlanması, aynı zamanda yoğunluğun mümkün olduğunca düşük seviyelerde kalması hedeflenmiştir. Buna göre sinterleme basıncının yaklaşık 35 MPa (6kN yük) uygulanması uygun bulunmuştur. Her bir kompozisyonun sinterlenme davranışının kolaylıkla takip edilebilmesi ve sinterleme reçetesinin anlık olarak değiştirilebilmesi için çok yüksek ısıtma hızları yerine 50°C/dk. gibi düşük sayılabilecek bir ısıtma hızı tercih edilmiştir. Maksimum sıcaklıkta bekleme süreleri ise sinterleme sıcaklığı belirlemek için yapılan çalışmalarda 5 dk., poroz numune üretiminde ise 3dk. olarak uygulanmıştır.



Şekil 2.2. SPS yönteminin şematik gösterimi [68]

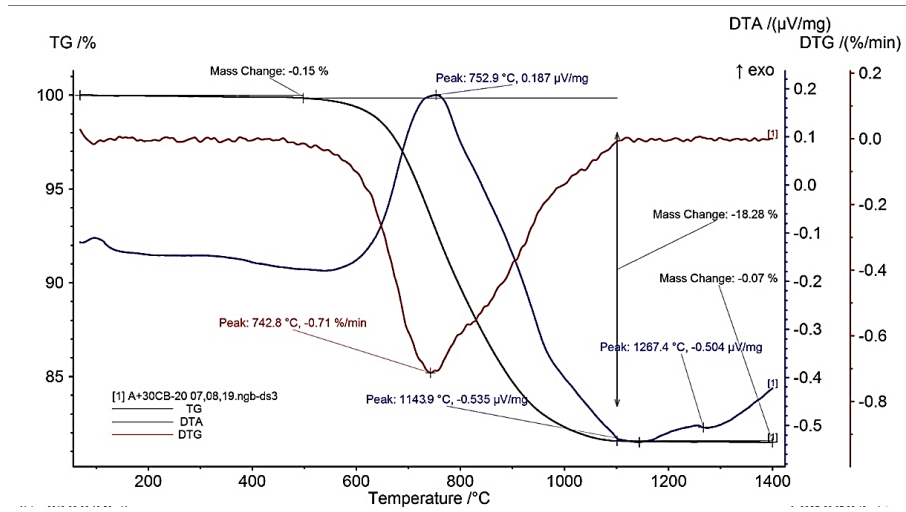


Şekil 2.3. (a) Kompozisyonların sinterlenme sıcaklıklarının belirlenmesinde (b) poroz malzeme üretim çalışmalarında kullanılan SPS ısıtma rejimleri

2.4. Karbon karası tanelerinin yapıdan uzaklaştırılması

Vakum ortamında uygulanan SPS sonrasında yapıdaki karbon karası tanelerinin hava ortamında gerçekleştirilen bir ısıl işlem ile yanma reaksiyonları ile sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Uygulanacak ısıl işlem koşullarının belirlenmesi amacıyla sinterleme sonrasında elde edilen ve bu haliyle iki bileşenli kompozit yapısında olan numunelerden temsili bir numune alınmıştır. Elde edilen TG-DTA grafiği Şekil 2.4'te verilmektedir. 10°C/dk. ısıtma hızı ile 1400°C'de gerçekleştirilen analiz sonucuna göre 750°C'de yanma reaksiyonlarının en yüksek hıza ulaştığı görülmektedir. Bu veri doğrultusunda karbon karası tanelerinin yapıdan 850°C sıcaklıkta 3 saat süre ile hava

ortamında gerçekleştirilecek ısıtma işlemi ile uzaklaştırılmasına karar verilmiştir. Isıtma işlemi öncesi ve sonrasında numunelere ait temsili görüntüler Şekil 2.5’te verilmektedir.



Şekil 2.4. %30 karbon karası (254 m²/gr) içeren numuneye ait TG-DTG ve DTA grafiği



Şekil 2.5. Isıtma işlemi öncesi ve sonrasında numunelerin temsili görüntüsü

2.5. Karakterizasyon Çalışmaları

2.5.1. Yoğunluk Ölçümü

Sinterleme işlemi ve karbon karası uzaklaştırma işlemi sonrasında numunelerin yoğunlukları ve açık porozite miktarları Arşimet prensibine göre ölçülmüştür. Numuneler su içerisinde yaklaşık 2 saat süre ile su içerisinde kaynatılarak, yüzeyde bulunan açık porozitelerin içerisine su dolması sağlanmakta ve bu durumda ölçülen numune ağırlıkları, yaş ağırlık (W_3) olarak kaydedilmektedir. Yaş ağırlıklarının yanı sıra, numunelerin su içerisinde asılı vaziyetteki ağırlıkları (W_2) ve kuru durumdaki ağırlıkları (W_1) Eşitlik 1 ve Eşitlik 2’de kullanılarak sırasıyla yığınsal yoğunluk ve % açık porozite değerlerine ulaşılmıştır.

$$\text{Yığınsal yoğ.} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{W_1}{(W_3 - W_2)} \times \rho_{su} \quad (2.2)$$

$$\text{Açık por. (\%)} = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_3 - W_2)} \times 100 \quad (2.3)$$

2.5.2. Faz ve Mikroyapı Analizi

Kompozisyonların hazırlanmasında kullanılan alümina ve karbon karası tozlarının morfolojik özellikleri ile SPS sonrasında elde edilen iki bileşenli Al_2O_3 -C kompozit yapının ve karbon karası partiküllerinin sinterlenmiş numunelerden uzaklaştırılması sonrasında elde edilen poroz malzemelerin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Supra 40VP) ile incelenmiştir. Analizler sinterlenmiş numunelerin kırık yüzeylerinin Au-Pd (80:20) alaşımı ile 40 sn. süre ile kaplanarak elektronik iletkenlik kazandırılması sonrasında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan Al_2O_3 tozunun tane boyut ve dağılımı lazer kırınım cihazı (Malvern-Mastersizer 2000) ile ölçülmüştür.

Karbon karası ilaveli kompozisyonların sinterleme sonrasındaki faz içerikleri X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile belirlenmiştir. Çekimler $2\theta=5-90^\circ$ çekim aralığında $4^\circ/dk.$ çekim hızı koşullarında çalıştırılan bir toz kırınım cihazı (Rigaku-Miniflex) ile gerçekleştirilmiştir.

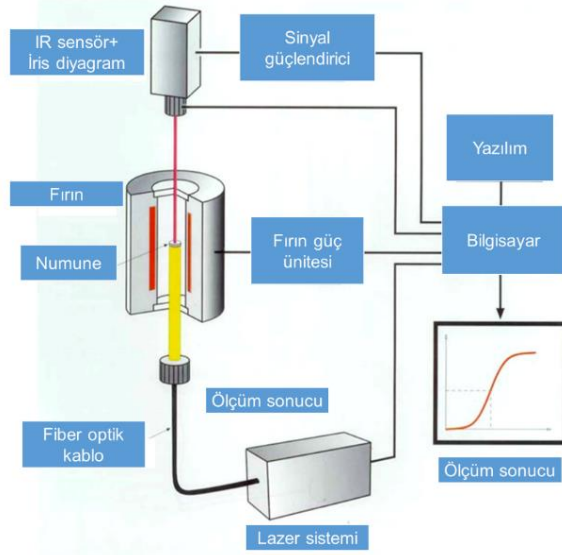
2.5.3. Basma mukavemeti ölçümü

Karbon karası tanelerinin sistemden uzaklaştırılması sonrasında kalınlığı ve çap uzunluğu sırasıyla ~ 20 mm ve ~ 14 mm olan ve temsili görüntüleri Şekil 2.4'te verilen numunelere mekanik test cihazında (Instron 5581) basma testi uygulanmıştır. Pistonların basma hızının $0,5$ mm/dk. olarak kullanıldığı testler sonucunda elde edilen basma yükleri Eşitlik 2.3'te verilen mukavemet formülü kullanılarak numunelerin basma mukavemet değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma_{kırılma} = \frac{F_{kırılma}}{\pi D^2/4} \quad (2.4)$$

2.5.4. Isıl geçirgenlik ölçümü

Silindir şeklinde, iki yüzeyi birbirine paralel olarak kesilmiş numuneler, kalınlık ölçümü yapıldıktan sonra, şematik gösterimi Şekil 2.6’da verilen lazer-flaş cihazının (Netzsch-LFA-457) numune tutucusu bölümüne yerleştirilmiştir. Ölçüm periyodu, numune kalınlığı gibi parametreler geçirgenlik hesaplamalarının otomatik olarak yapılması için programa girilmektedir. Geçirgenlik ölçümleri oda sıcaklığı dışında 50°C, 150°C, 250°C ve 350°C sıcaklıklarında yapılmıştır. Her bir sıcaklıktaki geçirgenlik değerlerinin hassas bir şekilde belirlenebilmesi için ölçümler 3’er kez tekrarlanmış ve bu ölçümlerin ortalamaları dikkate alınmıştır.

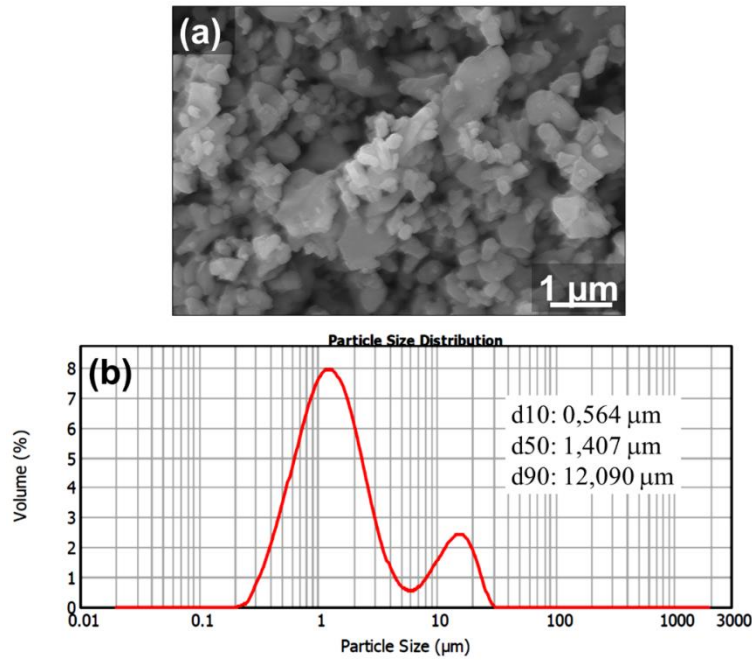


Şekil 2.6. Isıl geçirgenlik ölçümü için kullanılan Laser-Flash yönteminin şematik gösterimi [69]

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

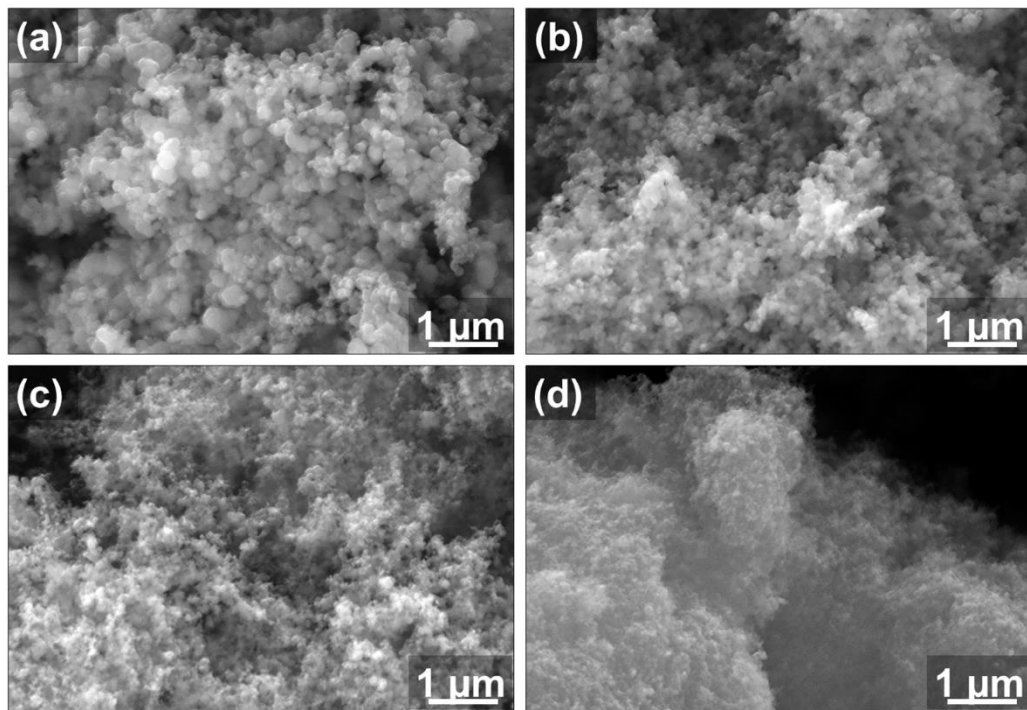
3.1. Toz Özellikleri

Şekil 3.1.'de kompozisyonların hazırlanmasında kullanılan temel malzeme olan Al_2O_3 tozuna ait mikroyapı görüntüsü ve tozun tane boyut dağılım grafiği verilmektedir. Kullanılan alümina tozu içerisinde ağırlıklı olarak mikron altı ve daha eş eksenli taneler bulunmakla beraber $1 \mu m$ ve üzerinde boyutlara sahip ve düzensiz şekilli tanelerin de yer aldığı görülmektedir (Şekil 3.1 (a)). Mikroyapı görüntüsünden anlaşılan bimodal (ikiboyutlu) tane boyut dağılımı, aynı zamanda Şekil 3.1 (b)'de verilen tane boyut dağılım grafiğinden de takip edilebilmektedir. Grafiğe göre ortalama tane boyutu $1 \mu m$ olan ve düzenli bir dağılım gösteren taneler ile birlikte, ortalama tane boyutu $10 \mu m$ 'nin üzerinde olan bir yığın da toz içerisinde yer almaktadır. Bu grafikten okunan tane boyutlarının mikroyapı görüntüsündeki boyutlardan daha yüksek olması ise tozların zayıf bağlarla bağlanarak bir araya gelme eğilimlerinden kaynaklanmaktadır. Tozlara karbon karası ilavesi sonrasında 90 dk. 350 dev./dk. hızında gerçekleştirilen eksenel değirmende öğütme işlemi ile alümina tozlarındaki bimodal dağılımın daha düzenli hale gelmesi beklenmektedir.



Şekil 3.1. Kompozisyonların hazırlanmasında kullanılan alümin tozuna ait (a) mikroyapı görüntüsü ve (b) tane boyut dağılım grafiği

Şekil 3.2’de alümina içerisine porozite oluşturmak için hacimce %5-30 arasında değişen oranlarda ilave edilen ve farklı yüzey alanı değerlerine sahip olan (20-254 m²/gr arasında) karbon karası tozlarının mikroyapı görüntüleri verilmektedir. Mikroyapı görüntülerinden karbon karası tanelerinin nanometre seviyelerinde ve küresel şekillere yakın oldukları anlaşılmaktadır. Küresel şekilli tozlar için kullanılan spesifik yüzey alanı ile tozun tane boyutu arasındaki ilişkiyi ifade eden $SSA = 6/\rho d$ eşitliğinden yararlanılarak elde edilen boyut değerleri büyükten küçüğe doğru sırasıyla 140, 70, 26 ve 11 nm. oldukları hesaplanmıştır. Eşitlikteki ρ değeri 2,1 g/cm³ olarak alınmıştır. Karbon karası tozları nano boyutlu damlacıklar şeklinde üretildikleri için birincil tanelerinin birbirlerine Van der Waals kuvvetleri ile bağlı olan zayıf aglomeralar şeklinde bir arada bulunma eğilimleri oldukça yüksektir [70]. Yüksek büyütme oranlarında alınan görüntülerde karbon karası aglomeraları ve onları oluşturan nanometre boyutlardaki birincil taneler fark edilebilmektedir.

