

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KORDİYERİT MULLİT ESASLI KARBÜR**  
**KATKILI SIVI METAL FİLTRELERİ**

**Süleyman AKPINAR**

**Kasım, 2009**

**İZMİR**

# **KORDİYERİT MULLİT ESASLI KARBÜR KATKILI SIVI METAL FİLTRELERİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Doktora Tezi**

**Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Malzeme Anabilim Dalı**

**Süleyman AKPINAR**

**Kasım, 2009**

**İZMİR**

## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SÜLEYMAN AKPINAR, tarafından PROF. DR. KAZIM ÖNEL yönetiminde hazırlanan “KORDİYERİT MULLİT ESASLI KARBÜR KATKILI SIVI METAL FİLTRELERİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kazım ÖNEL

Yönetici

Prof. Dr. İ. Akın ALTUN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Onur SAYMAN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Ferhat KARA

Jüri Üyesi

Doç. Dr. A.Aydın GÖKTAŞ

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Tez çalışması sürecinde danışmanlığımı yürüten, çalışmanın her aşamasında sabırla yönlendiren ve her türlü desteği veren sayın hocam Prof. Dr. Kazım ÖNEL'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve önerileri ile yol gösterici olan sayın Prof. Dr. İ. Akın ALTUN ve Prof. Dr. Onur SAYMAN hocalarıma teşekkür ediyorum.

Ayrıca deneysel çalışmalarımın karakterizasyon aşamasında bilgi ve yorumları ile desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım sayın Arş. Gör. İ.Murat KUŞOĞLU, Arş. Gör. Onur ERTUĞRUL, Arş. Gör. Esra DOKUMACI ve Arş. Gör. Osman ÇULHA'ya teşekkür ediyorum.

Son olarak, her zaman yanımda olan ve manevi desteğini esirgemeyen aileme şükranlarımı sunarım.

Süleyman AKPINAR

# KORDİYERİT MULLİT ESASLI KARBÜR KATKILI SIVI METAL FİLTRELERİ

## ÖZ

Bu doktora tezi kapsamında, kordiyerit ve mullit esaslı seramik filtre malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu ile söz konusu malzemelerde karbür katkılarının nihai ürün özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Kordiyerit ve mullit esaslı filtre malzemelerin üretiminde Seydişehir alüminası, kaolen, kuvars, sinter magnezya, gibsit gibi yerel hammadde kaynaklarının kullanımı, karbür katkısı olarak da partikül halinde silisyum karbür kullanımı esas alınmıştır. Seramik filtre üretiminde iskelet yapıyı teşkil edecek polimer sünger malzeme seçiminde çeşitli sünger örneklerinin yüzey kalitesi, yapısal parametreleri ve termal davranışları gibi teknik özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Kordiyerit ve mullit fazlarını oluşturacak hammadde karışım oranlarının ve faz sentezi için gerekli olan ısıl işlem parametrelerinin belirlenmesi, bu hammadde karışımlarının sulu sistemde seramik solüsyon haline getirilmesi ve replikasyon yöntemi için uygun katı/su oranı ile birlikte dağıtıcı türü ve katkı oranlarının belirlenerek solüsyonların reolojik özelliklerinin optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Şekillendirme aşamasında yapılan ön çalışmalar ile silisyum karbür katkısının solüsyonların reolojik özelliklerine ve malzemelerin sinterleme davranışı üzerine etkileri dikkate alınarak uygun katkı oranı aralığı belirlenmiştir. Kordiyerit ve mullit esaslı silisyum karbür katkılı solüsyonlardan hazırlanan numuneler söz konusu fazların dönüşüm sıcaklığı ve sürelerinde sinterlenmesi ile karakterizasyon numuneleri elde edilmiştir. Bu numuneler üzerinde yapılan fiziksel ve mekaniksel testler ile birlikte mikro yapı ve faz analizleri neticesinde silisyum karbür katkısının kordiyerit ve mullit esaslı seramik filtrelerin küçülme davranışı, yoğunluk ve basma mukavemeti ile birlikte faz yapısındaki değişim ve mikroyapısal gelişmede önemli etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Basma mukavemeti üzerinde silisyum karbür katkısının etkileri bağlı yoğunluk ve strut mukavemeti ile ilişkili olarak detaylı olarak tartışılmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Kordiyerit, mullit, silisyum karbür, replikasyon, seramik filtre

# CARBIDE CONTAINING CORDIERITE-MULLITE BASED FILTERS FOR LIQUID METALS

## ABSTRACT

In this thesis, production and characterization of cordierite and mullite based filters and the effect of the carbide additives on the properties of these filters have been investigated. The natural raw materials such as Seydişehir alumina, kaolin, quartz, sintered magnesia and gibbsite have been used to produce cordierite and mullite filters and also silicon carbide has been used as carbide additive. In the selection of suitable sponge, which determines skeleton structure of ceramic filters, properties of the different sponge samples, such as surface quality, structural parameters and thermal behavior, have been investigated. The mixture proportion of raw materials, and sintering parameters to produce cordierite and mullite phases have been determined. Preparation of slurry from these mixtures, and optimization studies of rheological properties of the slurries to suit the replication process, on the basis of solid content, dispersant amount and type, have been performed. Following the initial studies in the shaping stage, the range of silicon carbide addition has been determined on basis of its effect on the rheological properties of the slurry and sintering behavior of the materials. The characterization samples have been obtained by sintering in the phase transformation conditions of cordierite and mullite. Evaluating the results of physical and mechanical tests, and also microstructure and phase analysis, it is concluded that silicon carbide has a significant effect on the shrinkage, density, compressive strength, phase transformation and microstructures of cordierite and mullite foam filters. Effect of silicon carbide on the compressive strength of foam filters is discussed in detail in relation to relative density and strut strength.

**Keywords:** Cordierite, mullite, silicon carbide, replication, ceramic filter

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v

## **BÖLÜM BİR-GİRİŞ.....1**

1.1 Köpük Seramikler.....	4
1.2 Köpük Seramik Üretim Yöntemleri .....	5
1.3 Replikasyon Yöntemi İle Köpük Seramik Üretimi .....	9
1.4 Köpük Seramik Kullanım Alanları.....	19
1.4.1 Termal Yalıtım .....	19
1.4.2 Sıvı Metal Filtrasyonu .....	20
1.4.3 Sıcak Gaz Filtrasyonu.....	20
1.5 Sıvı Metal Filtrasyonu ve Seramik Filtre Kullanımı .....	21
1.5.1 Sıvı Metal Filtrasyonu Teorisi .....	24
1.5.2 Filtre Gereksinimleri .....	29
1.5.2.1 Genel Gereksinimler.....	29
1.5.2.2 Sıvı Metal Yüklenmesindeki (Priming) Gereksinimler.....	29
1.5.2.3 Döküm Sürecindeki Gereksinimler .....	30
1.5.2.4 Filtrasyon Gereksinimleri .....	31
1.5.3 Ticari Uygulamalar.....	33
1.5.3.1 Alüminyum .....	34
1.5.3.2 Demir Döküm.....	35
1.5.3.3 Çelik Döküm .....	36
1.6 Kordiyerit ve Mullit.....	37
1.6.1 Kordiyerit.....	37
1.6.2 Mullit .....	38

<b>BÖLÜM İKİ-DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>42</b>
2.1 Polimer Sünger Malzemesinin Karakterizasyonu ve Seçimi.....	43
2.1.1 Polimer Sünger Malzemelerin Gözenek Boyutlarının Tespiti.....	43
2.1.2 Polimer Sünger Malzemelerin Termal Davranışlarının Tespiti.....	44
2.1.3 Polimer Sünger Malzemelerin Isıl İşlem Sonrası Kimyasal ve Faz Analizi.....	44
2.2 Kordiyerit ve Mullit Faz Sentezi Parametrelerinin Belirlenmesi.....	45
2.2.1 Kordiyerit Sentezi.....	45
2.2.1.1 Kullanılan Hammaddeler.....	45
2.2.1.2 Reçete Oluşturma .....	46
2.2.1.3 Şekillendirme .....	46
2.2.1.4 Sinterleme .....	46
2.2.1.5 Karakterizasyon.....	47
2.2.1.5.1 Kordiyerit Sentezi İçin Kullanılan Hammaddelerin DTA Analizleri.....	47
2.2.1.5.2 Kordiyerit Sentezi İçin Hazırlanan Karışımların DTA Analizleri.....	47
2.2.1.5.3 Kordiyerit Sentezi İçin Sinterlenen Numunelerin XRD Analizleri.....	47
2.2.2 Mullit Sentezi.....	47
2.2.2.1 Kullanılan Hammaddeler.....	47
2.2.2.2 Reçete Oluşturma .....	47
2.2.2.3 Şekillendirme .....	48
2.2.2.4 Sinterleme .....	48
2.2.2.5 Karakterizasyon.....	48
2.2.2.5.1 Mullit Sentezi İçin Kullanılan Hammaddelerin DTA Analizleri ..48	
2.2.2.5.2 Mullit Sentezi İçin Hazırlanan Karışımların DTA Analizleri.....48	
2.2.2.5.3 Mullit Sentezi İçin Sinterlenen Numunelerin XRD Analizleri ....48	
2.3 Kordiyerit ve Mullit Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi .....	49
2.3.1 Kordiyerit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi .....	50
2.3.2 Mullit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi.....	51
2.4 Replikasyon Yöntemiyle Seramik Filtrelerin Şekillendirilmesi .....	52



2.4.1 Kordiyerit Esaslı Seramik Filtrelerin Şekillendirilmesi .....	52
2.4.2 Mullit Esaslı Seramik Filtrelerin Şekillendirilmesi.....	56
2.5 Kordiyerit ve Mullit Esaslı Seramik Filtrelerin Sinterlenmesi .....	60
2.5.1 Kordiyerit Esaslı Seramik Filtrelerin Sinterlenmesi .....	60
2.5.2 Mullit Esaslı Seramik Filtrelerin Sinterlenmesi.....	63
2.6 Karakterizasyon.....	64
2.6.1 Küçülme Davranışlarının Tespiti .....	65
2.6.2 Yoğunluk Testleri.....	65
2.6.3 Üç Nokta Eğme Mukavemeti Testi.....	66
2.6.4 Basma Mukavemeti Testi .....	67
2.6.5 Faz Analizi .....	68
2.6.6 Mikroyapı Analizi .....	68
<b>BÖLÜM ÜÇ-DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR .....</b>	<b>69</b>
3.1 Poliüretan Sünger Malzemelere Uygulanan Analiz Sonuçları .....	69
3.1.1 Poliüretan Sünger Malzemelerin SEM İnceleme Sonuçları .....	69
3.1.2 Poliüretan Sünger Malzemelerin DTA-TG Analiz Sonuçları.....	71
3.1.3 Isıl İşlem Görmüş Polimer Malzemenin SEM-EDS ve XRD Analiz Sonuçları.....	76
3.2 Kordiyerit Sentezinde Yapılan Analiz Sonuçları .....	78
3.2.1 Kordiyerit Sentezi İçin Kullanılan Hammaddelerin DTA Analizleri .....	78
3.2.2 Kordiyerit Sentezi İçin Hazırlanan Karışımların DTA Analizleri .....	79
3.2.3 Kordiyerit Sentezi İçin Hazırlanan Karışımların XRD Analizleri.....	80
3.3 Mullit Sentezinde Yapılan Analiz Sonuçları .....	83
3.3.1 Mullit Sentezi İçin Kullanılan Hammaddelerin DTA analizleri.....	83
3.3.2 Mullit Sentezi İçin Hazırlanan Karışımların DTA Analizleri.....	83
3.3.3 Mullit Sentezi İçin Sinterlenen Numunelerin XRD Analizleri.....	84
3.4 Reolojik Çalışma Sonuçları .....	89
3.4.1 Kordiyerit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi .....	89
3.4.1.1 Darvan-821A Katkılı Kordiyerit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	90

3.4.1.2 Dolapix-CE64 Katkılı Kordiyerit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	92
3.4.2 Mullit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi ..	94
3.4.2.1 Darvan-821A Katkılı Mullit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	95
3.4.2.2 Dolapix-CE64 Katkılı Mullit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	97
3.5 Karakterizasyon Sonuçları .....	99
3.5.1 Kordiyerit Esaslı Numunelerde Karakterizasyon Sonuçları .....	99
3.5.1.1 Küçülme Test Sonuçları.....	99
3.5.1.2 Yoğunluk Test Sonuçları .....	100
3.5.1.3 Üç Nokta Eğme Mukavemeti Test Sonuçları.....	102
3.5.1.4 Basma Mukavemeti Test Sonuçları.....	103
3.5.1.5 XRD Faz Analizi Sonuçları .....	105
3.5.1.6 SEM Mikroyapı Analiz Sonuçları .....	106
3.5.2 Mullit Esaslı Numunelerde Karakterizasyon Sonuçları .....	114
3.5.2.1 Küçülme Test Sonuçları.....	114
3.5.2.2 Yoğunluk Test Sonuçları .....	114
3.5.2.3 Üç Nokta Eğme Mukavemeti Test Sonuçları.....	117
3.5.2.4 Basma Mukavemeti Test Sonuçları.....	117
3.5.2.5 XRD Faz Analizi Sonuçları .....	120
3.5.2.6 Mikroyapı Analizi Sonuçları.....	121
<b>BÖLÜM DÖRT-GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>129</b>
4.1 Sonuçlar .....	129
4.2 Öneriler .....	134
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>135</b>

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

Yüksek oranda gözeneklilik ihtiva eden metal, seramik ve polimerlerin kullanımı günümüzde gittikçe yaygınlaşmakta ve bu tür malzemeler üzerinde özellikle mikroyapı ile malzeme özellikleri arasındaki ilişkiye yönelik araştırma faaliyetleri de artmaktadır (Colombo, 2005). Metalik ve polimerik gözenekli yapıların aksine, kırılğan olmaları nedeniyle seramik malzemelerde gözeneklerden kaçınılır. Yine de, son yıllarda özellikle yüksek sıcaklık, aşındırıcı ve korozif koşulların yer aldığı ortamlarda gözenekli seramiğe ihtiyaç duyulan uygulamaların sayısında artış görülmüştür (Studart, Gonzenbach, Tervoort ve Gauckler, 2006).

Gözenekli seramikler düşük yoğunluk, termal iletkenlik ve dielektrik sabiti ile birlikte yüksek termal şok dayanımı, geçirgenlik ve özgül yüzey alanı gibi özelliklerinin eşsiz kombinasyonu ile bazı mühendislik uygulamalarında vazgeçilmez olmakla birlikte metal ve polimerlere kıyasla yüksek sıcaklık dayanımı ve çevresel kararlılık gerektiren uygulamalarda avantajlar sunmaktadır. Gözenekli seramikler, kendine has özelliklerinden dolayı sıvı metal ve egzoz filtrelerinde, brülör ısıtıcılarda, ısı değiştiricilerde, katalizör taşıyıcı ve kemik yerini alan bio malzemelerde, termal yalıtım malzemelerinde, polimer ve metal matriksli kompozit malzemeler gibi birçok uygulama alanında son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir. Ayrıca hafif zırh malzemelerinin matriks yapısında ve bio malzemelerin üretiminde son zamanlarda büyük araştırmalar yapılmaktadır (Colombo, 2005).

Gözenekli seramiklerin uygulama alanları gözenek yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Gözenek yapıları açık ve kapalı olmak üzere iki temel sınıfa ayrılmaktadır. Kapalı gözenek yapısına sahip gözenekli seramikler refrakter astarları, termal yalıtım malzemeleri ve hafif yapı malzemeleri olarak kullanılırken, açık gözenekli seramik malzemelerin başlıca kullanım alanlarını sıvı metal ve gaz filtreleri teşkil etmektedir (Colombo, 2002).

Gözenekli seramik üretimi için en basit yöntem başlangıçta gözenekli toz kompaktlarının kısmi sinterlenmesi veya katı hal reaksiyonları neticesinde gözenek oluşturan toz karışımlarının sinterlenmesidir (Studart ve diğer, 2006). Günümüze kadar bu yöntem ile  $Al_2O_3$ , SiC,  $TiO_2$  ve hidroksiapatit gibi gözenekli malzemeler başarı ile üretilmiştir (Tang, Fudouzi, Uchikoshi ve Sakka, 2004). Bu yöntem genellikle mikro yapı içinde homojen dağılmış düşük gözeneklilik meydana getirir. Bu basit üretim yöntemine ilaveten, gözenekli seramik üretiminde bir diğer yaygın yöntem ise seramik solüsyon içerisinde çözünmeyen organik uçucu bileşenler (nişasta, karbon siyahı, talaş gibi) kullanarak bu bileşenlerin yapıdan uzaklaştıklarında geride gözenekli bir yapı bırakmasıdır. Bu yöntem ile yüksek oranda gözenekli yapı eldesi için nispeten yüksek oranda uçucu bileşen kullanılması gerekmektedir (Dhara ve Bhargava, 2003).

Gözenekli seramiklerin yeni potansiyel uygulamalarının sayısındaki artışa yönelik olarak, kontrollü mikroyapıya sahip gözenekli seramik üretimi için pek çok yeni yöntem geliştirilmiştir. Bu çok yönlü üretim teknikleri, porozite, gözenek morfolojisi ve dağılımının ayarlanmasına imkân verebilmekte ve buna ilaveten çok farklı kimyasal kompozisyonda seramik malzemelere uygulanabilmektedir (Studart ve diğer, 2006).

Açık gözenekli seramiklerin üretiminde geline son nokta replikasyon yöntemi (polimer sünger yöntemi) olarak adlandırılan polimer menşeli matriks yapının uygun seramik solüsyon ile kaplanıp kurutularak ham mukavemet kazanması, polimer matriksin ısı işlem ile yapıdan uzaklaştırılması ve sinterleme işlemi ile nihai mukavemette gözenekli seramiklerin elde edilmesidir. Bununla birlikte seramik kaplamanın üniform olmaması, kurutma prosesinin kısa sürelerde ve kontrollü yapılamaması, bağlayıcı ve polimer bazlı matriks yapının seramik bünyeden uzaklaştırılması proseslerinde mekanik özelliklerin olumsuz etkilenmesi bu konu üzerindeki araştırmaları yoğunlaştırmıştır.

Bu doktora tezi kapsamında, replikasyon yöntemi ile yerel hammadde kaynaklarından kordiyerit ve mullit sentezlenerek açık gözenekli seramik köpük filtre malzemelerin üretimi ve partikül karbür katkısı ile özelliklerini iyileştirme imkânları araştırılmıştır.

Çalışmanın başlangıç aşamasında, replikasyon yöntemi ile açık gözenekli seramik köpük filtre üretiminde iskelet yapıyı teşkil edecek polimer esaslı sünger malzemenin yapısal parametreleri ve termal davranışları gibi teknik özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sonraki aşamada kordiyerit ve mullit faz sentezi için hammadde karışım oranlarının ve gerekli ısıl işlem parametrelerinin belirlenmesi, bu hammadde karışımlarının sulu sistemde seramik solüsyon haline getirilmesi ve replikasyon yöntemi için uygun reolojik özelliklerin sağlanmasında katı/su/dağıtıcı oranlarının belirlenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Son aşamada, seramik solüsyon ile kaplanmış polimer sünger yapının kurutulması, yapıdan polimer sünger matriksin yakılarak uzaklaştırılması ve sinterleme işlemleri neticesinde deney numuneleri elde edilmiştir. Numuneler üzerinde uygulanan testler sonucunda, silisyum karbür partikül katkısının filtre malzemelerin özellikleri üzerindeki etkileri irdelenmiştir.

Birinci bölüm içerisinde köpük seramiklerin tanımı, üretim yöntemleri, kullanım alanları, sıvı metal filtrasyonu ve köpük seramik filtre uygulamaları, kordiyerit ve mullit ile ilgili temel bilgiler verilmiştir. Köpük seramik filtre üretiminde yaygın olarak kullanılan replikasyon yöntemi detaylı bir şekilde anlatılmıştır. İkinci bölümde deney numunelerinin üretilmesi öncesinde yapılan ön hazırlık çalışmaları ve deney numunelerinin üretilmesi ile ilgili bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde ise ön çalışmalardaki karakterizasyon sonuçları ile deney numunelerine uygulanan testlerin sonuçları verilerek kordiyerit ve mullit esaslı filtrelere yapılan silisyum karbür ilavesinin filtrelerin mikroyapı ve faz yapısında meydana getirdiği değişiklikler ile mekanik ve fiziksel özelliklerine olan etkileri tartışılmıştır. Dördüncü bölümde çalışma sonucu varılan genel sonuçlar ve öneriler verilmiştir.

## 1.1 Köpük Seramikler

Gözenekli seramikler şekillerine göre 2 genel kategoride sınıflandırılabilir. Bunlar petek şekilli (honeycomb) ve köpük (foam) seramiklerdir. Petek şekilli seramikler presleme ya da ekstrüzyon yöntemiyle üretilen 2 boyutlu gözenek yapılı malzemelerdir (Woyansky, Scott ve Minnear, 1992). Petek şekillideki 2 boyutlu dizilimin aksine köpük seramikler içi boş poligonların 3 boyutlu diziliminden oluşmaktadır (Vedula, 1997).

Petek şekilli seramiklerde hücreler, hexagonal, kare, üçgen veya diğer şekillerde düzenli olarak dizilimdedirler (Jain, Johnson, Ganesh, Saha ve Mahajan, 2003). Presle şekillendirilmiş petek seramiklerde hücreler daire şekilli, ekstrüzyonla şekillendirilmiş petek seramiklerde ise hücreler kare şekilli yapılar olarak karakterize edilirler. Köpük seramikler ise rasgele dizilimde onikiyüzlü hücreler ile karakterize edilirler (Taslicukur, Balaban ve Kuskonmaz, 2007).

Özellikle sıvı filtrasyonuna yönelik uygulamalarda petek şekilli ve köpük seramik malzemelerin birbirinden ayrıldıkları temel nokta geçirgenlik ve mukavemet özellikleridir. Geçirgenlik, yüksek oranda gözenek (% 70–90) ihtiva etmesinden dolayı köpük seramiklerde yüksek iken petek şekilli seramiklerde daha az gözeneklilik oranından dolayı düşüktür. Mekanik özellikleri açısından irdelendiğinde köpük seramiklerin iskelet yapıyı oluşturan seramik ağın ince olması ve seramik ağ uçlarında oluşan üçgen şekilli boşluklardan dolayı petek şekilli seramiklere nazaran daha düşük mukavemetli olduğu görülür (Woyansky, Scott ve Minnear, 1992).

Köpük seramikler genellikle 10  $\mu\text{m}$ –5 mm aralığında büyük boşluklar ihtiva eden gözenekli malzemelerin bir sınıfıdır. Hücre olarak adlandırılan bu boşluklar seramik duvar ile çevrelenebilir (kapalı hücreli) ya da birbirleriyle temas halinde yalnız hücre uçlarında (strut) seramik bağ ile bağlanmasından (açık hücreli) oluşabilir (Jayasinghe ve Edirisinghe, 2002).

Köpük seramiklerin kendisine has özellikleri, mikroyapı ve kompozisyon kontrolü ile spesifik uygulamalar için tasarlanabilir. Açık ve kapalı gözenek yapısında, gözenek boyut dağılımında ve gözenek morfolojisindeki değişiklikler malzeme özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olabilir. Bütün bu mikro yapısal özellikler gözenekli malzeme üretiminde kullanılan üretim yöntemi tarafından doğrudan etkilenmektedir (Stuart ve diğer, 2006). Köpük seramikler; uçucu partikül katkıları, polimer altlıklar ve son zamanlarda sol-jel yöntemi kullanılarak nanometre mertebesinde milimetre mertebesine kadar geniş bir gözenek boyut aralığında üretilmektedir (Pradhan ve Bhargava, 2005). Örneğin, sol-jel yöntemi ile üretilen köpük seramikler nanometre boyutunda gözenekliliğe sahip iken, replikasyon yöntemiyle üretilen köpük seramikler ise milimetre mertebesinde gözenekliliğe sahiptir (Peng, Fan ve Evans, 2000). Tamamen açık gözenekli köpük seramikler ise iyi bilinen ve en yaygın yöntem olan polimer sünger (replikasyon) yöntemiyle üretilirler (Prabhakaran, Gokhale, Sharma ve Lal, 2005).

Tablo 1.1'de köpük seramiklerin bazı karakteristik özellikleri verilmiştir (Colombo, 2002).

Tablo 1.1 Köpük seramiklerin bazı karakteristik özellikleri

Bulk Yoğunluk ( $\text{gr/cm}^3$ )	0,1–1,5
Eğme Mukavemeti (MPa)	0,5–30
Basma Mukavemeti (MPa)	0,5–80
Max. Kullanım Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	1000–2000
Termal İletkenlik (W/m.K)	0,1–1
Termal Genleşme Katsayısı	$1-9 \times 10^{-6}$
Gözeneklilik (%)	80–90

## 1.2 Köpük Seramik Üretim Yöntemleri

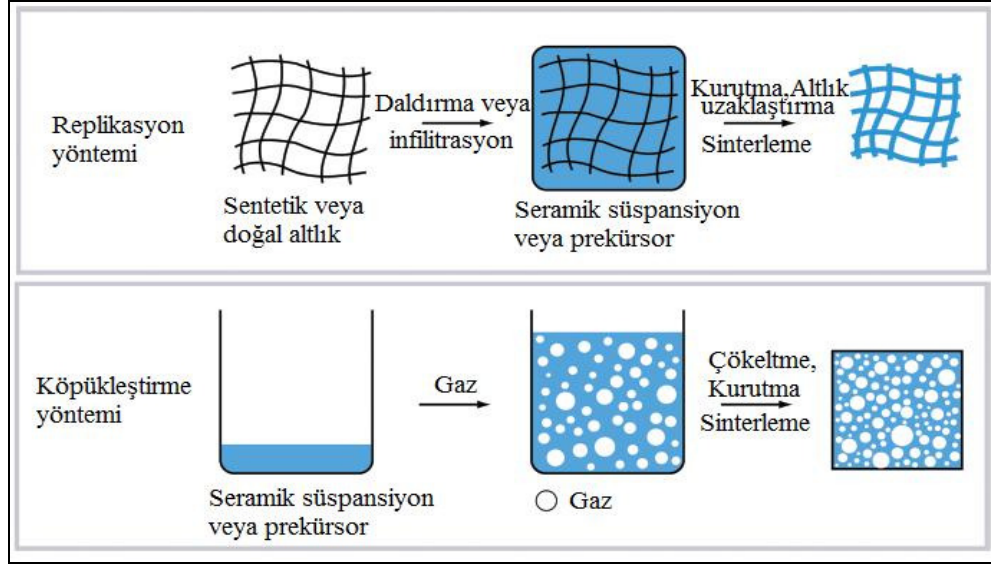
Başlıca köpük seramik üretim yöntemleri; replikasyon yöntemi, doğrudan köpükleştirme ve karbon preformların CVD/CVI (Chemical Vapour Deposition/Chemical Vapour Infiltration) yöntemleriyle kaplanmasıdır (Colombo, 2002).

