

Aşamalı Gözenek Yapısına Sahip Si₃N₄ Seramiklerinin Üretimi ve Mekanik Karakterizasyonu

Gülsüm TOPATEŞ¹, Buğra İPEK², Ali ÇELİK³

¹ Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara.

² Ortadoğu Rulman ve Sanayi Tic. A.Ş., Ankara

³ Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bilecik

e-posta: gtopates@ybu.edu.tr, buğraipekk@gmail.com, ali.celik@bilecik.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4453-8214>, <http://orcid.org/0000-0002-6213-9919>, <http://orcid.org/0000-0001-6206-1587>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 25.09.2019

Öz

Aşamalı gözenekli Si₃N₄ seramikleri, numune kesiti boyunca farklı gözenek boyutu ve gözenek oranı olacak şekilde bu çalışmada üretilmiştir. Gözenek oluşturucu olarak PMMA küreleri kullanılmış ve ağ. % 0-10 olacak şekilde ilave edilmiştir. İlk olarak, farklı oranlardaki PMMA ve Si₃N₄ tozu tabakaları preslenmiş, ardından ısı işlem ve sinterleme adımları gerçekleştirilmiştir. Si₃N₄ seramikleri 1,4-1,7 g/cm³ arasında değişen yığinsal yoğunluğa ve % 46-53 açık gözenek hacmine sahiptir. PMMA miktarına ve aşamalı gözenek yapısına bağlı olarak 3-nokta eğme mukavemetleri 154-61 MPa aralığında ölçülmüştür. Sonuçlar benzer gözenek oranlarında, aşamalı gözenek yapısı sayesinde daha yüksek mekanik özelliklere ulaşılabileceğini göstermiştir. Bu avantaj, filtreleme, biyolojik uygulamalar gibi gözenek ve mekanik dayanımın bir arada istendiği alanlarda kullanılabilir.

Anahtar kelimeler

Aşamalı gözenek; Si₃N₄;
Eğme mukavemeti;
Elastik modül

Fabrication and Mechanical Characterization of Gradient Porous Si₃N₄ Ceramics

Abstract

Gradient porous Si₃N₄ ceramics with various pore size and porosity along the cross-section of the samples were fabricated in this study. PMMA spheres were used as pore former additive and added between 0-10 wt. %. Firstly, layers with different amount of PMMA and Si₃N₄ powders were pressed, then heat-treatment and sintering steps were done. Final Si₃N₄ ceramics have bulk density and open porosity between 1,4-1,7 g/cm³ and 46-53 %, respectively. The 3-point bending strength values were measured from 154 MPa to 61 MPa depending on PMMA amount and gradient pore structure. The results showed that gradient pore structure provides higher mechanical properties with equal density values. This advantage can be used in filtering, biological applications where combination of porosity and mechanical resistance is needed.

Keywords

Gradient porosity;
Si₃N₄; Bending
strength; elastic
modulus

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

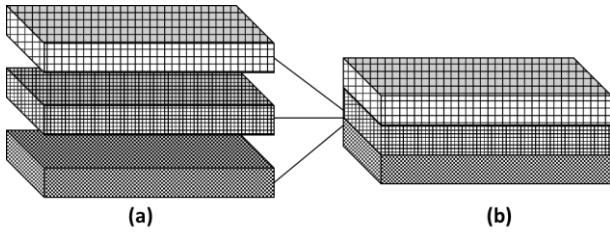
Gözenek uzun yıllar boyunca seramik malzemelerde önemli bir hata kaynağı olarak görülmüştür. Gözenekli seramikler yüksek yüzey alanı, geçirgenlik değerlerine sahipken mükemmel ısı ve ses yalıtımı sağlarlar. Hafif olmalı nedeniyle özellikle hareketli parçalarda avantaj kazandırır. Bu

özellikleri sayesinde filtre, membran, yalıtkan, biyoseramik ve ilaç taşıyıcı malzemelerde kullanılmaktadır.