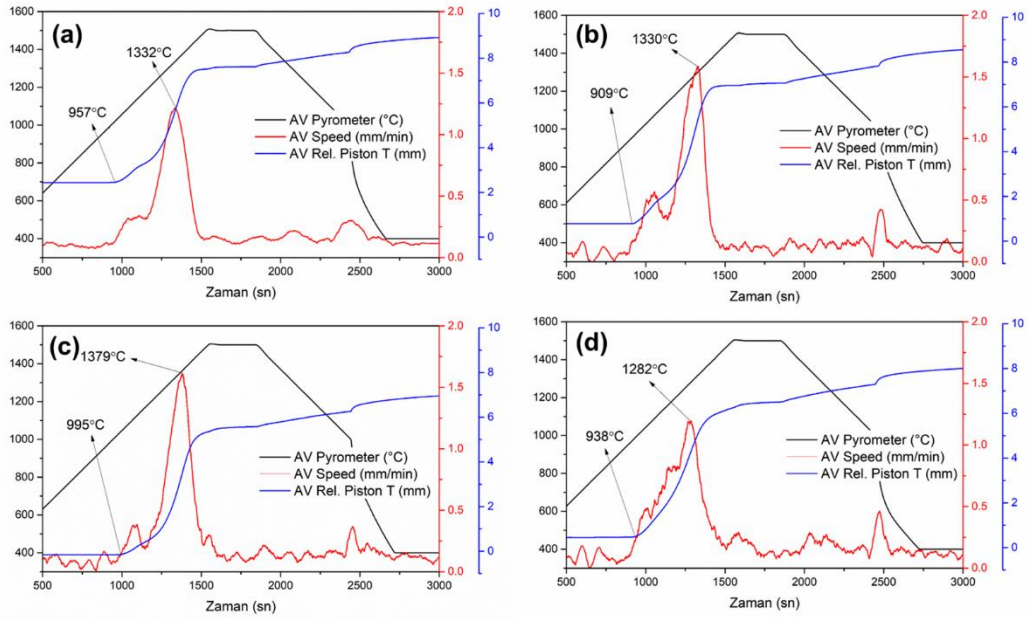


Şekil 3.2. Kompozisyonlarda kullanılan ve yüzey alanı değerleri (a) 20 m²/gr, (b) 40 m²/gr, (c) 107 m²/gr ve (d) 254 m²/gr olan karbon karası tozlarına ait mikroyapı görüntüleri

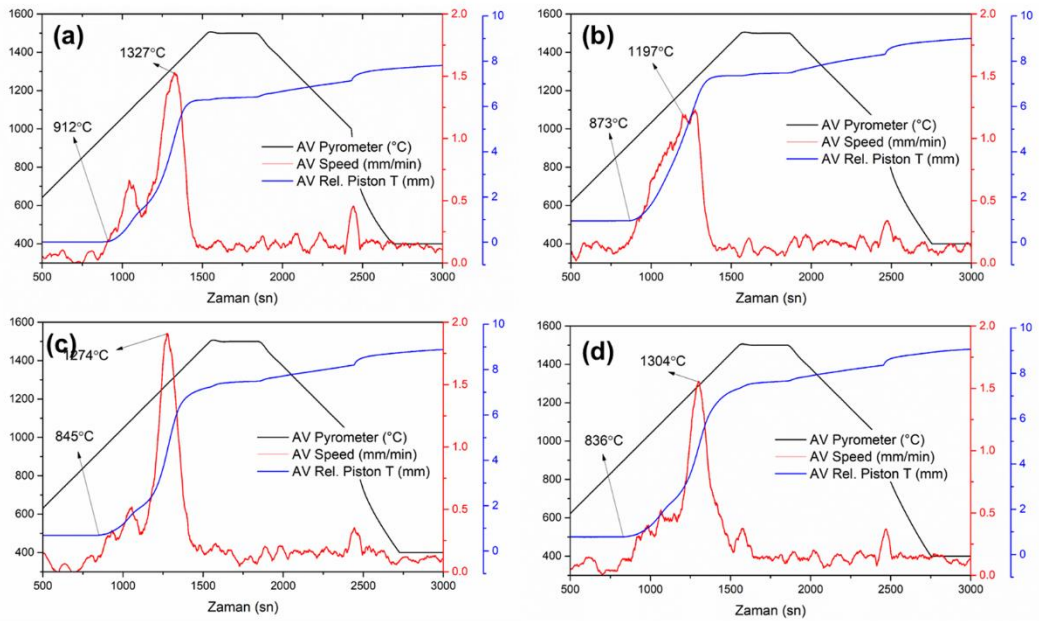
3.2. Karbon Karası İçeren Numunelerin Sinterlenme Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Alümina ile %5, %10, %20 ve %30 oranlarında karıştırılan yüzey alanları 20 m²/g, 40 m²/g, 107 m²/g ve 254 m²/g karbon karası ile hazırlanan kompozisyonların SPS denemeleri her bir kompozisyonun sinterlenme davranışının belirlenmesi amacıyla Şekil 2.2 (a)'da verilen sinterleme rejimi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerin amacı üretilmesi hedeflenen poroz malzemelere istenen mikroyapısal ve mekanik özellikler kazandırabilmek için uygulanması gereken asgari sinteleme koşullarının belirlenmesidir. Şekil 3.3-3.6'da sırasıyla 20, 40, 107 ve 254 m²/gr. yüzey alanlarına sahip karbon karası tozlarının %5-30 oranlarında kullanılması ile hazırlanan kompozisyonların küçülme miktarı ve hızlarını gösteren sinterleme grafikleri verilmektedir. SPS yönteminin en önemli avantajlarından bir tanesi tozun Cu-Be iletken pistonlar arasına konumlandırılması ile sıcaklığın bir fonksiyonu olarak küçülme hareketlerinin hassas bir şekilde belirlenebilmesidir. Grafiklerde, hazırlanan kompozisyonların sinterlenmesi sırasında yoğunlaşmaya bağlı olarak pistonun ilk hareketlendiği sıcaklıklar T_s, piston hareketinin en hızlı olduğu sıcaklıklar ise T_m olarak gösterilmiştir. Karbon karası ilave edilmemiş saf alümina için T_s ve T_m sıcaklıkları sırasıyla 944 ve 1246°C olarak belirlenmiş olup, diğer kompozisyonlar için bu sıcaklıkların dağılımları toplu olarak Şekil 3.7'de özetlenmiştir. Karbon karası tozlarının miktarlarına göre değişen T_s sıcaklıkları kıyaslandığında tutarlı bir davranışın söz konusu olmadığı, ancak genel eğilimin karbon karası miktarının artmasıyla T_s sıcaklığının azalma yönünde değiştiği görülmektedir (Şekil 3.7 (a)). Küçülmenin en hızlı olduğu T_m sıcaklıkları esas alındığında ise karbon karası ilavesi ile kullanılan karbon karası boyut ve miktarları ile ilişkili herhangi bir düzenli davranışın söz konusu olmadığı anlaşılmaktadır (Şekil 3.7 (b)). Sahip olduğu kuvvetli kovalent bağlar ile yüksek kararlılığa sahip olan karbon fazının geleneksel yöntemlerle gerçekleştirilen sinterlemeye olumsuz yönde etki göstermesi beklenirken, SPS sürecinde sinterleme sıcaklıklarına (T_s ve T_m) önemli bir etkisinin olmadığı hatta düşürme yönünde etkide bulunduğu görülmüştür. Bu durumun karbon karası tozlarının yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olup, elektrik akımının kalıp duvarları ve pelet yüzeyleri yerine tozun iç bölümlerinden geçişine olanak tanimasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Elektrik akımının numune

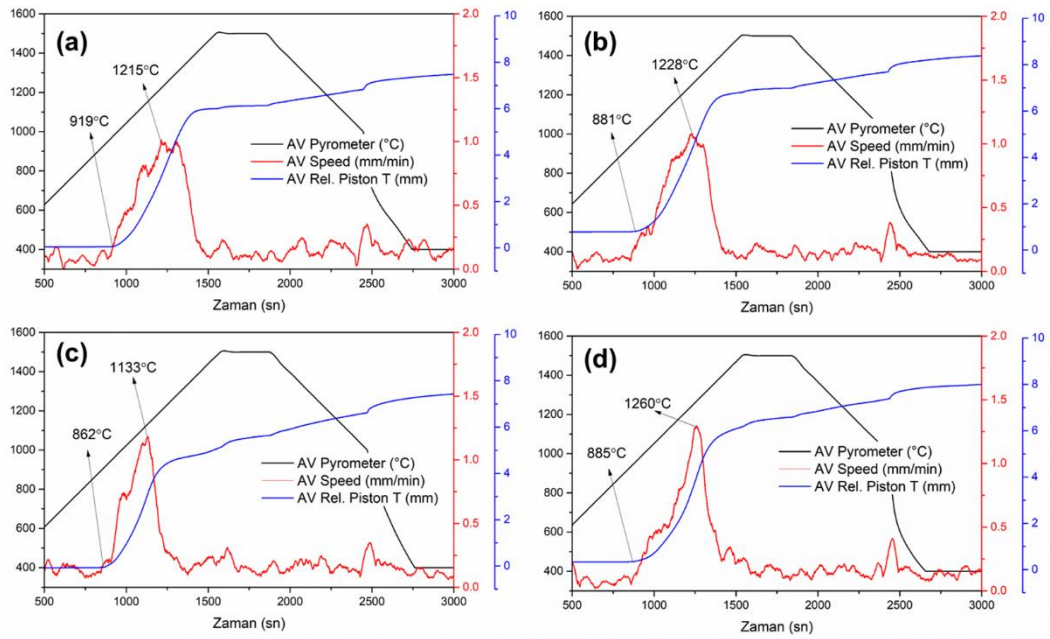
iç kısımlarından geçişi ile tane yüzeylerindeki safsızlıkların uzaklaştığı ve yüzeylerin sinter-aktivitelerinin arttığı Groza ve ark. Tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda ifade edilmiştir [71,72]. Carney ve Mah [73] ise sinterlenen tozun yalıtkan özellikte olmasıyla SPS yönteminin sağladığı Joule-ısıtma avantajının söz konusu olmadığını ortaya koymuşlardır.



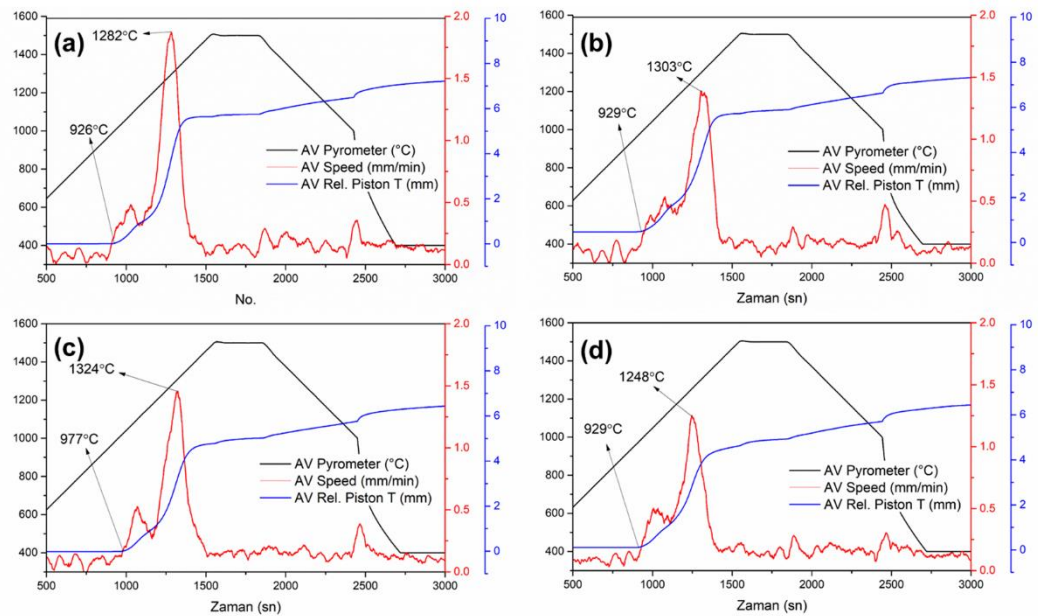
Şekil 3.3. Yüzey alanı 20 m²/g olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 miktarlarında ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonlara ait sinterlenme davranışları



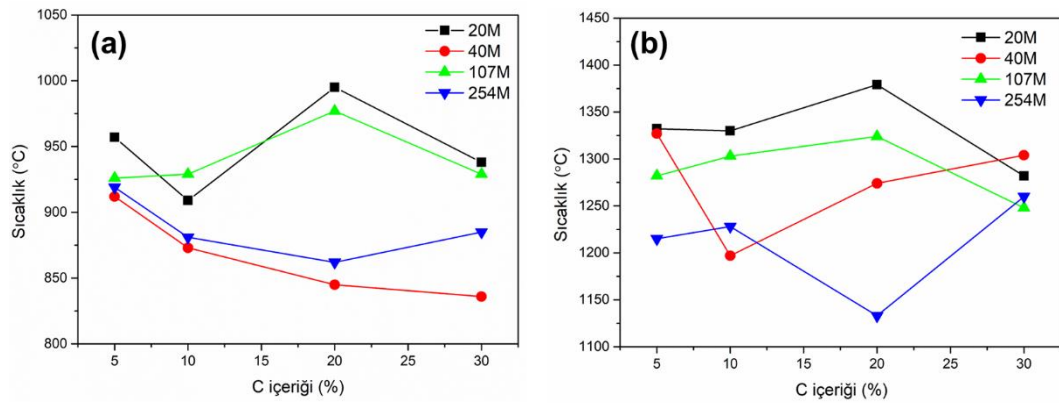
Şekil 3.4. Yüzey alanı 40 m²/g olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 miktarlarında ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonlara ait sinterlenme davranışları



Şekil 3.5. Yüzey alanı 107 m²/g olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 miktarlarında ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonlara ait sinterlenme davranışları



Şekil 3.6. Yüzey alanı 254 m²/g olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 miktarlarında ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonlara ait sinterlenme davranışları

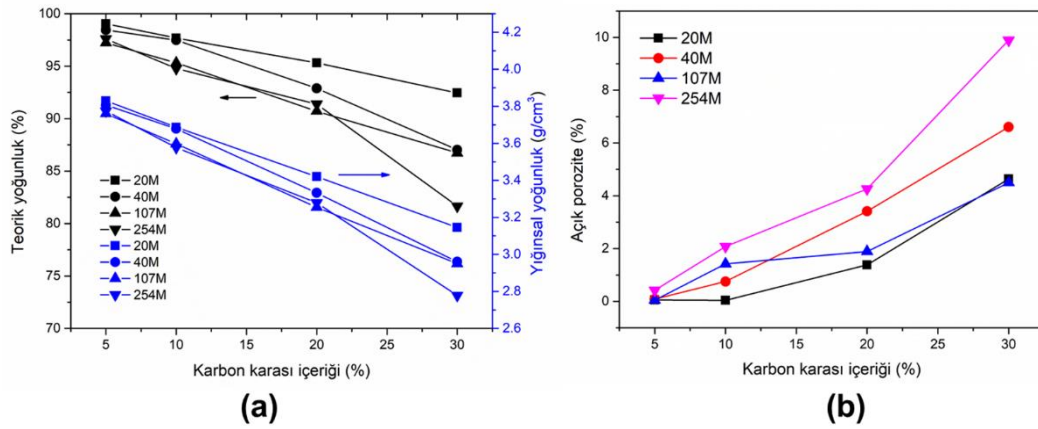


Şekil 3.7. Yüzey alanları 20 m²/g, 40 m²/g, 107 m²/g ve 254 m²/g olan karbon karası tozlarının farklı miktarlarında ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonlara ait **(a)** ilk küçülme sıcaklıklarının ve **(b)** küçülmenin en hızlı olduğu sıcaklıkların dağılımları

SPS yöntemi sinterleme sıcaklıklarının belirlenmesinde anlık veri takibi imkânı sayesinde önemli bir avantaj ortaya koysa da, grafiklerde okunan sıcaklık değerleri çok sayıda değişkene bağlılık göstermektedir. Operatör ve donanım kaynaklı bu değişkenlere örnek olarak, kullanılan kalıp ömrü ve buna bağlı olarak kalıp elektrik iletimindeki sapmalar, numunenin kalıp merkez noktasından sapması, sıcaklığı belirlemede kullanılan pirometre sistemindeki kirlilikler, yalıtım amaçlı kullanılan grafit battaniyenin ömrü vb. sıralanabilir. Bu nedenle karbon karası miktarı ve türü ile sinterlenme sıcaklıkları arasında belirgin ve tutarlı bir ilişkinin olabileceği, ancak bu ilişkinin yukarıda bahsedilen parametrelerden dolayı belirlenmesinin güçleştiği düşünülmektedir. Bu nedenle poroz malzemelerin üretiminde T_s ve T_m sıcaklıkları yerine, sinterleme rejiminin kompozisyonların sinterleme sırasında göstermiş oldukları anlık küçülme sıcaklıklarının 30-40°C üzerinde bir sıcaklık esas alınarak oluşturulması uygun görülmüştür.