Replikasyon yöntemiyle; polimer menşeli açık gözenekli sünger malzemenin uygun seramik solüsyon ile kaplanması, fazla solüsyonun uzaklaştırılması ve kurutma işlemlerinden sonra sünger malzemesinin yakılarak yapıdan uzaklaştırılması neticesinde nihai sinterleme ile köpük seramik üretimi gerçekleştirilir (Colombo, 2002).

Doğrudan köpükleştirme yöntemiyle; arzu edilen seramik komponentlerin çeşitli organik bileşenlerle karıştırılıp malzeme içinde gaz kabarcığı oluşturacak bir gaz hareketinin (köpükleştirici katkı, mekaniksel karıştırma, gaz enjeksiyonu. vb) sağlanması ile köpük yapı elde edilir. Nihai gözenekli seramik malzeme kurutulup sinterlenir (Colombo, 2002). 1973 yılında Sunderman tarafından geliştirilen bu yöntemde, köpükleştirici katkıların ve surfektantların dikkatli bir şekilde seçimi ile üniform köpükleşme ve hücre geometrisi ayarlanabilir (Sharafat, Ghoniem, Williams ve Babcock, 2004). Bu proses ile hem açık hem de kapalı gözenekli köpükler üretilebilirken kapalı gözenekli seramik malzemelerin üretimi daha yaygındır (Bhaduri, 1994). Seramik solüsyona köpükleştirici madde katılarak mekaniksel karıştırma ile köpük seramik üretimine örnek jel döküm (gel-casting) yöntemidir (Luyten, Mullens, Cooymans, De Wilde, Thijs ve Kemps, 2009). Bu yöntem ile % 90'ın üzerinde gözenekliliğe ve 30–1000 µm aralığında gözenek boyutuna sahip köpük seramik üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Dhara ve Bhargava, 2006).

Şekil 1.1'de makro gözenekli seramik üretiminde uygulanan bazı yöntemlerin şematik gösterimi verilmiştir (Studart ve diğer, 2006).



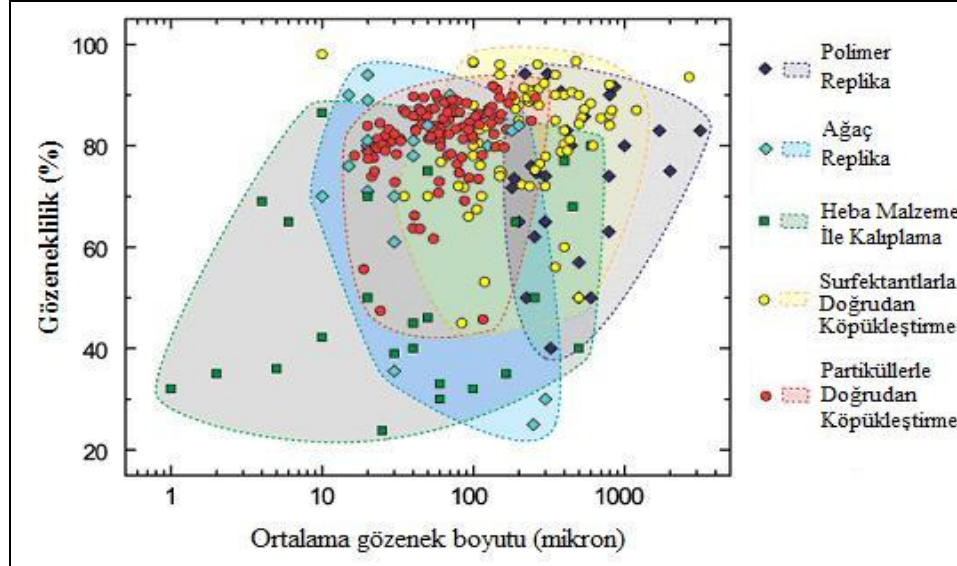


Şekil 1.1 Makro gözenekli seramik üretiminde uygulanan bazı yöntemlerin şematik gösterimi.

Doğrudan köpükleştirme yöntemi ile üretilen köpük seramiklerin replikasyon yöntemiyle üretilen ağ yapılı köpük seramiklere göre bir takım avantajları vardır. Bunlar; belirli şekillerde, kompozisyonda ve yoğunluktaki yapının köpükleştirme yöntemi ile kolaylıkla üretilebilmesidir. Küçük gözenek çaplı kapalı gözenekli seramikler replikasyon yöntemiyle üretilememektedir (Woyansky ve diğer, 1992).

Replikasyon yöntemi ile üretilen köpük seramikler, yüksek oranda ve üniform gözenek yapısında olmalarına karşın, küçük gözeneklere sahip değildir. Köpükleştirme yöntemiyle üretilen seramiklerin mikrometre mertebesinde küçük gözeneklere sahip olması geniş bir yüzey alanı sağlar, ancak bu malzemelerde gözeneklilik oranı düşüktür. Özellikle sıvı metal filtrasyonu için yüksek oranda gözeneklilik ve geniş yüzey alanına birlikte ihtiyaç vardır (Han, Li ve Chen, 2003).

Şekil 1.2'de farklı yöntemlerle elde edilen köpük seramiklerin gözeneklilik ve ortalama gözenek boyutlarını gösteren grafik verilmiştir (Stuart ve diğer, 2006).



Şekil 1.2 Replikasyon, heba malzeme ile kalıplama ve doğrudan köpükleştirme yöntemleriyle elde edilen malzemelerde gözeneklilik ve ortalama gözenek boyutu.

Şekil 1.2’de görüldüğü üzere, polimer replika yöntemiyle üretilen makro gözenekli seramiklerin açık gözeneklilik oranı % 40–95 aralığında gözenek büyüklükleri ise 200  $\mu\text{m}$ –3 mm aralığında değişmektedir. Oldukça dar hücreli polimer süngerlerin seramik solüsyon ile emdirilmesindeki zorluklar nedeniyle replikasyon yöntemiyle üretilen gözenekli seramiklerin minimum gözenek boyutu yaklaşık 200 mikron ile sınırlıdır (Stuart ve diğer, 2006).

Replikasyon veya doğrudan köpükleştirme yöntemleri toplam hacimde % 70’den % 90’lara varan oranlarda gözenekliliğe sahip seramik yapı eldesine imkân verirken bu üretim yöntemleri köpük seramiklerin hücre morfolojisinde olduğu kadar özelliklerinde de farklılıklar meydana getirir. Replikasyon yöntemi ile elde edilen köpük seramikler, seramik solüsyon veya prekürsör içerikli bir solüsyonun doğrudan köpükleştirilmesi ile elde edilen köpük seramiklerle mukayese edildiğinde düşük mekaniksel mukavemete ve yüksek geçirgenliğe sahiptir (Colombo ve Bernardo, 2003). Bütün köpük seramiklerin en önemli karakteristiklerinden birisi bağlı yoğunlukları (bulk yoğunluklarının katı yoğunluğuna olan oranı) tipik olarak 0,3’ün altındadır (Dhara, Pradhan, Ghosh ve Bhargava, 2005).

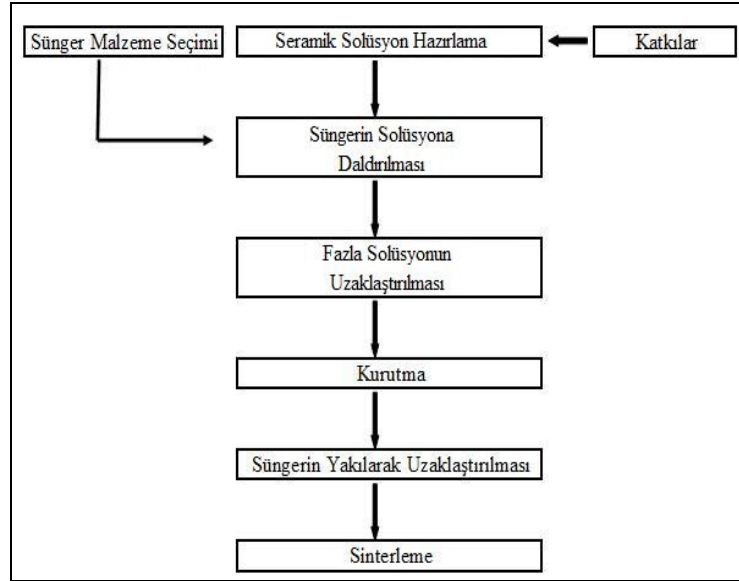
Karbon preformların CVD/CVI yöntemiyle kaplanması; termoset polimer (veya polisilan/polikarbosilan) köpüklerin pirolizi ile karbon iskelet yapısının elde edilmesi ve bu yapılar çeşitli oksit dışı seramiklerin CVD/CVI yöntemleriyle kaplanması prensibine dayanmaktadır (Colombo, 2002). Bu yöntem, köpüklerin sistem içerisinde altlık olarak kullanılacağı bir CVD (Chemical vapor deposition) reaktörü gerektirir. Piroliz edilmiş köpükler sistem içerisinde uygulanan reaktant gazlar ile üniform olarak kaplanırlar. Üniform büyüklükte gözeneklerin kontrollü bir şekilde üretimi mümkün iken sinterleme prosesi sıklıkla yüksek sıcaklıklar ve uzun süreler gerektirir (Bhaduri, 1994). Tablo 1.2’de bazı köpük seramik üretim yöntemlerinin karşılaştırılması verilmiştir (Woyansky ve diğer, 1992).

Tablo 1.2 Köpük seramiklerin üretim yöntemlerinin karşılaştırılması

<b>Üretim Yöntemi</b>	<b>Gözenek yapısı</b>	<b>Gözenek dağılımı</b>	<b>Gözenek büyüklüğü</b>	<b>Mekanik özellikler</b>	<b>Maliyet</b>
Replikasyon	Açık gözenekli	Üniform	Milimetre mertebesinde	Mukavemet düşük	Ucuz
Doğrudan köpükleştirme	Açık ve kapalı gözenekli	Kontrolü zor	Mikron mertebesinde	Mukavemet yüksek	Pahalı

### 1.3 Replikasyon Yöntemi İle Köpük Seramik Üretimi

Replikasyon tekniği gerçekte makro gözenekli seramik üretimi için kullanılan ilk yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntem, orijinal gözenekli malzeme ile aynı morfolojiyi sergileyecek makro gözenekli seramik malzeme üretimi için hücrel bir yapıyı seramik bir solüsyon ya da prekürsor (öncül malzeme) solüsyonuna daldırma prensibine dayanmaktadır. Orijinal buluş, 1960’li yılların başında Schwartzwalder ve Somers’in değişik gözenek büyüklüklerinde, porozitede ve kimyasal kompozisyonda seramik malzeme üretmek için polimer sünger kullanmasıyla başlamıştır. Replika tekniği ile makro gözenekli malzeme üretimi için pek çok doğal ya da sentetik hücrel yapılar altlık malzeme olarak kullanılabilir. Makro gözenekli seramik malzeme üretimi için sünger replika tekniği en popüler metot haline geldiğinden bu yana günümüzde sıvı metal filtrasyonu için seramik filtre üretiminde endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Stuart ve diğer, 2006). Replika tekniği ile üretimde proses akım şeması Şekil 1.3’de verildiği gibidir (Scheffler ve Colombo, 2005).



Şekil 1.3 Replikasyon yöntemiyle köpük seramik üretim akım şeması.

Arzu edilen performansa sahip köpük seramik üretimi için; polimer altlık seçimi, seramik solüsyon hazırlama ve daldırma, kurutma, organiklerin yapıdan uzaklaştırılması ve seramik yapının sinterlenmesi aşamalarını kapsayan ısı işlemler gibi pek çok proses aşamalarının optimize edilmesi gerekmektedir (Montanaro, Jorand, Fantozzi ve Negro, 1998).

Poliüretan (PU), polivinil klorid (PVC), polysiterin (PS) ve selüloz gibi çeşitli sünger türleri açık gözenekli seramik malzeme üretimi için uygundur (Scheffler ve Colombo, 2005). Süngerin gözenek çapı nihai ürünün pişme küçülmesinden sonraki gözenek çapını belirleyici bir faktördür. Replika tekniğinin endüstride yaygın olarak kullanımının ana nedeni; bu yöntemin en çekici özelliklerinden birisi olan farklı gözenekte sünger altlıkların seçimi ile malzeme gözenek boyutunun kolaylıkla kontrol edilebilir olmasıdır (Wen, Han, Liang ve Li, 2008). Gözenekli seramiklerin gözenekliliği gözenek çapı ya da inch başına düşen gözenek yoğunluğu PPI (pores per inch) ile ifade edilir. Tipik olarak gözenek çapı 0,01 ile 2 mm arasında değişirken, gözenek yoğunluğu da 10 ile 100 PPI arasında değişmektedir (Sharafat ve diğer, 2004).

Diğer taraftan, sünger malzemesi nihai seramik malzemenin sinterlenmesi için gereken sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda yanıp uzaklaşmaktadır. Poliüretan düşük yumuşama sıcaklığına sahip olmasından dolayı sünger malzemesi olarak özellikle tercih edilen bir malzemedir (Woyansky ve diğer, 1992).

Replikasyon yöntemiyle polimer matriks üzerine kaplanacak seramik solüsyon; seramik partiküller, su ve katkı maddelerinden oluşmaktadır. Seramik partiküller kullanım yerine has ve nihai ürünün arzu edilen özelliklerde olmasına yönelik seçilirler. Örneğin, sıvı metal filtrasyonunda kullanılacak bir seramik filtre üretimi için yüksek sıcaklıklara ve sıvı metalin kimyasal etkilerine karşı dayanıklı seramik malzemeler seçilir (Woyansky ve diğer, 1992). Bu yöntemle üretilen gözenekli seramiklere örnek olarak; kordiyerit, mullit, silisyum karbür, alümina, kısmi stabilize zirkonya, bazı kompozit sistemler (SiC-alümina, Alümina-zirkonya, Alümina-mullit, Mullit-zirkonya) verilebilir (Zhu, Jiang ve Tan, 2002). Kullanılan seramik hammadde partikül boyutları çoğunlukla 45 mikron altındadır. Solüsyon içerisinde partikül taşıyıcı olarak çoğunlukla su kullanılır ve miktarı toplam solüsyon miktarının % 10'u ile 40'ı arasında değişmektedir (Woyansky ve diğer, 1992). Seramik solüsyonun ihtiva ettiği katı yüzde oranı çok değişken olup genellikle % 50–70 aralığındadır. Yüksek katı konsantrasyonlarında seramik solüsyon çok aşırı viskoz olur ve partiküller bu durumda sünger yapısı içerisine girmekte zorlanır ve bu nedenle de süngere katı yüklemesi azalır (Montanaro ve diğer, 1998).

Seramik solüsyonun sünger yapısına girişini kolaylaştırmak için katkı maddeleri kullanılır. Seramik solüsyon hazırlamada kullanılan başlıca katkı maddeleri; bağlayıcı, reolojik özellikleri modifiye edici ve köpükleşmeyi önleyici katkılardır. Bağlayıcılar, seramik yapının polimer yüzeyine kaplanması ile kurutma işlemi sonrası ham mukavemet ve polimer uzaklaştırma işleminde yapının bozulmasını önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Reolojik katkılar, seramik solüsyonun polimer süngere emdirilmesi işleminde yeterli akışkanlıkta olmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Köpükleşmeyi önleyici katkılar ise, gözenekli yapıda köprü veya pencere olarak adlandırılan formda yapıların oluşma eğilimini azaltmak amacıyla kullanılmaktadır (Woyansky ve diğer, 1992).

Kaplama işlemi için polimer süngerin seçimi ve seramik solüsyonun hazırlanmasından sonraki proses süngere seramik solüsyon emdirilmesidir. Bunun için sünger sıkıştırılır, içerisindeki hava uzaklaştırılıp seramik solüsyona daldırılarak genişlemesine müsaade edilir. Böylelikle seramik solüsyon süngerin açık hücrelerine infiltre olur. Bir sonraki aşamada sünger içerisine infiltre olmuş fazla solüsyonun uzaklaştırılması için santifürüleme veya silindirler arasında sıkıştırma yapılır (Woyansky ve diğer, 1992). Silindirler arasında sıkıştırma aşamasında, seramik solüsyon içerisine daldırılmış polimer sünger silindirler arasından geçirilerek fazla solüsyonun sünger yapıdan uzaklaştırılması sağlanır (Zhu ve diğer, 2002). Bu aşamada silindirler tarafından uygulanan kayma koşulları altında seramik solüsyonun süngerden kısmen uzaklaştırılabilir akışkanlıkta olması ve yapı içerisinde kalan seramik yaş kaplamanın da damlamayacak kadar yeterli viskozitede olması gerekmektedir (Stuart ve diğer, 2006).

Birçok araştırmacı seramik solüsyonun reolojik özelliklerinin köpük seramiklerin kalitesine etki ettiğine dikkat çekmiş (Buciuman ve Czarnetzki, 2003) ve polimer sünger üzerindeki seramik kaplama kalitesinin kuvvetli bir şekilde seramik solüsyonun viskozitesine ve süngerin yoğunluğuna bağlı olduğunu (Nor, Hong, Ahmad ve Akil, 2008) ifade etmişlerdir.

Polimer sünger altlık üzerine seramik kaplamanın kaliteli bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için, seramik solüsyonun pseudo-plastik veya shear-thinning davranışı gibi özel reolojik karakteristiklere sahip olması gerekmektedir. Bu karakteristiğin manası yüksek bir kayma hızı (shear rate) uygulandığında viskozitenin düşmesi ancak kayma hızı düşürüldüğünde ise viskozitenin artması demektir. Bu özellik altlık üzerine kolay kaplama sağlarken diğer taraftan kaplama sonrası seramik solüsyon viskozitesinin artması solüsyonun altlık malzemesine tutunmasını sağlar (Brown ve Green, 1994). Bir başka yazarın ifadesine göre ise; silindirler arası sıkıştırma işleminde seramik solüsyonun arzu edilen reolojik özelliğinin tiksotropik ya da shear-thinning davranışta olmasıdır. Seramik solüsyonun tiksotropik davranışı genellikle akış eğrisindeki gidiş ve geliş yönü arasındaki tiksotropik döngünün ölçümü ile karakterize edilir. Solüsyon içerisindeki

bağ zincirlerinin kırılması ve deflokülasyon olayının gerçekleşmesinden dolayı geliş yönündeki eğride shear stres (kayma gerilmesi) azalacaktır. Bunun manası seramik solüsyon içerisine polimer sünger daldırıldığında solüsyonun sünger ağ yapısı içerisine girebilecek, doldurabilecek ve yapıyı üniform olarak kaplayabilecek yeterli akışkanlıkta olması ve akabinde statik koşullar altında sünger içerisinde kalabilmesi için yeterli viskoziteye gelebilmesi demektir (Negahdari ve Solati, 2005).

5 s<sup>-1</sup> shear rate'de 10-30 Pa.s viskoziteden 100 s<sup>-1</sup> shear rate'de 1-6 Pa.s'e azalan viskoziteye sahip solüsyonların bu proses için uygun olduğu görülmüştür. Bu shear-thinning davranışı, kil, kolloidal silika, karboksil metil selüloz ve polietilen oksit gibi tiksotropik ve kalınlaştırıcı katkıların dağıtıcılar (dispersantlar) ile kombinasyonu neticesinde sağlanabilmektedir (Studart ve diğer, 2006).

Polimer sünger üzerine solüsyon yüklemesi silindirler arası mesafeye ve geçirim (sıkıştırma) sayısına bağlıdır. Bu parametrelerin optimizasyonu geniş çapta üniform özellikte açık gözenekli seramik malzeme üretimi için önemlidir. Geniş çapta üniform özellik, numunenin farklı bölgelerinde kaplama kalınlığının değişkenliği ve kapalı hücre ya da hücre duvarları olarak ifade edilir. 12 mm kalınlıkta dikdörtgen şekilli numuneler için, en iyi sıkıştırma işlemi silindirler arası mesafenin numuneyi % 75-87 arasında sıkıştırmasını sağlayacak açıklıkta ayarlanarak 2 ya da 3 kez geçirilmesinden oluşmaktadır. Sıkıştırma yüzdesindeki değişim, ilk sıkıştırma işleminde süngerden uzaklaştırılan solüsyonun miktarını değiştirmektedir. İlave sıkıştırma işlemi daha az solüsyon uzaklaştırır fakat sıklıkla içeride kalan solüsyonu yeniden dağıtarak geniş çapta üniform özelliği artırır. Bununla birlikte, dolu hücreler ve hücre yüzeyleri sıklıkla sıkıştırma boyunca silindirlere dik olan numune yüzeylerinde ya da yakınında kalır. Bu yüzeyler çoğu zaman tekrarlanan sıkıştırma işlemlerinden sonra bile dolu hücre yapısını muhafaza eder. Bu durum muhtemelen bu dik yüzeyler boyunca uzaklaştırılan solüsyonun fazlalığından kaynaklanır ancak kalan solüsyonun sünger yapıdan uzaklaştırılması için yeterli kuvvet yoktur. Bu nedenle, silindirler arasına sokulan numunenin çevrilerek geçirilmesi ilk geçirimdeki sıkıştırılan yüzeyler ile ikinci geçirimdeki dik yüzeylerin birbirleriyle bağlantılı olmasına ve böylelikle de geniş çapta üniform özelliğe katkı sağlamaktadır (Brown ve Green, 1994).

Fazla solüsyonun yapıdan uzaklaştırılması sonrası seramik kaplı sünger kurutularak seramik partiküllerin sünger yüzeyinde toplanması sağlanır. Kurutma işlemi açık havada, kurutucu fırın içerisinde veya mikrodalga ısıtma yöntemiyle gerçekleştirilir. Açık havada kurutma işlemi 8 ile 24 saat arasında, kurutucu fırında 15 dakika ile 6 saat arasında iken mikrodalga ile kurutma işleminde bu süre 5 ile 30 dakika gibi kısa bir süre olarak karşımıza çıkmaktadır (Senguttuvan, Kalsi, Sharda ve Das, 2001).

Kurutulan seramik kaplı sünger düşük sıcaklıklarda polimer süngerin yakılması amacıyla ısıtma tabii tutulur. Eğer ısıtma hızı çok hızlı olursa, polimer kütle geride boşluklar ve kusurlar oluşturarak buharlaşır. Eğer ısıtma hızı çok yavaş olursa bu durumda proses ekonomik olmayan uzun sürelerde gerçekleşir. Polimer süngerin yapıdan uzaklaştırılmasından önce diferansiyel termal analiz (DTA) çalışmalarının yürütülerek polimer süngerin uzaklaştığı sıcaklık aralıklarının belirlenmesi avantaj sağlamaktadır (Bhaduri, 1994). Isıtma hızı genellikle, polimer malzemenin seramik kaplı strut içerisinde gerilim oluşturmadan difüzyonu ve parçalanabilmesi için 1 °C/dakika'dan daha yavaş bir hızda uygulanır. Polimer malzemenin yanma sıcaklıklarında strutların çatlamasını önleyecek yeterli direnci sağlamak amacıyla solüsyon aşamasında bağlayıcı ve plastikleştirici katkıları ilave edilebilir. Alüminyum orto fosfat, potasyum ve sodyum silikat, magnezyum orto borat, hidrate alümina, koloidal silika, polivinil bütral tipik olarak kullanılan bağlayıcılardır (Studart ve diğer, 2006).

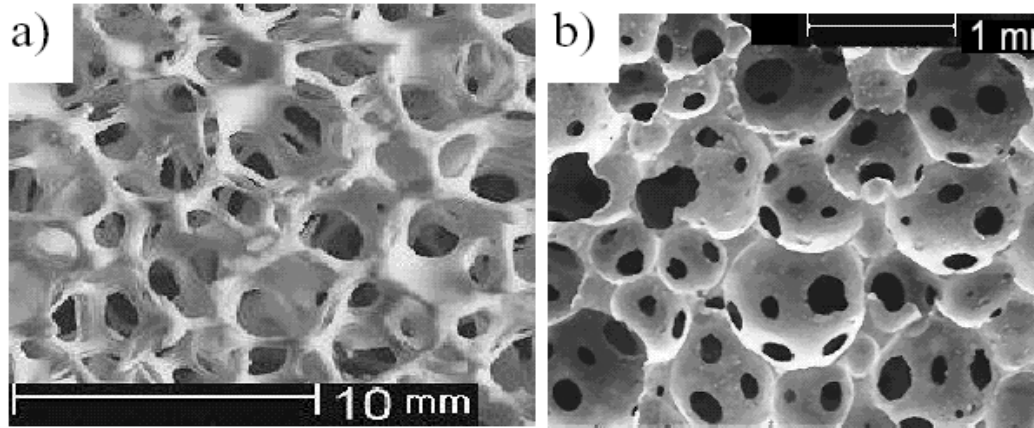
Gözenekli seramik yapının eldesinde nihai aşama sinterleme işlemiyle seramik ağ yapının yoğunlaştırılmasıdır. Sinterleme sıcaklığı, süresi ve atmosferi kullanılan seramik başlangıç malzemesine ve arzu edilen nihai özelliklere bağlı olarak seçilir (Woyansky ve diğer, 1992).