Seramik malzemelerde gözenek oluşturmak için çeşitli yöntemlerden yararlanılmaktadır; organik esaslı taklit malzemeye seramik çamurun emdirilmesi, doğrudan köpükleştirme ve gözenek

oluşturucu ilavenin kullanılması. Bu yöntemlerin arasında gözenek oluşturucu ilave kullanımı, gözenek boyutu ve hacminin kolay kontrol edilmesini sağlar, bu nedenle de yaygın olarak tercih edilmektedir. Gözenek oluşturucu ilaveler doğal ve yapay olarak ikiye ayrılabilir. Doğal olan ilaveler arasında nişasta, karbon, maya ve çeşitli tohumlar bulunurken yapay ilaveler arasında PVC, PS-akrilik-PMMA küreler bulunmaktadır. Şekillendirme sonrası ilaveler yapıdan ısıtılma işlemi, çözünme veya kuvvetli asitle yıkama ile uzaklaştırılır (Stuart *et al.* 2006).

Malzemenin kesit alanı boyunca gözenek boyutu ve hacminin değişmesi ile aşamalı gözenek yapısı elde edilmektedir. Farklı boyutta veya miktarda gözenek oluşturucu içeren toz karışımları, çamur veya şeritler Şekil 1.'de görüldüğü gibi bir araya getirilerek malzeme üretilmektedir. Presleme, alçı döküm ve şerit döküm gibi yöntemler kullanılarak aşamalı gözenek yapısına ulaşılmaktadır (Miao and Sun 2010).



Şekil 1. (a) Farklı gözenek oluşturucu miktarına ve boyutuna sahip karışımlar, (b) bir araya getirilmiş karışımlar.

Aşamalı gözenek yapısında gözenekli yüzey sayesinde (yüksek gözenek miktarı ve/veya boyutu) filtre, membran ve altlık uygulamaları için yüksek yüzey alanına ulaşılırken, yoğun alt kısım sayesinde yüksek mekanik dayanım elde edilir. Aşamalı yapı ayrıca biyoseramiklerde önemli bir yarar sağlar. Gözenekli üst kısım kemik rejenerasyonuna katkıda bulunurken, alt kısım ise malzemelerin mukavemetini artırır.

Li *et al.* 2013. farklı oranlardaki (hacimce %0-40) sterik asidi kurşun zirkonat titanat tozuna eklemişler ve kuru presleme ile farklı gözenek miktarındaki toz yığınlarını presleyerek aşamalı

gözeneğe ulaşılmıştır. Sonuç olarak %3-22 arasında değişen gözenek miktarına sahip malzemeler üretilmiştir. Aşamalı gözeneğe sahip piezoelektrik seramiklerde, elektriksel yer değişimleri sırasında daha düşük mekanik gerilimler oluşur.

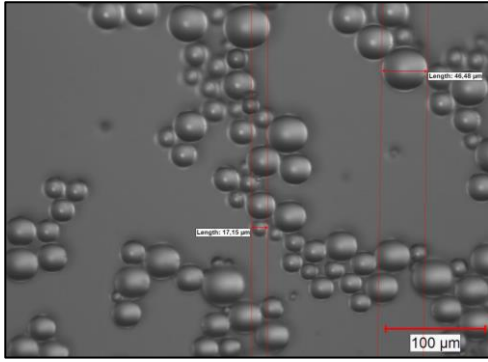
Werner *et al.* 2002 ise çoklu şerit döküm ile çok katmanlı hidroksiapatit (HA) üretmişlerdir. Gözenek oluşturucu olarak dört farklı tane boyutuna sahip PMBA küreler kullanılmıştır. Kürelerin tane boyutu 100-300 μm iken, hacimce %0-50 arasında HA'ya ilave edilmiştir. Gözenek oluşturucu ilavesi içermeyen seramiklerde %80'in üzerinde yoğunluk elde edilirken, hacimce %20 PMBA ilavesinde yaklaşık %35 ve %40 ilave miktarında %20'ye kadar yoğunluk düşmüştür. Üretilen numunelerde gözenek boyutu 70-200 μm olarak ölçülmüştür. Laminasyon ise üstte yüksek gözeneğe sahip tabaka, ortada ise düşük gözeneğe sahip tabaka olacak şekilde yapılmıştır.