Şekil 3.8 (a) ve (b)'de sırasıyla sinterleme sonrasında numunelere ait yığmsal yoğunluk ve teorik yoğunluk ile açık porozite miktarlarının değişimleri verilmektedir. Beklenildiği gibi artan karbon karası miktarı ile birlikte numunelerin yığmsal yoğunluk değerleri de doğrusal bir azalış gösterirken (Şekil 3.8 (a)), açık porozite miktarları da benzer şekilde artış göstermektedir. Kullanılan karbon karası tozlarının yüzey alanları kıyaslandığında tane boyutunun azalması ile birlikte yoğunlaşmanın belirgin biçimde azaldığı görülmektedir. Bunun muhtemel sebebinin yüzey alanının artmasıyla birlikte

yüksek refrakter özelliğe sahip olan karbon karası tozlarının difüzyon mekanizmalarını sınırlandırma etkisinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

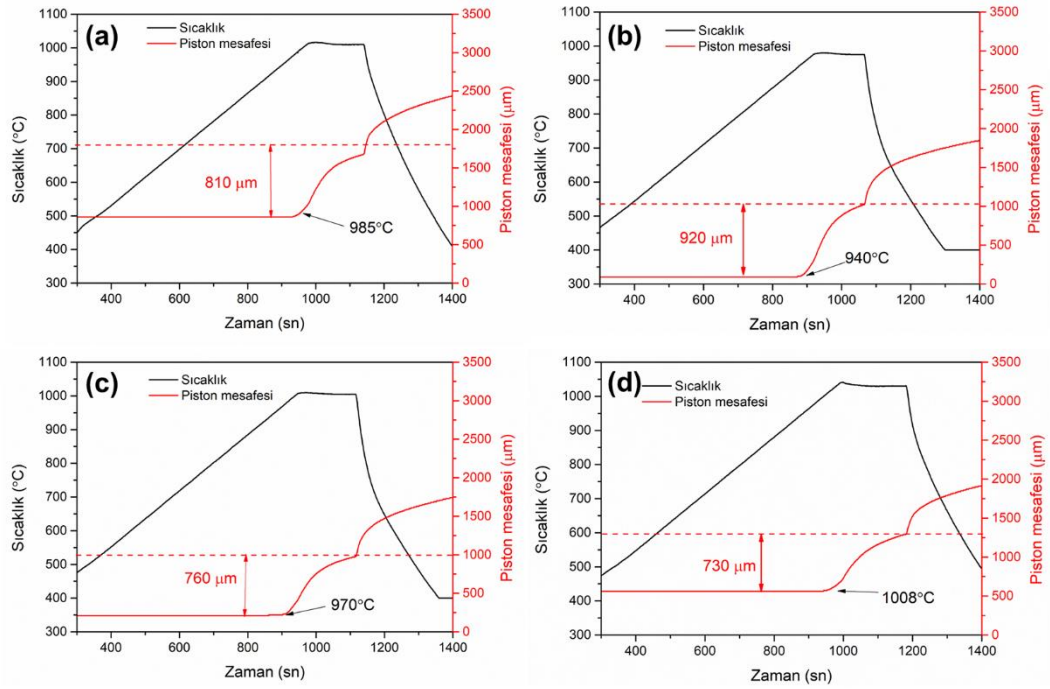


Şekil 3.8. SPS tekniği ile sinterlenen numunelere ait (a) yığınsal yoğunluk ve teorik yoğunluk ve (b) açık porozite değerleri

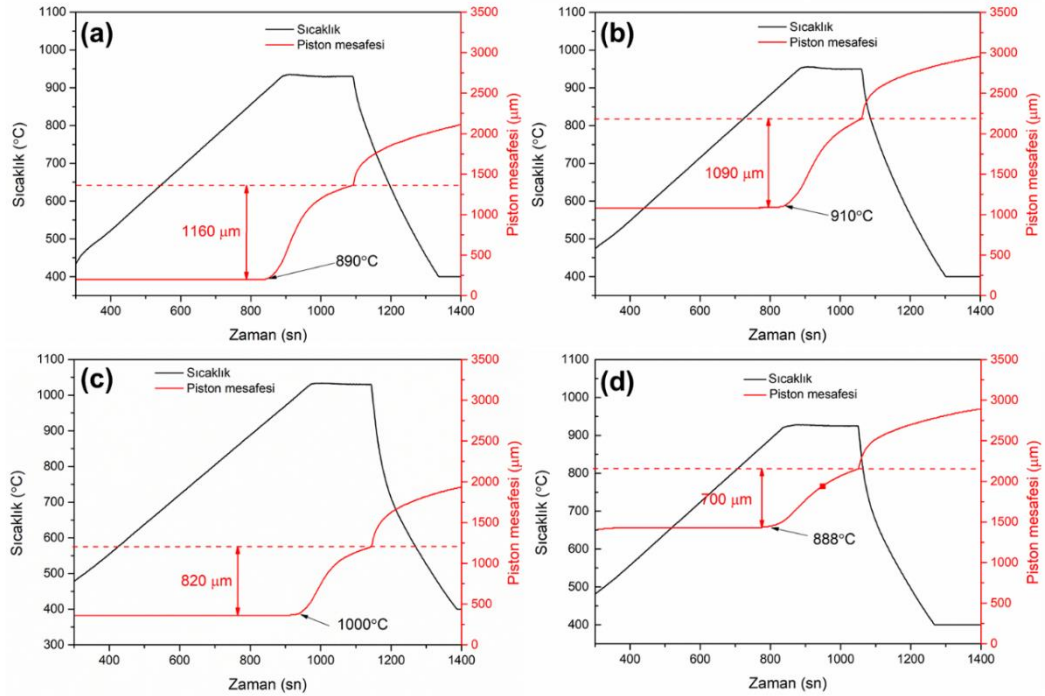
3.3. Karbon Karası İçeren Al₂O₃ Seramiklerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

3.3.1. Sinterleme çalışmaları

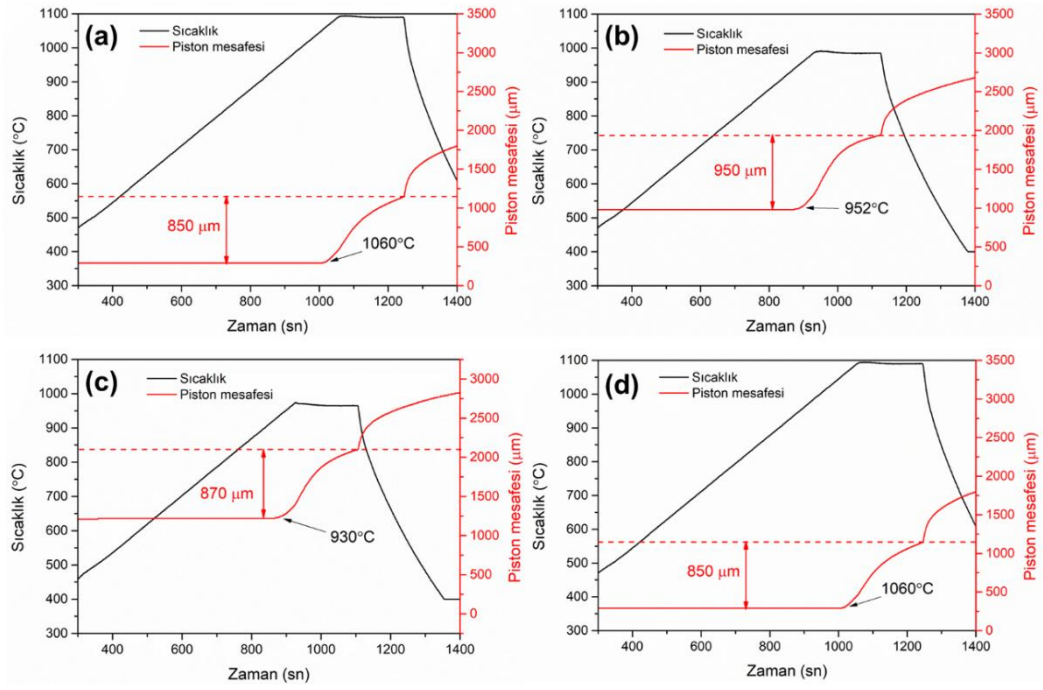
Şekil 3.9-3.12’de sırasıyla yüzey alanları 20, 40, 107 ve 254 m²/gr olan karbon karası tozları ile hazırlanan kompozisyonların sinterlenme sırasında gösterdikleri küçülme davranışları verilmektedir. Grafiklerde görülen maksimum sinterleme sıcaklıkları pistonun ilk hareketinin gözlemlendiği sıcaklığın yaklaşık 30-40°C üzerinde, sinterleme sırasında anlık olarak belirlenmiştir. Uygulanan bu yöntem ile numunelerin mümkün olduğunca eşit derecede küçülme göstermeleri hedeflenmiştir. Ancak küçülmenin kolaylıkla ayırt edilebilen tek bir sıcaklıkta gerçekleşmemesi maksimum sıcaklığın ancak belirli bir doğruluk payı ile belirlenebilmesine olanak tanımıştır. Grafiklerde görülen piston mesafelerinin kompozisyona göre tutarlı bir davranış göstermemelerinin önemli bir nedeninin bu durum olduğu düşünülmektedir. Ancak genel anlamda artan karbon karası miktarlarına bağlı olarak pistonun kat ettiği mesafenin düşme eğiliminde olduğu grafiklerde görülmektedir.



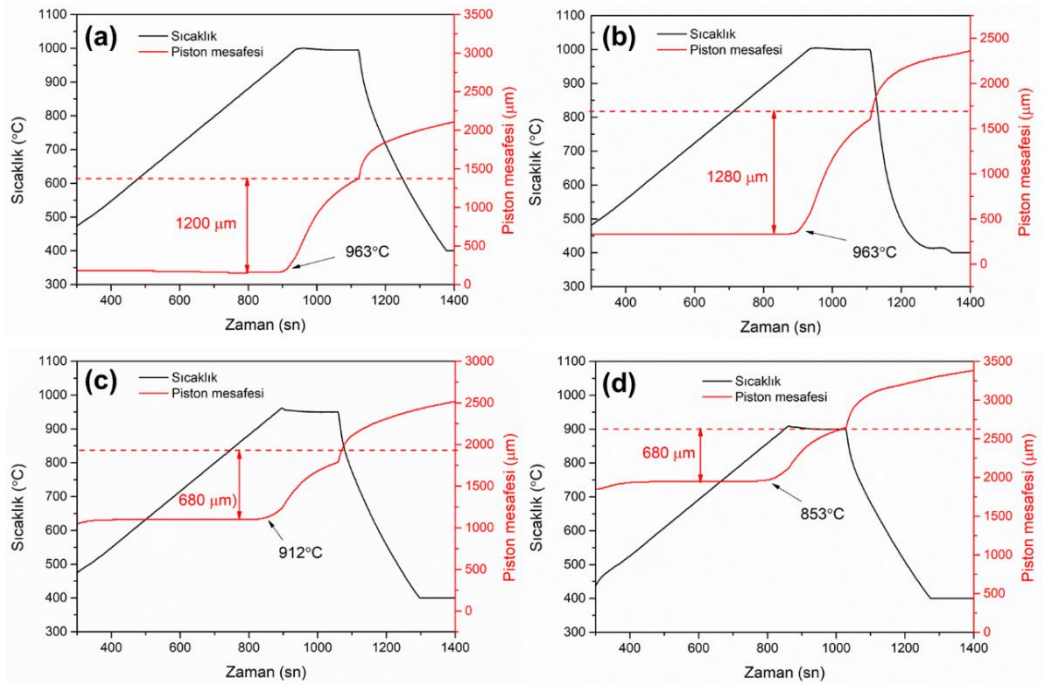
Şekil 3.9. (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı $20 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası ilaveli kısmi sinterlenmiş kompozisyonlara ait küçülme davranışları



Şekil 3.10. (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı $40 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası ilaveli kısmi sinterlenmiş kompozisyonlara ait küçülme davranışları



Şekil 3.11. (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı $107 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası ilaveli kısmi sinterlenmiş kompozisyonlara ait küçülme davranışları



Şekil 3.12. (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı $254 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası ilaveli kısmi sinterlenmiş kompozisyonlara ait küçülme davranışları

Her bir kompozisyondan hazırlanan 2'şer adet numunenin Arşimet yöntemi ile belirlenmiş olan ortalama yoğunlukları ve açık porozite miktarları Çizelge 3.1'de verilmektedir. Kompozisyonların teorik yoğunlukları aşağıda verilen Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmış, elde edilen değerler %teorik yoğunluğun hesaplanmasında kullanılmıştır:

$$\rho_{karışım} = \rho_{Al_2O_3} \times h\%Al_2O_3 + \rho_C \times h\%C \quad (3.1)$$

Eşitlikte Al_2O_3 için yoğunluk değeri $3,96 \text{ g/cm}^3$, karbon karası için ise $2,1 \text{ g/cm}^3$ olarak alınmıştır. Çizelge 3.1'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sonrasında karbon karası tozlarının yüzey alanından bağımsız olarak numunelerin %60-65 oranında yoğunlaştıkları görülmektedir. Bununla birlikte %5 ve %10 ilave miktarlarında numunelerin yoğunlaşma miktarlarının birbirlerine benzer olduğu, %20 ve %30 miktarlarına ulaşıldığında ise yoğunlaşmanın bir miktar azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Karbon karası tanelerinin boyutlarındaki küçülme ile yoğunlaşmada görülen azalmanın daha da belirgin olduğu, yüzey alanı $254 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası içeren numunenin ~%64 yoğunlaşma miktarının ~%54'e düşmesinden anlaşılmaktadır. Bu durum, Şekil 3.12'de verilen ve %5 ve %10 karbon karası içeren numunelerde yaklaşık $1200 \mu\text{m}$ olan sinterleme küçülmesi değerinin %20 ve %30 karbon karası içeren numunelerde yarı yarıya azaldığını gösteren grafiklerinden de takip edilebilmektedir. Yoğunlaşma miktarlarında genel gözlemlenen bu azalmanın ise yapıda yüksek oranlarda bulunan yüzey alanı yüksek karbon karası tanelerinin alümina tanelerinin yüzeylerini kaplaması ve tanelerin sinterleme sırasında aralarında meydana gelen difüzyon sürecini kısıtlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