Basit, çok yönlü ve ucuz bir yöntem olan replikasyon yöntemi milimetre mertebesinde köpük seramiklerin üretimini mümkün kılarken beraberinde içi boş strutlar meydana getirir (Oliveira, Dias, Vaz ve Fernandes, 2006). Ayrıca yapıdaki seramik ağın inceliğinden dolayı polimer sünger yöntemiyle üretilen gözenekli



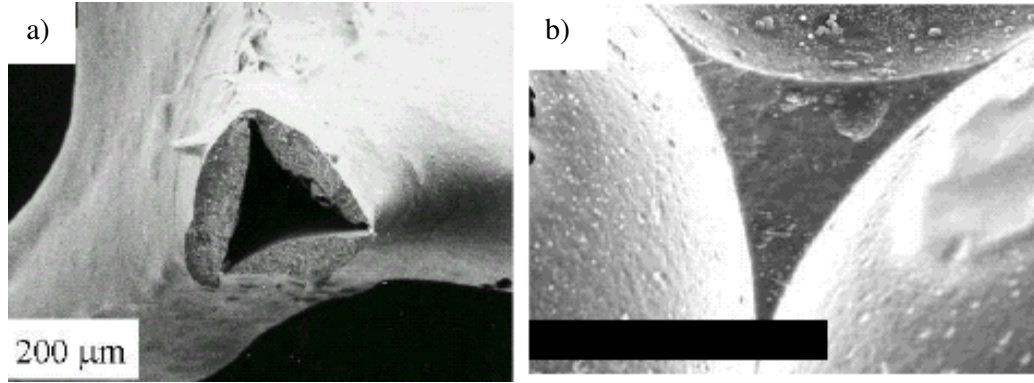
seramikler düşük mukavemet ve kırılma tokluğu değerlerine sahip olmaktadır (Zhu, Jiang, Tan ve Zhang, 2001). Söz konusu bu olumsuzluklar köpük seramikleri yapısal gerilmelere karşı hassasiyetli ve uygulama alanlarını sınırlayıcı yapmaktadır (Sharafat ve diğer, 2004). Köpük seramiklerin özellikle filtrasyon uygulamalarında sıcak sıvı metal veya gazların korozif ortamına, yüksek sıcaklıklara ve termal şoklara dayanabilecek yeterlilikte mukavemete sahip olması büyük önem arz eder (Woyansky ve diğer, 1992).

Şekil 1.4 ve 1.5’de replikasyon ve doğrudan köpükleştirme yöntemleriyle üretilen köpük seramik filtrelerin sırasıyla makro ve mikro boyutta görüntüleri verilmiştir (Colombo, 2002).



Şekil 1.4 Replikasyon yöntemiyle üretilmiş SiC köpük seramik filtre (a), silikon reçinenin doğrudan köpükleştirilmesiyle üretilmiş SiOC seramik filtre (b).

Şekil 1.4 a’da replikasyon yöntemiyle üretilen birbirine bağlı açık hücreli seramik ağ yapısı gözlenirken 1.4 b’de ise doğrudan köpükleştirme yöntemiyle üretilen açık ve kapalı gözeneklere sahip hücre yapısı gözlenmektedir. İki yapı arasındaki bir diğer önemli fark Şekil 1.5 a’daki gibi replikasyon yöntemi ile üretilen köpük seramiklerde polimerin yanma sonrası yapıda geriye kalan keskin köşeli ve içi boş seramik hücre uçları mevcut iken Şekil 1.5 b’de ise doğrudan köpükleştirmeyle üretilen seramiklerde daha yoğun bir hücre yüzeyi gözlenmektedir (Colombo, 2002).



Şekil 1.5 Replikasyon yöntemiyle üretilen köpük seramik mikroyapı görüntüsü (a), doğrudan köpükleştirme yöntemi ile üretilen köpük seramik mikroyapı görüntüsü (b).

Strut kusurları polimerden türetilmiş gözenekli seramiklerin basma dayanımlarını açık gözenekli seramik malzemeler için hesaplanan teorik değerın altına düşürmektedir. Bu kusurları önlemek amacıyla, bir takım katkıları ile sünger yüzeyindeki seramik solüsyonun ıslatılabilirliğinin artırılması, seramik strut içerisindeki açıklık ve çatlakların ikinci bir kaplama ile doldurulması ve fiber takviyesi gibi bir takım yaklaşımlar ortaya konulmuştur (Stuart ve diğer, 2006).

Replikasyon yöntemiyle üretilen köpük seramiklerin mukavemetini arttırmak için geliştirilen başlıca teknikler;

- Seramik solüsyona fiber takviyesi
- Yeniden kaplama ile kaplama kalınlığının artırılması
- Reaksiyon bağı seramik üretimi
- Seramik solüsyon yerine polimerik seramik prekürsör solüsyonu kullanımı
- Kontrollü sinterleme
- Proses parametrelerinin optimizasyonudur.

Köpük seramiklerin mekanik özelliklerini iyileştirmede uygulanan yöntemlerden en yaygın olanlarından birisi seramik yapı içerisine fiber takviyesidir. Tipik olarak, seramik solüsyon ya da kimyasal karışım içerisine yaklaşık % 1,5 oranında fiber takviyesi yapılır. Alümina silikatlar, karbon, grafit, zirkonya, silisyum karbür ve alümina gibi çeşitli fiberler köpük seramiklerin mukavemetlerini arttırmada

kullanılmıştır. Bununla birlikte, fiber içerikli bir seramik solüsyonun polimer süngere üniform olarak emdirilmesi zor olmasına rağmen infiltrasyon işlemi boyunca vakum uygulama ve solüsyonun sünger üzerine spray tekniği ile kaplanması gibi çeşitli yaklaşımlar uygulanmıştır (Nangrejo, Bao ve Edirisinghe, 2000).

Seramik kaplama kalınlığının artırılması için pek çok yöntem denenmiştir. Bu yöntemler; süngeri püskürtme ile veya emdirme sonrası tekrar daldırma ile yeniden kaplamadır. Ancak sünger altlık içeren kurumuş bünyenin püskürtme veya daldırma yöntemiyle tekrar kaplanması oldukça zordur. Çünkü püskürtme veya daldırma ile önceden kaplanmış seramik yapının bir kısmı suyla ayrışabilir ve yapı zayıflayabilir (Zhu ve diğer, 2001). Ayrıca, ilk kaplamadaki açıklıkların doldurulması ve ince bölgelerin kaplanması amacıyla düşünülen ikinci kaplama işleminin uygulanabilirliği orijinal ilk kaplamanın sıkıştırılması durumunda yapı bozulacağı için oldukça zordur. Bu nedenle ikinci kaplamada kullanılacak solüsyonun süngeri sıkıştırmaksızın yerçekimi kuvvetiyle kendi halinde süzülebilecek yeterli akışkanlıkta olması gerekmektedir. Eğer solüsyon çok fazla yoğun ise fazla solüsyon yapı içerisinde kalarak özellikle numunenin orta kısmına yakın bölgelerdeki hücrelerin kapanmasına neden olabilir. Eğer solüsyon çok akışkan ise bir önceki seramik kaplamanın çözünmesine neden olabilir (Brown ve Green, 1994).

Reaksiyon bağlı seramik üretimi ilgili yaklaşım ince taneli yapı oluşturarak malzeme mukavemetini arttırmayı amaçlar (Luyten, Cooymans ve Wilde, 2002). Son zamanlardaki araştırmalar geleneksel  $Al_2O_3$  toz malzemesi yerine reaksiyon bağlı  $Al_2O_3$  kullanıldığında yüksek mukavemet elde edildiğini göstermiştir. Mukavemette faydalı etki tane sınırlarında çok az ya da hiç camsı faz olmaksızın daha ince tane boyutlu yapı eldesi ile açıklanmıştır. Bu malzemeler  $Al/Al_2O_3$  toz karışımlarının etkin öğütme işlemi ile ve şekillendirme sonrası oksitlenmesi ile üretilmiştir. Alüminyumun oksitlenmesi kuvvetli ekzotermik reaksiyon ile gerçekleştiğinden bu durum ısı işlem sürecinde strut içerisinde çatlamalara sebebiyet verebileceğinden reaksiyon bağlı köpük seramik üretiminde kritik aşamalardan birisidir (Luyten, Thijs, Vandermeulen, Mullens, Wallaeyns ve Mortelmans, 2005).

Replikasyon yöntemiyle genellikle seramik solüsyonun polimer sünger üzerine üniform olarak kaplanamamasının neden olduğu boşluklar ve strut çatlaklarından dolayı üretilen köpük seramikler düşük mukavemetlidir. Edirisinghe, seramik solüsyon yerine polimerik seramik prekürsör solüsyonu kullanarak bu kusurları ortadan kaldırmıştır. Diğer taraftan prekürsör metodu pahalı bir yöntem olup ve genellikle yüksek oranda karbon ihtiva eden prekürsörün pirolizi ile üretilen seramiklerin yüksek sıcaklıklardaki mukavemetini düşürmektedir (Jayasinghe ve Edirisinghe, 2002).

Sinterleme sıcaklığı, sinterleme derecesini ve gözenekliliği belirlediği için köpük seramiklerin mukavemetinde önemli bir etkiye sahiptir. Kontrollü sinterlemenin alümina köpüklerin mukavemeti üzerindeki etkileri küçülme, gözeneklilik ve tane boyutu açısından tartışılmıştır. Sinterleme sıcaklığının artışı ile birlikte ağ yapı içerisindeki merkezi boşlukların küçülerek, alümina partiküllerin birbirine yaklaştığı ve temas ettiği böylece alümina köpüklerin giderek küçüldüğü görülmüştür. Küçülme ile birlikte gözenekler azalmış ve bu suretle mukavemet artışı sağlanmıştır. Diğer taraftan sinterleme sıcaklığının artışı ile birlikte gözenekliliğin çok az değişiminin yanında tanelerin irileşmesi ve iri tanelerin birbirlerine katı olarak bağlanması ile birlikte mukavemet artmıştır. Sinterleme sıcaklığının daha da artırılması neticesinde diğer tanelere nazaran bazı tanelerde aşırı büyüme mukavemetinde biraz düşüşe neden olmuştur (Han, Li, Wei, Tang, 2002).

Brezny, açık gözenekli köpük seramiklerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde strut özelliklerinin optimizasyonunun kilit bir faktör olduğuna dikkat çekmiştir. Strut mukavemeti; çatlaklar, boşluklar ve büyük kusurlar gibi çeşitli mikroyapısal hatalardan kuvvetli bir şekilde etkilenmektedir. Strut çatlakları proses parametrelerinin optimizasyonu ile önlenabilir. Strut çatlağından ziyade strut içerisindeki büyük boşluklar strut mukavemetini önemli derecede etkiler. Bu büyük boşlukların önemli nedenlerinden birisi seramik solüsyon hazırlamada oluşan hava kabarcıklarıdır ve bu oluşumu önlemek amacı ile köpük kesici maddeler kullanılır. Slip döküm ve şerit döküm gibi yüksek performanslı malzeme üretiminde köpük kesiciler yetersiz olduğundan vakum uygulaması yapılır (Zhu, Jiang ve Tan, 2001).

## 1.4 Köpük Seramik Kullanım Alanları

Kapalı hücreli seramik köpükler termal yalıtım malzemesi olarak fırınlarda ve uzay sanayiinde, ateşten koruyucu malzemeler, düşük kütleli fırın yardımcı malzemeleri ve brülörler gibi çeşitli uygulamalar için kullanımı mümkündür. Açık hücreli köpük seramiklerin ise en yaygın uygulamaları sıvı metal ve dizel motor egzoz filtreleri, katalist destekleyicileri ve endüstriyel sıcak gaz filtreleridir. Genişleyen uygulamalar arasında elektronik ve biyomedikal alanlar da yer almaktadır (Montanaro ve diğer, 1998).

Tablo 1.3’de köpük seramiklerin bazı kullanım alanları verilmiştir (Colombo, 2002).

Tablo 1.3 Köpük seramiklerin uygulama alanları

<b>Açık Gözenekli</b>	<b>Kapalı Gözenekli</b>
Sıvı metal ve gaz filtreleri	Hafif sandviç panelleri
Katalizör taşıyıcısı	Fırın yardımcı malzemeleri
Gözenekli yanma hücreleri	Termal yalıtım malzemeleri
Kemik yerini alan malzemeler	Isıtıcı elemanlar
Kompozit matriks yapısı olarak	Darbe absorblayıcıları

### 1.4.1 Termal Yalıtım

Köpük seramiklerin termal yalıtım malzemesi olarak üretiminde temel uygulama bu tür malzemelerin sahip olduğu termal kararlılık, düşük termal iletkenlik, düşük yoğunluk, termal çevrimlere karşı direnç, termal şok direnci, düşük gaz adsorpsiyonu ve absorpsiyonu, düşük özgül ısı gibi spesifik karakterlerle birlikte farklı boyutlarda ve konfigürasyonda elde edilebilir olmasıdır. Zirkonya köpüklerin NASA’nın uzay mekiklerinde 550 °C üzerindeki uygulama sıcaklıklarında kullandığı koruyucu termal plakalarınınkine eşdeğer termal yalıtım sağladığı kanıtlanmıştır. Bu konuda pek çok refrakter kompozit köpükler (karbon, oksit ve oksit dışı malzemeler) ile ilgili araştırmalar yapılmıştır (Montanaro ve diğer, 1998).

### ***1.4.2 Sıvı Metal Filtrasyonu***

Seramik köpük filtreler metal dışı inklüzyonları temizlemek vasıtasıyla döküm metallerinin üretiminde verimliliğe ve kalite artışına katkıda bulunmaktadır (Montanaro ve diğer, 1998).

Avrupa’da, otomotiv endüstrisinde sıvı metal filtreleri olarak araç başına ortalama 4,5 filtre kullanılmaktadır. Bu oran Ferrari firmasında araç başına 70 filtreye kadar ulaşmaktadır. Dökme demir filtrasyonunda 140 milyon filtre/yıl, alüminyum dökümde 20 milyon filtre /yıl ve çelik dökümde 2 milyon filtre/yıl olmak üzere filtre malzemesi olarak gözenekli seramiklerin kullanımı, pazar payı yılda % 3,5 oranında artarak devam etmektedir (Jaunich, Aneziris ve Hubalkova, 2004).

### ***1.4.3 Sıcak Gaz Filtrasyonu***

Seramik filtrelerin yüksek sıcaklıklarda yüksek performansta partikül kontrolü sadece katı yakıt proses teknolojilerinde sağladığı avantajlarla sınırlı olmayıp aynı zamanda çöp yakma proseslerinde ve dizel yakıt dumanlarının filtrasyonunda da avantajlar sağlamaktadır. Gelişmiş düzeyde partikül uzaklaştırılmasında gözenekli filtrelerin başarılı bir şekilde kullanımı ve uygulamasındaki kriter seramik malzemenin sadece termal, kimyasal ve mekaniksel dayanımı değil aynı zamanda uzun süreli yapısal dayanıklılık (>10,000 saat) ve entegre proses özelliklerinin yüksek emniyetine bağlıdır. Bu tür filtreler yüksek akış kapasitesi ve partikül uzaklaştırma etkinliğini sürdürürken bile akışkan gazın kimyasal değişikliklerine, sıcaklık ve basıncındaki dalgalanmalara karşı dayanıklı olmak zorundadır. Bu tip uygulamaların temel malzemeleri alümina, mullit, kordiyerit, silisyum nitrür ve silisyum karbür içermektedir (Montanaro ve diğer, 1998).

Açık gözenekli seramik köpüklerin diğer potansiyel uygulamalarına örnek iki fazlı, 3 boyutlu bağlı kompozitlerin metal infiltrasyon tekniği ile üretimidir. Seramik köpük kullanımı kompozit malzemesi içerisinde takviye elemanının dağılımının kontrolünde etkin bir yol sağlar (Peng ve diğer, 2000).

### 1.5 Sıvı Metal Filtrasyonu ve Seramik Filtre Kullanımı

Çoğu sıvı metal prosesi uygulamalarında, arzu edilen şekilde ürün dökümü için metalin alaşımlandırma, ergitme ve taşıma gibi işlemlerinde istenilmeyen metal dışı inklüzyonlar (safsızlıklar) sıvı metalin içerisine karışabilir. Eriyik metaller oldukça reaktif olup, proses aşamaları boyunca refrakterlerle ve gazlar ile etkileşerek istenilmeyen sıvı ya da katı safsızlıkları içerisine alabilirler. Bu tür safsızlıklara örnek olarak, sıvı alüminyumun havadaki oksijen ile reaksiyonu neticesinde oluşan katı alüminyum oksit veya sıvı dökme demirin havadaki oksijenle reaksiyonu sonucu oluşan sıvı cüruf fazı verilebilir (Scheffler ve Colombo, 2005).

Bazı durumlarda inklüzyonlar döküm parçasında tespit edilemeyecek kadar küçük veya az sayıda olabilir ve bu suretle oluşacak hatalar şekillendirme ve işleme aşamasına kadar görülemeyebilir (Scheffler ve Colombo, 2005). Partikül inklüzyonlar hem estetik hem de fonksiyonel problemler yaratmakla birlikte nihayetinde ıskarta ürünler ya da ekstra prosesler nedeniyle maliyet artışına sebep olmaktadır. Sonuç olarak, metal döküm endüstrisinde bu tür inklüzyonların ürün içerisindeki miktarlarının azaltılması büyük önem arz etmektedir. Malzemelerde, proses ve metal işlemedeki gelişmeler ile mevcut inklüzyonların miktarında azalma sağlanıyorken, hala en etkin temizleme filtrasyonu ile sağlanmaktadır (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).

İlk kullanılan filtrasyon malzemeleri çelikten üretilen basit süzgeç tipi (elek ve ya ızgara benzeri) filtreler ile çelik tellerle örülmüş çelik örgü filtrelerdir. Metalik filtrelerin kimyasal olarak kararlı olmamaları, korozyon problemleri, düşük sıcaklıktaki dayanımlarına rağmen bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda koruyamamaları, araştırmaları yeni filtre alternatiflerine yöneltmiştir. Seramikler yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek sıcaklık kararlılıkları ve mukavemetleri, eriyik kompozisyonlarından etkilenmemeleri, kimyasal kararlılıkları, korozyon dirençleri, yüksek ısı şok dayanımları ve oksit bazlı kompozisyonları sayesinde oksit ve cüruf temizliğinde etkin rol oynamışlardır. Üretilen ilk seramik filtreler, şekilsel olarak metalik filtrelere benzemektedir. En yaygınları silika ve alümina karışımından presle

hazırlanmış çekirdek (veya tabaka) tip filtrelerdir. Geliştirilen yeni filtre türlerinin (hücrel ve köpük filtreler) daha yüksek eleme verimleri nedeniyle, çekirdek filtrelerin uygulama alanları oldukça sınırlı kalmıştır. Çekirdek filtrelerin en yaygın uygulama alanları küresel ve lamel grafitli dökme demirlerdir. Çelik tellerle örülerek hazırlanan örgü filtrelerin bir benzeri cam ve refrakterlerle geliştirilmiştir. Cam liflerle üretilen örgü filtreler daha çok alüminyum gibi düşük ergime sıcaklıklarına sahip hafif metallerin, refrakter örgüler ise küresel ve lamel grafitli dökme demirlerin filtrasyonunda kullanılmaktadır. Ekstrüzyon ile üretilen hücrel filtreler ile replikasyon süreci ile üretilen köpük filtrelerin, filtrasyon verimleri bahsedilen diğer filtrelerden daha yüksektir. Hücrel filtreler sıvı akışını en iyi homojenleştiren özelliği ile diğer filtrelere üstünlük gösterirken, köpük filtreler eleme verimleri açısından en iyi filtrelerdir (Gören ve Marşoğlu, 1998).

Filtrelerin filtrasyon amaçlı kullanımlarında bireysel avantaj ve dezavantajları Tablo 1.4'de özetlenmiştir (Gören ve Marşoğlu, 1998).



Tablo 1.4 Filtrelerin avantaj ve dezavantajları

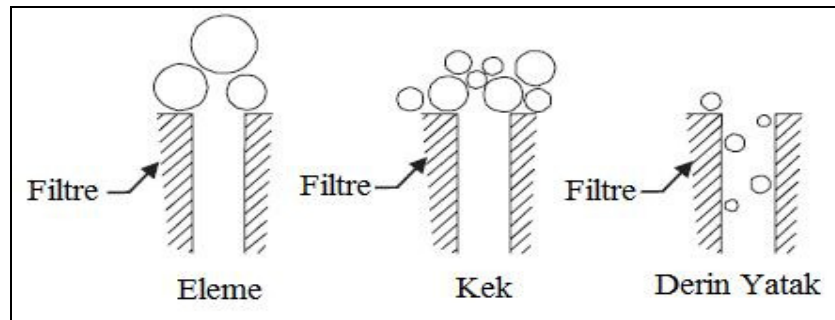
	Avantajları	Dezavantajları
Çekirdek Filtreler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Daha ekonomiktir ve kullanımı kolaydır.</li> <li>• Erozyon problemi olmadığından metalleri kirletmezler.</li> <li>• Mukavemetleri yüksektir.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gözenekliliği az, gözenek boyutu göreceli olarak büyük olduğundan eleme verimi düşüktür.</li> <li>• Sadece fiziksel bir eleme sağlarlar.</li> <li>• Belirli boyutlardaki safsızlıkları elediklerinden uygulama alanı sınırlıdır.</li> </ul>
Örgü Filtreler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yolluk sisteminde kullanımı kolaydır.</li> <li>• İstenen boyutlarda kesilebilir.</li> <li>• Köpük ve hücrel filtrelere oranla ekonomiktir.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gözenekleri en büyük boyutlu filtreler olduklarından eleme verimleri düşüktür.</li> <li>• Distorsiyon problemleri nedeniyle ergime sıcaklığı düşük metaller için uygun olup, uygulama alanları sınırlıdır.</li> </ul>
Hücrel Filtreler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sabit hücre geometrileri nedeniyle güvenli, homojen ve türbülansız akış karakteristiklerine sahiptirler.</li> <li>• Distorsiyon problemleri yoktur.</li> <li>• Yüksek sıcaklık dayanımına ve kimyasal kararlılığa sahiptirler.</li> <li>• Gözeneklilikleri yüksektir.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Göreceli olarak pahalı olmaları nedeniyle az sayıda fakat yüksek kalitede parçaların dökümünde ekonomik olurlar.</li> <li>• Hücrel yapıları nedeniyle sıvı akışının başlatılması ve akışın sürekli kılınması zordur.</li> <li>• Eleme verimleri genelde köpük filtrelerden daha düşüktür.</li> </ul>
Köpük Filtreler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• En yüksek gözeneklilik yüzdesine sahiptirler.</li> <li>• Üç boyutlu gözenek temasları nedeniyle sıvıların akışlarını dolambaçlı yaparak safsızlıkların elenme ortamlarını artırırlar.</li> <li>• Kimyasal ve derin yatak filtrasyon özelliğine sahip tek filtredir.</li> <li>• Eleme verimi en yüksek filtrelerdir.</li> <li>• Düşük ısı kütlesi nedeniyle sıvı akışını başlatabilme kolaylığı sağlamaktadırlar.</li> <li>• Üç boyutlu gözenekleri nedeniyle gaz kaçışına olanak tanırırlar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pahalıdır.</li> <li>• Keskin köşeleri, ince ağları dolayısıyla kırılıp ufalanma ve dolayısıyla eriyik kirletme potansiyelleri vardır.</li> <li>• Tıkalı gözenekleri veya filtrasyon sırasında gözeneklerin tıkanma riski nedeniyle, akış sürekliliği ve filtre ömrü bakımından olumsuzluklara neden olabilirler.</li> </ul>

### 1.5.1 Sıvı Metal Filtrasyonu Teorisi

Temelde iki belirgin sıvı / katı ayırıştırma prosesi vardır. Bunlardan birincisi katı ve sıvı faz arasındaki yoğunluk farkına bağlı olarak gerçekleşen, flotasyon, ağırlık çökmesi veya santrifüj çökmesidir. Ancak bu ayırıştırma prosesi Stoke yasasına göre küçük partiküller veya sıvı yoğunluğuna yakın yoğunluğa sahip partiküller için oldukça yavaş ve yetersiz bir prosestir. Sıvı metalden uzaklaştırılan çoğu partiküllerin çok küçük boyutta olması ve döküm prosesinde uzun süre beklemeyi engelleyen zaman sınırlamasından dolayı flotasyon ya da sedimantasyon alternatif olarak kabul edilmemektedir. İnce partiküllerin uzaklaştırılması için filtrasyon sıklıkla tercih edilen bir çözümdür. Sıvı akışı devam ederken katı parçacıkların filtre ile temas etmesi ve filtre tarafından hareketinin zorlaştırılması suretiyle safsızlıklar sıvı metalden ayırıştırılır (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).

Flotasyon ve sedimantasyon gibi süreçlerde safsızlıkları yüzeye almak için sıvıya köpük yapıcıların eklenmesi, sıvı koruyucu atmosfer uygulamaları ve gaz baloncukları oluşturup safsızlıkları yüzeye alıcı sıvı işlemleri gerekmektedir. Oysa filtrasyonda, mikron boyutlu safsızlıkların giderilmesi sırasında sıvıya benzeri müdahaleler gerekmemektedir (Gören, Öz Saraç ve Marşoğlu, 1999).

Üç temel filtrasyon modeli vardır. Bir filtrasyon uygulamasında bu üç filtrasyon mekanizması tek başına ya da kombinasyonu halinde uygulanır. Bunlar eleme, kek oluşumu ve derin yatak filtrasyonudur. Şekil 1.6'da bu üç tür filtrasyon modellerinin şematik gösterimi sunulmuştur (Scheffler ve Colombo, 2005).



Şekil 1.6 Filtrasyon modelleri.

Eleme, partiküllerin filtre gözenek açıklığından büyük olması durumunda fiziksel olarak filtre yüzeyinde tutunması ile gerçekleşir. Bazı iri partiküller için etkili olsa da eleme yöntemi ince partiküller için kullanılamaz. Gözenek açıklığı sıvı metal akışına müsaade edecek en küçük boyutta olmalıdır. Sonuçta elek filtreler nispeten etkisizdir (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).