Çalışma ile gözenek oluşturucu ilave kullanılarak aşamalı gözenek yapısına sahip Si_3N_4 üretimi ve üretilen malzemelerin mekanik karakterizasyonunun yapılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, farklı oranlarda gözenek oluşturucu kullanılarak hazırlanan toz karışımları katmanlı yapı oluşturacak şekilde bir araya getirilmiş, üretilen seramiklerin, 3 nokta eğme mukavemeti ve elastik modülleri ölçülerek, yapı ve özellik ilişkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Seramik numunelerin üretimi

Çalışmada başlangıç tozu olarak $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (UBE E-10, $d_{50}=0,9 \mu\text{m}$) ve sinterleme ilavesi olarak ağırlık % CaCO_3 (Riedel-de Haen) ve ağırlık % 1.5 Y_2O_3 (Grade C, H.C. Starck) kullanılmıştır. Yatay bilyeli değirmende (MSE Teknoloji) 4 saat süre ile 180 rpm'de öğütülmüştür ve çamur döner kurutucu ile toz haline getirilmiştir. Ardından ağırlık % 0-15 arasında değişen miktarlarda PMMA (polimetilmetaakrilat, $d_{50}=44,92 \mu\text{m}$) küreler (Şekil 2.) gözenek oluşturucu olarak karışımlara eklenmiş, çift asimetric merkezkaç karıştırıcı (Speed Mixer) ile kuru karıştırma yapılmıştır.



Şekil 2. PMMA kürelere ait optik mikroskop görüntüsü
Dört farklı toz karışımı hazırlanmış, karışımlara ait bilgiler Çizelge 1.'de verilmiştir.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan toz karışımları ve içerikleri.

Toz karışımı	Si3N4 oranı (ağ. %)	PMMA oranı (ağ. %)
SP0	100	0
SP5	95	5
SP10	90	10

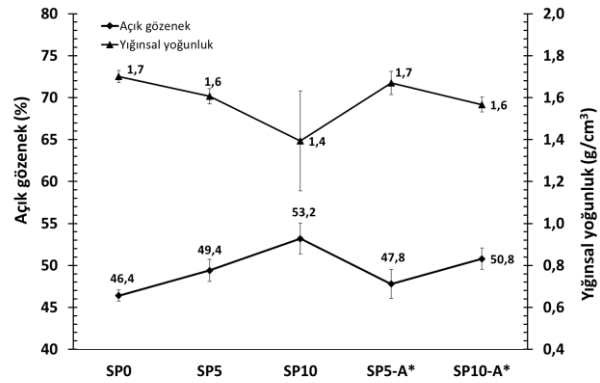
Şekillendirme tek eksenli kuru presleme (MSE Teknoloji) ile 4*5*60 mm boyutunda kalıp ile, 2,5 gram toz ile kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle, her bir toz karışımından 10'ar adet numune preslenmiştir. Aşamalı yapı oluştururken ise SP0 karışımından 1,25 gram toz kalıba yerleştirilmiş, ardından SP5, SP10 veya SP15 tozundan 1,25 gram toz eklenmiştir. Her bir numune 50 MPa basınç ile şekillendirilmiştir. İlave edilen PMMA'nın seramik yapıdan ayrılması için hava ortamında, 600°C'de ve 1 saat süre ile kamara tipi fırında (MSE Teknoloji) ısıl işlem yapılmıştır. Son olarak seramikler 1700°C'de, 3 saat, azot atmosferi altında grafit dirençli fırında (FCT Anlagenbau) sinterlenmiştir.