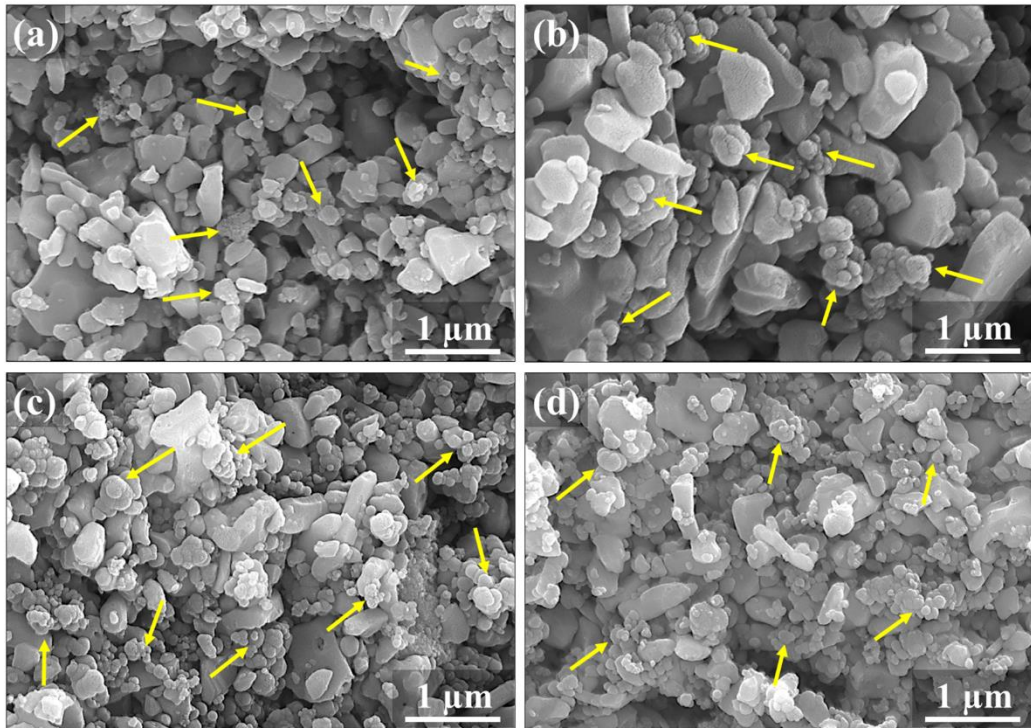
Çizelge 3.1. Farklı yüzey alanlarına sahip karbon karası içeren kompozisyonların sinterleme sonrasında ölçülen yığınsal yoğunluk (Y.Y.), hesaplanan teorik yoğunluk (T.Y.) ve açık porozite (A.P.) değerleri

	Y.Y (g/cm ³)	T.Y (g/cm ³)	T.Y. (%)	A.P. (%)
20M-%5	2,3374	3,8670	60,444	37,99
20M-%10	2,3706	3,7740	62,814	34,99
20M-%20	2,2462	3,5880	62,604	34,27
20M-%30	2,0766	3,4020	61,042	35,14
40M-%5	2,3680	3,8670	61,236	36,82
40M-%10	2,3239	3,7740	61,575	36,09
40M-%20	2,1262	3,5880	59,259	37,42
40M-%30	1,9095	3,4020	56,128	39,68
107M-%5	2,4597	3,8670	63,608	34,74
107M-%10	2,4255	3,7740	64,269	33,15
107M-%20	2,3934	3,5880	66,706	29,71
107M-%30	2,0929	3,4020	61,520	34,42
254M-%5	2,4811	3,8670	64,161	34,06
254M-%10	2,4074	3,7740	63,790	33,85
254M-%20	2,1382	3,5880	59,593	37,40
254M-%30	1,8488	3,4020	54,344	42,67

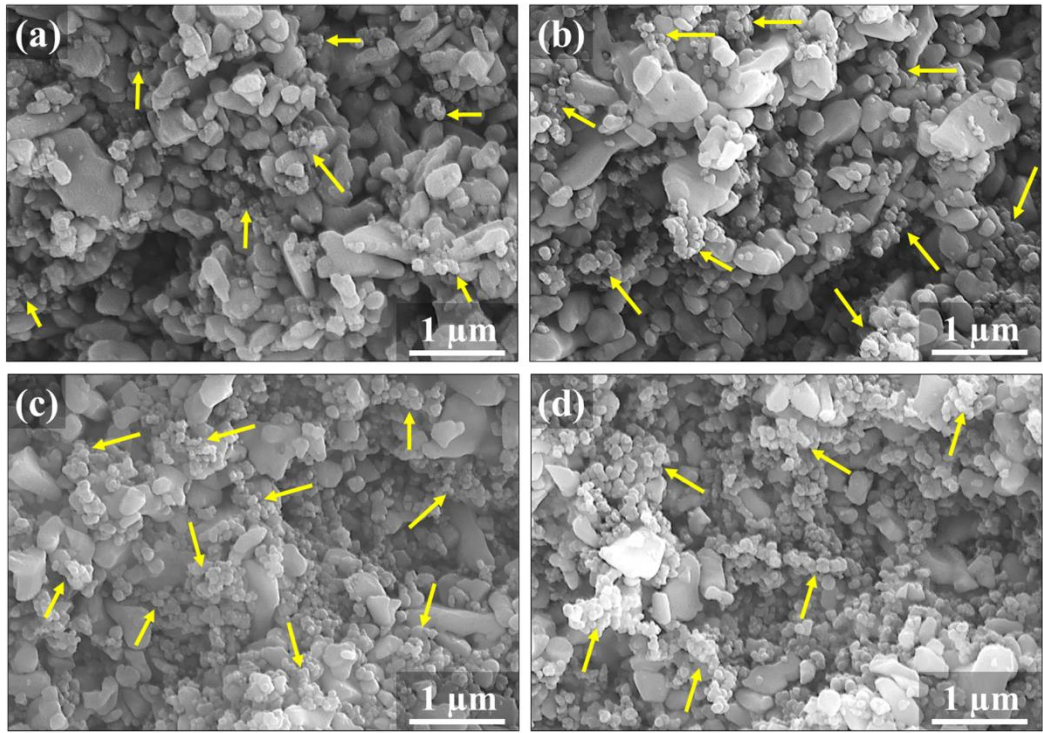
3.3.2. Faz ve mikroyapı karakterizasyonu

Şekil 3.13-3.16'de %5-30 oranlarında sırasıyla yüzey alanları 20, 40, 107 ve 254 m²/gr olan karbon karası tozlarını içeren kompozisyonların sinterleme sonrası kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmektedir. Görüntülerde düzensiz şekillere sahip alümina taneleri ile birlikte yüzey alanı değerleri ile uyumlu olan küresele yakın ve küçük boyutlu aglomeralar şeklinde yapıda yer alan karbon karası taneleri görülmektedir. Karbon karası tanelerinin boyutlarının nanometre seviyelerinde olması aralarındaki Van der Waals zayıf bağlarını arttırdığından bir arada durma eğilimi göstermektedirler. Yüzey alanı 20 m²/gr ve 40 m²/gr olan karbon karası tozlarının alümina taneleri etrafında diğer tozlara kıyasla daha düzenli bir dağılım gösterdikleri (Şekil 3.13 ve 3.14'te sarı oklar ile gösterilmiştir) anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, yüzey alanının artmasıyla birlikte aglomera boyutlarının arttığı ve tozların dağılımlarında homojenlik sorunlarının meydana geldiği

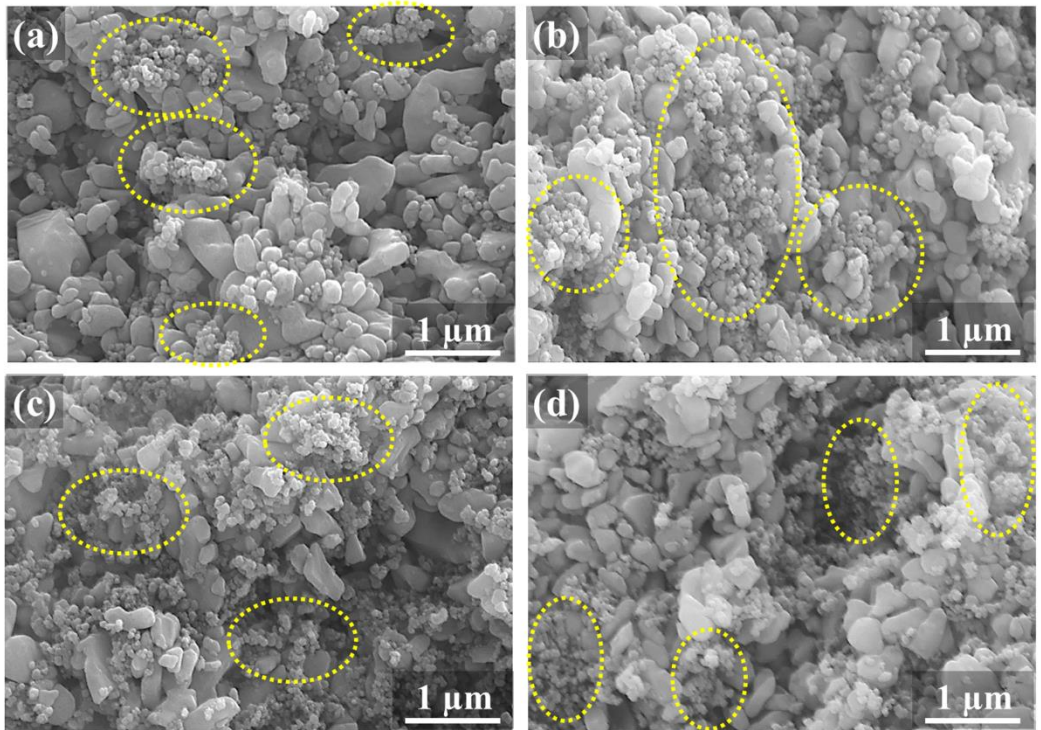
anlaşılmaktadır (Şekil 3.15 ve 3.16'da kesikli daireler içinde gösterilen bölgeler). Çalışmada dağıtıcı ortam olarak izopropil alkol kullanılmış ve tozların etkin biçimde dağıtılması için aksenal bilyeli değirmende 1 saat süre ile karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun dışında karbon karası tozlarının etkin dağıtımı için herhangi bir dağıtıcı elektrolit ya da polimer stabilizatör kullanılmamıştır. Şekil 3.13-3.16'da verilen mikroyapı görüntülerinden de anlaşılacağı üzere, herhangi bir dağıtıcı ilavesi kullanmaksızın homojen biçimde dağıtılabilecek karbon karası tozlarının en yüksek yüzey alanının $40 \text{ m}^2/\text{gr}$. ile sınırlı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, karbon karası türü ile birlikte miktarının da homojenlik seviyesinde belirleyici olduğu özellikle de yüzey alanı $254 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan tozlarla hazırlanan numunelerin mikroyapı görüntülerinden anlaşılmalıdır (Şekil 3.16). Yüksek yüzey alanına sahip olan tozlar %5 ve %10 miktarlarında kullanıldıklarında belirgin bir homojenlik sorunu göze çarpmazken, miktarın artmasıyla birlikte karbon karası tanelerinin öbekler halinde mikroyapıda yer almaya başladıkları görülmektedir.



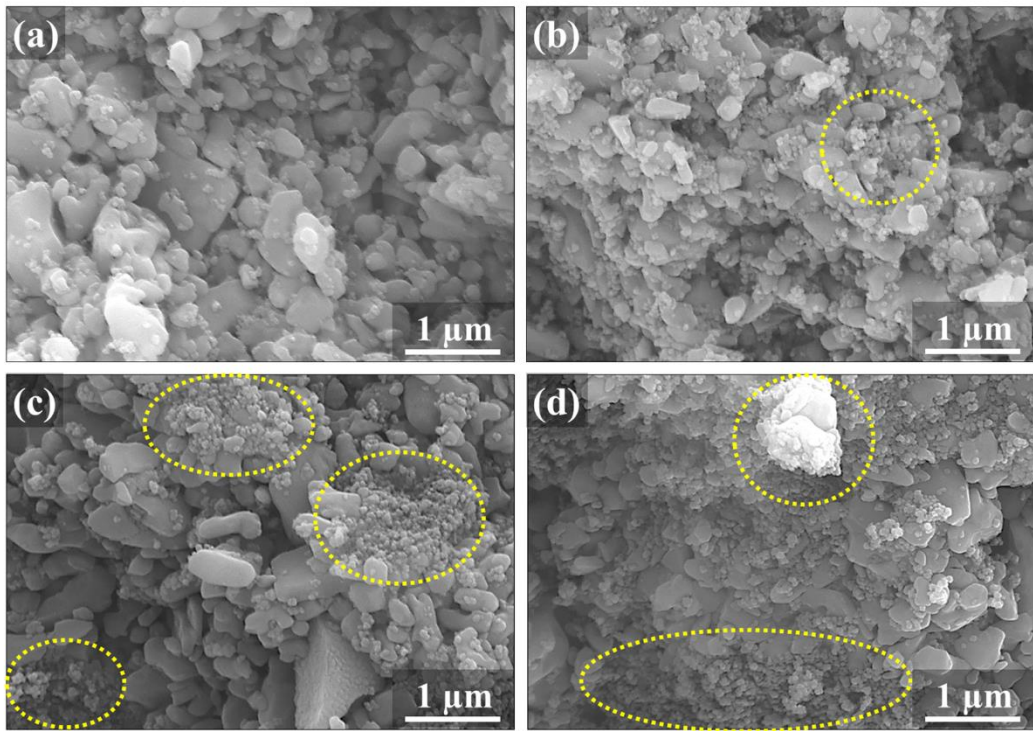
Şekil 3.13. Yüzey alanı $20 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında kullanılmasıyla elde edilen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri



Şekil 3.14. Yüzey alanı 40 m²/gr olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında kullanılmasıyla elde edilen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri

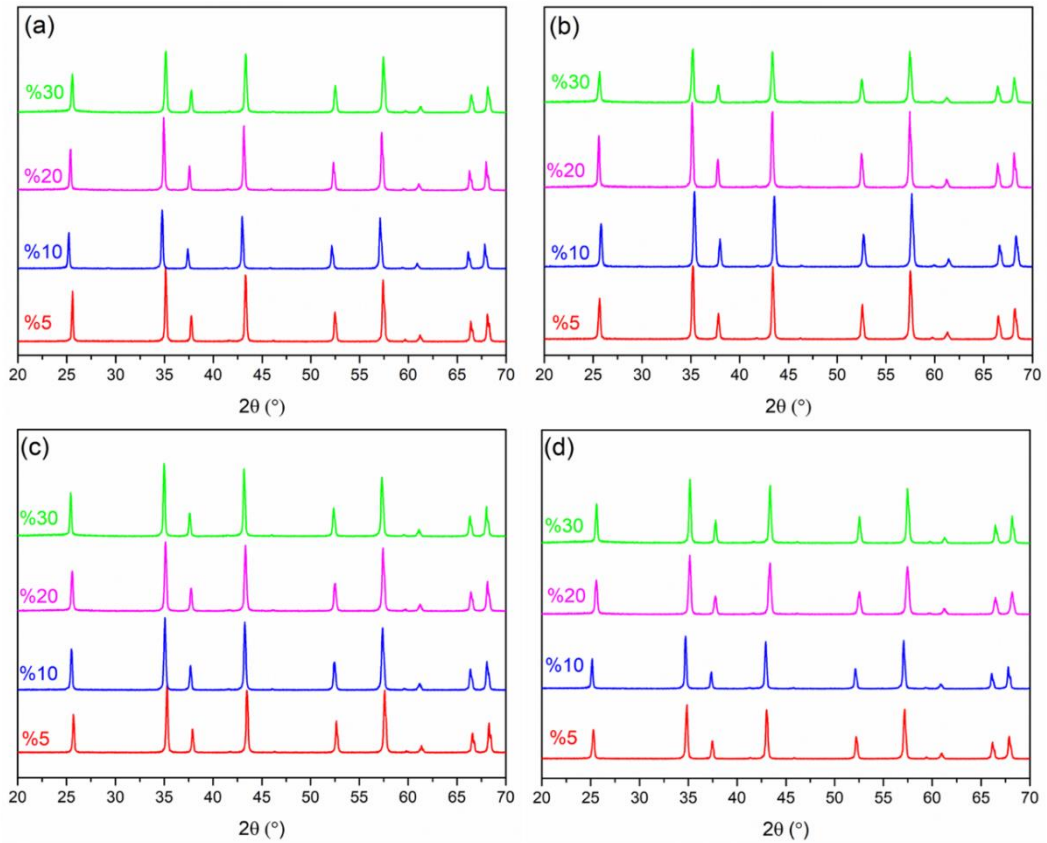


Şekil 3.15. Yüzey alanı 107 m²/gr olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında kullanılmasıyla elde edilen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri