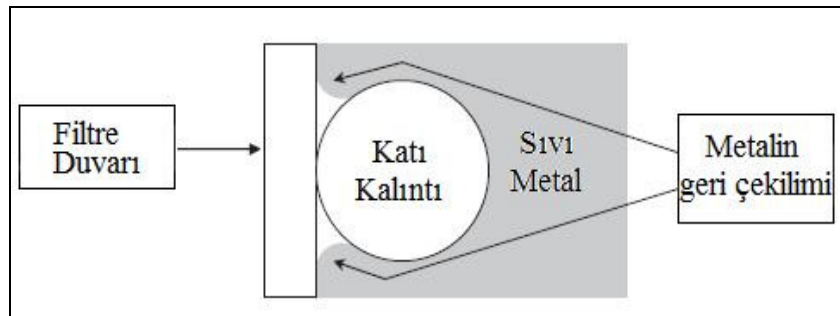
Kek filtrasyonu partiküllerin filtre yüzeyinde sıvıdan ayrılmasıyla oluşur. Filtrenin yüzeylerinde elenen safsızlıklar zamanla bir kek tabakası oluşturup ikincil bir filtre görevi görür. Her ne kadar bu kek tabakası daha küçük safsızlıkların elenmesinde bir avantaj olarak görünse de filtrasyon uygulamalarında bu kek tabakasının oluşumu istenmez (Gören ve Marşoğlu, 1998). Zira zamanla kekin efektif gözenek açıklığı hızlı bir şekilde azalır ve kek tabakasında ilave partiküllerin tutulması filtre ömrünün kısılmasına neden olur (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).

Derin yatak filtrasyonunda, partiküllerin filtre duvarına tutunmasıyla birlikte filtre ömrünün kullanılabilir ve basınç kaybının çok olmadığı seviyeye kadar ince partiküller etkin bir biçimde tutulurlar. Derin yatak filtrasyonu tortulu akış yolu ve yüksek yüzey alanlarından dolayı agrega katmanlarında ve köpük tipi yapılarda etkin bir şekilde gerçekleşir. Derin yatak filtrasyonunun gerçekleşmesi için, ilk olarak partiküllerin filtre yüzeyine taşınması ve sonra da filtre yüzeyine tutunması gerekmektedir (Brockmeyer ve Aubrey, 1987). Köpük filtrelerin dolambaçlı akış yollarında safsızlıklar, ani yön değişimlerini karşılayamaz ve filtre hücresi içinde sıvı ve parçacık hız dağılımları gibi etkenlerle filtrenin çatlak ve çukur bölgelerinde çökme ve yığılma, efektif gözenek aralıklarında sıkışma ve yüzey kuvvetleriyle yüzeye tutunma şeklinde elenir. Metalik sıvılar, bu filtrelerin içinde akarken gözeneklerin dolambaçlı ortamlarında sürekli yön değiştirerek ilerler. Sıvıların dolambaçlı akışları, safsızlıkların temas halinde olacağı filtre yüzey ve ortamlarını arttırmaktadır. Safsızlıklar filtrelerin dar ve çukur bölgelerinde fiziksel olarak süzülürken, diğer taraftan metalik olmayan safsızlıklar ısı ve yüzey enerjileri sayesinde sıvı tarafından ıslatılmayan yüzeylerde kimyasal etkilerle tutulur (Gören ve Marşoğlu, 1998).

Çoğu uygulamalarda, derin yatak filtrasyonu sahip olduğu büyük yüzey enerjisi ve küçük boyutlardaki safsızlıkları uzaklaştırabilmesinden dolayı bu sistemlerde baskın mekanizmadır. Safsızlık filtre duvarı ile etkileştiğinde, adezyon kuvveti metalin sürekli akış kuvvetine karşı direnç gösterebilecek yeterli büyüklükte olmalı ve filtre duvarına tutunan safsızlık metal akışı ile süpürülerek tekrar sıvı metal içerisine girmemelidir. Adezyon kuvveti inklüzyon/filtre, metal/filtre ve metal/inklüzyon arasındaki yüzey enerjilerinin bileşkesiyle ilişkilidir. Bir inklüzyonun eriyikten ayrışarak filtre duvarına tutunabilmesi için serbest enerjideki değişim aşağıdaki bağıntıda verildiği gibidir (Scheffler ve Colombo, 2005).

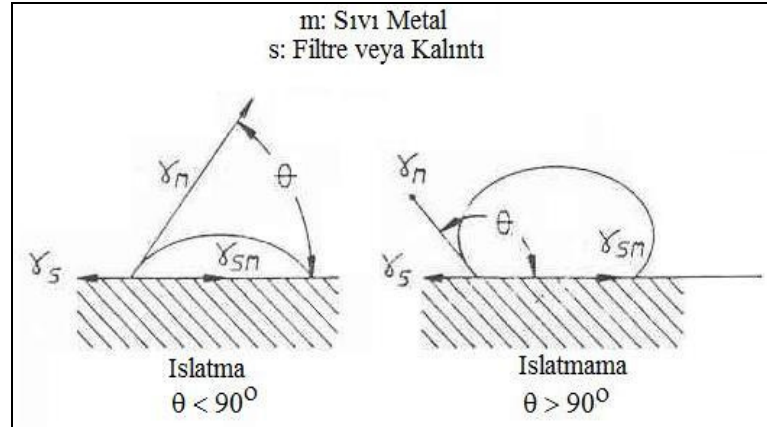
$$\Delta G = \gamma_{if} - \gamma_{mf} - \gamma_{mi} \quad (1)$$

Burada  $\Delta G$ , Gibbs serbest enerjisi ve  $\gamma$ 'de yüzey enerjisidir. Safsızlığın filtre duvarında tutulu kalabilmesi için, serbest enerji 0'dan yeterince az olmalıdır. Bu durum filtre malzemesi ile safsızlık arasındaki reaksiyonla veya sıvı metalin filtre ve safsızlık maddesini ıslatmadan kalabilmesi ile sağlanabilir. Şekil 1.7 sıvı metalin filtre veya safsızlığı ıslatmamasından dolayı arayüzeyde geri çekilimini göstermektedir (Scheffler ve Colombo, 2005).



Şekil 1.7 Filtre ve sıvı metal arasındaki arayüzeyde katı kalıntının şematik gösterimi.

Şekil 1.8, çeşitli yüzey komponentleri arasındaki ilişkiyi ve temas açısı  $\theta < 90^\circ$  olduğunda ıslatma ve  $\theta > 90^\circ$  olduğunda ıslatmama durumunu göstermektedir (Aubrey, Schmahl ve Cummings, 1993). Filtre malzemesi ve katı inklüzyon partiküllerin eriyik metal tarafından ıslatılmadığı koşullarda, inklüzyonlar eriyik metalden ayrışacaktır.



Şekil 1.8 Sıvı damlanın oksit altlık üzerinde ıslatma ve ıslatmama durumları.

Sonuçta, Şekil 7’de de gösterildiği gibi filtre duvarı ve kalıntı arasındaki ara bölgede eriyik metalin kapiler bir geri çekilimi olacaktır. Tablo 1.5’de eriyik çeliğin çeşitli katı refrakter oksit malzemeleri üzerindeki ıslatma temas açıları verilmiştir (Aubrey ve diğer, 1993).

Tablo 1.5 Çeşitli refrakter oksitler üzerinde eriyik çeliğin ıslatma açısı

Refrakter oksit malzemesi	Sıcaklık (C°)	Temas Açısı ( $\theta$ )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1600	135
SiO <sub>2</sub>	1600	115
CaO	1600	132
ZrO <sub>2</sub>	1550	122
MgO	1600	125

Söz konusu malzemelerin hepsinin temas açısının 90°’den büyük olmasından ötürü bu malzemelerden üretilen filtreler benzer ıslatmaz oksit kalıntıları uzaklaştırmada etkin malzemeler olacaktır (Aubrey ve diğer, 1993).

Apelian, yaptığı çalışmalar neticesinde sıvı inklüzyonların uzaklaştırılmasının eriyik hızına ve sıvı inklüzyonun filtreyi ıslatabilirliğine bağlı olduğunu bulmuştur. Sıvı inklüzyonun filtre yüzeyine yapışması, yüksek bir adezyon işi (WA) gerektirir. Adezyon işi, fiziksel olarak sıvı inklüzyonu filtre yüzeyinden ayırmak ve yeni metal/filtre ve metal/inklüzyon ara yüzeyi oluşturmak için gereken iş miktarı olarak tanımlanmıştır. Adezyon işi şu şekilde ifade edilebilir (Aubrey ve diğer, 1993):

$$(WA)_{IF} = \gamma_{MI} + \gamma_{MF} - \gamma_{FI} \quad (2)$$

Burada,  $\gamma_{MI}$ : sıvı metal ve sıvı inklüzyon arasındaki arayüzey enerjisi

$\gamma_{MF}$ : sıvı metal ve filtre arasındaki arayüzey enerjisi

$\gamma_{FI}$ : filtre ve sıvı inklüzyon arasındaki arayüzey enerjisi

2 eşitliğine göre iyi bir adezyon  $\gamma_{MI}$  ve  $\gamma_{MF}$  değerlerinin  $\gamma_{FI}$ 'ye göre nispeten büyük olmasıyla sağlanır (Aubrey ve diğer, 1993).

$$(WA)_{IF} = \gamma_{MI} (1 + \cos\theta_{FI-MI}) \quad (3)$$

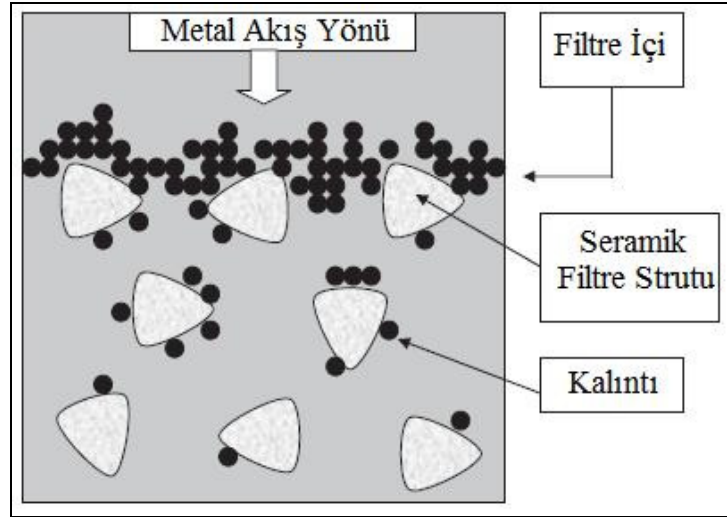
3 eşitliği düşük temas açısında sıvı inklüzyonun filtreye yapışmasının maksimum seviyede olacağını veya bir başka ifadeyle, maksimum inklüzyon yapışmasının sıvı inklüzyonun filtreyi ıslattığı durumda sağlanacağını ifade etmektedir. Genellikle refrakter oksit yüzeyinde düşük temas açısına sahip sıvı oksit inklüzyonlar filtrasyon ile uzaklaştırılabilir. Tablo 1.6'da sıvı oksit inklüzyonların çeşitli katı refrakter oksitler üzerindeki temas açıları verilmiştir (Aubrey ve diğer, 1993).

Tablo 1.6 Çeşitli refrakter oksitler üzerinde sıvı oksit inklüzyonların temas açısı

Sıvı Oksit Malzemesi	Refrakter Altlık	Sıcaklık (C°)	Temas Açısı (θ)
FeO- SiO <sub>2</sub>	Alümina	1250	< 10
FeO-MnO-CaO- SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zirkonya	1500	5-20
FeO-MnO-CaO- SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alümina	1500	< 10

Smith, Aubrey ve Miller dövme alaşımları için sıvı alüminyum filtrasyonunda seramik köpük filtre kullanımı ile ilgili bir model sunmuşlardır. Bu model, tutulan partiküllerin çoğunun filtre gözenek boyutundan küçük olması ve bu suretle filtre yapısının derinliklerinde tutulmasını seramik köpük filtrenin derin yatak filtresi fonksiyonu gördüğünü varsaymaktadır. Seramik köpük filtrelerin sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve kendine has tortulu akış yolundan dolayı kalıntılar filtre duvarına kısa mesafede taşınmaktadır.

Şekil 1.9, köpük filtre kullanılarak derin yatak filtrasyonu ile filtre iç yüzeyinde yüksek konsantrasyondaki kalıntı partiküllerin dış yüzeye doğru azalışını en iyi şekilde göstermektedir (Scheffler ve Colombo, 2005).



Şekil 1.9 Derin yatak filtrasyonunun şematik gösterimi.

## 1.5.2 Filtre Gereksinimleri

### 1.5.2.1 Genel Gereksinimler

Filtrasyon etkinliği sıvı metal filtrelerine duyulan tek gereksinim değildir. Etkin bir filtre, akış öncesi ve sırasında oluşabilecek termal ve mekaniksel gerilmelere dayanmalı ve de ne metal-cüruf-filtre arayüzey etkileşimlerinden dolayı korozyona ne de döküm prosesi boyunca filtre üzerinde oluşan gerilimlerden dolayı erozyona uğramamalıdır. Ayrıca ince partiküllerin sıvı metalden etkin bir şekilde uzaklaştırılması için yalnızca derin yatak filtrasyonunun düşünülmesi gerekmektedir. Bu özellikleri sağlayan filtreler, agrega katmanları ve seramik köpüklerdir (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).

### 1.5.2.2 Sıvı Metal Yüklenmesindeki (Priming) Gereksinimler

Filtreler sıvı metalin yüklenmesi esnasında termal/mekaniksel gerilmelere dayanıklı olmalı ve döküm sürecinde filtre yapısı içinde ya da üzerinde aşırı sıcak

kütle katılaşması göstermemelidir. Filtre gözenek büyüklüğü sıvı taşınımına imkân tanıyacak yeterlilikte ve arzu edilen akış hızını sağlayacak açıklıkta olmalıdır. Sıvı metal ile filtre malzemesi arasındaki sıcaklık farklılığı filtre yapısının bir ön ısıtma işlemiyle düşürülebilir. Termal gerilmelere ilave olarak sıvı metalin filtreye taşınımı sürecinde gelen metalin kinetik enerjisinden dolayı filtre mekanik gerilmelere maruz kalır. Filtre kalınlığının artırılması bu gerilmeyi azaltır ancak bu durum akışkan metal basıncındaki kaybı artırır. Ayrıca filtre kalınlığının filtrasyon etkinliği için optimum seviyeden fazla olması maliyeti artırır. Sonuçta bu parametrelerin ve filtre malzeme özelliklerinin ayarlanması gerekmektedir (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).

### *1.5.2.3 Döküm Sürecindeki Gereksinimler*

Sıvı metalin filtreye taşınımı sonrası filtrenin döküm prosesi boyunca dayanıklı olması gerekmektedir. Korozif ataklar filtre malzemesinde bozulma veya hasara ya da sıvı metal içerisine istenmeyen malzemelerin girmesine neden olabilir. Sürünme filtre geçiriminde sızıntıya ya da filtre hasarına neden olabilir. Erozyon eriyik içerisine partikül karışmasına ya da filtre hasarına neden olabilir (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).

Döküm süresi, bazı dökümler için birkaç saniyeden sürekli dökümlerdeki gibi saat ve günlere kadar ve hatta basınçlı döküm uygulamalarında olduğu gibi aylara varan zaman aralığında değişebilir. Döküm esnasında oldukça kompleks ve reaktif ortam oluşturan bazı metal cüruf karışımı oluşabilir veya filtre tamamıyla sıvı metal ile dolmamış ise metal hattında cüruf atakları meydana gelebilir. Korozif ataklar cüruf olmaksızın da alaşım ve filtre arasındaki reaksiyonlardan ötürü meydana gelebilir. Sonuçta mümkünse filtre kompozisyonunun metal ya da cüruf tarafından ıslatılmaması arzu edilir. Filtre aynı zamanda kullanım esnasında sızıntı ya da hasara neden olabilecek aşırı sürünmeye maruz kalmamalıdır. Yüksek sıcaklıklarda sürünme davranışı günümüzde hala araştırma konusu olmakla birlikte yüksek saflıkta hammadde kullanımı ve düşük sıcaklıkta ergiyen ikincil fazlardan kaçınmak suretiyle sürünme azaltılabilir (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).



#### 1.5.2.4 Filtrasyon Gereksinimleri

- *Filtre Seçimi*

Döküm uygulamalarında uygun filtrenin hangisi olacağına karar vermek arzulanan döküm kalitesi ile doğrudan ilişkilidir. Filtre seçiminde dikkate alınması bazı gereken kriterler (Gören, Özaraç ve Marşoğlu, 1998);

- Filtre türü,
- Filtre ve gözenek boyutları,
- Metalik sıvının akıcılığı,
- Metalik sıvının temizliği,
- Filtrasyondan beklenen verim olarak belirtilmiştir.

##### *a) Malzemeler*

Filtre üretimi için hammadde seçimi; dayanıklılık, yüksek sıcaklıklarda kararlılık, sıvı metal ataklarına karşı yüksek kimyasal dayanıklılık, termal şok direnci, uzun süreli temas gerektiren uygulamalarda maruz kalabileceği mekanik gerilmelere karşı direnç gibi pek çok gereksinimi karşılamak zorundadır. Özel metal alaşımlarının filtrasyonundaki agresif ortam ve sıcaklıklara yalnız yüksek saflıkta sinterlenmiş seramikler uygundur. En yaygın kullanılan seramikler; krom yada fosfat bağlı alümina, kordiyerit, mullit, kısmi stabilize zirkonya ve alümina zirkonya veya alümina-silisyum karbür kompozitleridir (Paiva, Sepulveda ve Pandolfelli, 1999).

Çoğu alaşım sistemlerine uygun özellikte çok çeşitli seramik köpük filtre malzemeleri mevcuttur. Alüminyum filtrasyonu için fosfat bağlı alümina veya alümina-krom filtreleri yıllardır kullanılmaktadır. Örneğin oldukça reaktif lityum-alüminyum alaşımlarının filtrasyonunda alümina filtreler başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Fosfat bağlı filtre malzemelerinin pirinç, bronz, çinko, kalay, bakır gibi çeşitli düşük ergime sıcaklıklı alaşımlar için uygunluğu kanıtlanmıştır. Yüksek ergime sıcaklıklı veya daha reaktif alaşımlar için diğer filtre malzemeleri gereklidir. Sinter alümina filtrelerin reaktif alüminyum alaşımları, yüksek ergime sıcaklıklı

bronzlar, gri ve sünek dökme demir ve bazı paslanmaz çelik uygulamalarında kullanıldığı rapor edilmiştir. Karbon çelikleri ve süper alaşımlar gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında oldukça talep edilen metaller genellikle kısmi stabilize zirkonya veya alümina içerikli diğer malzemeler ile kısmi stabilize zirkonyanın karışımını gerektirmektedir (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).

#### *b) Gözenek Boyutu*

Filtre kompozisyonunun yanı sıra gözenek boyutu ve dağılımı da filtrasyon etkinliğini etkilemektedir (Paiva ve diğer, 1999). Doğru gözenek boyutu seçimi, sıvı metal taşıma kabiliyeti, filtre ömrü, filtre etkinliği ve ekonomiklik dikkate alınarak yapılmalıdır (Brockmeyer ve Aubrey, 1987). Gözenek boyutu, eriyiğin filtre yüzeyi ile temas halinde kalacağı süre zarfında kabul edilebilir basınç kaybına kadar eriyik akışını sürdürecektir büyüklükte olmalıdır. Strut duvarında gözeneklilik ve sıvı fazın varlığı kimyasal ataklara olan eğiliminden dolayı sıvı metal filtrasyonunda arzu edilmez (Paiva ve diğer, 1999).

Alüminyum birincil döküm filtrasyonu için, 20 ve 30 PPI yaygın olarak kullanılan filtrelerdir. Bununla birlikte, ince filtrasyon için 40 ve 50 PPI, kaba filtrasyon için 10 PPI kullanılmaktadır. Bakır ve bakır alaşımları için 40 PPI ve daha ince gözenek çapında filtreler kullanılmaktadır. Bakır için sürekli dökümde uzun filtre ömrü gerektiğinden filtrenin erken tıkanmasını önlemek için sıklıkla 30 PPI gibi iri filtre kullanılır. Bazı sünek demir alaşımları için kullanılan filtreler 3 PPI gibi iri iken, bazı gibi dökme demir için 30 PPI kadar incedir. Karbon çeliklerinin düşük akışkanlığı taşınımı güçleştirir. Sonuçta, genellikle 10 PPI veya daha iri gözenekli kaba filtrelere ihtiyaç duyulur. Paslanmaz çeliklerde biraz daha ince filtre kullanılabilir. Bu geniş aralıktan ötürü, gözenek boyutu, giren metalin kalitesine, döküm koşullarına, arzu edilen nihai metal kalitesine ve maliyete bağlı olarak dikkatli seçilmelidir (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).

### *c) Filtre Boyutu*

Eğer spesifik akış hızı yüksek olacak ise, filtre kesit alanı da bu akış hızını sağlayacak yeterli büyüklükte olmak zorundadır. Eğer filtrelenecek metalin toplam ağırlığı fazla ise ve filtre değişimi yapılamıyor ise, bu durumda tıkanmayı önlemek için geniş bir filtre kesit alanına ihtiyaç vardır. Nispeten, kirli metaller için temiz metallere göre daha geniş filtre alanına gereksinim duyulmaktadır. Filtre boyutu belirlemede filtre yerleştirimi ve döküm denemeleri etkili olacaktır (Brockmeyer ve Aubrey, 1987).

### **1.5.3 Ticari Uygulamalar**

Gelişmiş çoğu modern üretim sistemleri, verimliliği arttırmak ve geliştirmek için döküm hatalarını tamamen ortadan kaldırmaya dayanmaktadır. Bu suretle, hatasız metal döküm verimliliği için metal dışı kalıntıların eriyikten uzaklaştırılması gerekmektedir ve bu işlevi gerçekleştirmede en etkili metotlardan birisi seramik köpük filtre kullanımınıdır. Seramik köpük filtreler 1974 yılında dövme alüminyum alaşımlarının üretiminde sıvı alüminyum filtrasyonunda kullanılmaya başlanmıştır. Alüminyum endüstrisinde ticari olarak uygulama 1976 yılında başlamıştır. Tek parça kalıpların döküm filtrasyonları da alüminyum ile birlikte 1977 yılında başlamış ve 1983 yılında dökme demir ile devam etmiştir. Günümüzde dövme alüminyum dökümlerinin % 50'sinden fazlasında yıllık yaklaşık 650.000 seramik filtre kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda kullanılan filtre boyutları 18 ile 66 cm<sup>2</sup> aralığında ve standart kalınlıkları da 5 cm'dir. Dökme demir parçalarının üretiminde filtre kullanımı ikinci büyük değere sahiptir. Dökme demir parçalarının % 50'sinden fazlası seramik köpük filtre ile filtrelenecek üretilmektedir. Yıllık filtre kullanımı yaklaşık 400.000.000 olup kullanılan filtre boyutları 35 cm<sup>2</sup> ile 150–300 mm aralığında, kalınlıkları ise 13–32 mm aralığında değişmektedir. Alüminyum döküm, çelik döküm, bakır alaşımlarının ve yüksek sıcaklık süper alaşımlarının dökümü gibi diğer metal ürünleri de rutin bir şekilde seramik köpük filtre ile filtrelenmektedir (Scheffler ve Colombo, 2005).

### 1.5.3.1 Alüminyum

Alüminyum eriyiği içerisindeki filtrasyon ile uzaklaştırılabilen yaygın inklüzyonlar; oksit tabakası, magnezyum alümina spineller ve boridleri gibi katılar ile magnezyum klorid tuzları ve tuz-oksit aglomeraları gibi sıvılardır (Scheffler ve Colombo, 2005). Sıvı alüminyum temizlemede en yaygın olarak kullanılan filtre, yüksek porozite ve sıvı alüminyum ataklarına karşı yüksek direncinden dolayı alümina filtrelerdir. Replikasyon yöntemi ile üretilen alümina filtrelerin düşük mukavemet ve kırılma tokluğu değerlerinden dolayı mekanik özellikleri fiber takviyesi ile iyileştirilir. Seramik solüsyona yaklaşık % 1–5 oranında ilave edilen fiber takviyesi ile basma mukavemeti değerleri sıvı alüminyum filtrasyonu için yeterli olan 1–2 MPa değerine kadar artırılır (Han ve diğer, 2002). Fosfat ve/veya silika bağlayıcıları alümina agregalarını filtre malzemesine dönüştürmek için kullanılan en yaygın bağlayıcılardır. Filtre kompozisyonu % 80–90 alümina ile birlikte yeterli oranda fosfat ve/veya silika bağlayıcısı içerir. Dövme alüminyum için köpük filtre gözenek büyüklüğü 20 PPI'dan 70 PPI'ya kadar değişmektedir. Gözenek büyüklüğü seçimi döküm metalin kalitesine ve nihai ürün gereksinimine bağlıdır. Genel uygulamalarda 20–40 PPI, yüksek kalitedeki ürünlerde 50–70 PPI filtre kullanılır. Dövme alüminyum alaşımlarının filtrasyonu 5–1200 kg/dakika akış hızında gerçekleştirilir. Filtrasyon işlemi yolluk sisteminde filtreyi destekleyecek ve aynı zamanda sıvı metal temasından önce ön ısıtma işlemi yapabilmek için özel ekipmanlar kullanımını gerektirir. Sıvı alüminyum genellikle ciddi termal şoka dayanacak şekilde tasarlanmamış düşük maliyetli alümina filtrelerle 750–800 °C'lerde filtrelenir. Bu nedenle sıvı metal geldiğinde filtrenin termal şok nedeniyle hasara uğramasını engellemek için dikkatli ve kontrollü bir şekilde ön ısıtma işlemi gerekmektedir. 60 cm<sup>2</sup> ve daha büyük filtreler için ön ısıtma kritiktir. Patentlenmiş kademeli filtrasyon sisteminde seri olarak iki filtre kullanımı tasarlanmıştır. Bu sistemler yaygın olarak dövme alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. 60 cm'lik filtre iri gözeneklere sahip olup iri boyutlu kalıntıları eriyikten uzaklaştırırken 50 cm'lik filtre ise daha ince gözeneklere sahip olup 60 cm'lik filtreden kaçan küçük boyutlu kalıntıları tutarak eriyikten uzaklaştırır (Scheffler ve Colombo, 2005).