2.2. Seramiklerin karakterizasyonu

Yoğunluk ölçümü için Arşimet yüzdürme tekniği kullanılırken, gözenek boyutu ve dağılımı civalı porozimetre (Micromeritics, Autopore IV) ile ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Zeiss Supra 40 VP) ile numunelerin mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Eğme mukavemetleri ve elastik modülleri ise ASTM C1161-18 standartına uygun olarak 3x4x50 mm'lik numunelere 3 nokta eğme düzeneği (Instron 5581, UK) ile ölçülmüştür.

3. Bulgular

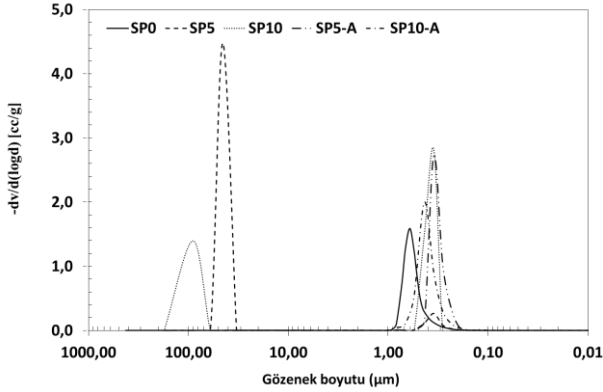
Şekil 3.'de numunelere ait açık gözenek ve yığınsal yoğunluk değerleri verilmiştir. SP0 numunesi gözenek oluşturucu ilave içermemesine karşın % 46,4 oranında açık gözeneğe sahiptir. Si₃N₄ gibi difüzyon katsayısı yüksek olan seramiklerin yoğun olarak sinterlenmesi oldukça güçtür. Fakat bu güçlük bu tür malzemelerin gözenekli olarak üretilmesinde bir avantaj sağlamaktadır. Kısmi sinterleme olarak adlandırılan ve sinterleme koşullarının kısıtlandırıldığı (düşük sıcaklık, süre, basınç kullanmama, sinterleme ilavelerinin az miktarda kullanılması gibi) durumlarda gözenekli seramik üretilebilmektedir. Artan gözenek oluşturucu ilave ile açık gözenek değerlerinde yükselme görülmüştür. Aşamalı gözeneğe sahip numunelerde ise gözenek değerleri beklendiği üzere ilave içeren ve içermeyen numunelerin gözenek değerleri arasındadır. Şekilde dikkati çeken bir diğer husus ise artan PMMA ile numunelerin hem açık gözenek hem de yığınsal yoğunluklarının standart sapmalarındaki yükselmedir. Kuru karıştırma ile PMMA kürelerinin homojen olarak dağıtılamaması nedeniyle numunelerde eşit miktarda PMMA bulunamadığından hem açık gözenek hem de yığınsal yoğunluk değerleri her bir numune için farklılaşmıştır. SP10 numunesinde bu özellik oldukça belirgin olarak görülmüştür.



Şekil 3. Üretilen seramiklerin açık gözenek ve yığınsal yoğunluk değerleri (A*:aşamalı)

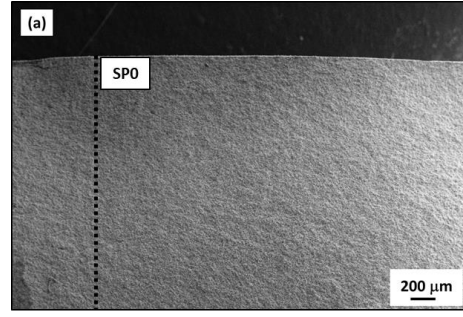
Numunelerin gözenek boyutu ve dağılımı Şekil 4.'de toplu olarak görülmektedir. S0, SP5-A ve SP10-A numunelerinde tek modlu, SP5 ve SP10'da iki modlu gözenek dağılımına ulaşılmıştır. Tek modlu dağılıma sahip numunelerde ortalama

gözenek boyutu 1 μm 'nin altında iken, iki modlu dağılımında mikron altı gözenekğin yanında SP5'de ortalama boyutu 40 μm ve SP10'da 100 μm olan gözenekler de mevcuttur. Özellikle SP10 numunesindeki gözenek boyutunun, PMMA kürelerinin ortalama tane boyutundan daha büyük olmasının nedeni kürelerin homojen olmayan dağılımları nedeniyle bir araya gelerek büyük boyutta gözenek oluşturmalarıdır.