Şekil 3.16. Yüzey alanı 254 m²/gr olan karbon karası tozlarının (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında kullanılmasıyla elde edilen numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri

Şekil 3.17’de sinterleme sonrasında numunelere ait XRD grafikleri verilmektedir. Grafiklerde karbon fazından herhangi bir kırınımın elde edilememiş olması yapıya ilave edilen karbon karası tozlarının düzensiz (amorfl) yapıda olduğunu göstermektedir. Grafiklerde görülen kırınım sinyallerinin tamamı başlangıç kompozisyonunda da kullanılan α -Al₂O₃ fazına ait olup, sinterleme işlemi ile birlikte herhangi bir faz dönüşümünün ve karbon karası tanelerinin etkisiyle gerçekleşen bir kristal yapı değişikliğinin söz konusu olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3.17. Yüzey alanları (a) 20m²/gr, (b) 40 m²/gr, (c) 107 m²/gr ve (d) 254 m²/gr olan karbon karası içeren kompozisyonların sinterleme sonrasında çekilen XRD grafikleri (Grafiklerdeki tüm pikler Al₂O₃'e aittir)

3.4. Poroz Al₂O₃ Numunelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

3.4.1. Yoğunluk ölçümü

Çalışmada alüminanın porozite miktarının artırılması için kısmi sinterlemenin yanı sıra başlangıçta yapıda belirli bir hacim kaplayan ve uygulanan ısıl işlem ve bu süreçte gerçekleşen yanma reaksiyonu ile yapıdan uzaklaşarak kaplamış olduğu hacmin poroziteye dönüştürülmesi işlevi olan karbon karası taneleri kullanılmıştır. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi siyah renge sahip karbon karası tanelerinin 850°C'de uygulanan ısıl işlem sonrasında uzaklaşmasıyla malzeme kendi doğal rengine dönüşmektedir. Isıl işlem sonrasında poroz Al₂O₃ numunelerinin yoğunluk dağılımları Çizelge 3.2'de verilmektedir. Karbon karası tanelerinin kısmi sinterlenmiş numunelerden yanarak uzaklaşması ile yapıdaki porozite miktarının doğru orantılı olarak arttığı ve buna paralel olarak %teorik yoğunluğun azaldığı görülmektedir. Karbon karası içermeyen alümina

tozunun yalnızca kısmi sinterlenmesi sonucunda elde edilen yoğunlaşma miktarının %66 olduğu, hacimce %30 karbon karası ilavesi sayesinde bu değerin yaklaşık olarak %40'a kadar düştüğü görülmektedir. Şekil 3.9-3.12'de verilen sinterleme küçülmesi eğrilerinde görülen ortalama küçülme miktarının yaklaşık 1 mm olduğu dikkate alındığında, karbon karası tanelerinin yapıdan uzaklaştırılması ile numunelerin pres sonrası yoğunluk değerlerinin altına düştüğü görülmektedir.

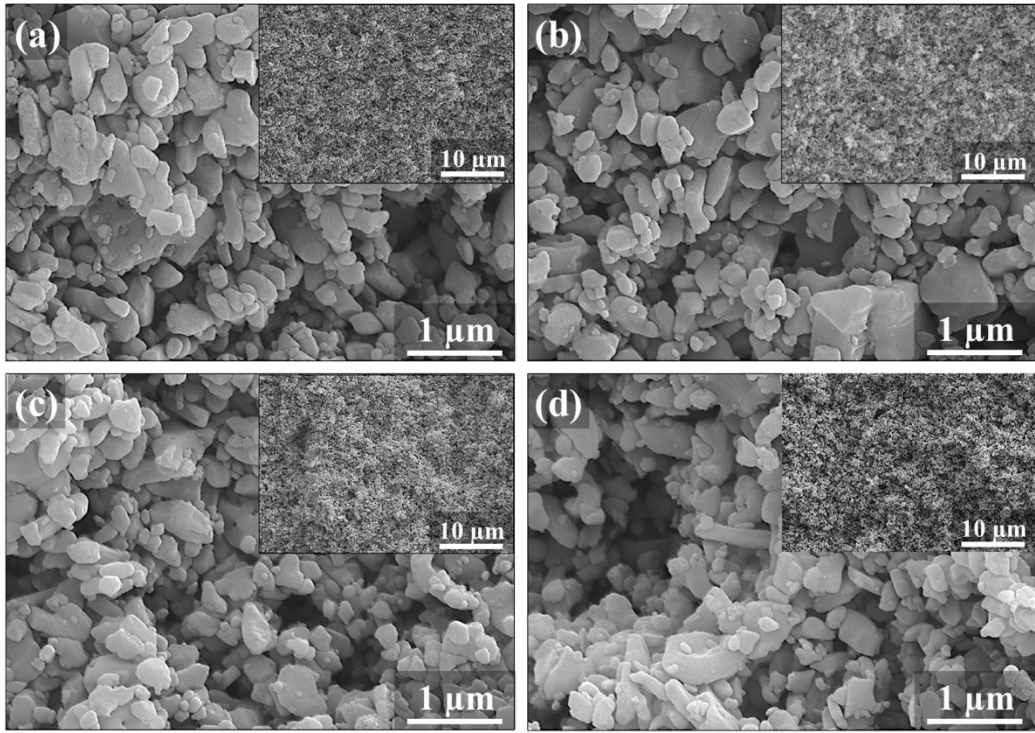
Çizelge 3.2. Poroz alümina numunelerine ait yığınsal yoğunluk (Y.Y.), teorik yoğunluk (T.Y.) ve açık porozite (A.P.) değerleri

	Y.Y (g/cm ³)	T.Y (g/cm ³)	T.Y. (%)	A.P. (%)
20M-%5	2,2556	3,9600	56,960	42,38
20M-%10	2,2283	3,9600	56,269	43,03
20M-%20	1,9861	3,9600	50,154	49,31
20M-%30	1,6886	3,9600	42,640	56,79
40M-%5	2,3024	3,9600	58,140	41,40
40M-%10	2,1930	3,9600	55,378	44,07
40M-%20	1,8821	3,9600	47,528	51,74
40M-%30	1,5635	3,9600	39,481	59,81
107M-%5	2,3804	3,9600	60,110	38,48
107M-%10	2,2900	3,9600	57,827	39,32
107M-%20	2,0001	3,9600	50,507	42,86
107M-%30	1,7088	3,9600	43,152	48,99
254M-%5	2,4123	3,9600	60,916	38,64
254M-%10	2,3438	3,9600	59,188	40,61
254M-%20	1,8896	3,9600	47,717	51,59
254M-%30	1,5205	3,9600	38,397	58,82
Al₂O₃	2,6141	3,9600	66,112	33,45

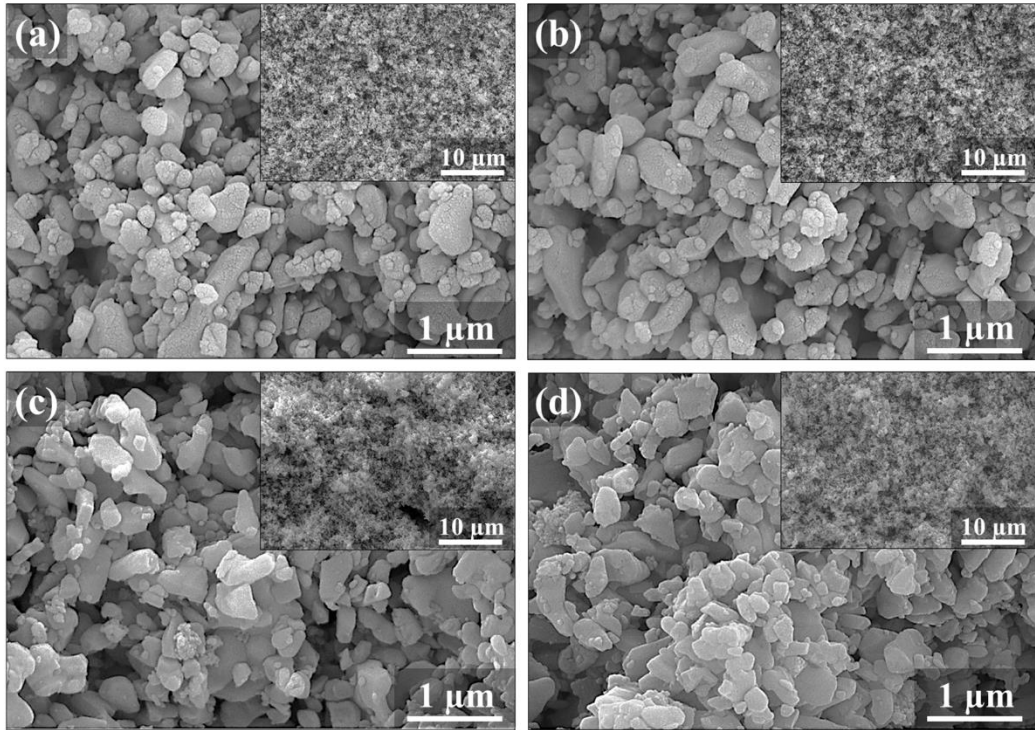
3.4.2. Mikroyapı analizi

Şekil 3.18-3.21'de sırasıyla yüzey alanları 20, 40, 107 ve 254 m²/gr olan karbon karası tanelerinin 850°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem ile numunelerden uzaklaştırılması sonrasında elde edilen poroz Al₂O₃ numunelerine ait SE-SEM görüntüleri verilmektedir. Çalışmada Al₂O₃ seramiklerinin porozite miktarının

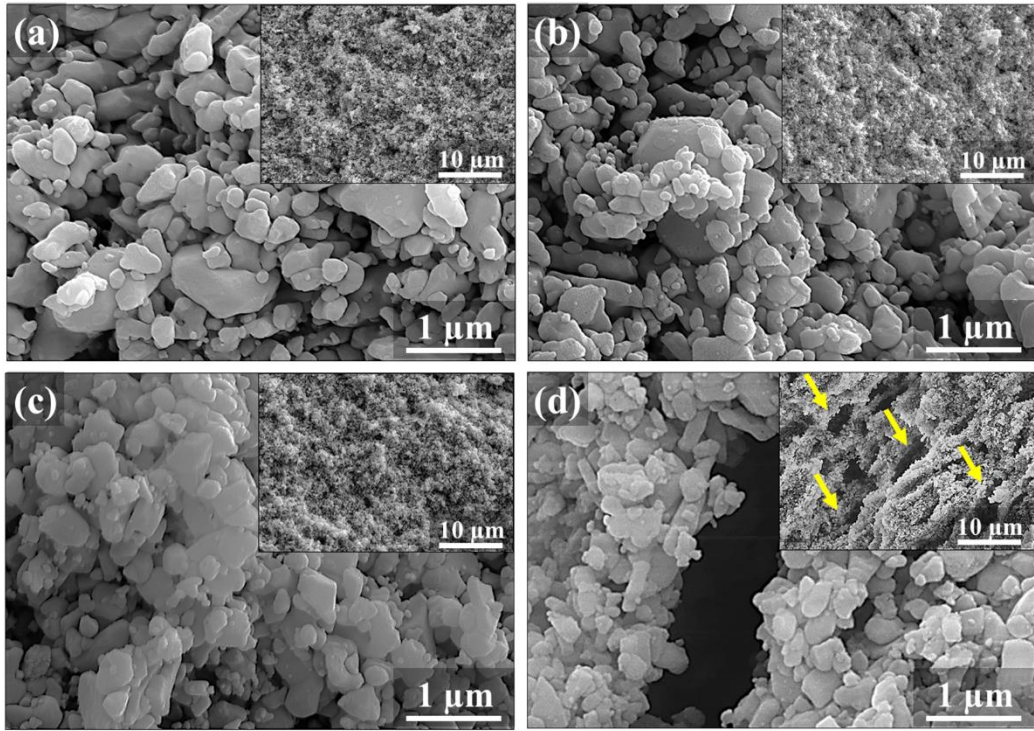
arttırılması için kısmi sinterleme ve karbon karası taneleri aynı anda kullanılmıştır. Bunun sonucunda da yüksek porozite oranına sahip mikroyapılar elde edilmiştir. Kullanılan karbon karası tozlarının tane boyutları nanometre seviyelerinde olması ve kısmi sinterleme sürecinde Al_2O_3 taneleri arasında kalan boşlukların boyutlarının da benzer olması karbon karası tanelerinin uzaklaşması ile elde edilen boşlukların belirgin şekilde ayırt edilebilmesini güçleştirmektedir. Yüksek büyütmelerde verilen mikroyapı detaylarının yanı sıra düşük büyütmelerde verilen genel mikroyapısal özellikler, yüksek yüzey alanına sahip olan karbon karası tozlarındaki aglomerasyon sorununu doğrulamaktadır. Yüzey alanı $107 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası tozlarının yapıda %30 oranında bulunmasıyla gözlemlenmeye başlanan bu sorun, yüzey alanı değerinin daha da artmasıyla ilave edilen miktardan bağımsız bir hale gelmektedir. Yüzey alanı $254 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan tozlarla hazırlanan bütün kompozisyonlarda boyutları genel olarak $1-5 \mu\text{m}$ arasında değişen boşluklar dikkati çekmekle birlikte, bu boşlukların eliptik şekilde olması sinterleme sırasında uygulanan kuvvetin bir sonucudur.