### 1.5.3.2 Demir Döküm

Demir döküm parçaları otomotiv ve makine parçaları gibi pek çok uygulamalarda kullanılmaktadır. Motor blokları, krank milleri ve fren disk balataları gibi geniş çapta üretilen karmaşık şekilli parçaların kalite gereksinimlerini karşılamak için filtrasyon işlemi gereklidir. Bu parçalar ayrı kum kalıplarda ayrı ayrı dökülür. Toplam döküm ağırlığı kalıp başına 2 ile 200 kg aralığında değişir ve bir kalıp bir veya birden fazla parça içerebilir. Filtreler kalıp içerisinde yolluk sistemine yerleştirilirler. 35–185 mm<sup>2</sup> boyutlarında ve 3 PPI' dan 20 PPI' ya kadar gözenek çaplı silika veya kil bağlı silisyum karbür filtreler kullanılır. Dökme demir genellikle az miktarda inklüzyon içerdiğinden dolayı 0,35–0,5 MPa aralığında yüksek filtre şarjına sahip olup 10–20 PPI aralığında ince gözenek çaplı filtre kullanılır. Filtre şarjı basit ifade ile birim filtre alanına dökülebilir metal ağırlığıdır. Sünük demir ise daha fazla inklüzyon içermesinden dolayı, filtre şarjı daha düşük ve filtre gözenek çapı iri olmalıdır. Tipik olarak filtre şarjı 0,21–0,28 MPa olup kullanılan filtre gözenek çapı 3–10 PPI aralığındadır. Sıvı inklüzyonlar demir dökümde oldukça yaygındır. Eriyikteki silisyum, demir ve mangan oksitlenerek SiO<sub>2</sub>–FeO–MnO cürufu formuna dönüşebilir. Bu oksitlerden oluşan cüruf 1170 °C gibi düşük sıcaklıklarda ergiyebilir. Yüksek sıcaklıklarda yüksek mekanik yüklenme sonrası filtre hızlı bir sıcaklık salınımı ile karşı karşıya kalmasından dolayı sıvı demir dökümü zor bir işlemdir. Döküm süresi yalnızca 45 saniye kadardır ancak sıvı demirin sıcaklığı 1400 °C'nin üzerindedir. Sıvı demir filtre içine döküldüğünde ısıtılmaz böylece sıcaklık tırmanışı 20–1400 °C'e kadar çok hızlı gerçekleşir. Silika bağlı silisyum karbür filtre demir filtrasyonu için mükemmel bir malzemedir. Filtre ön ısıtma işleminden geçirilmediğinden dolayı önemli derecede termal şok direncine sahip olmalıdır ki bu özellik silisyum karbürün yüksek termal iletkenliği ile sağlanır. Kompozisyon iyi tasarlandığında silika matriks ve silisyum karbür agregaları kuvvetli yüksek sıcaklık bağı meydana getirir. Hoffman ve Olson'a göre formülize edilmiş filtreler sıcaklık 1428 °C'ye tırmandığında 45 sn döküm süresinde 0,7 MPa'dan yüksek kırılma mukavemetine sahip olduğu test edilmiştir (Scheffler ve Colombo, 2005).

### 1.5.3.3 Çelik Döküm

Çelik günümüzde pompa ve valf parçaları gibi karmaşık şekilli makine parçaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çelik dökümü demir dökümde bahsedildiği gibi kum kalıplara dökülür. Çelik kum dökümü, filtrelerin pratik uygulamalarda ön ısıtma işlemine tabi tutulması kadar döküm sıcaklığının 1560 °C'yi geçmesi ve düşük metal akışından dolayı filtrasyon gerektiren uygulamaların en önemlilerinden birisidir. Bu nedenlerden dolayı filtre kompozisyonu seçimi kısmi stabilize zirkonya ile sınırlıdır. Magnezyum yaygın olarak kullanılan stabilizatör maddesidir. Filtredeki zirkonyanın stabilizasyon derecesi filtre performansını etkileyen kritik bir faktördür. Eğer zirkonya stabilizasyonu çok fazla ise termal şok olayından ötürü filtre hasara uğrayabilir. Eğer stabilizasyon derecesi yetersiz ise zayıf yüksek sıcaklık mukavemetinden dolayı filtre malzemesi hasara uğrayabilir. Bu iki olaydan dolayı meydana gelebilecek hataları engellemek için kompozisyon ve üretim optimal olarak dizayn edilir. Çelik dökümlerin filtrasyonu yüzeydeki ve yüzey altındaki oksit makro inklüzyonların, işlenebilirliği ve mekanik özellikleri olumsuz etkilemesinden dolayı oldukça önem arz eder. Oksit makro inklüzyonlar döküm esnasında öncelikli olarak reoksidasyondan dolayı meydana gelir (Scheffler ve Colombo, 2005).

Bu inklüzyonların kalıp boşluğuna girmeden önce yolluk ağzında tutulması gerekmektedir. Toplam döküm ağırlığı 2 ile 2000 kg arasında değişirken bir kalıp bir veya daha fazla parça içerebilir. Filtre boyutu 5–20 cm<sup>2</sup> ve kalınlığı 2 veya 3,8 cm'dir. Yaygın filtre gözenek çapı 3–5 ile 6–10 PPI'dir. Filtre boyutlandırılması döküm öncesi çelik türüne önemli derecede bağlıdır. Alüminyum ile söndürülmüş çelikler 0.17 MPa'da filtrelenirken, silikonla söndürülmüş ve paslanmaz çelikler 0,7 MPa'a kadar dökülebilmektedir. Katı ve sıvı inklüzyonların her ikisi de sıvı çelik içerisinde bulunabilir. Çeliği söndürmede alüminyum kullanıldığında alümina partikülleri oluşur. Kolaylıkla aglomera olabilen bu ince alümina partikülleri ve kalsiyum alüminat cürufu gibi yaygın olarak oluşan sıvı oksit cürufları yüksek sıcaklıklarda oluşan büyük yüzey enerjisi ile filtre tarafından tutulabilir (Scheffler ve Colombo, 2005).

## 1.6 Kordiyerit ve Mullit

### 1.6.1 Kordiyerit

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> faz sistemi seramik endüstrisinde büyük bir öneme sahiptir. Yüksek sıcaklık fırınlarında refrakter malzemesi olarak kullanılan SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, forsterit (2MgO.SiO<sub>2</sub>), mullit (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) ve spinel (MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) içerikli çoğu kompozisyonlar bu sistemde yer alırlar. Kordiyerit (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>) düşük termal genişmesi ve mükemmel termal şok direnci ile bu sistem içerisinde yer alan diğer bir önemli refrakter malzemedir (Richerson, 1992).

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> faz sisteminde kordiyerit inkongrent ergiyen faz olup içerisinde mullit katı çözültüsü ihtiva eden bir bileşiktir. Kordiyerit 3 polimorfik formda oluşur (Goren, Ozgur ve Gocmez, 2006);

- (i) 1450 °C'nin altında kararlı yüksek sıcaklık formu olan indialit olarak adlandırılan  $\alpha$  ya da hexagonal kordiyerit,
- (ii) 1450 °C ile ergime sıcaklığı arasında kararlı (1460 °C) ortorombik kordiyerit olarak adlandırılan  $\beta$ -kordiyerit,
- (iii) Özel koşullar altında ortorombik formda oluşan düşük sıcaklıkta yarı kararlı  $\mu$ -kordiyerit fazıdır.

Kordiyerit sentezi için katı hal reaksiyonları, sol-gel yöntemi ve cam kristalizasyonu gibi pek çok yöntem vardır. Bu metotlar içerisinde oksit tozların katı hal reaksiyonları veya cam tozların kristalizasyonu en yaygın olanlarıdır. Sol-gel gibi kimyasal yöntemler ile sentezleme genellikle yüksek saflıkta kordiyerit eldesi sağlar. Kordiyerit seramiklerin refrakter uygulamalarındaki gibi endüstriyel üretimlerinde doğal hammaddeler sıklıkla kullanılır (Goren, Gocmez ve Ozgur, 2006).

Kordiyerit üretimi aşağıdaki karışımlardan direk olarak gerçekleştirilebilir (Yalamaç ve Akkurt, 2006);

- (i) Tek bileşenliler: saf oksitler, hidroksitler ve karbonatlar
- (ii) İki bileşenliler: kil, talk, steatit, sepiyolit, spinel, mullit, forsterit
- (iii) Üç bileşenliler: klorit

Sinterleme sıcaklık aralığının dar olması, yüksek viskoziteye sahip olmaları ve yoğunlaşma için yüksek sıcaklığın gerekmesi nedenleriyle kordiyerit üretimi diğer geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında daha zordur (Topateş, 2003). Bununla birlikte sinterleme katkıları olmaksızın tamamen yoğunlaşması zordur. Düşük yumuşama sıcaklıklı cam tozları (genellikle boro silikat camları) daha yoğun bir yapı eldesi ve sinterleme sıcaklığının düşürülmesi amacıyla sitokiyometrik kordiyerit içerisine ilave edilir (Mei, Yang ve Ferreira, 2001).

Kordiyerit seramikler sahip olduğu düşük termal genleşme katsayısı, yüksek kimyasal kararlılık, düşük dielektrik sabitesi, yüksek termal şok direnci ve üstün refrakterlik özelliğinden dolayı pek çok uygulamalar için aday malzemelerdir. Uygulamalarından bazı örnekler; elektro porselenler, otomobil egzoz gaz kontrolü için katalitik konvertörler, gaz tribün motorlarında ısı değiştiriciler, endüstriyel fırınlar, metal üstü refrakter kaplamalar ve entegre devre altlıkları verilebilir (Goren ve diğer, 2006).

### **1.6.2 Mullit**

Mullit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) geleneksel ve teknik seramiklerde yaygın olarak karşılaşılan bir bileşiktir. Mullit,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  denge diyagramında oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara kadar kararlı olan tek kristal fazdır. Mulliti oluşturmak için  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  içeren doğal veya yapay farklı başlangıç hammaddeleri kullanılmaktadır. Kuvars,  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , kaolin, silimanit grubu mineraller, boksit, böhmit başlıca hammaddelerdir. Bununla birlikte kimyasal yollar kullanılarak yüksek saflıkta mullit elde edilmektedir. Bu hammaddeler arasında silimanit grubu mineraller (silimanit, andalusit, disten) ve kaolin, yapılarında var olan Al-O-Si bağları nedeniyle daha düşük sıcaklıklarda mullit oluşturmakta oldukça avantajlıdır. Fakat her iki grup hammadde de doğal kaynaklı olduğu için



beraberlerinde ergitici özellikteki oksit safsızlıkları ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) barındırmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklık refrakterlik özellikleri olumsuz yönde etkilenmektedir. Kuvars ve alüminadan mullit oluşturmak daha yüksek sıcaklık ve daha uzun süreleri gerektirdiği halde azalan safsızlık nedeniyle daha iyi yüksek sıcaklık refrakterlik özelliklerine ulaşılmaktadır. Mullit sentezinde karşılaşılan en önemli problemlerden birisi de mullitin yoğunlaşmasıdır.  $\text{Al}^{+3}$  ve  $\text{Si}^{+4}$  atomlarının mullit içindeki düşük difüzyon hızı, mullit fazının oluşumu esnasında meydana gelen hacimsel genişleme ve mullitin morfolojisi yoğunlaşma probleminin ana nedenlerdir (Başpınar, 2005).

Yüksek ergime sıcaklığı ( $1828 \pm 10$  °C), düşük sürünme hızı, iyi termal şok direnci ve kimyasal kararlılığı nedeniyle yüksek sıcaklık yapısal seramik uygulamalarında yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bununla birlikte porselen bünyelerden elektro seramiklerdeki altlık uygulamalarına kadar uzanan birçok seramik üründe mullit kullanılmaktadır (Başpınar, 2005).

Doğada mullitin çok az bulunması nedeniyle, günümüze kadar mullit sentezi için birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Bu farklı yöntemler sonucu elde edilen mullit 3 ana başlık altında isimlendirilir (Başpınar, 2005);

1. Sinter mullit
2. Eriyik mullit
3. Kimyasal yollarla üretilmiş mullit (yüksek saflığa sahip mullit)

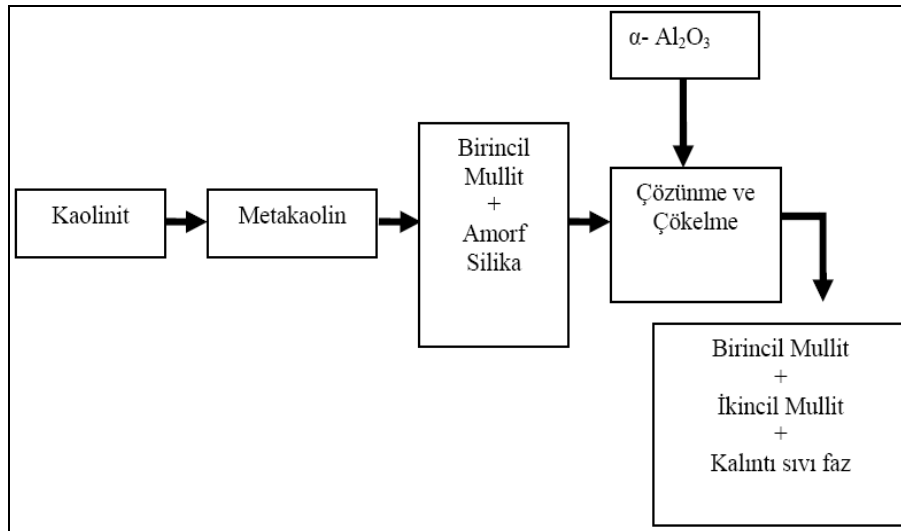
Toz halindeki başlangıç hammaddelerinin karıştırılması ve yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesi sonucu elde edilen mullit “Sinter mullit” olarak adlandırılır. Mullit oluşumu hammaddeler arasında meydana gelen katı-katı veya geçici sıvı faz reaksiyonları sonucu gerçekleşir (Başpınar, 2005).

Reaksiyon sinterlemesiyle mullit üretiminde kaolin ve alüminanın reaksiyonu ilgi çekmektedir. Kaolinin ısıtma prosesinin başlangıç safhalarında bir takım reaksiyonlara uğradığı ve nihayetinde mullit ve  $\text{SiO}_2$ 'ye dönüştüğü bilinmektedir.

1300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kaolin ve alümina arasındaki reaksiyon sınırlıdır ve bu aşamada meta-kaolinitin ayrışmasıyla birincil (primer) mullit kristalleri oluşur. 1400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, alüminanın sıvı silika geçiş fazı içerisinde çözünmesinin ardından mullit kristallerinin çökmesi neticesinde ikincil (sekonder) mullit oluşumu meydana gelir. İkincil mullit oluşum hızı 1587 °C'de ötektik sıvı faz oluşumuna kadar oldukça yavaş ilerler ve 1600 °C'de oldukça hızlanır (Viswabaskaran, Gnanam ve Balasubramanian, 2004).

Kaolinitin 1100–1200 °C arasında ısıtılması ile oluşan birincil mullit kristalleri, küp şekline yakın düşük boy/en oranına (1–3:1) sahip morfolojileri ile tanımlanırken, ikincil mullit kristalleri yüksek boy/en oranına (3–10:1) ve prizmatik şekle sahiptir (Başpınar, 2005).

Kaolinit- $Al_2O_3$  karışımında ısıtma ile meydana gelen değişimler Şekil 1.10'da özetlenmiştir (Başpınar, 2005).



Şekil 1.10 Kaolinit-alumina karışımının mullite dönüşüm şeması.

“Eriyik mullit” üretimi ticari olarak başlangıç hammaddelerinin elektrik ark ocaklarında 2000 °C'nin üzerinde ergitilmesiyle gerçekleşir. Hammaddelerin ergitilmesiyle oluşan alumina silikat eriyik kalıplara dökülerek veya fırın içinde katılaştırılarak oda sıcaklığına soğutulur (Başpınar, 2005).

Sol-jel, çöktürme, hidroliz gibi “kimyasal toz üretim” yöntemleri yüksek reaksiyon kabiliyetine sahip hammaddelerin üretimine imkân vermesi nedeniyle son yıllarda mullit sentezi için kullanılmaktadır. Kimyasal toz üretim yöntemleri kullanılarak mullit sentezi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle önemli avantajlara sahiptir. Fakat başlangıç hammaddelerinin yüksek maliyeti, toksik malzemelerle çalışılması, uzun işlem süresi ve başlangıç malzemelerindeki safsızlıkların nihai mullit oluşumunu etkilemesi gibi sınırlamaları vardır. Ayrıca işlem aşamalarının hassas kontroller gerektirmesi (pH kontrolü gibi) kimyasal yöntemlerin önemli dezavantajlarıdır (Başpınar, 2005).

Mullitin düşük ısıl genleşme katsayısı ve yüksek termal şok direncinin eşsiz kombinasyonu kadar yüksek sıcaklıklarda göstermiş olduğu mükemmel mekanik ve kimyasal kararlılığından dolayı son yıllarda gözenekli mullit seramiklerin üretimi ve geliştirilmesine yönelik ilgi sürekli artmaktadır (She ve Ohji, 2003). Yüksek sıcaklık uygulamalarındaki malzemelere aday silisyum nitrür ve karbürün özellikleri ile mukayese edildiğinde yüksek ergime sıcaklığı, düşük ısıl genleşme ve yüksek termal şok direnci özelliklerinin yanında düşük yoğunluk, yüksek sürünme direnci ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı, kordiyerit, silisyum karbür ve alüminyum titanat gibi filtre ve dizel egzoz emisyonları için tasarlanmaktadır. Bu filtreler ekstrüzyonla şekillendirilen petek şekilli veya polimer süngerden üretilen köpük yapıları sahiptir. (Montanaro, Tulliani, Perrot ve Negro, 1997). Diğer taraftan silisyum nitrür ve karbür gibi oksit dışı seramiklere nazaran mullitin oda sıcaklığında düşük kırılma tokluğuna sahip olması uygulama alanlarını sınırlamaktadır. Kırılma tokluğunun artırılmasına yönelik araştırmalar mullit matris kompozitleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Örneğin, SiC whisker,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiC whisker-Zirkonya partikül takviyeli mullit kompozitlerinden literatürde bahsedilmektedir. Whisker kullanımının pahalı ve sahip olduğu proses zorluklarının aksine partikül takviyeli mullit seramikler üzerinde araştırmalar az sayıda olup, karakteristik özellikleri henüz net olarak anlaşılamamıştır (Chu, Sato, Kobayashi ve Ando, 1996).

## BÖLÜM İKİ

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, kordiyerit ve mullit esaslı açık gözenekli seramik filtre üretimi replikasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Kordiyerit ve mullit fazlarını oluşturmak için kaolen, sinter magnezya, kuvars, seydişehir alüminası, gibsit gibi yerel hammadde kaynaklarından yararlanılmıştır. Söz konusu hammaddelerden kordiyerit ve mullit fazlarının sitokiyometrik oranlarında karıştırılarak sulu sistemde seramik solüsyonlar hazırlanmıştır. Filtre malzemelerinin özellikle mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kordiyerit ve mullit esaslı solüsyonlara değişen oranlarda silisyum karbür partikül takviyesi yapılmıştır. Kordiyerit ve mullit fazlarının sinterleme sıcaklıklarında gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonrasında elde edilen nihai filtre malzemelerine yapılan testler ile silisyum karbür katkılarının malzeme özellikleri üzerindeki etkileri irdelenmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk bölümünde; açık gözenekli yapıyı teşkil edecek polimer sünger malzeme seçimi, seramik yapıyı teşkil edecek kordiyerit ve mullit esaslı fazların in-situ sentezi için uygun bileşim ve ısıl işlem parametrelerinin belirlenmesi, kordiyerit ve mullit esaslı solüsyonların hazırlanmasına yönelik çalışmalar sürdürülmüştür.

Çalışmaların daha sonraki bölümünde, şekillendirme ve ön sinterleme çalışmaları neticesindeki bulgular ile karakterizasyon aşamasında kullanılacak nihai filtre örneklerinin hazırlanmasında solüsyon reolojik özellikleri, katı oranları ve silisyum karbür katkı oranları belirlenmiştir. Silisyum karbür katkılı kordiyerit ve mullit filtre numunelerin sinterlenmesi ile karakterizasyon numuneleri elde edilmiştir.

Çalışmaların son aşamasında nihai ürünler fiziksel ve mekanik testler ile XRD ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

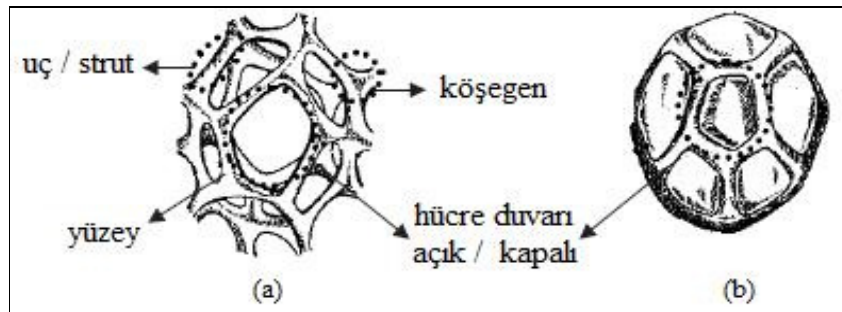
## 2.1 Polimer Sünger Malzemesinin Karakterizasyonu ve Seçimi

Açık gözenekli seramik yapının iskeletini oluşturacak polimer malzemenin seçimi için Calligen (Hollanda), Teknofoam İzolasyon Sanayi A.Ş. ve Arslan Sünger A.Ş. (İstanbul) firmalarından temin edilen poliüretan sünger malzemelerin özellikleri karakterize edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında referans malzeme olarak metalürji sektöründe kullanılan açık gözenekli seramik filtrelerin üretiminde piyasada lider firmalardan FOSECO firmasının AR-GE merkezi konumundaki Freiberg Teknik Üniversitesinden (Almanya) temin edilen poliüretan sünger örnekleri kullanılmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları SEM, DTA/TG ve XRD analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirilirken Calligen firmasına ait 10 PPI yoğunluktaki poliüretan sünger (H), Freiberg Teknik Üniversitesi'nden alınan poliüretan sünger (G), Teknofoam İzolasyon Sanayi A.Ş.'ye ait sünger (T) ve Arslan Sünger A.Ş. 'den temin edilen 10, 20 ve 30 PPI yoğunluktaki süngerler (A) harfleriyle kodlanmıştır.

### 2.1.1 Polimer Sünger Malzemelerin Gözenek Boyutlarının Tespiti

Sünger malzemelerin üç boyutlu içyapılarının analizinde hücre boyut dağılımı, hücre morfolojisi, strut kalınlığı, şekli ve uzunluğu, gözenek boyut ve tipi (açık, kapalı) gibi çok sayıda parametre kullanılabilir (Colombo, 2005).



Şekil 2.1 Sünger malzemedeki birim hücre yapısının bazı bileşenleri a) açık gözenekli b) kapalı gözenekli.

Poliüretan sünger malzemelerin gözenek yapılarının tespiti ve yoğunluklarının belirlenmesi amacıyla temin edilen örneklerden yaklaşık 1x1x1 cm<sup>3</sup> ebatlarında numuneler kesilerek SEM analizi için hazırlanmıştır. SEM incelemeleri JSM-6060 JEOL marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. İncelemeler sonrasında elde edilen görüntüler karşılaştırmalı olarak bütün sünger örneklerindeki gözenek yapısı, maksimum ve minimum gözenek boyutu ile ortalama gözenek boyutu ve strut (kenar) yapısı ve kalınlıkları tespit edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca poliüretan süngerlerin yüzey özellikleri de SEM analiz görüntüleri üzerinde değerlendirme yapılarak incelenmiştir.

### ***2.1.2 Polimer Sünger Malzemelerin Termal Davranışlarının Tespiti***

Açık gözenekli seramik filtre malzemesi üretiminde iskelet yapıyı oluşturan poliüretan süngerin seramik bağ oluşmadan önce yapıdan uzaklaştırılması amacıyla uygulanacak ısı işlem parametrelerinin belirlenmesi için DTA-TG analizi yapılmıştır.

DTA-TG analizleri Shimadzu marka DTG-60H model cihazda 750 °C sıcaklığa kadar, 10 °C/dk ısıtma hızında bütün örnekler için azot gazı atmosferinde, H ve T serisine ait örnekler için de oksijen gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

### ***2.1.3 Polimer Sünger Malzemelerin Isıl İşlem Sonrası Kimyasal ve Faz Analizi***

Poliüretan sünger malzemelerin termal davranışlarının belirlenmesi amacıyla yapılan TG analiz sonuçlarında görüleceği üzere ısı işlem ile sünger malzemelerin tamamen yok edilemediği anlaşılmış ve yanmayan (yok edilemeyen) kısmın (külün) kompozisyonunu belirlemek için 1000 °C'de ısı işlem sonrası elde edilen külün SEM-EDS ve XRD analizleri yapılmıştır. SEM-EDS analizinde birden fazla partikül üzerinde alan analizi yapılmıştır. XRD analizleri Rigaku marka D/max-2200/PC model XRD cihazında yapılmıştır.

## 2.2 Kordiyerit ve Mullit Faz Sentezi Parametrelerinin Belirlenmesi

### 2.2.1 Kordiyerit Sentezi

#### 2.2.1.1 Kullanılan Hammaddeler

Kordiyerit sentezi için MgO kaynağı olarak Konya Krom Manzeyit A.Ş.'den temin edilen 63 mikron altı incelikte tane boyutuna sahip sinter magnezya ve Çanakkale Seramik fabrikasından temin edilen 100 mikron altı incelikte tane boyutuna sahip talk ( $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kaynağı olarak Seydişehir Alüminyum işletmesinden temin edilen 149 mikron altı incelikte tane boyutuna sahip metalürjik alümina kullanılmıştır.  $\text{SiO}_2$  kaynağı olarak da Porland Porselen A.Ş.'den temin edilen 63 mikron altı incelikte tane boyutuna sahip kuvars ile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$ 'yi aynı anda bileşiminde bulunduran kaolen kullanılmıştır. Hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 2.1'de verildiği gibidir.