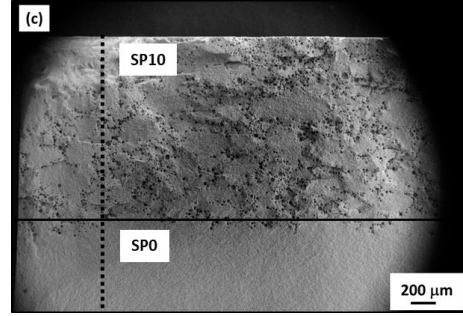
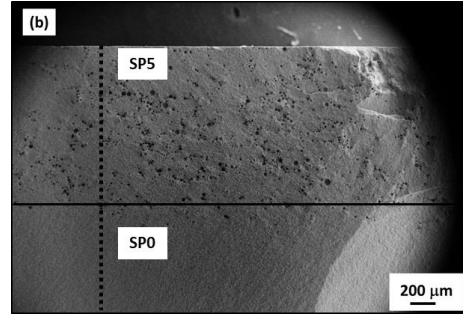


Şekil 4. Üretilen seramiklerin gözenek boyutları ve dağılımları.

Civalı porozimetre sonuçlarını değerlendirmek ve numunelerin mikroyapılarını incelemek amacıyla SEM-ikincil elektron analizi yapılmıştır. Aşamalı gözenek yapısının elde edildiğini göstermek amacıyla SP0, SP5-A ve SP10-A numunelerinden alınan kesitler düşük büyütmede incelenmiş ve Şekil 5. (a-c) arasında gösterilmiştir. Şekil 5. (b) ve (c)'de görüldüğü üzere, üst kısımda PMMA kürelerinin oluşturduğu gözenekli yapı bulunurken, alt kısım ise gözenek boyutu çok daha küçük ve daha az gözeneklidir. Düşük PMMA katkısında daha homojen bir gözenek dağılımı elde edilirken, SP10-A numunesinde PMMA kürelerinin bir araya gelmesi ile beklenenden daha büyük boyutta gözenekler oluşmuştur. Bu da civalı porozimetre ile ölçülen 100 μm boyutunda gözeneklerin nasıl oluştuğunu göstermektedir.

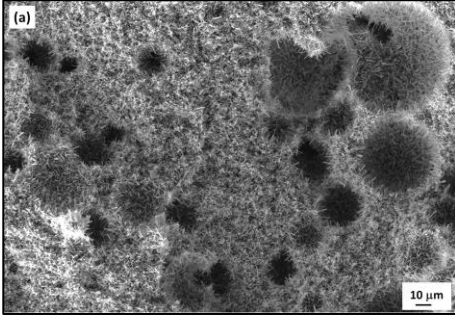


Şekil 5. Numunelerin kesitlerine ait SEM görüntüleri; (a) SP0, (b) SP5-A ve (c) SP10-A.

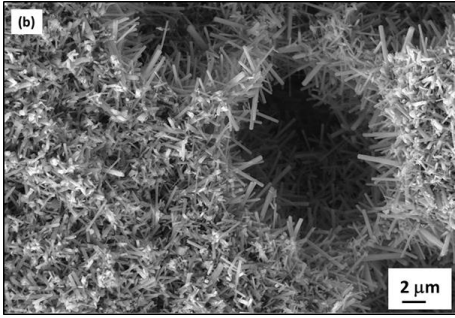


Şekil 5. (devamı) Numunelerin kesitlerine ait SEM görüntüleri; (a) SP0, (b) SP5-A ve (c) SP10-A.