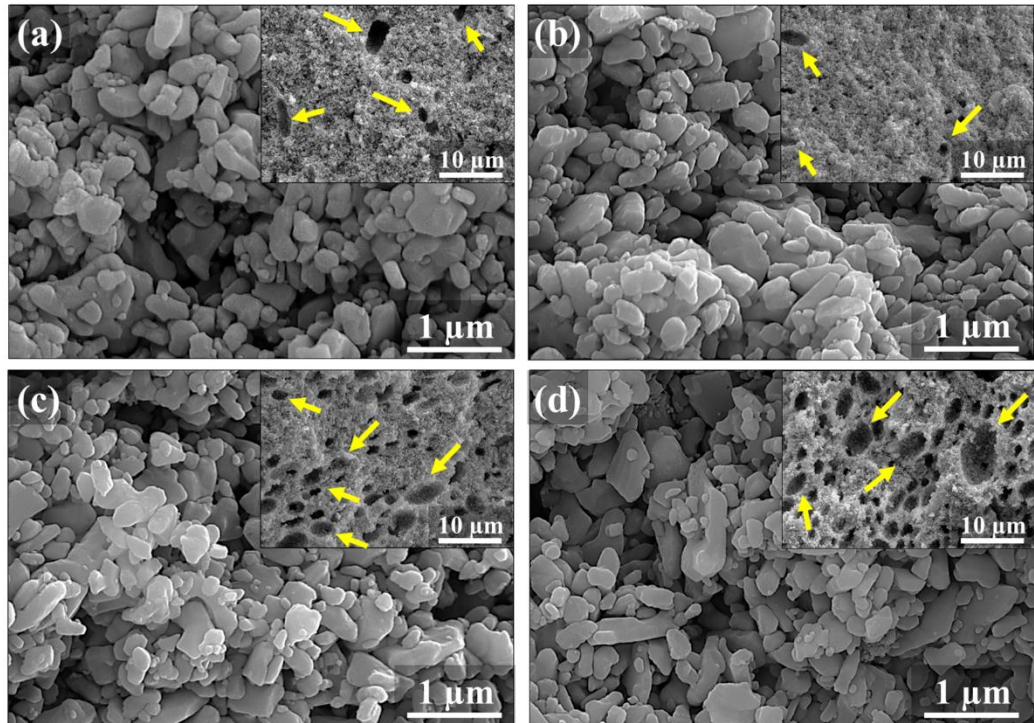
Şekil 3.18. (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 20 m²/gr olan karbon karası tozlarının uzaklaşmasıyla elde edilen poroz numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri



Şekil 3.19. (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 40 m²/gr olan karbon karası tozlarının uzaklaşmasıyla elde edilen poroz numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri



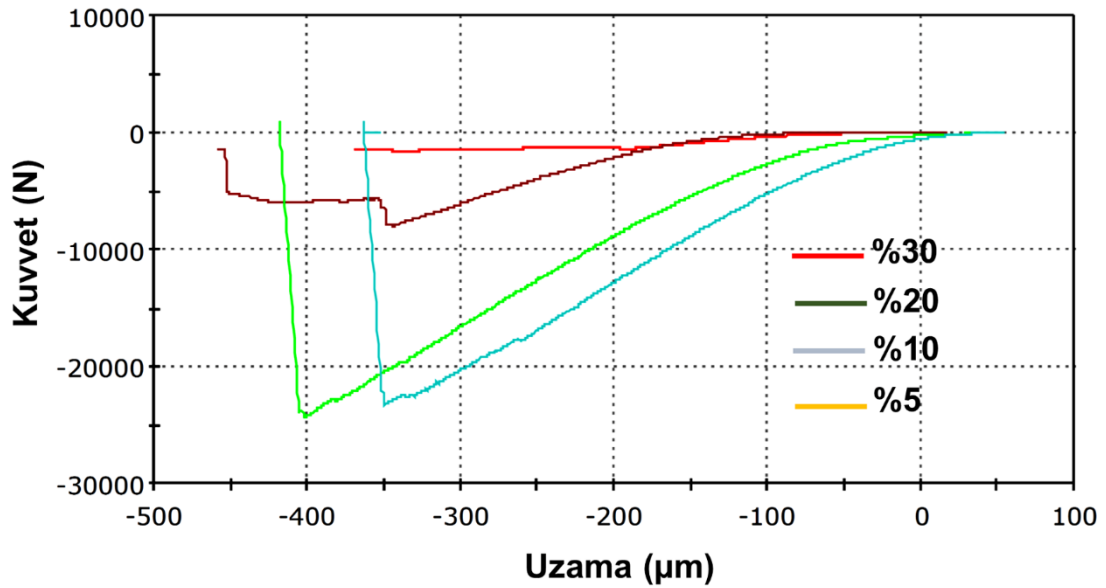
Şekil 3.20. (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 107 m²/gr olan karbon karası tozlarının uzaklaşmasıyla elde edilen poroz numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri



Şekil 3.21. (a) %5, (b) %10, (c) %20 ve (d) %30 oranlarında yüzey alanı 254 m²/gr olan karbon karası tozlarının uzaklaşmasıyla elde edilen poroz numunelerin kırık yüzey SEM görüntüleri

3.4.3. Basma mukavemeti testi

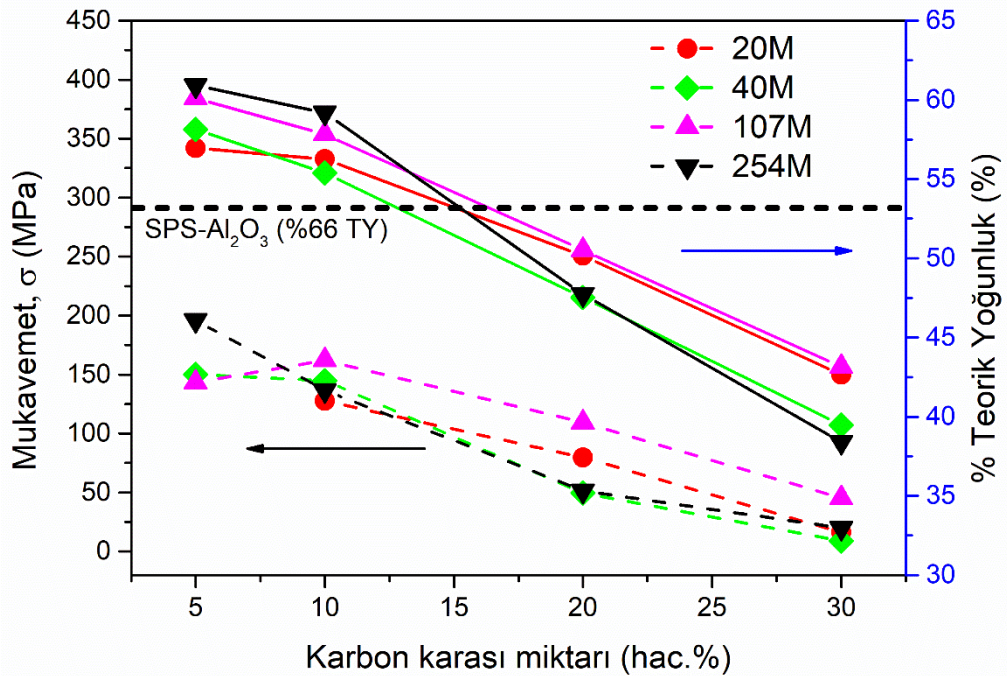
Şekil 3.22’de %5-30 oranlarında yüzey alanı $40 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası tozlarının uzaklaştırılmasıyla elde edilen poroz Al_2O_3 numunelerinin basma mukavemeti testi ile elde edilen kuvvet (F)-uzama (ϵ) grafiği verilmektedir. %5 ve %10 karbon karası içeren numunelerin yoğunluk değerleri kıyaslamalı olarak %20 ve %30 oranlarında karbon karası içeren numunelere kıyasla daha yüksek olduğundan kırılma davranışlarında farklılıklar gözlenmektedir. Yüksek yoğunluğa sahip olan seramik malzemelerde test sonucunda elde edilen gerilme (σ)-deformasyon (ϵ) eğrilerinin doğrusal olduğu, porozite miktarının artmasıyla birlikte kırılmanın kademeli olarak gerçekleştiği bildirilmiştir [74]. Porozite duvarlarının daha zayıf olduğu bölgelerdeki kırılma, duvarların daha kalın olduğu bölgelere kıyasla daha önce gerçekleşmektedir. Şekil 3.22’de özellikle %20 ve 30 oranlarında karbon karası içeren numunelerin kırılma davranışında bu durum söz konusu iken yoğunluğun artması ile birlikte kırılmanın ani olduğu görülmektedir.



Şekil 3.22. Yüzey alanı $40 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası tozu ile hazırlanan poroz numunelerin basma mukavemeti testi sırasında göstermiş oldukları F- ϵ davranışları

Şekil 3.23’te farklı yüzey alanı değerlerine sahip karbon karası tozlarının yapıdan uzaklaştırılması sonrası elde edilen poroz Al_2O_3 seramiklerinin karbon karası miktarına bağlı olarak değişen basma mukavemeti değerleri verilmektedir. Grafiklerde numunelere ait basma mukavemeti değerlerinin karbon karası miktarının artışına bağlı olarak artan

porozite miktarı ile doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. Herhangi bir ilave yapılmadan sinterlenen Al_2O_3 numunesinin basma mukavemetinin ~ 290 MPa olduğu, %5 karbon karası ilavesi ile bu değer, karbon karası yüzey alanına göre değişiklik göstermekle birlikte, ~ 200 MPa'a kadar düştüğü görülmektedir. %10, %20 ve %30 karbon karası ilaveleri sonrasında mukavemet değerleri sırasıyla 125-170 MPa, 50-110 MPa ve 10-50 MPa aralıklarında ölçülmüştür. Bu değerler Hirata ve ark. [75] tarafından elde edilen değerler ile benzer olmakla birlikte, bu çalışmada kullanılan alümina toz boyutunun daha yüksek olması sinterlemenin etkinliğini göstermektedir. Karbon karası tozlarının yüzey alanlarındaki farklılığın mukavemet sonuçlarına belirgin biçimde yansımadağı görülmektedir. Şekil 3.23'te verilen grafikte mukavemet değerleri ile birlikte numunelerin yoğunlaşma davranışlarındaki değişim de görülmektedir. Numunelerin yoğunluk değerlerindeki değişimin, belirlenen mukavemet değerleri ile önemli ölçüde paralellik göstermesi, mukavemetin karbon karası toz boyutlarından çok, malzemelerin nihai yoğunluk değerlerine bağlı olduğunu ispatlamıştır. Sonuç olarak, karbon karası tanelerinin yüzey alanlarının numunelerin mukavemet değerlerine olan muhtemel etkisinin var olabileceği ancak bu etkinin yoğunlaşma miktarının önüne geçemeyerek sınırlı kaldığı görülmüştür.

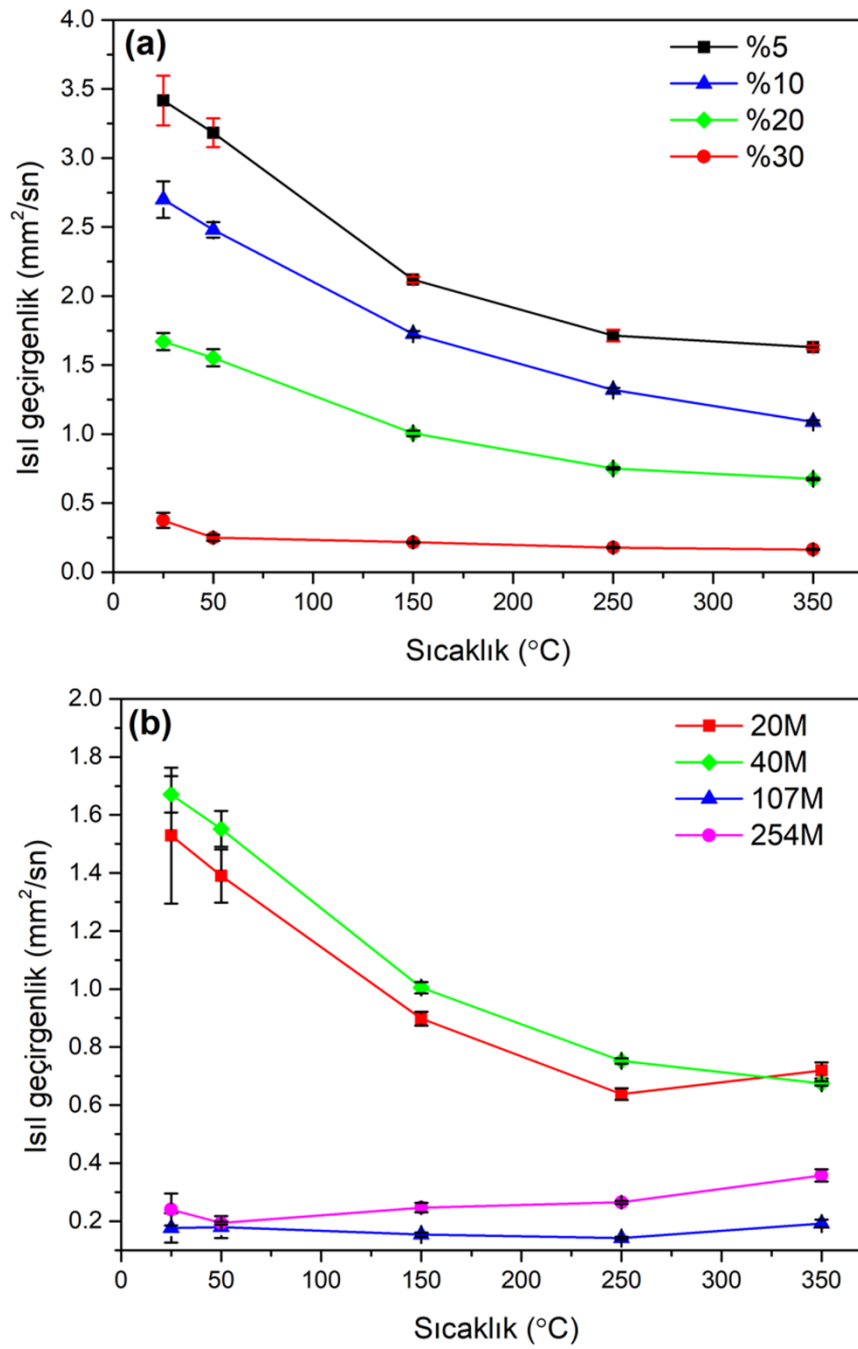


Şekil 3.23. Numunelerin karbon karası yüzey alanı ve miktarına göre değişen basma mukavemeti değerleri

3.4.4. Isıl geçirgenlik ölçümü

Poroz malzemelerin yaygın biçimde kullanıldığı uygulamalardan bir tanesi de düşük ve yüksek sıcaklıklarda ısı yalıtımının arandığı yalıtım uygulamalarıdır. Bu nedenle poroz malzemelerin ısı iletim özelliklerinin ortaya konulması kritik önem arz etmektedir. Şekil 3.24 (a)'da %5-30 oranlarında yüzey alanı $40 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası tozları ilavesi ile hazırlanmış poroz Al_2O_3 seramiklerine ait sıcaklığa bağlı ısı geçirgenlik değerleri verilmektedir. Seramik malzemelerde ısı iletimi kristal fonon hareketleriyle gerçekleşmekte ve sıcaklığın artmasıyla birlikte fonon hareketleri sınırlandırılmaktadır [76,77]. Şekil 3.24 (a)'da verilen grafiklerde görülen düşüş bu duruma güzel bir örnektir. Karbon karası miktarının %5'ten %30'a artmasına bağlı olarak yapıda artan porozite miktarına bağlı olarak ısı geçirgenliğinin önemli ölçüde azaldığı gözlenmektedir. %30 karbon karası kullanılarak hazırlanan kompozisyon için ise yalnızca 50°C 'ye kadar belirli bir azalma görülmüş, sıcaklıktaki kademeli artışa rağmen ısı geçirgenlik değerinin yaklaşık olarak sabit kaldığı belirlenmiştir. Bunun nedeni yapıdaki porozite miktarına bağlı olarak ısı iletim mekanizmasının değişimidir [77].

Şekil 3.24 (b)'de ise aynı miktarda (%20) ancak farklı yüzey alanına sahip karbon karası tozları ile hazırlanan poroz numunelere ait ısı geçirgenlik değişimleri verilmektedir. Karbon karası tanelerinin yüzey alanının $20 \text{ m}^2/\text{gr}$ değerine düşmesi ile birlikte yapıdaki porozite boyutu artış göstermektedir. Porozite boyutundaki artış ile fonon hareketlerindeki süreksizlik arttığı ve buna bağlı olarak ısı geçirgenlik değerinin bir miktar azaldığı düşünülmektedir. Diğer taraftan, karbon karası tozlarının nano boyutlara yaklaşmasıyla aglomera olma eğilimlerinin artması (Şekil 3.20 ve 3.21) yapıda makro boyutta porozitenin oluşuma neden olmaktadır. Bunun sonucunda da ısı geçirgenlik değeri ani biçimde azalma göstermektedir. Bu iki malzemede 250°C sıcaklıktan sonra gözlenen ısı geçirgenlik değerindeki artışın sebebi ısı iletim mekanizmasının fonon hareketlerinden çok ısı radyasyona dönüşmesidir [77]. Sıcaklık kristal seramiklerdeki temel taşınım mekanizması olan fonon hareketlerinin saçılımına neden olurken, porozite içerisinde yer alan gaz moleküllerinin birbirleriyle olan etkileşimlerinin ve dolayısıyla radyasyon miktarlarının artmasını sağlamaktadır.