Tablo 2.1 Hammaddelerin kimyasal analizleri

Hammaddeler	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	A.Z
Magnezya	96,47	0,33	0,97	1,46	-	0,48	-	-	0,29
Talk	19,48	6,53	66,49	0,73	0,24	1,25	0,05	0,09	4,90
Kaolen	0,28	36,83	48,34	0,08	0,04	0,70	1,86	0,04	12,14
S.Alümina	-	98,5	0,03	-	-	0,035	-	0,50	-
Kuvars	-	-	99	-	-	-	-	-	-

Kordiyerit sentezi için kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları Malvern marka Mastersizer-2000 model tane boyut dağılımı ölçüm cihazında ve özgül yüzey alanı analizleri de Quantachrome marka Nova-2200e model özgül yüzey alanı ve gözenek boyut ölçüm cihazında yapılarak sonuçları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Hammaddelerin tane boyut ve özgül yüzey alanı analizleri

Hammaddeler	Tane Boyutu (mikron)			Özgül Yüzey Alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
	$d_{0,9}$	$d_{0,5}$	$d_{0,1}$	
Magnezya	120,40	23,79	2,70	1,98
Talk	96,33	37,75	8,94	2,43
Kaolen	31,17	9,82	3,19	11,80
Seydişehir Alümina	110,65	60,21	28,44	56,63
Kuvars	71,66	25,69	5,48	0,59

### 2.2.1.2 Reçete Oluşturma

Kordiyerit fazının sentetik olarak elde edilmesi için söz konusu hammaddelerden kordiyeritin kimyasal formülündeki ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) sitokiyometriye uygun olarak hazırlanan tüm karışımlarda  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  mol oranları ağırlıkça 13,7:34,9:51,4 olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen karışımların % hammadde oranları Tablo 2.3'de verildiği gibidir.

Tablo 2.3 Kordiyerit sentezi için hazırlanan karışım oranları

Karışım	S.Magnezya	Talk	S.Alümina	Kaolen	Kuvars
MAQ	13,93	0	34,62	0	51,44
MKAQ	13,47	0	24,37	24,37	37,79
MKQ	12,37	0	0	82,24	5,38
TAQ	0	66,50	29,00	0	4,50
TKAQ	0	66,25	27,75	3,00	3,00
TKA	0	65,70	25,30	9,00	0
TMKAQ	11,05	11,05	20,85	30,50	26,55

### 2.2.1.3 Şekillendirme

Reçetede verilen karışım oranlarına göre hammaddeler kuru olarak tartıldıktan sonra homojen bir karışımın sağlanması için belirli bir miktar su içerisine alınarak sulu halde karıştırılmış ve daha sonra etüv içerisinde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Homojenize edilen karışımlar şekillendirilmek üzere % 5–10 arası su püskürtülerek nemlendirilmiş ve sonra metalik kalıp içerisinde kuru presleme yöntemiyle 1 cm çapında ve 0,5 cm yüksekliğinde 10 MPa pres basıncında numuneler şekillendirilmiştir.

### 2.2.1.4 Sinterleme

Kordiyerit sentezi için şekillendirilmiş numuneler sinterleme sıcaklığının ve bekleme süresinin belirlenmesi amacıyla 10 °C/dk ısıtma hızında 1300, 1350 ve 1400 °C' lerde 1'er saat ve 1350 °C'de 3 saat bekletilmek suretiyle sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.



### 2.2.1.5 Karakterizasyon

#### 2.2.1.5.1 Kordiyerit Sentezi İçin Kullanılan Hammaddelerin DTA Analizleri.

Kordiyerit sentezi için kullanılan hammaddelerin karakterizasyonu için 10 °C/dk ısıtma hızında yaklaşık 1200 °C'ye kadar DTA analizleri yapılmıştır.

#### 2.2.1.5.2 Kordiyerit Sentezi İçin Hazırlanan Karışımların DTA Analizleri.

Kordiyerit sentezi için hazırlanan karışımların sinterleme işlemi öncesinde kordiyerit ve diğer faz dönüşümlerinin belirlenebilmesi için 10 °C/dk ısıtma hızında yaklaşık 1350 °C'ye kadar DTA analizleri yapılmıştır.

#### 2.2.1.5.3 Kordiyerit Sentezi İçin Sinterlenen Numunelerin XRD Analizleri.

Tablo 2.3'de verilen karışımlardan hazırlanarak 1300, 1350 ve 1400 °C' lerde 1 saat ve 1350 C'de 3 saat süre ile sinterlenen numunelerde oluşan fazların belirlenmesi için XRD analizleri yapılmıştır.

## 2.2.2 Mullit Sentezi

### 2.2.2.1 Kullanılan Hammaddeler

Mullit sentezi için Seydişehir alüminası, kaolen ve kuvars hammaddeleri kullanılmıştır. Hammaddelerin kimyasal analizleri, tane boyut dağılımları ve özgül yüzey alanları analiz sonuçları kordiyerit sentezi bölümünde verilmiştir.

### 2.2.2.2 Reçete Oluşturma

Mullit sentezi için söz konusu hammaddelerden mullitin kimyasal formülündeki ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) stokiometriye uygun olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  mol oranı ağırlıkça 71,83:28,17 olacak şekilde Tablo 2.4'deki karışımlar hazırlanmıştır.

Tablo 2.4 Mullit sentezi için hazırlanan karışım oranları

Karışım	S.Alümina	Kuvars	Kaolen
AQ	71,62	28,38	0
AK	46,74	0	53,26
AKQ	60,06	14,85	25,10

### 2.2.2.3 Şekillendirme

Reçetede ki oranlarına göre hammaddeler kuru olarak tartılıp homojen bir karışım haline getirebilmek için sulu olarak karıştırılmış ve daha sonra etüv içerisinde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Homojenize edilen karışımlar şekillendirilmek üzere % 5–10 arası su püskürtülerek nemlendirilmiş ve sonra metalik kalıp içerisinde kuru presleme yöntemiyle 1 cm çapında ve 0,5 cm yüksekliğinde 10 MPa pres basıncında numuneler şekillendirilmiştir.

### 2.2.2.4 Sinterleme

Mullit sentezi için şekillendirilmiş numuneler sinterleme sıcaklığının ve bekleme süresinin belirlenmesi amacıyla 10 °C/dk ısıtma hızında 1400, 1500 ve 1600 °C'lerde 1'er saat ve 1600 °C'de 3 saat bekletilmek suretiyle sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

### 2.2.2.5 Karakterizasyon

*2.2.2.5.1 Mullit Sentezi İçin Kullanılan Hammaddelerin DTA Analizleri.* Mullit sentezi için kullanılan hammaddelerden Seydişehir alüminası, kuvars ve kaolen hammaddelerinin karakterizasyonu için 10 °C/dk ısıtma hızında yaklaşık 1200 °C'ye kadar DTA analizleri yapılmıştır.

*2.2.2.5.2 Mullit Sentezi İçin Hazırlanan Karışımların DTA Analizleri.* Mullit sentezi için hazırlanan karışımların sinterleme işlemi öncesinde mullit ve diğer faz dönüşümlerinin belirlenebilmesi amacıyla DTA/TG cihazında 10 °C/dk ısıtma hızında 1350 °C'ye kadar DTA analizleri yapılmıştır.

*2.2.2.5.3 Mullit Sentezi İçin Sinterlenen Numunelerin XRD Analizleri.* AQ, AK ve AKQ karışımlarının 1400, 1500 ve 1600 °C'de sinterlenmesi sonucu oluşan fazların belirlenebilmesi için XRD analizleri yapılmıştır.

### 2.3 Kordiyerit ve Mullit Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Açık gözenekli seramik filtre malzeme ön şeklini teşkil edecek poliüretan menşeli sünger malzemesinin seramik solüsyon içerisine daldırıldığında, seramik solüsyonun sünger malzemesinin tüm yüzeyini tamamen kaplayabilmesi ve gözeneklerine dolan fazla kısmının geri boşaltılabilmesi için yeterli bir akışkanlıkta olması gerekmektedir. Söz konusu bu akışkanlığı sağlarken seramik solüsyondaki katı madde miktarının yüksek olması arzu edilir. Dolayısıyla yüksek katı yoğunluğunda ve akışkan bir seramik solüsyonun hazırlanabilmesi için dağıtıcı (dispersant) katkılarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Reolojik çalışmalarda kordiyerit ve mullit fazlarını oluşturacak hammadde karışımlarının yüksek katı içerikli ve akışkan bir seramik solüsyonu haline getirilebilmesi için söz konusu faz ve hammaddeler için önceden denenmiş dağıtıcı çeşitleri üretici firmalardan temin edilmiştir.

DARVAN 821A (% 40 katı amonyum poliakrilat içerikli, molekül ağırlığı: 3500 g/mol) ve DOLAPIX CE 64 (Karbonik asit temelli sentetik polielektrolit, etkin madde içeriği: % 70) kodlu dağıtıcılar hazırlanan solüsyonlara % 0,2–1 aralığında 5 farklı katkı oranında ayrı ayrı ilave edilerek BOHLİN CVO marka reometre cihazında 1–1000 s<sup>-1</sup> shear rate (kayma hızı) aralığında solüsyonların viskozite değerleri ölçülmüştür.

Her bir katı/su karışım oranında değişen dağıtıcı türü ve % katkı oranına bağlı olarak viskozite-shear rate ilişkisi grafiğe dökülerek sonuçlar irdelenmiştir. Değerlendirmeler sonucunda arzu edilen reolojik özellikte solüsyonların hazırlanabilmesi için en iyi dağıtıcı türü, miktarı ve karışımın katı/sıvı oranı belirlenmiştir.

### 2.3.1 Kordiyerit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Kordiyerit sentezi çalışmaları sonuçlarında belirtilen faz dönüşümün en iyi gerçekleştiği serideki hammaddeler reçetede belirtilen oranlarda kuru olarak tartılıp karıştırıldıktan sonra farklı katı/su oranlarında sulandırılarak sulu solüsyonlar haline getirilmiştir.

Reolojik özelliklerin incelenmesi amacıyla yürütülen çalışmaların ilk aşamasında dağıtıcı katkısı yapılmadan akışkanlığın sağlandığı en yüksek katı madde içerikli karışımın katı/su oranı belirlenmeye çalışılmıştır. % 60 katı madde miktarından başlayan çalışmalarda tanelerin su ile topaklaşma eğilimi gösterdiği ve yayılmadığı dolayısıyla su miktarının yeterli olmadığı görülmüştür. Su miktarının % 5'er oranında artırılarak hazırlanan yeni karışımlardan % 50 katı madde miktarında tane yüzeylerinin tamamen su ile kaplanarak solüsyon kıvamına geldiği ancak akışkanlık için su miktarının hala yeterli olmadığı görülmüştür. İlk akışkanlık kıvamı % 40 katı madde içerikli karışımda gözlemlenmiş ve dağıtıcı katkısı bu karışım oranından itibaren ilave edilerek karışımın ihtiva ettiği katı madde miktarı dağıtıcı katkısıyla arttırmaya çalışılmıştır.

Reolojik özelliklerin incelenmesi için hazırlanan karışımların katı madde miktarlarını ve dağıtıcı içeriklerini gösteren bir sistematik hazırlanmış ve Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5 Farklı katı miktarı ile hazırlanan solüsyonlara katılan dağıtıcı miktarları

Katı miktarı (%)	Dağıtıcı miktarı (%)					
	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
40	40K-0	40K-1	40K-2	40K-3	40K-4	40K-5
45	45K-0	45K-1	45K-2	45K-3	45K-4	45K-5
50	50K-0	50K-1	50K-2	50K-3	50K-4	50K-5

K: katı madde oranı (%)

### 2.3.2 Mullit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Mullit sentezi çalışmaları sonuçlarında belirtilen faz dönüşümün en iyi gerçekleştiği serideki hammaddeler reçetede belirtilen oranlarda kuru olarak tartılıp karıştırıldıktan sonra farklı katı/su oranlarında sulandırılarak sulu solüsyonlar haline getirilmiştir.

Reolojik özelliklerin incelenmesi amacıyla yürütülen çalışmaların ilk aşamasında dağıtıcı katkısı yapılmadan akışkanlığın sağlandığı en yüksek katı madde içerikli karışımın katı/sıvı oranı belirlenmeye çalışılmıştır. % 70 katı madde miktarından başlayan çalışmalarda tanelerin su ile topaklaşma eğilimi gösterdiği ve yayılamadığı dolayısıyla su miktarının yeterli olmadığı görülmüştür. Su miktarının % 5'er oranında artırılarak hazırlanan yeni karışımlardan % 65 katı madde miktarında tane yüzeylerinin tamamen su ile kaplanarak yoğun bir solüsyon kıvamına geldiği ancak karıştırmaya karşı yüksek direnç (viskozite) gösterdiği tespit edilmiştir. % 60 katı madde miktarında ise solüsyonun düz bir zemine bırakıldığında yayılabilme özelliği gösterdiği % 55 katı madde miktarına gelindiğinde de solüsyonun kesik kesik damlayabilecek kıvama geldiği görülmüştür. Dağıtıcı katkıları % 55 katı içerikli karışım oranından itibaren ilave edilerek karışımın ihtiva ettiği katı madde miktarı dağıtıcı katkısıyla arttırılmaya çalışılmıştır.

Reolojik özelliklerin incelenmesi için hazırlanan karışımların katı madde miktarlarını ve dağıtıcı içeriklerini gösteren bir sistematik hazırlanmış ve Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6 Farklı katı miktarı ile hazırlanan solüsyonlara katılan dağıtıcı miktarları

Katı miktarı (%)	Dağıtıcı miktarı (%)					
	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
55	55K-0	55K-1	55K-2	55K-3	55K-4	55K-5
60	60K-0	60K-1	60K-2	60K-3	60K-4	60K-5
65	65K-0	65K-1	65K-2	65K-3	65K-4	65K-5

K: katı madde oranı (%)

## 2.4 Replikasyon Yöntemiyle Seramik Filtrelerin Şekillendirilmesi

Kordiyerit ve mullit esaslı silisyum karbür katkılı filtrelerin şekillendirme aşamasında bir takım ön çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen bulgular literatürde benzer konuda yapılmış çalışmalardaki bulgularla karşılaştırılarak nihai karakterizasyon numunelerinin şekillendirmesi için kaplamaya elverişli solüsyon özellikleri ve kullanılacak silisyum karbür katkı oranları belirlenmiştir.

### 2.4.1 Kordiyerit Esaslı Seramik Filtrelerin Şekillendirilmesi

Kordiyerit esaslı seramik filtrelerin hazırlanmasında, faz sentezi çalışmalarında dönüşümün en iyi gerçekleştiği MKQ serisi esas alınmıştır. İlk şekillendirme çalışmalarında, reolojik özelliklerin incelenmesi aşamasında en iyi akışkanlığın sağlandığı “% 50 katı-% 50 su” karışım oranında ve % 0,6 oranında DARVAN 821A kodlu dağıtıcı ilavesi ile hazırlanan solüsyonlar kullanılmıştır. Nihai malzeme özelliklerine etkisini incelemek amacıyla SiC tozu ( $d_{0,5}$ : 40 $\mu$ m; özgül yüzey alanı: 1,57 m<sup>2</sup>/g) hazırlanan bu solüsyonlara % 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 şeklinde artan oranlarda ilave edilmiştir. Hazırlanan katkısız ve silisyum karbür katkılı solüsyonlar daldırma yöntemi ile 20 PPI yoğunluktaki sünger numuneleri üzerine kaplanarak ilk şekillendirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekillendirme sonrası sünger gözeneklerine dolan fazla solüsyonun boşaltılması için numuneler Şekil 2.2’de gösterilen basit bir merdane düzeneği arasından geçirilmiştir.



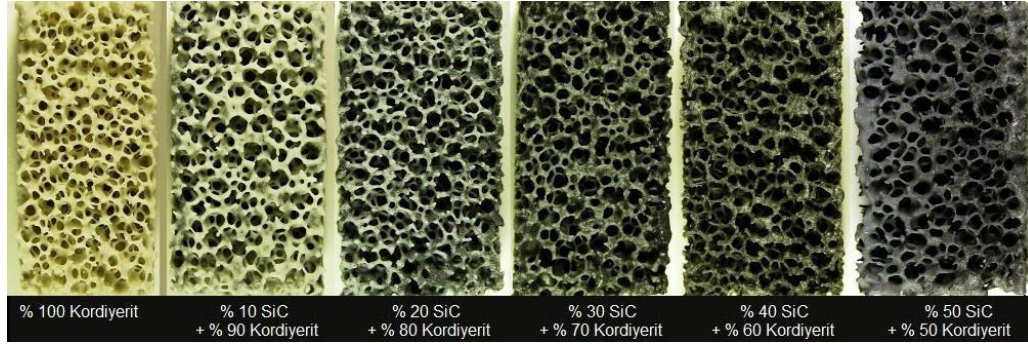
Şekil 2.2 Fazla solüsyonun sıkıştırma ile uzaklaştırılması.

Şekillendirilen numunelerin ilk sinterleme çalışmaları neticesinde kordiyerit malzemeye ait bulk yoğunluk değeri  $0,25 \text{ g/cm}^3$  ve basma mukavemeti değeri  $0,08 \text{ MPa}$  olarak ölçülmüştür. Literatürde benzer konuda yapılmış bir çalışmada hazır kordiyerit tozu kullanılarak farklı katı-su karışım oranlarında hazırlanan solüsyonlardan  $21 \text{ kg/m}^3$  (20ppi) yoğunluktaki poliüretan sünger ile şekillendirilen numunelerin  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sürede sinterleme işlemi sonrası karakterizasyonu ile elde edilmiş bulgular irdelenmiştir (Oliveira ve diğer, 2006). İlgili literatürde % 50 katı içerikli solüsyondan üretilen kordiyerit malzeme bulk yoğunluğu  $0,29 \text{ g/cm}^3$  ve basma mukavemeti  $0,24 \text{ MPa}$  olarak verilirken solüsyondaki katı oranının % 50'den 65 oranına kadar artırıldığında mukavemet değerlerinin  $1,5 \text{ MPa}$  seviyesine kadar arttığı belirtilmiştir.

İlk sinterleme çalışmalarında elde edilen mukavemet değerlerinin literatür bulguları ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olmasına neden olarak ağ yapı içerisindeki seramik kaplama kalınlığının yetersiz olduğu ve solüsyondaki katı madde miktarının artırılması ile kaplama kalınlığının ve dolayısıyla mukavemetin artırılabilceği düşünülmüştür. Bu doğrultuda kordiyerit esaslı solüsyondaki katı oranının artırılmasına yönelik yapılan çalışmalarda önceki çalışmada % 50 olan katı oranı % 57'e kadar çıkarılabilmıştır. Silisyum karbür katkı oranına bağlı olarak özellikle % 40 SiC katkısından sonra solüsyonların viskozitelerinin azaldığı ve buna bağlı olarak da kaplama kalınlığının giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle tüm numunelerde kaplama kalınlığının maksimum seviyede olması için kaplamanın gerçekleştirilebileceği en yüksek katı oranlarında solüsyonlar hazırlanmış ve bu solüsyonlarda silisyum karbür katkı oranları % 0, 10, 20, 30, 40, 50 olacak şekilde ayarlanmıştır.

% 50'lere varan oranlarda silisyum karbür ilavesi ile solüsyondaki katı oranının % 71,5 seviyesine kadar ulaştığı ve numunelerde kaplama kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Ancak katısız kordiyerit esaslı solüsyonda % 57 katı oranının üzerine çıkılamamasından dolayı kaplama kalınlığının daha da artırılması amacıyla bütün numunelerde ilk kaplama sonrası spray tekniği ile ikinci kaplama işlemi uygulanmıştır. Bu koşullarda hazırlanan numunelerin Şekil 2.3'de görüldüğü gibi

1350 °C'deki 1 saat sürede sinterleme işlemi sonrasında % 30 SiC katkısından sonra aşırı sinterleme nedeniyle numunelerde kaynama şişme gibi kısmen yapısal bozukluklar görülmüştür.



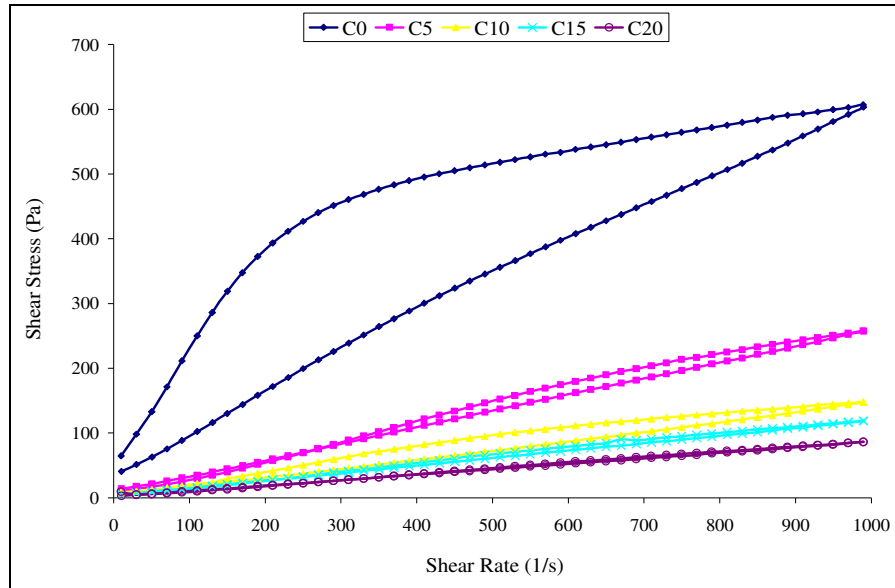
Şekil 2.3 Kordiyerit esaslı numunelerin 1350 °C'de 1 saat sinterleme sonrası görüntüleri.

Numuneler üzerinde yapılan testlerde bulk yoğunlukların 0,41–0,48 g/cm<sup>3</sup> ve basma mukavemetlerinin 0,26–0,52 MPa aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Silisyum karbür katkısız kordiyerit malzeme bulk yoğunluğu 0,47 g/cm<sup>3</sup> ve basma mukavemeti 0,27 MPa iken en yüksek mukavemet değeri % 10 ve 50 SiC katkılarında elde edilmiştir. % 10 SiC katkısında 0,48 g/cm<sup>3</sup> bulk yoğunlukta 0,50 MPa mukavemet değeri elde edilirken % 50 SiC katkısında 0,41 g/cm<sup>3</sup> bulk yoğunlukta 0,52 MPa olarak elde edilmiştir. Mukavemet değerlerinin bir önceki çalışma ile mukayese edildiğinde oldukça arttığı ve bu artışta solüsyondaki katı madde oranının artırılması ve spray kaplama ile ikinci kaplamanın etkili olduğu anlaşılmaktadır. Ancak bulk yoğunluklar dikkate alındığında geniş aralıkta değerlerin elde edilmesi spray kaplama prosesinin bulk yoğunluğa bağlı olarak ayrıca kontrol edilmesi gerektiğini göstermiştir. Bu yüzden nihai karakterizasyon numunelerinin hazırlanmasında spray kaplama tekniği uygulanmamıştır.

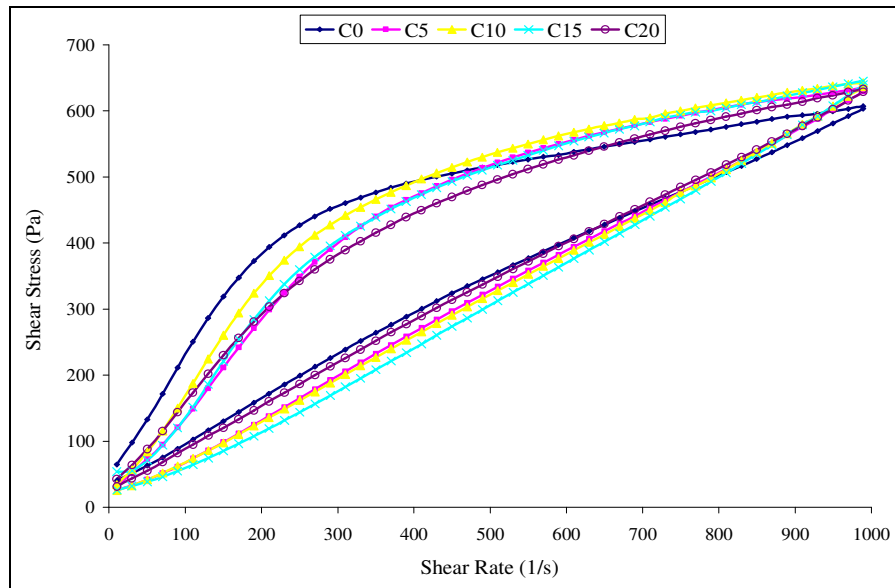
Bu aşamaya kadar yapılan ön çalışmalar neticesinde elde edilen bulgular ile karakterizasyon aşamasına hazırlanacak numunelerde katkısız kordiyerit solüsyondaki maksimum katı içeriği (% 57) esas alınmıştır. Silisyum karbürün ön çalışmalardaki reolojik özellikler ve sinterleme davranışları üzerindeki etkileri göz önüne alınarak katkı oranı % 0, 5, 10, 15 ve 20 olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekillendirmede kullanılacak bütün solüsyonların reolojik özelliklerinin aynı olması için Şekil 2.4’de verilen akış eğrilerinden yararlanılarak silisyum karbür katkıli solüsyonlarda katı-su oranları belirlenmiştir.



I. Durum



II. Durum

Şekil 2.4 Silisyum karbür katkısının kordiyerit solüsyonların reolojik özelliklerine etkisi.