Detaylı mikroyapı incelemesi yapmak amacıyla SP10-A numunesinin yüksek büyütmede görüntüleri alınmış ve Şekil 6. (a-b)'de verilmiştir. PMMA kürelerinin uzaklaşması ile farklı boyutta ve küresel şekilde gözenekler oluşmuş, gözenekler hem açık hem de kapalı özelliktedir. Numunede ağırlıklı olarak uzunluk/çap oranı oldukça yüksek, çubuksu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri görülmektedir. Özellikle gözenekğin bulunduğu bölgelerde tanelerin büyümüş ve ortalama uzunlukları 5 μm olan tanelere rastlanmıştır.

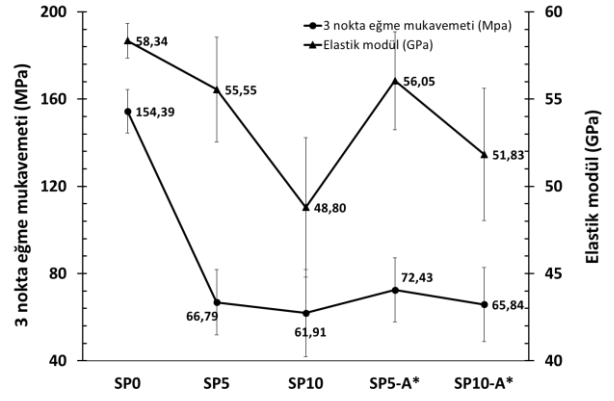


Şekil 6.SP10-S numunesine ait SEM görüntüleri; (a) 5.000x ve (b) 10.000x.



Şekil 6. (devamı)SP10-S numunesine ait SEM görüntüleri; (a) 5.000x ve (b) 10.000x.

3 nokta eğme mukavemeti ve elastik modül değerleri Şekil 7.'de görülmektedir. Gözenek oluşturucu ilave içermeyen SP0 numunesinde en yüksek mukavemet ve elastik modül değerlerine ulaşılmıştır. Numune oldukça gözenekli olmasına karşın ortalama bir mukavemet değerine ulaşılmıştır. PMMA ilavesiyle mekanik özelliklerde hızlı bir azalma gerçekleşmiştir. İlave ile mukavemet değeri 154 MPa'dan 60 MPa değerlerine düşmüştür. Aşamalı gözenek yapısı ile mukavemet değerlerinde belli bir değerde artış elde edilmiştir.



Şekil 7. Üretilen seramiklerin 3 nokta eğme mukavemeti ve elastik modül değerleri (A*:aşamalı)

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışma ile yüksek yoğunluğa sahip ve aşamalı olarak gözenek özellikleri kesit boyunca değişen Si_3N_4 seramikleri üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Kuru karıştırma nedeniyle PMMA'ların homojen dağıtılamaması, numunelerin yoğunluk değerlerinin dağılımını arttırmıştır. Gözenek oluşturucu ilavesine karşın SP5 ve SP10 numunelerinde sadece mikron altı gözenek ölçülmesi civa porozimetresinin çalışma prensibi ile açıklanabilir. Düzensiz gözenek geometrisine sahip numunelerde gerçek boyutun belirlenmesi oldukça zordur. Bu tür gözeneklerde, civanın ilk sızdırıldığı kısımdaki boyut dikkate alınarak hesaplama yapılır. Şayet gözenek dış kısımdan iç kısma doğru genişleyen bir yapıda ise dış kısımdaki dar boyut gözenek boyutu olarak ölçülmektedir (Abell *et al.* 1999). Şekil 6.(b)'de gösterildiği üzere üretilen numuneler de benzer gözenek geometrisine sahip olduğundan gözenek boyutları gerçek değerinden oldukça küçük olarak ölçülmüştür. Oldukça ince ve düzensiz dağılan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri ise mikron altı gözeneği oluşturmuştur.