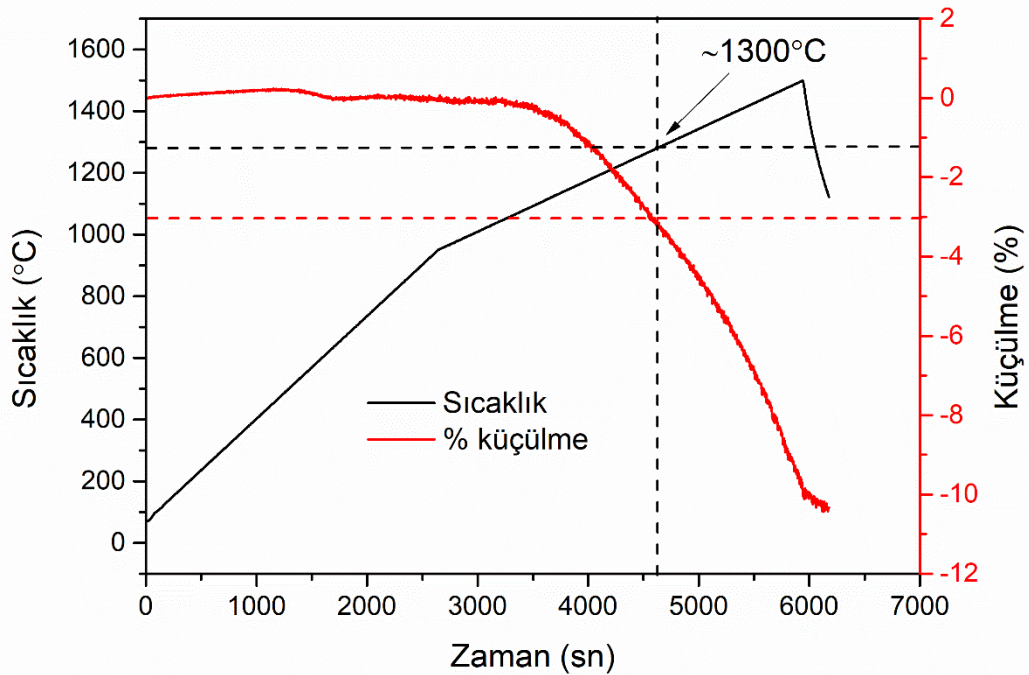


Şekil 3.24 (a) Yüzey alanı 40 m^2/gr karbon karası tozlarının %5-30 oranlarında kullanımı ile hazırlanan ve (b) farklı yüzey alanı değerlerine sahip karbon karası tozlarının %20 oranında kullanılmasıyla elde edilen poroz numunelerin ısıl geçirgenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi

3.5. Geleneksel Sinterleme ile Üretilen Poroz Al₂O₃ Numunelerinin Özellikleri

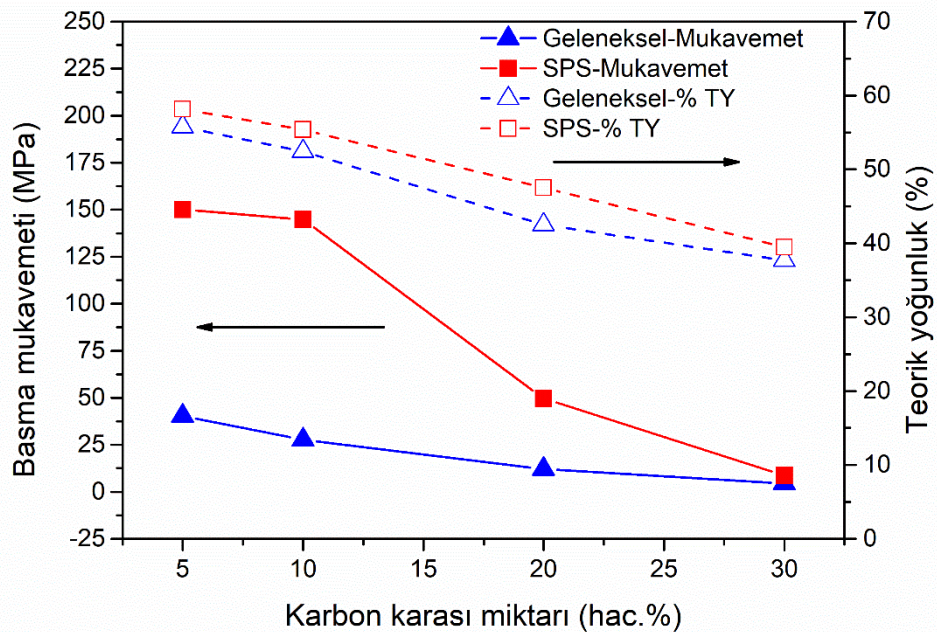
Bölüm 3.2’de sonuçları verilen poroz alümina seramiklerinin üretiminde kullanılan SPS yönteminin getirdiği avantajların ortaya koyulabilmesi için aynı numuneler geleneksel yöntemlerle kuru preslenmiş ve sinterlenmiş, mekanik ve ısıl özellikleri SPS ile üretilen numunelerle karşılaştırmalı olarak belirlenmiştir. Kompozisyonda yer alan karbon karası tanelerinin presleme sürecinde alümina tanelerinin birbirlerine bağlanma durumunu olumsuz etkiledikleri belirlenmiştir. Bu nedenle yüzey alanından bağımsız şekilde %30 karbon karası içeren numunelerde ve miktardan bağımsız şekilde yüzey alanı 254 m²/gr. olan karbon karası içeren numunelerde pres sonrası dağılmalar gözlenmiştir.

Şekil 3.25’te %20 oranında yüzey alanı 40 m²/gr. karbon karası içeren temsili numuneye ait sıcaklığa bağlı %küçülme grafiği verilmektedir. Kısmi sinterleme sonrası küçülme değerinin yaklaşık olarak %3 olduğu kabul edilerek bu küçülme değerine ulaşmak için uygulanması gereken sıcaklığın yaklaşık olarak 1300°C olduğu belirlenmiştir. Buradan yola çıkarak numunelerin sinterlenmesinde 5°C/dk. ısıtma hızı, 1300°C sinterleme sıcaklığı ve 30 dk. sinterleme süresi kullanılmıştır.



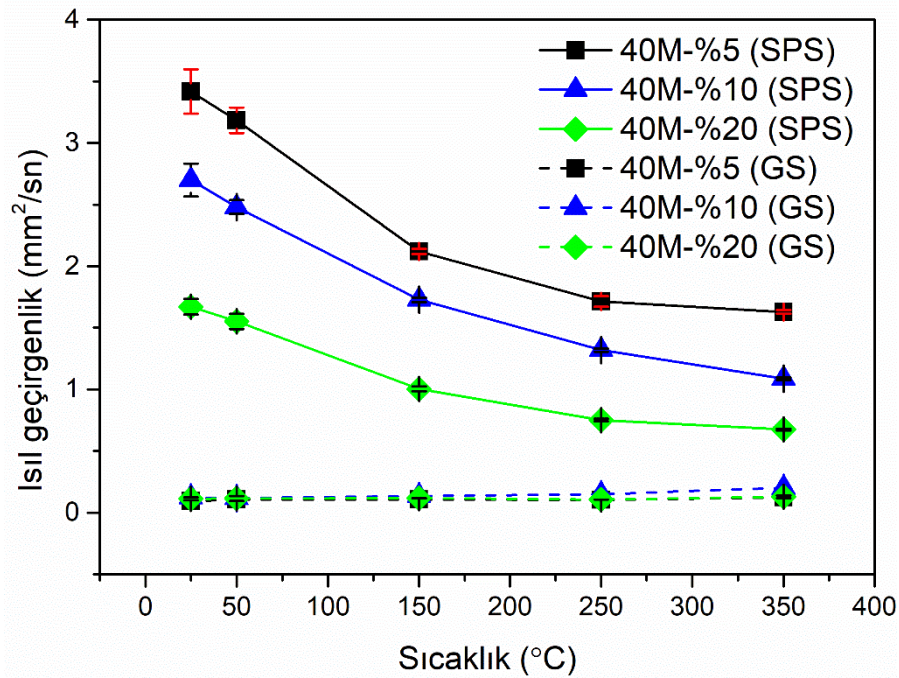
Şekil 3.25. %20 oranında yüzey alanı 40 m²/gr. karbon karası içeren temsili numuneye ait sıcaklığa bağlı %küçülme grafiği

Şekil 3.26’da geleneksel sinterleme tekniği ile sinterlenmiş farklı oranlarda (%5-30) yüzey alanı $40\text{m}^2/\text{gr}$ karbon karası ilavesi ile hazırlanmış numunelere ait basma mukavemeti değerleri, SPS yöntemi ile üretilmiş numuneler ile birlikte verilmektedir. Daha önceden de ifade edildiği gibi, SPS yöntemi ile üretilen numunelerin sahip oldukları basma mukavemeti değerleri literatürde SPS yöntemi ile üretilen alümina poroz seramiklerinin basma mukavemetleri ile benzer bulunmuştur. Ancak söz konusu çalışmalarda kullanılan alümina tozlarının özelliklerinin (tane boyut, şekil v dağılımları) bu çalışmada kullanılan tozun özelliklerinden farklı olması birebir kıyas yapmayı güçleştirmektedir. O nedenle Şekil 3.26’da verilen geleneksel sinterleme tekniği ile üretilen aynı numunelerin mukavemet değerleri SPS yönteminin etkinliğinin ortaya konulması adına önemli görülmektedir. Grafikte geleneksel yöntemle sinterlenen ve %5 ve 10 oranında karbon karası içeren numunelerin mukavemet değerlerinin SPS ile üretilen numunelerden yaklaşık 3 kat daha düşük oldukları, %20 oranında karbon karası içeren numunede ise bu oranın iki kat olduğu görülmektedir. Numune yoğunluklarının SPS yöntem ile üretilen numunelere kıyasla bir miktar daha düşük olduğu da dikkate alındığında, SPS yönteminin sinterleme sırasında etkin bir boyun oluşumu sağlayarak malzemelerin mukavemetinin en az 2 kat oranında artışını sağladığı görülmektedir.



Şekil 3.26. Geleneksel sinterlenmiş ve SPS ile üretilmiş %5-30 oranlarında yüzey alanı $40\text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası tozu ile hazırlanan numunelere ait basma mukavemeti değerleri

Şekil 3.27’de yüzey alanı $40 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası tozunun %5, 10 ve 20 oranlarında kullanımı ile elde edilen ve geleneksel yöntemle ve SPS yöntemiyle sinterlenmiş numunelere ait farklı sıcaklıklardaki ısı geçirgenlik değerleri karşılaştırılmıştır. Grafikte SPS yöntemi ile üretilen numunelerin içerdikleri porozite miktarına göre düzenli değişen bir ısı geçirgenlik davranışı gösterdikleri ve artan sıcaklıkla birlikte fonon iletim mekanizması gereği ısı geçirgenlik değerlerinde düzenli bir azalma belirlenmiştir. Geleneksel yöntem ile sinterlenen numunelerde ise ölçülen tüm ısı geçirgenlik değerlerinin $0,25 \text{ mm}^2/\text{sn}$ ’nin altında kaldığı görülmektedir. Geleneksel sinterlenen numunelerdeki alümina tanelerinin arasında temas yüzeyinin SPS yöntemine kıyasla sınırlı oluşu, bu malzemelerde fonon taşınımı yerine boşlukların içerisinde yer alan gaz moleküllerinin radyasyonu ile ısının iletimini baskın hale getirmektedir. Bu nedenle malzemelerin ısı geçirgenlik değerleri düşük olmakla beraber artan sıcaklıkla birlikte artma eğilimi göstermektedir. Porozite miktarına bağlı olarak da anlamlı bir değişim kaydedilmemiştir.



Şekil 3.27. SPS ve geleneksel yöntemlerle (GS) sinterlenen numunelere (40M) ait ısı geçirgenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi

4. GENEL SONUÇLAR

Yüksek porozite miktarına ve buna bağlı olarak farklı uygulamalarda kullanım potansiyeli barındıran mekanik ve ısıl özelliklere sahip Al_2O_3 seramiklerinin üretim ve karakterizasyonunun hedeflendiği proje kapsamında gerçekleştirilen faaliyetler şu başlıklar altında incelenmiştir:

- 1) Farklı yüzey alanı değerlerine sahip (20-254 m²/gr) karbon karası tozlarının hacimce %5-30 oranlarında yapıya ilave edilmesiyle elde edilen kompozisyonların sinterlenme sıcaklıklarının belirlenmesi,
- 2) Alümina ve karbon karası fazlarını içeren iki bileşenli kompozit yapının en düşük yoğunluk değerleri elde edilecek şekilde kısmi sinterlenmesi ve faz/mikroyapı karakterizasyonu
- 3) Karbon karası tanelerinin yapıdan uygulanan ısıl işlem ile uzaklaştırılarak poroz Al_2O_3 seramiklerinin elde edilmesi ve malzemelerin ısıl, mekanik ve mikroyapısal özelliklerinin ortaya konulması.

Çalışma sonucunda elde edilen bulgular şu şekildedir:

- 1) Kompozisyonların hazırlanmasında kullanılan alümina tozunun mikron ve mikron altı olmak üzere iki boyutlu bir dağılım gösterdiği ve tanelerin düzensiz şekillere sahip olduğu belirlenmiştir.
- 2) Çalışmada kullanılan karbon karası tozlarının nanometre boyutlarında küresel birincil tanelerden oluştuğu, birincil tanelerin birbirlerine zayıf bağlarla bağlanarak aglomeraları meydana getirdiği morfolojik analiz sonuçlarında görülmüştür. Tozların yüzey alanı değerlerinin boyutları ile uyumlu oldukları sonucuna ulaşılmıştır.
- 3) SPS çalışmaları sonucunda kompozisyonların birbirlerine benzer ancak düzensiz bir küçülme davranışı gösterdiği anlaşılmıştır. Kullanılan karbon karası tozlarının yüzey alanı ve miktarının artmasıyla T_s sıcaklığının düşme eğiliminde olduğu belirgin olmamakla birlikte gözlenmiştir. Bunun nedeninin karbon karası tanelerinin alümina toz yığınının elektriksel iletkenliğinin artmasını sağlayarak SPS yönteminin sağladığı avantajların geçerli olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

- 4) SPS yöntemi sinterleme sırasında malzemelerin küçülme davranışlarının yakından takibine olanak tanısa da sinterleme sıcaklıklarının kesin olarak belirlenmesini engelleyen çok sayıda değişken barındırmaktadır. Bu nedenle karbon karası ve alüminadan oluşan iki bileşenli kompozit yapının sinterlenmesinde küçülmenin gözlemlendiği sıcaklık anlık belirlenmiş ve sinterleme rejimi belirlenen sıcaklığa göre oluşturulmuştur. Numunelerdeki küçülme miktarları değişkenlik göstermekle birlikte yüksek karbon karası içeriği ile küçülme miktarının azaldığı tespit edilmiştir.
- 5) Karbon karası tozlarının yüzey alanının $107 \text{ m}^2/\text{gr}$ olmasıyla ve yüksek miktarlarda kullanılmalarıyla dağılımlarının olumsuz etkilendiği belirlenmiştir. Yüzey alanı $254 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan tozların kullanımı ile miktardan bağımsız olmakla birlikte dağılım sorunu belirgin hale gelmektedir. Herhangi bir özel dağıtıcı kullanmaksızın por yapıcı olarak kullanılacak karbon karası yüzey alanının $40 \text{ m}^2/\text{gr}$ olduğu sonucuna varılmıştır.
- 6) Karbon karası tozlarının sistemden uzaklaştırılması sonrasında elde edilen numunelerin yoğunluklarının uzaklaştırılan karbon karası miktarına göre doğrusal değiştiği bulunmuştur. Yapıda bulunan porozitenin ise neredeyse tamamının açık porozite (yüzeye bağlı) olduğu belirlenmiştir.
- 7) Numunelerin mukavemet değerlerinde artan karbon karası miktarı ile doğru orantılı bir düşüş görülmüştür. Kullanılan karbon karası türünün mukavemet sonuçlarına keskin bir etkisinin olmadığı, mukavemet değerlerinin yoğunluk değerleri ile paralellik gösterdiği bulunmuştur.
- 8) Yüzey alanı $40 \text{ m}^2/\text{gr}$ olan karbon karası kullanılarak hazırlanan numunelerin ısı geçirgenlik davranışı seramiklerin karakteristik davranışıyla paralellik arz etmektedir. Yüzey alanının artması ile görülen aglomerasyon ve yapıda bıraktığı makro-porozite nedeniyle ısı geçirgenlik keskin bir azalma göstermektedir. Bu numunelerde artan sıcaklıkla birlikte ısı geçirgenliğin bir miktar arttığı belirlenmiş, bu durumun ise ısı iletim mekanizmasının fonon hareketlerinden radyasyona doğru değişmesinden kaynaklandığı görülmüştür.
- 9) SPS yöntemi ile üretilen numunelerin geleneksel sinterleme yöntemi ile üretilenlere kıyasla en az iki kat mukavemet değerine sahip oldukları belirlenmiştir. Isı geçirgenlik açısından ise SPS yönteminde düşük porozite miktarlarında baskın olan fonon iletim mekanizmasının geleneksel yöntemle sinterlenmiş numunelerde söz konusu olmadığı belirlenmiştir.