Şekil 2.4'de I. durumda % 57 katı içeriğindeki kordiyerit ve silisyum karbür katkılı solüsyonların reolojik özelliğini gösteren akış eğrileri verilmiştir. Tiksotropik özellikte olan kordiyerit solüsyonu artan silisyum karbür katkısı ile birlikte bu özelliğini yitirerek Newton sıvısı gibi davranmaya başladığı görülmektedir. Tiksotropik özellik replikasyon yönteminde kaplama sonrası sünger yüzeyine kaplanan solüsyonun gözeneklerden akıp gitmesini engellemek ve sünger yüzeyine tutunmasını sağlamak amacıyla arzu edilen bir durumdur. Bu suretle silisyum karbür katkılı solüsyonlarda kordiyerit esaslı solüsyondaki tiksotropik özelliğe benzer reolojik davranışı sağlamak amacıyla solüsyonlardaki katı oranları ayarlanarak II. durumdaki gibi akış eğrileri elde edilmiştir. I. ve II. durumdaki solüsyonların katı oranları Tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2.7 Kordiyerit esaslı numunelerde kaplama yapılan solüsyonların % katı oranları

Kod	Bileşim	Solüsyondaki % Katı Oranları	
		I. Durum	II. Durum
C0	% 100 Kordiyerit	57,14	57,14
C5	% 5 SiC-% 95 Kordiyerit	57,14	59,70
C10	% 10 SiC-% 90 Kordiyerit	57,14	61,54
C15	% 15 SiC-% 85 Kordiyerit	57,14	63,09
C20	% 20 SiC-% 80 Kordiyerit	57,14	65,00

Kordiyerit esaslı ve silisyum karbür katkılı tiksotropik özellikteki (II. durum) solüsyonlardan daldırma yöntemi ile hazırlanan numuneler merdane sisteminden ilk sıkıştırma işlemi sonrası 90 derece döndürülerek ikinci sıkıştırma işlemi ve ardından 5 dakika bekletme sonrası son kez silindirler arasından geçirilerek kademeli ve yöne bağımlı sıkıştırılarak şekillendirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

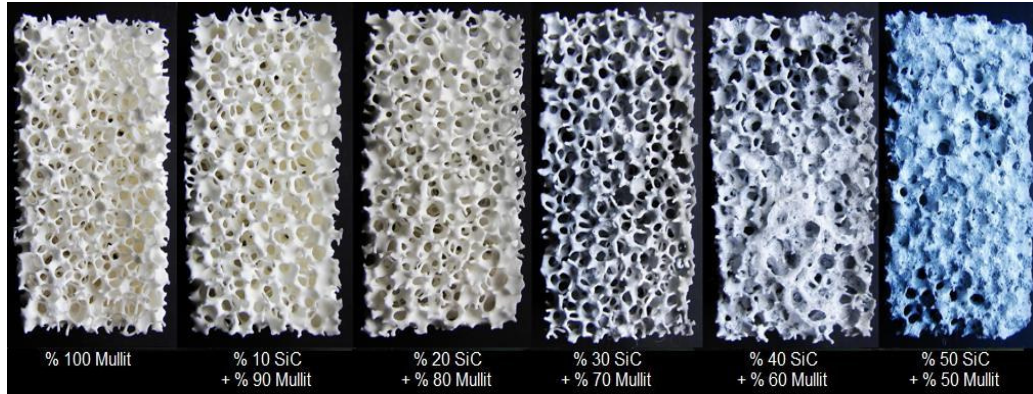
#### 2.4.2 Mullit Esaslı Seramik Filtrelerin Şekillendirilmesi

Mullit esaslı seramik filtrelerin şekillendirilmesinde, faz sentezi çalışmalarında dönüşümün tamamen gerçekleştiği A2K-G serisi esas alınmıştır. İlk şekillendirme çalışmalarında, reolojik özelliklerin incelenmesi aşamasında en iyi akışkanlığın elde edildiği “%65 katı-%35 su” karışım oranında ve % 0,8 oranında DOLAPIX-CE64 kodlu dağıtıcı ilavesi ile hazırlanan solüsyonlar kullanılmıştır.

Kordiyerit filtre üretiminde ön çalışmalarda olduğu gibi nihai ürün özelliklerine etkisini incelemek amacıyla silisyum karbür tozu hazırlanan bu solüsyonlara % 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 şeklinde artan oranlarda ilave edilmiştir. Ancak % 40 SiC ve üzerindeki katkı oranlarında silisyum karbür partiküllerinin çökme eğilimi göstermesinden dolayı solüsyonun reolojik özelliklerinin bozulduğu ve bu suretle homojen bir kaplama yapılamadığı görülmüştür. Bu katkı oranına kadar hazırlanan solüsyonlardan 20 PPI yoğunlukta poliüretan sünger kullanılarak şekillendirilen numunelerin ilk sinterleme çalışmaları sonrası mullit malzemeye ait bulk yoğunluk değeri  $0,21 \text{ g/cm}^3$  ve basma mukavemeti değeri 0,005 MPa olarak ölçülmüştür. Literatürde benzer konuda yapılmış bir çalışmada alümina, silisyum karbür ve kuvars hammaddeleri kullanarak % 76 katı oranında hazırlanan mullit esaslı solüsyondan 20 PPI yoğunlukta poliüretan sünger ile şekillendirilen numunelerin 1070–1670°C sıcaklık aralıklarında yapılan sinterleme işlemi sonrası karakterizasyonu ile elde edilmiş bulgular irdelenmiştir (Negahdari ve Solati, 2005). İlgili literatürde 20 PPI yoğunlukta poliüretan süngerden üretilen mullit malzeme bulk yoğunluğu  $0,21 \text{ g/cm}^3$  ve basma mukavemeti 0,429 MPa olarak verilmiştir.

İlk sinterleme çalışmalarında elde edilen mukavemet değerlerinin literatür bulguları ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olmasına neden olarak ağ yapı içerisindeki seramik kaplama kalınlığının yetersiz olduğu ve solüsyondaki katı madde miktarının artırılması ile kaplama kalınlığının ve dolayısıyla mukavemetin artırılacağı düşünülmüştür. Bu doğrultuda mullit esaslı solüsyondaki katı madde miktarının artırılmasına yönelik yapılan çalışmalarda önceki çalışmada % 65 olan katı oranı % 67'e kadar çıkarılabilmektedir. Silisyum karbür katkı oranına bağlı olarak kaplama kalınlığının % 20 SiC katkısından itibaren azalmaya başladığı ve % 40 SiC katkısından sonra solüsyonun reolojik özelliğinin bozulmasından dolayı silisyum karbür katkılı solüsyonların da hazırlanırken katı içeriğinin artırılması gerektiğini göstermiştir. Bu sebepten dolayı tüm numunelerde kaplama kalınlığının maksimum seviyede olması için kaplamanın gerçekleştirilebileceği en yüksek katı oranlarında solüsyonlar hazırlanmış ve bu solüsyonlarda silisyum karbür katkı oranları % 0, 10, 20, 30, 40, 50 olacak şekilde ayarlanmıştır.

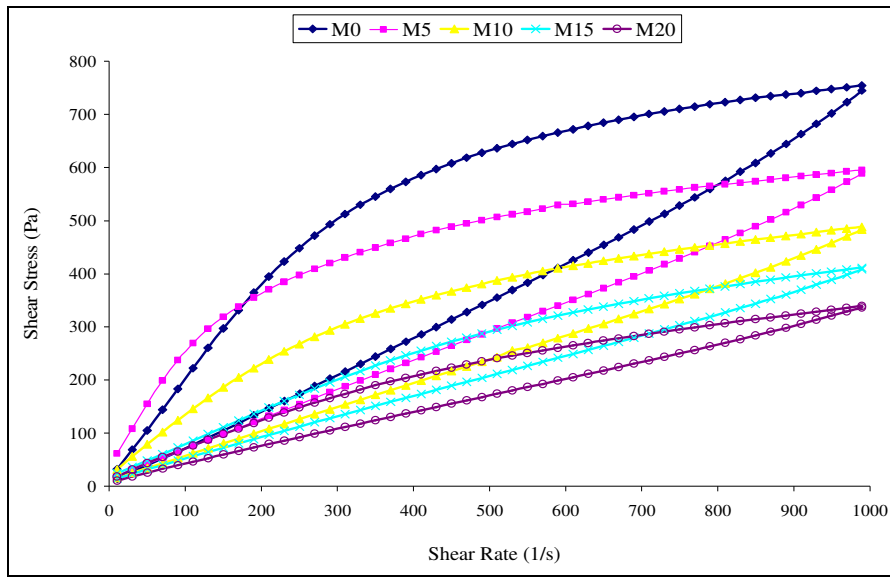
% 50'lere varan oranlarda silisyum karbür ilavesi ile solüsyondaki katı oranının % 75 seviyesine kadar ulaştığı ve numunelerde kaplama kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Ancak silisyum karbür katkısız solüsyonlarda literatürde bahsedilen değerlerden düşük katı içeriğinden dolayı kaplama kalınlığının daha da artırılması amacıyla bütün numunelerde ilk kaplama sonrası spray tekniği ile ikinci kaplama işlemi uygulanmıştır. Bu koşullarda hazırlanan numunelerin Şekil 2.5'de görüldüğü gibi 1550 °C'deki sinterleme işlemi sonrasında % 30 SiC katkısından sonra aşırı sinterleme nedeniyle numunelerde açık gözeneklerin kapanması gibi yapısal bozukluklar görülmüştür.



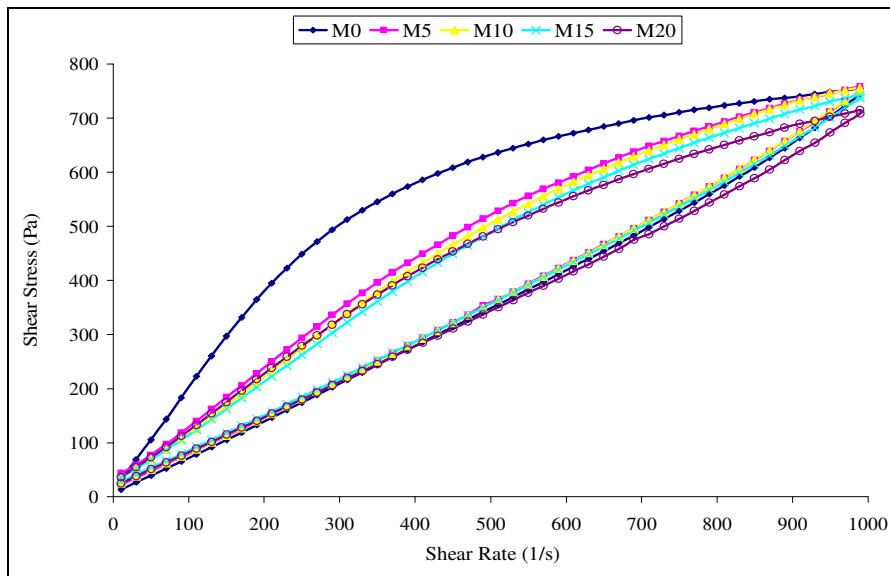
Şekil 2.5 Mullit esaslı numunelerin 1550 °C'de 2saat sinterleme sonrası görüntüleri.

Sağlam numuneler üzerinde yapılan testlerde bulk yoğunlukların 0,42–0,51 g/cm<sup>3</sup> ve basma mukavemetlerinin de 0,22–0,62 MPa aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Silisyum karbür katkısız mullit malzeme bulk yoğunluğu 0,51 g/cm<sup>3</sup> ve basma mukavemeti 0,26 MPa iken en yüksek mukavemet değeri % 30 silisyum karbür katkısında 0,45 g/cm<sup>3</sup> bulk yoğunlukta 0,62 MPa olarak elde edilmiştir. İlk çalışmalarda % 65 katı içeriğinde hazırlanan mullit solüsyonlardan elde edilen numunelerde bulk yoğunluk değeri 0,21 g/cm<sup>3</sup> iken katı oranı % 67'e çıkarıldığında 0,51 g/cm<sup>3</sup> bulk yoğunluk değeri elde edilmesi ilk kaplamadaki katı oranındaki artıştan ziyade spray kaplamanın daha etkiliği olduğunu göstermiştir. Ancak bulk yoğunluklar dikkate alındığında geniş aralıkta değerlerin elde edilmesi spray kaplama prosesinin ayrıca kontrol edilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu yüzden nihai karakterizasyon numunelerinin hazırlanmasında spray kaplama tekniği uygulanmamıştır.

Bu aşamaya kadar yapılan ön çalışmalar neticesinde karakterizasyon için hazırlanacak numunelerde katkısız mullit solüsyondaki maksimum katı içeriği (% 67) esas alınmış ve ilave edilecek silisyum karbür oranı reolojik özellikler ve sinterleme davranışları üzerindeki etkileri göz önüne alınarak % 0, 5, 10, 15 ve 20 olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekillendirmede kullanılacak bütün solüsyonların reolojik özelliklerinin aynı olması için Şekil 2.6'da verilen akış eğrilerinden yararlanılarak silisyum karbür katkılı solüsyonlarda katı-su oranları belirlenmiştir.



I.Durum



II. Durum

Şekil 2.6 Silisyum karbür katkısının mullit solüsyonlarının reolojik özelliklerine etkisi.

Şekil 2.6'da I. durumda % 67 katı içeriğindeki mullit ve silisyum karbür katkılı solüsyonların reolojik özelliğini gösteren akış eğrileri verilmiştir. Tiksotropik özellikte gösteren mullit solüsyonunun akış eğrisindeki gidiş ve geliş yönü arasındaki mesafenin ve shear stres değerlerinin artan silisyum karbür katkısı ile birlikte azaldığı ve özellikle % 15 ve 20 SiC katkılarında tiksotropik özelliğini yitirerek Newton sıvısı gibi davranmaya başladığı görülmektedir. Tiksotropik özelliğin replikasyon prosesinde arzu edilmesinden dolayı silisyum karbür katkılı solüsyonlarda mullit esaslı solüsyondaki tiksotropik özelliğe benzer reolojik davranışı sağlamak amacıyla solüsyonlardaki katı oranları ayarlanarak II. durumdaki gibi akış eğrileri elde edilmiştir. I. ve II. durumdaki solüsyonların katı oranları Tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2.8 Mullit esaslı numunelerde kaplama yapılan solüsyonların % katı oranları

Kod	Bileşim	Solüsyondaki % Katı Oranları	
		<i>I.Durum</i>	<i>II. Durum</i>
M0	% 100 Mullit	67,00	67,00
M5	% 5 SiC-% 95 Mullit	67,00	69,86
M10	% 10 SiC-% 90 Mullit	67,00	70,10
M15	% 15 SiC-% 85 Mullit	67,00	70,70
M20	% 20 SiC-% 80 Mullit	67,00	71,10

Mullit esaslı ve silisyum karbür katkılı tiksotropik özellikteki (II. durum) solüsyonlardan daldırma yöntemi ile hazırlanan numuneler merdane sisteminden ilk sıkıştırma işlemi sonrası 90 derece döndürülerek ikinci sıkıştırma işlemi ve ardından 5 dakika bekletme sonrası son kez silindirler arasından geçirilerek kademeli ve yöne bağımlı sıkıştırılarak şekillendirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

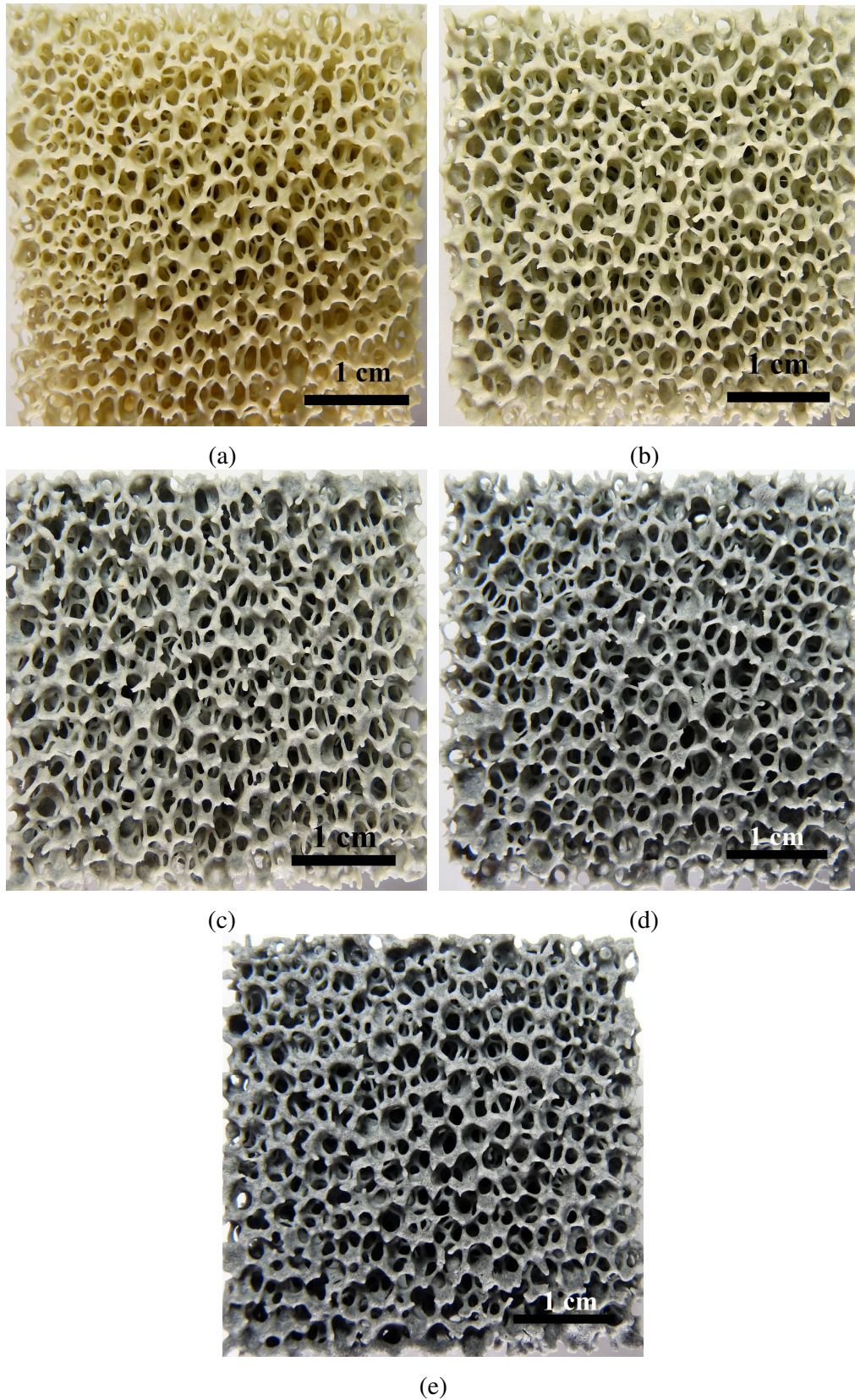
## 2.5 Kordiyerit ve Mullit Esaslı Seramik Filtrelerin Sinterlenmesi

### 2.5.1 Kordiyerit Esaslı Seramik Filtrelerin Sinterlenmesi

Şekillendirme sonrası oda sıcaklığında kurumaya bırakılan numunelerin sinterleme işlemleri, poliüretan süngerin yapıdan uzaklaştırılması için önceden yapılan DTA-TG analizlerindeki veriler dikkate alınarak süngerin yumuşama

parçalanma ve yanma sıcaklıklarında kontrollü ısıtma ile birlikte kordiyerit faz sentezi için belirlenen sıcaklıkta ve sürede gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işlemleri Heraeus marka BL1801 model yüksek sıcaklık fırınında 1 °C/dk ısıtma hızıyla 600 °C'ye kadar, 5 °C/dk ısıtma hızıyla 1350 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilerek sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası numunelere ait makro boyuttaki resimler Şekil 2.7'de verilmiştir.



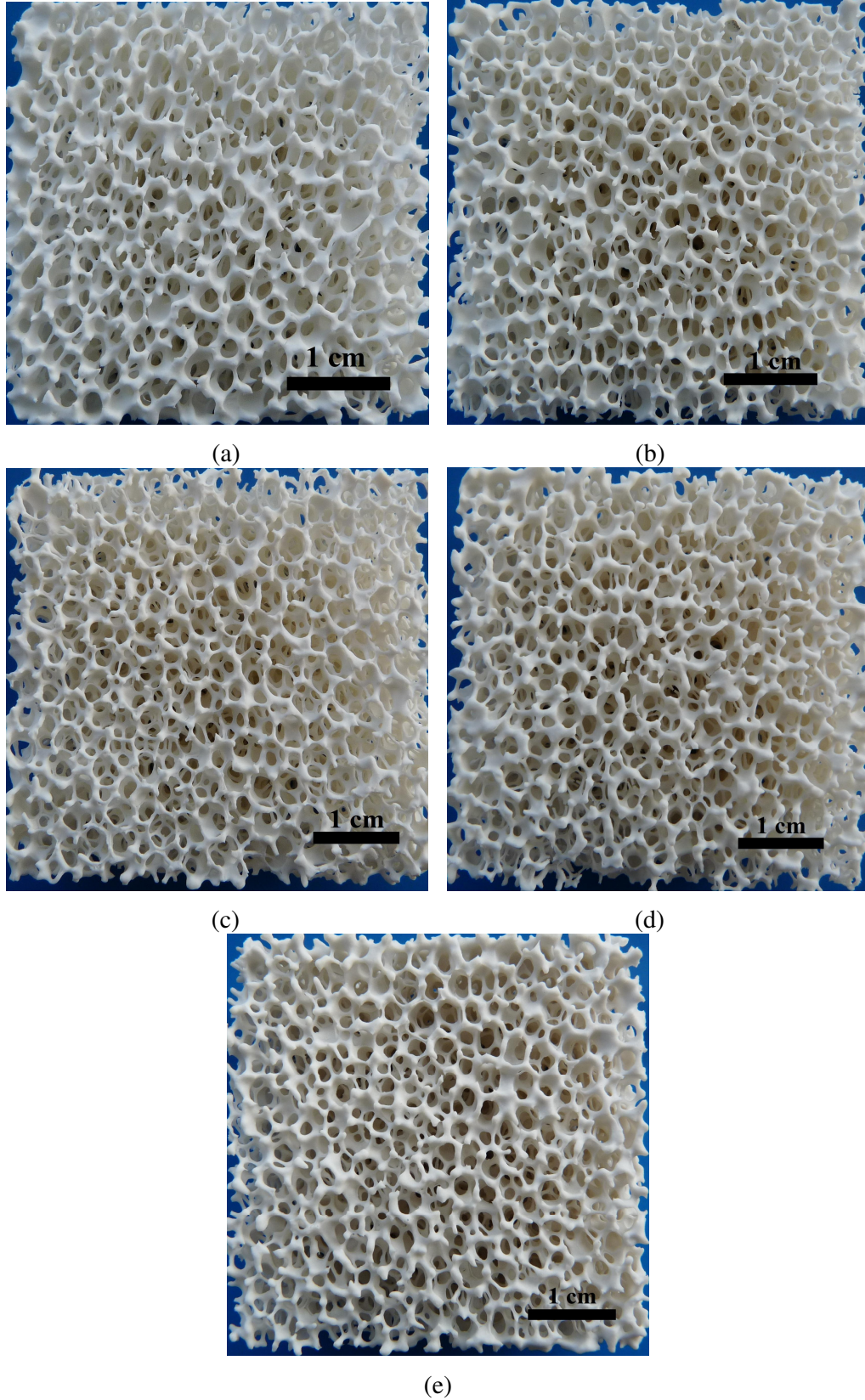
Şekil 2.7 Sinterlenmiş kordiyerit esaslı numunelerin görüntüleri. a)C0, b)C5, c)C10, d)C15, e)C20



### ***2.5.2 Mullit Esaslı Seramik Filtrelerin Sinterlenmesi***

Şekillendirme sonrası oda sıcaklığında kurumaya bırakılan numunelerin sinterleme işlemleri, poliüretan süngerin yapıdan uzaklaştırılması için önceden yapılan DTA-TG analizlerindeki veriler dikkate alınarak süngerin yumuşama parçalanma ve yanma sıcaklıklarında kontrollü ısıtma ile birlikte mullit faz sentezi için belirlenen sıcaklıkta ve sürede gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işlemleri Heraeus marka BL1801 model yüksek sıcaklık fırınında 1 °C/dk ısıtma hızıyla 600 °C'ye kadar, 5 °C/dk ısıtma hızıyla 1600 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat süre ile bekletilerek sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası numunelere ait makro boyuttaki resimler Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8 Sinterlenmiş mullit esaslı numunelerin görüntüleri. a)M0, b)M5, c)M10, d)M15, e)M20

## 2.6 Karakterizasyon

Kordiyerit ve mullit esaslı filtre numuneleri üzerinde küçülme, yoğunluk, üç nokta eğme ve basma mukavemeti testleri, XRD ve SEM-EDS analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

### 2.6.1 Küçülme Davranışlarının Tespiti

Küçülme davranışlarının tespitinde her bir seri için 5cm x 5cm x 2cm (uzunluk x genişlik x yükseklik) ebatlarında 5'er adet numuneler hazırlanmıştır. Numunelerde % olarak küçülmelerin belirlenebilmesi için uzunluk (L), genişlik (b), yükseklik (h) ve diogonal (d) olarak her bir boyuttaki değişimler şekillendirme öncesi ve sinterleme işlemi sonrası 0,001 mm hassasiyetli kumpas yardımı ile ölçülmüştür. Numunelerdeki % küçülmeler;

$$[(\text{ilk uzunluk}-\text{son uzunluk}) / \text{ilk uzunluk}] \times 100$$

formülüne göre hesaplanmıştır. Küçülme olayının doğrusal değil hacimsel olarak 3 boyutta gerçekleştiği dikkate alındığında sağlıklı bir değerlendirme yapabilmek için numunelerden diogonal olarak alınan ölçümler % küçülme olarak verilmiştir.

### 2.6.2 Yoğunluk Testleri

Sinterleme işlemi sonrası elde edilen nihai numunelerin bulk (boşluklu) ve gerçek yoğunlukları (boşluksuz) ölçülmüştür. Ayrıca bu iki yoğunluk değerleri kullanılarak numunelerin bağlı yoğunlukları hesaplanmıştır. Bulk yoğunluk tespitinde küçülme davranışlarının tespiti için hazırlanan kare şekilli numuneler kullanılmıştır. Söz konusu numunelerin sinterleme işlemi sonrası boyutlarının ölçülerek geometrisine bağlı olarak hesaplanan hacimlerinin numune ağırlıklarına bölünmesiyle bulk yoğunlukları hesaplanmıştır.