Aşamalı gözeneğe sahip seramiklerin üretiminde karşılaşılan en büyük sorunlardan bir tanesi katmanlar arasında delaminasyon oluşumudur (Miao and Sun 2010). Delaminasyonun en temel nedeni gözenek oluşturucu ilavelerin yapıdan uzaklaşırken yüksek hacme sahip gaz fazında bileşenleri ortaya çıkarmasıdır. Şekil 5. (b) ve (c)'de görüldüğü gibi uygun ısıl işlem ile delaminasyon

hatasının görülmesi engellenebilir, numunelerde herhangi bir delaminasyon hatası oluşmamıştır.

Gözenekli Si_3N_4 'ün mekanik karakterizasyonuna yönelik çalışmalara bakıldığında üretim yöntemine bağlı olarak 3 nokta eğme mukavemetinin 5 ila 570 MPa arasında değiştiği görülmektedir (Kalemtaş *et al.* 2013). Gözenek boyutunun ve miktarının yanında, mikroyapıda bulunan $\alpha/\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün oranı da mekanik özellikleri doğrudan etkilemektedir. Çubuksu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tanelerinin birbirlerine kenetlenerek mikroyapıda dağılımları, gözenekli Si_3N_4 'de mukavemeti artırıcı bir özellik göstermektedir. Bu sayede üretilen numunelerde büyük boyutta gözenek bulunmasına karşın özellikle PMMA ilaveli seramikler ortalama mukavemet değerine sahip olmuştur. Bunun yanı sıra, çubuksu taneler malzemenin yüzey alanını artırıcı bir özellik gösterdiğinden filtreleme gibi uygulamalarda bir avantaj sağlayabilirler. Aşamalı gözenek yapısı ile mukavemet değerlerinde bir artış görülmüştür. Tabanda bulunan yüksek mukavemet ve elastik modüle sahip katman sayesinde malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirebileceği görülmüştür. Yoğunluk değerlerinde olduğu gibi mekanik özelliklerde de artan PMMA ile her bir numune grubundaki standart sapma yükselmiştir. En yüksek sapma değeri SP10 numunesinde hesaplanmıştır.

Sonuç olarak yapılan çalışma ile Si_3N_4 seramiklerinde aşamalı gözenek yapısı başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Tabakalar arasında delaminasyon görülmemesi, yüksek orandaki çubuksu $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ taneleri sayesinde yüksek gözenek miktarı ve boyutuna karşın ortalama mukavemet değerlerine ulaşılmıştır. Aşamalı gözenek oluşum ile de taban kısmında mekanik özellikleri yüksek, yüzeyde ise daha gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip seramikler üretilmiştir. Bu özel yapı, üretilen seramiklere filtreleme, katalizör altlığı ve biyoseramik olarak kullanım imkanı kazandırmaktadır.

Teşekkür

Çalışmaya, finansal destek veren Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no:4116), deneylere destek sağlayan Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne yazarlar teşekkür etmektedir.

5. Kaynaklar

- Abell, A.K., Willis, L. and Lange, D.A., 1999. Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, **211**, 39-44.
- Li, J-F, Takagi, K., Ono, M., Pan, W., Watanabe, R., Almajid, A., Taya, M., 2003. Fabrication and Evaluation of Porous Piezoelectric Ceramics and Porosity-Graded Piezoelectric Actuators, *Journal of the American Ceramic Society*, **86 [7]**, 1094–1098.
- Miao, X., Sun, D., 2010. Graded/Gradient Porous Biomaterials, *Materials*, **3**, 26-47.
- Stuart, 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.
- Werner, J., Linner-Kremar, B., Friess, W., Greila, P., "Mechanical properties and in vitro cell compatibility of hydroxyapatite ceramics with graded pore structure", *Biomaterials*, 23, 4285-4294, (2002).