5. MALİ ETKİNLİKLER

Toplam kabul edilen destek miktarı 14.298 TL olan proje kapsamında 1. ara rapor dönemi itibariyle toplamda 9.460 TL, Sonuç rapor dönemi itibariyle ise 14.288,60 TL harcama gerçekleştirilmiştir. Harcama dağılımları Çizelge 5.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 5.1. Güncel dönem itibari ile yapılan harcama kalemleri

Harcama kalemi	Miktar	Tutar (TL)
Balon, Armudi 1000 ml	3 adet	587,80
Evaporatör toplama balonu	2 adet	566,58
Soğuk kalıp seti	1 set	368,18
İzopropil alkol	3 adet (2,5 L)	658,44
13mm kuru pres kalıp seti	1 set	3.304,00
SEM analiz bedeli (Mer. Ar. Lab.)	53 saat	3.975,00
Al ₂ O ₃ tozu	6 adet (3000 gr)	2.888,64
He-piknometresi	97 adet	1.940,00
TOPLAM		14.288,60

6. KAYNAKLAR

- [1] Messing, G. L., & Stevenson, A. J. (2008). Toward pore-free ceramics. *Science*, 322(5900), 383-384.
- [2] Colombo, P. (2008). In praise of pores. *Science*, 381-383.
- [3] Greil, P. (2002). Advanced engineering ceramics. *Advanced Engineering Materials*, 4(5), 247-254.
- [4] Schüth, F. (2005). Engineered porous catalytic materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 35, 209-238.6. Z.-Y. Yuan and B.-L. Su: *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 663–677.
- [5] Colombo, P. (2008). Engineering porosity in polymer-derived ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7), 1389-1395.
- [6] Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E., & Gauckler, L. J. (2006). Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6), 1771-1789.
- [7] Takahashi, M., Menchavez, R. L., Fuji, M., & Takegami, H. (2009). Opportunities of porous ceramics fabricated by gelcasting in mitigating environmental issues. *Journal of the European ceramic Society*, 29(5), 823-828.
- [8] Kumar, B. M., & Kim, Y. W. (2010). Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review. *Science and technology of advanced materials*, 11(4), 044303.
- [9] Colombo, P., Vakifahmetoglu, C., & Costacurta, S. (2010). Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity. *Journal of materials science*, 45(20), 5425-5455.
- [10] Scheffler, M., & Colombo, P. (Eds.). (2006). *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. John Wiley & Sons.
- [11] Green, D. J., & Colombo, P. (2003). Cellular ceramics: intriguing structures, novel properties, and innovative applications. *MRS bulletin*, 28(4), 296-300.
- [12] Adler, J. (2005). Ceramic diesel particulate filters. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2(6), 429-439.
- [13] Shyam, A., Lara-Curzio, E., Watkins, T. R., & Parten, R. J. (2008). Mechanical characterization of diesel particulate filter substrates. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(6), 1995-2001.
- [14] Pyzik, A. J., & Li, C. G. (2005). New design of a ceramic filter for diesel emission control applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2(6), 440-451.
- [15] Wakita, M. (2010). Application and development in the future of ceramic membrane. *Bull Ceram Soc Jpn*, 45, 796-800.
- [16] Ohji, T., & Fukushima, M. (2012). Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*, 57(2), 115-131.

- [17] Le Guéhennec, L., Layrolle, P., & Daculsi, G. (2004). A review of bioceramics and fibrin sealant. *Eur Cell Mater*, 8(13), 1e11.
- [18] Roncari, E., Galassi, C., Craciun, F., Capiani, C., & Piancastelli, A. (2001). A microstructural study of porous piezoelectric ceramics obtained by different methods. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(3), 409-417.
- [19] Litovsky, E. Y., & Shapiro, M. (1992). Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: part 1, refractories and ceramics with porosity below 30%. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(12), 3425-3439.
- [20] Litovsky, E., Shapiro, M., & Shavit, A. (1996). Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: Part 2, refractories and ceramics with porosity exceeding 30%. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(5), 1366-1376.
- [21] Scheffler, M., & Colombo, P. (Eds.). (2006). *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. John Wiley & Sons.
- [22] Fukushima, M., Zhou, Y., Yoshizawa, Y. I., & Hirao, K. (2008). Water vapor corrosion behavior of porous silicon carbide membrane support. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(5), 1043-1048.
- [23] Nanjangud, S. C., Brezny, R., & Green, D. J. (1995). Strength and Young's modulus behavior of a partially sintered porous alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(1), 266-268.
- [24] Hardy, D., & Green, D. J. (1995). Mechanical Properties of a Partially Sintered Alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 769-715.
- [25] Oh, S. T., Tajima, K. I., Ando, M., & Ohji, T. (2000). Strengthening of porous alumina by pulse electric current sintering and nanocomposite processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(5), 1314-1316.
- [26] Jayaseelan, D. D., Kondo, N., Brito, M. E., & Ohji, T. (2002). High-strength porous alumina ceramics by the pulse electric current sintering technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(1), 267-269.
- [27] Y. Yang, Y. Wang, W. Tian, Z. Wang, C.-G. Li, Y. Zhao and H.-M. Bian (2009). *Scr. Mater.*, , 60, 578–581.
- [28] Z.-Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, G. J. Zhang and T. Ohji: *J. Am. Ceram. Soc.*, (2001), 84, (3), 485–491.
- [29] Z.-Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, G. J. Zhang and T. Ohji: *J. Am. Ceram. Soc.*, (2001), 84, (11), 2638–2644.
- [30] Yang, J. F., Zhang, G. J., & Ohji, T. (2001). Fabrication of Low-Shrinkage, Porous Silicon Nitride Ceramics by Addition of a Small Amount of Carbon. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(7), 1639-1641.

- [31] Suzuki, Y., Morgan, P. E., & Ohji, T. (2000). New Uniformly Porous CaZrO₃/MgO Composites with Three-Dimensional Network Structure from Natural Dolomite. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8), 2091-2093.
- [32] Suzuki, Y., Kondo, N., Ohji, T., & Morgan, P. E. (2004). Uniformly Porous Composites with 3-D Network Structure (UPC-3D) for High-Temperature Filter Applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1(1), 76-85.
- [33] She, J., Yang, J. F., Kondo, N., Ohji, T., Kanzaki, S., & Deng, Z. Y. (2002). High-strength porous silicon carbide ceramics by an oxidation-bonding technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(11), 2852-2854.
- [34] Yang, J. F., Deng, Z. Y., & Ohji, T. (2003). Fabrication and characterisation of porous silicon nitride ceramics using Yb₂O₃ as sintering additive. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(2), 371-378.
- [35] Fitzgerald, T. J., Michaud, V. J., & Mortensen, A. (1995). Processing of microcellular SiC foams. *Journal of materials science*, 30(4), 1037-1045.
- [36] Lyckfeldt, O., & Ferreira, J. M. F. (1998). Processing of porous ceramics by 'starch consolidation'. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(2), 131-140.
- [37] Fukasawa, T., Ando, M., Ohji, T., & Kanzaki, S. (2001). Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(1), 230-232.
- [38] Colombo, P. (2008). Engineering porosity in polymer-derived ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7), 1389-1395.
- [39] Colombo, P., & Bernardo, E. (2003). Macro-and micro-cellular porous ceramics from preceramic polymers. *Composites Science and Technology*, 63(16), 2353-2359.
- [40] Biasetto, L., Colombo, P., Innocentini, M. D., & Mullens, S. (2007). Gas permeability of microcellular ceramic foams. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(10), 3366-3372.
- [41] Santa Cruz, H., Spino, J., & Grathwohl, G. (2008). Nanocrystalline ZrO₂ ceramics with idealized macropores. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(9), 1783-1791.
- [42] Descamps, M., Duhoo, T., Monchau, F., Lu, J., Hardouin, P., Hornez, J. C., & Leriche, A. (2008). Manufacture of macroporous β -tricalcium phosphate bioceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(1), 149-157.
- [43] Descamps, M., Richart, O., Hardouin, P., Hornez, J. C., & Leriche, A. (2008). Synthesis of macroporous β -tricalcium phosphate with controlled porous architectural. *Ceramics International*, 34(5), 1131-1137.
- [44] Ding, S., Zhu, S., Zeng, Y. P., & Jiang, D. (2007). Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(4), 2095-2102.

- [45] Kalemtaş, A., Topateş, G., Özey, N., & Bilgiç, O. Gözenekli Si.
- [46] Colombo, P. (2006). Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1838), 109-124.
- [47] K. Schwartzwalder, H. Somers, F. Mich, US Patent 3,090,094, 1963.
- [48] J. Saggiowoyansky, C. E. Scott, and W. P. Minnear, "Processing of Porous Ceramics," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 71, pp. 1674-1682, 1992.
- [49] H. R. Ramay and M. Q. Zhang, "Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods," *Biomaterials*, vol. 24, pp. 3293-3302, 2003.
- [50] M. R. Nangrejo, X. J. Bao, and M. J. Edirisinghe, "Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 1777-1785, 2000.
- [51] T. Ota, T. Eitsuka, H. Yoshida, and N. Adachi, "Porous apatite ceramics derived from woods," *Aicam 2005*, vol. 11-12, pp. 247-250, 2006.
- [52] P. Sepulveda, "Gelcasting foams for porous ceramics," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 76, pp. 61-65, 1997.
- [53] P. Sepulveda and J. G. P. Binner, "Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 2059-2066, 1999.
- [54] Wen, C. E., Mabuchi, M., Yamada, Y., Shimojima, K., Chino, Y., Hosokawa, H., & Asahina, T. (2003). Processing of fine-grained aluminum foam by spark plasma sintering. *Journal of materials science letters*, 22(20), 1407-1409.
- [55] Belyavin, K. E., Min'ko, D. V., & Kuznechik, O. O. (2004). Modeling of the Process of Electric-Discharge Sintering of Metal Powders. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 77(3), 628-637.
- [56] Dzmitry, M., & Klimenty, B. (2016). A porous materials production with an electric discharge sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 59, 67-77.
- [57] Yurlova, M. S., Grigoryev, E. G., Olevsky, E. A., & Demenyuk, V. D. (2015). Electric pulse consolidation of tantalum anodes for electrolytic capacitors. *Inorganic Materials: Applied Research*, 6(3), 267-274.
- [58] Kim, Y. H., Cho, Y. J., Lee, C. M., Kim, S. J., Lee, N. S., Kim, K. B., ... & Lee, K. B. (2007). Self-assembled microporous Ti-6Al-4V implant compacts induced by electro-discharge-sintering. *Scripta materialia*, 56(6), 449-451.

- [59] Olevsky, E.A.; Dudina, D.V. Microwave Sintering. In *Field-Assisted Sintering: Science and Applications*; Springer International Publishing: Berlin, Germany, 2018; pp. 237–274, ISBN 978-3-319-76031-5.
- [60] Tokita, M. (1993). Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology. *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 30(11), 790-804.
- [61] Munir, Z. A., Quach, D. V., & Ohyanagi, M. (2011). Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(1), 1-19.
- [62] Dudina, D. V., & Mukherjee, A. K. (2013). Reactive spark plasma sintering: successes and challenges of nanomaterial synthesis. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 5.
- [63] Dudina, D. V., Bokhonov, B. B., & Olevsky, E. A. (2019). Fabrication of porous materials by spark plasma sintering: A review. *Materials*, 12(3), 541.
- [64] Chakravarty, D., Ramesh, H., & Rao, T. N. (2009). High strength porous alumina by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(8), 1361-1369.
- [65] Cho, W. S., Yoo, Y. C., Whang, C. M., Cho, N. H., Hwang, W. S., Kim, J. G., & Kwon, Y. J. (2007). Preparation of Porous Alumina Ceramics by Spark Plasma Sintering. In *Key Engineering Materials* (Vol. 336, pp. 1056-1059). Trans Tech Publications.
- [66] Yang, Y., Hu, Z., Chang, Q., Liu, H., Yang, K., & Wang, Y. (2018, December). Effect of Type and Content of Pore-forming Agents on Properties of Porous Alumina Membrane Support. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 452, No. 2, p. 022047). IOP Publishing.
- [67] Liu, J., Li, Y., Li, Y., Sang, S., & Li, S. (2016). Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent. *Ceramics International*, 42(7), 8221-8228.
- [68] Hulbert, D. M., Anders, A., Andersson, J., Lavernia, E. J., & Mukherjee, A. K. (2009). A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 60(10), 835-838.
- [69] Ryu, W. S., Park, D. G., Song, U. S., Park, J. S., & Ahn, S. B. (2013). Effects of irradiation on thermal conductivity of alloy 690 at low neutron fluence. *Nuclear Engineering and Technology*, 45(2), 219-222.
- [70] Rwei, S. P., Ku, F. H., & Cheng, K. C. (2002). Dispersion of carbon black in a continuous phase: Electrical, rheological, and morphological studies. *Colloid and Polymer Science*, 280(12), 1110-1115.
- [71] Groza, J. R., Garcia, M., & Schneider, J. A. (2001). Surface effects in field-assisted sintering. *Journal of Materials Research*, 16(1), 286-292.
- [72] Groza, J. R., & Zavaliangos, A. (2000). Sintering activation by external electrical field. *Materials Science and Engineering: A*, 287(2), 171-177.

- [73] Carney, C. M., & Mah, T. I. (2008). Current isolation in spark plasma sintering of conductive and nonconductive ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(10), 3448-3450.
- [74] Pelleg, J. (2014). *Mechanical properties of ceramics* (Vol. 213). Springer Science & Business.
- [75] Hirata, Y., Shimonosono, T., Sameshima, T., & Sameshima, S. (2014). Compressive mechanical properties of porous alumina powder compacts. *Ceramics International*, 40(1), 2315-2322.
- [76] Flynn, D. R. (1969). Thermal conductivity of ceramics. *Mechanical and Thermal Properties of Ceramics*, 63-123.
- [77] Hu, L., Wang, C. A., Hu, Z., Lu, S., Sun, C., & Huang, Y. (2011). Porous yttria-stabilized zirconia ceramics with ultra-low thermal conductivity. Part II: temperature dependence of thermophysical properties. *Journal of Materials Science*, 46(3), 623-628.