Numunelerin gerçek yoğunlukları ise TSE 4400 standardında belirtilen ‘‘Seramik malzemelerin piknometre ile gerçek yoğunluklarının tayini’’ne göre yapılmıştır. Söz konusu standartta gerçek yoğunluk tespiti; sinterleme işlemi sonrası elde edilen numunelerden alınan temsili örneklerin 63µm elekten geçecek şekilde öğütülmesiyle katı malzeme içerisinde hapsolmuş gözeneklerin ortadan kaldırılarak boşluksuz yoğunluk ölçümü prensibine dayanmaktadır. Toz haline getirilmiş ve sabit tartıma gelinceye kadar etüvde kurutulmuş numuneler, hacmi ve ağırlığı bilinen kalibre edilmiş bir piknometre ve yoğunluğu bilinen bir sıvı yardımıyla teste tabi tutularak aşağıdaki formül kullanılarak gerçek yoğunlukları belirlenmiştir.

$$\rho_t = \frac{m_1}{m_3 + m_1 - m_2} \times \rho_1$$

$\rho_t$  : Seramik malzemenin gerçek yoğunluğu (gr/cm<sup>3</sup>)

$\rho_1$  : Deney sıvısının yoğunluğu (gr/cm<sup>3</sup>)

$m_1$ : Numunenin kütlesi (gr)

$m_2$ : Numune ve sıvıyla dolu piknometrenin kütlesi (gr)

$m_3$ : Sıvıyla dolu piknometrenin kütlesi (gr)

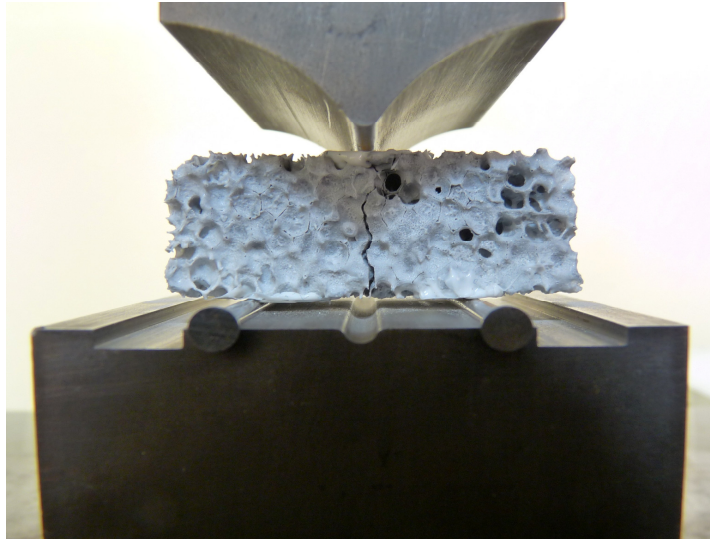
Gerçek yoğunluk tespitinde her bir seriye ait 5’er adet numune hazırlanmıştır. Deney sıvısı olarak saf su kullanılmıştır. Her bir numune için deney yapılırken kullanılan suyun sıcaklığı termokupl ile ölçülmüş ve söz konusu sıcaklıktaki suyun yoğunluğu dikkate alınarak hesaplama yapılmıştır.

Bağıl yoğunluk tespitinde numunelerin deneysel olarak ölçülen bulk ve gerçek yoğunluk değerleri kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Numunelerin bağıl yoğunlukları bulk yoğunlukların gerçek yoğunluğa olan oranı ile bulunmuştur.

### **2.6.3 üç Nokta Eğme Mukavemeti Testi**

Üç nokta eğme mukavemeti testi için 5cm x 2,5cm x 2cm ebatlarında hazırlanan deney numuneleri kullanılmıştır. Üç nokta eğme mukavemeti testleri laboratuardaki

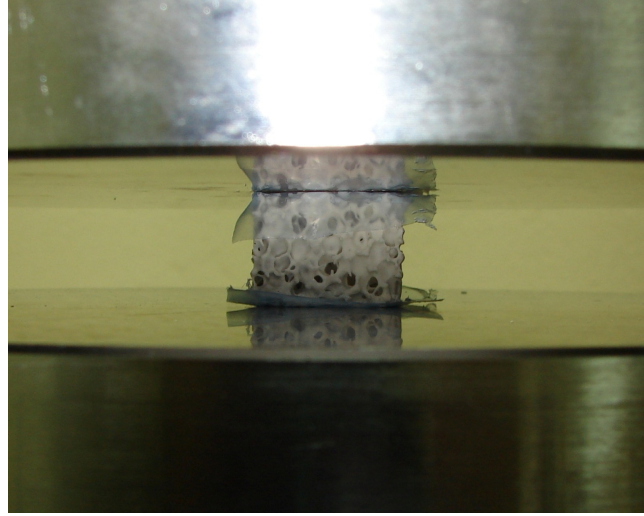
çekme cihazı üzerinde 3 nokta eğme düzeneği kurularak ve cihaz basma moduna getirilerek yapılmıştır. Üç nokta eğme deney düzeneğinde mesnetler arası mesafe 25,4 mm olup mesnetler 3 mm çapında silindirik çubuktur. Yük uygulayan mandrel ucunun eğrilik çapı da 3 mm'dir. Deney 0,5 mm/dk hızda uygulanmıştır. Numunelerde üç nokta eğme mukavemeti ölçümü için her bir seriye ait 5 adet numune kullanılmıştır ve uygulamada kullanılan deney düzeneği ve numunelerin yerleşimi ile ilgili görüntü Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 Üç nokta eğme mukavemeti testi düzeneğinde numune görüntüsü.

#### **2.6.4 Basma Mukavemeti Testi**

Basma mukavemeti testleri laboratuardaki çekme cihazı üzerinde standart basma plakaları kullanılarak ve cihaz basma moduna getirilerek yapılmıştır. Deney 0,5 mm/dk hızda uygulanmıştır. Basma mukavemeti testi için 5cm x 5cm x 2cm ebatlarında her bir seri için 5'er adet numuneler hazırlanmıştır. Uygulamada kullanılan deney düzeneği ve numunelerin yerleşimi ile ilgili görüntü Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 Basma mukavemeti test düzeneğinde numune görüntüsü.

### ***2.6.5 Faz Analizi***

Kordiyerit ve mullit esaslı seramik filtre üretiminde silisyum karbür katkısının malzemelerin teknik özelliklerinin yanı sıra faz yapılarına olan etkisini incelemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır.

### ***2.6.6 Mikroyapı Analizi***

Kordiyerit ve mullit esaslı seramik filtre üretiminde silisyum karbür katkısının malzemelerin mikroyapılarına olan etkisini incelemek amacıyla SEM incelemeleri yapılmıştır.

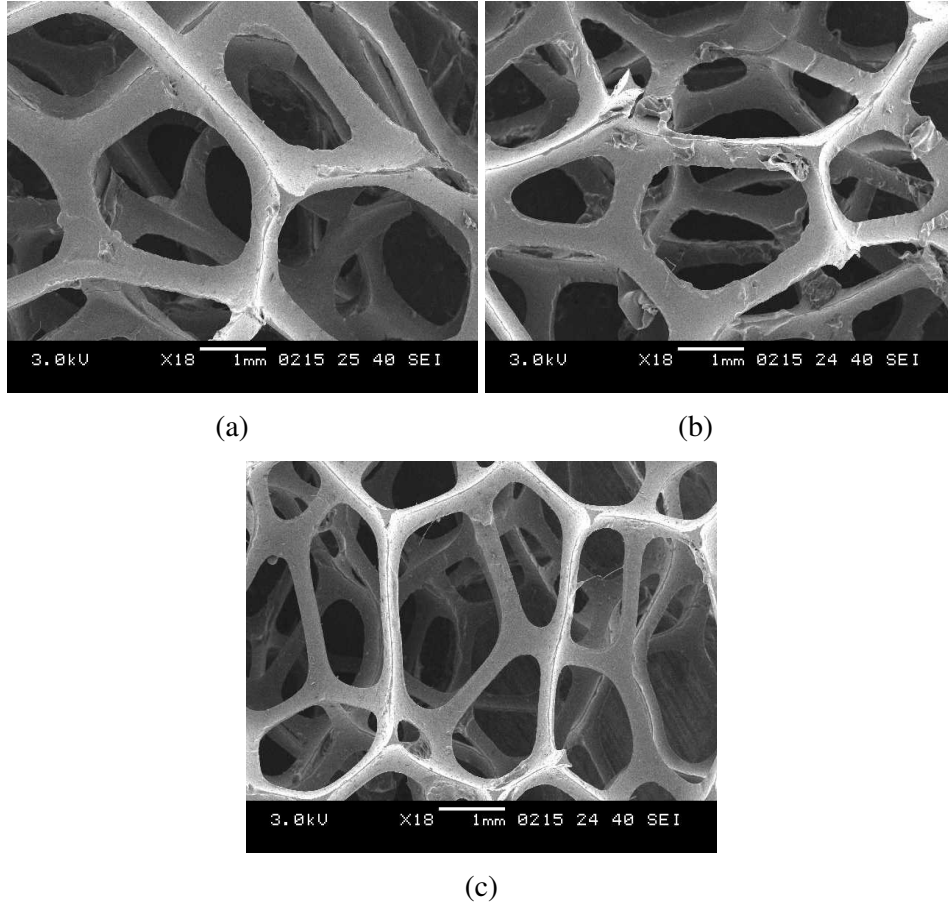
## BÖLÜM ÜÇ

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

#### 3.1 Poliüretan Sünger Malzemelere Uygulanan Analiz Sonuçları

##### 3.1.1 Poliüretan Sünger Malzemelerin SEM İnceleme Sonuçları

H, T ve G serisine ait süngerlerin SEM görüntüleri Şekil 3.1’de verilmiştir.



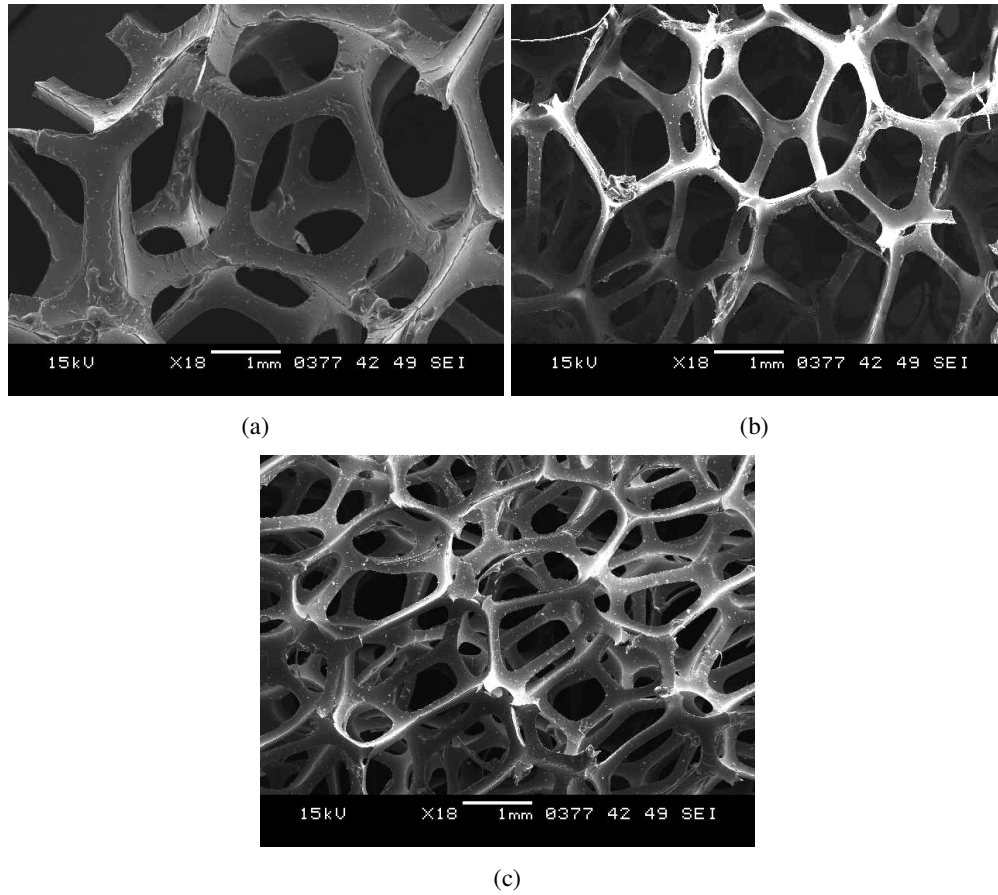
Şekil 3.1 H, T ve G serisi poliüretan süngerlerin SEM görüntüleri; a) H serisi b) T serisi c) G serisi

SEM mikrograflarından poliüretan sünger malzeme örneklerinin tamamen açık gözenekli olduğu ve strut tipinin içi dolu olduğu anlaşılmıştır. Sünger malzemelerin yapısal parametreleri ve yüzey pürüzlülüğü bulguları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 H, T ve G serisi süngerlerin SEM incelemesi ile belirlenen yapısal parametreleri

Özellik	H	T	G
Gözenek yoğunluğu (PPI)	10	-	-
Gözenek yapısı	Açık	Açık	Açık
En küçük gözenek çapı (mikron)	951	836	478
En büyük gözenek çapı (mikron)	2980	2910	2900
Ortalama gözenek boyutu (mikron)	1957	1775	1779
Ortalama strut kalınlığı (mikron)	415	389	268
Strut şekli	İçi dolu	İçi dolu	İçi dolu
Yüzey pürüzlülüğü	Az pürüzlü	Pürüzlü	Çok az pürüzlü

Farklı yoğunluktaki A serisi süngerlerin SEM görüntüleri Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 A serisi poliüretan süngerlerin SEM mikrografları, a) 10PPI, b) 20PPI, c) 30PPI

A serisi sünger malzemelerin SEM mikrograflarının incelenmesi ile hepsinin tamamen açık gözenekli ve strut şeklinin içi dolu olduğu anlaşılmıştır. Malzemelerin yapısal parametreleri ve yüzey pürüzlülüğü bulguları Tablo 3.2’de verilmiştir.

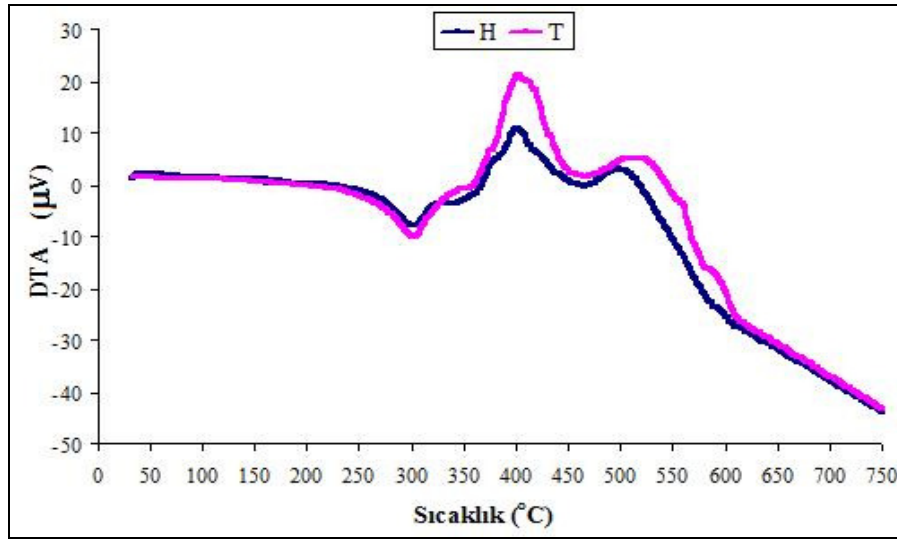


Tablo 3.2 A serisi süngerlerin SEM incelemesi ile belirlenen yapısal parametreleri

Özellik	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>
Gözenek yoğunluğu (PPI)	10	20	30
Gözenek yapısı	Açık	Açık	Açık
En küçük gözenek çapı (mikron)	741	549	413
En büyük gözenek çapı (mikron)	3100	1670	1340
Ortalama gözenek boyutu(mikron)	1898	1127	885
Ortalama strut kalınlığı (mikron)	415	196	186
Strut şekli	İçi dolu	İçi dolu	İçi dolu
Yüzey pürüzlülüğü	Az pürüzlü	Az pürüzlü	Az pürüzlü

### 3.1.2 Poliüretan Sünger Malzemelerin DTA-TG Analiz Sonuçları

H ve T serisine ait numunelerin oksijen atmosferinde DTA/TG analizlerinde elde edilen DTA grafikleri Şekil 3.3'de verilmiştir.



Sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilerek Tablo 3.3'de poliüretan süngerlerin O<sub>2</sub> atmosferdeki reaksiyon-sıcaklık ve ısı değerleri oluşturulmuştur.

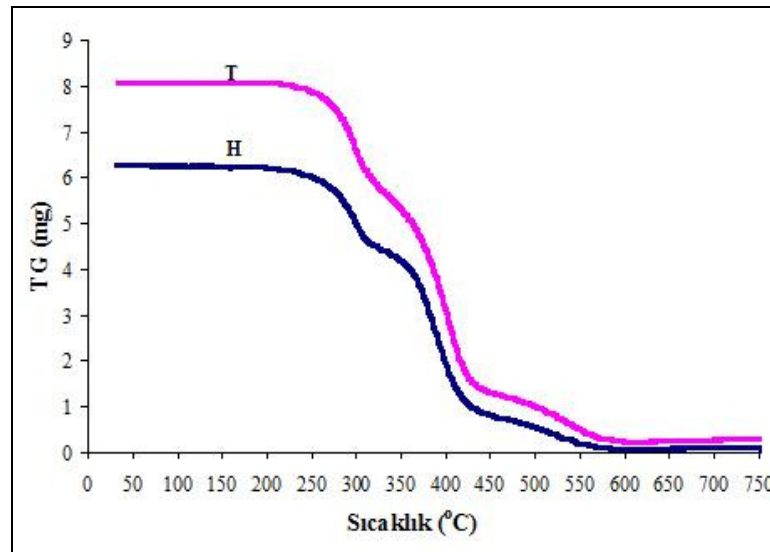
Tablo 3.3 H ve T serisi süngerlerin O<sub>2</sub> atmosferde DTA reaksiyon-sıcaklık verileri

Data	H			T		
	1.Pik (End.)	2. Pik (Ekz.)	3.Pik (Ekz.)	1.Pik (End.)	2. Pik (Ekz.)	3.Pik (Ekz.)
Başlangıç (Onset) (°C)	265,96	363,18	475,74	268,44	375,13	483,86
Son (Endset) (°C)	319,14	434,15	578,29	322,67	437,16	574,31
Pik (Peak) (°C)	301,93	401,59	497,06	302,26	402,55	511,55
Isı (Heat) (J/g)	-143,42	613,95	628,89	-342,92	746,04	840,71

Not: Isı değeri işareti cihaza göre oluşturulmuştur. End.: Endotermik, Ekz: Ekzotermik

Oksijen gazı atmosferinde yapılan DTA analiz sonuçlarında, H ve T serisi sünger örneklerinde meydana gelen reaksiyonların aynı tür olduğu ve Tablo 3.3’de verilen reaksiyonların başlangıç-bitiş sıcaklıkları karşılaştırıldığında her iki süngerin reaksiyon sıcaklıklarının birbirlerine yakın olduğu ancak T serisine ait süngerin termal kararlılığının biraz daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Reaksiyonların gerçekleştiği maksimum sıcaklıklar (Peak) dikkate alındığında her iki sünger örneğinde meydana gelen 3 reaksiyonun sıcaklıklarının yaklaşık olarak 300, 400 ve 500 °C olduğu anlaşılmaktadır. Bu reaksiyonlardan 400 °C civarında meydana gelen şiddetli reaksiyonun süngerin oksijen ile yanma reaksiyonu olduğu anlaşılmıştır.

H ve T serisine ait poliüretan süngerlere ait TG grafikleri Şekil 3.4’de verilmiştir.

Şekil 3.4 H ve T serisi süngerlerin O<sub>2</sub> atmosferde TG analizleri.

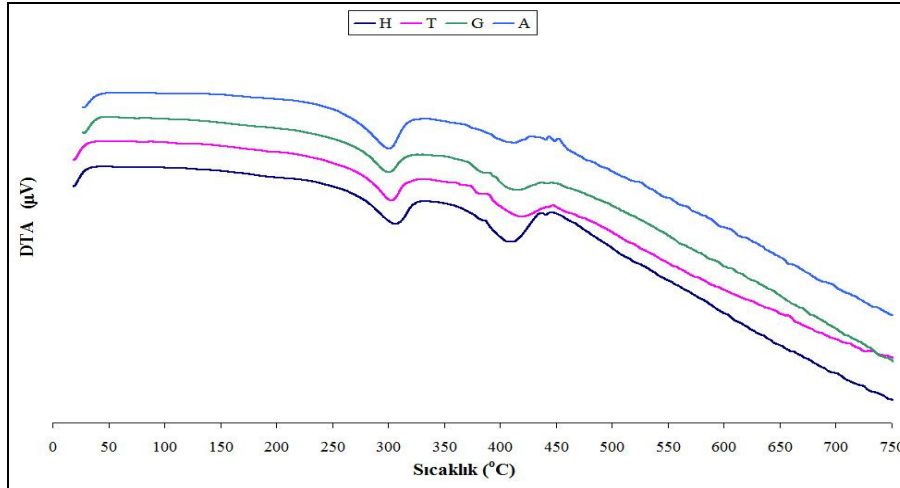
H ve T serisine ait poliüretan süngerlerin oksijen atmosferdeki TG analizi sonuçlar değerlendirilerek Tablo 3.4'deki değişim sıcaklıkları ve ağırlık kayıpları değerleri oluşturulmuştur.

Tablo 3.4 H ve T serisi süngerlerin O<sub>2</sub> atmosferde reaksiyon sıcaklık-ağırlık kayıpları

Data	H			T		
	1.Pik (End.)	2. Pik (Ekz.)	3.Pik (Ekz.)	1.Pik (End.)	2. Pik (Ekz.)	3.Pik (Ekz.)
Başlangıç (Onset) (°C)	275,19	370,34	508,08	276,90	374,99	508,53
Son (Endset) (°C)	308,57	414,43	549,37	311,27	419,05	568,33
% Ağırlık Kaybı	21,17	60,56	11,78	32,04	51,30	13,34
Toplam Ağırlık Kaybı (%)	98,651			96,761		

DTA analiz sonuçlarına paralel olarak her iki sünger örneğinde 3 adımda meydana gelen reaksiyonlar sonrası ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu reaksiyonların yaklaşık 275–310, 370–420 ve 500–550 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleştiği belirlenmiştir. En fazla ağırlık kaybı oksijenle reaksiyon sonrasında yanmanın gerçekleştiği 400 °C civarındaki 1.Ekzotermik reaksiyonda % 50'den fazla olarak tespit edilmiştir.

Poliüretan süngerlerin azot gazı atmosferinde yapılan DTA analiz eğrileri Şekil 3.5'de görülmektedir. H, T, G ve A serisi sünger örnekleri sonuçları incelendiğinde azot gazı atmosferinde meydana gelen değişimlerin (reaksiyonların) farklı sünger malzemeleri için aynı tür olduğu görülür.



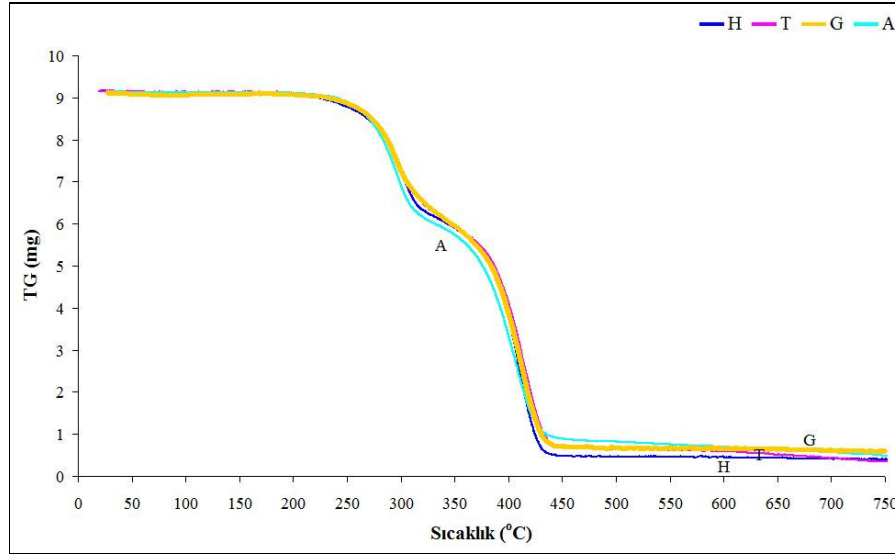
Şekil 3.5 H, T, G, A serisi süngerlerin N<sub>2</sub> atmosferde DTA analizleri.

Bu sonuçların değerlendirilmesi ile Tablo 3.5 oluşturulmuştur. Tablo 3.5’de gösterilen reaksiyonların başlangıç ve bitiş sıcaklıkları karşılaştırıldığında bütün sünger örneklerinde reaksiyon sıcaklıklarının birbirlerine yakın olduğu ancak G ve T serisine ait örneklerin termal kararlılığının H ve A serisine göre biraz daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Reaksiyonların gerçekleştiği maksimum sıcaklıklar bazında değerlendirildiğinde tüm örneklerde reaksiyonun sıcaklıklarının yaklaşık olarak 300 ve 400 °C olduğu görülmüştür.

Tablo 3.5 H, T, G, A serisi süngerlerin N<sub>2</sub> atmosferdeki DTA reaksiyon-sıcaklık verileri

Data	H		T		G		A	
	1.Pik (End.)	2.Pik (End.)	1.Pik (End.)	2.Pik (End.)	1. Pik (End.)	2. Pik (End.)	1.Pik (End.)	2. Pik (End.)
Başlangıç (Onset) (°C)	267,73	380,48	269,81	390,76	269,52	395,67	260,46	391,18
Son (Endset) (°C)	322,58	433,59	315,02	446,72	313,69	433,54	316,53	426,64
Pik (Peak) (°C)	306,33	411,13	302,92	420,59	300,59	415,42	300,56	412,92
Isı (Heat) (J/g)	-265,5	-369,4	-226,3	-156,9	-160,3	-96,41	-245,8	-90,06

Tüm poliüretan sünger örneklerinin azot atmosferinde yapılan TG analizleri eğrileri Şekil 3.6’da verilmiştir. TG eğrileri, DTA analiz sonuçlarında görülen reaksiyonlara paralel olarak iki aşamadan oluşan ve başlangıçta yavaş daha sonra hızlı meydana gelen ağırlık kayıpları göstermektedir.



Şekil 3.6 H, T, G, A serisi süngerlerin N<sub>2</sub> atmosferde TG analizleri.

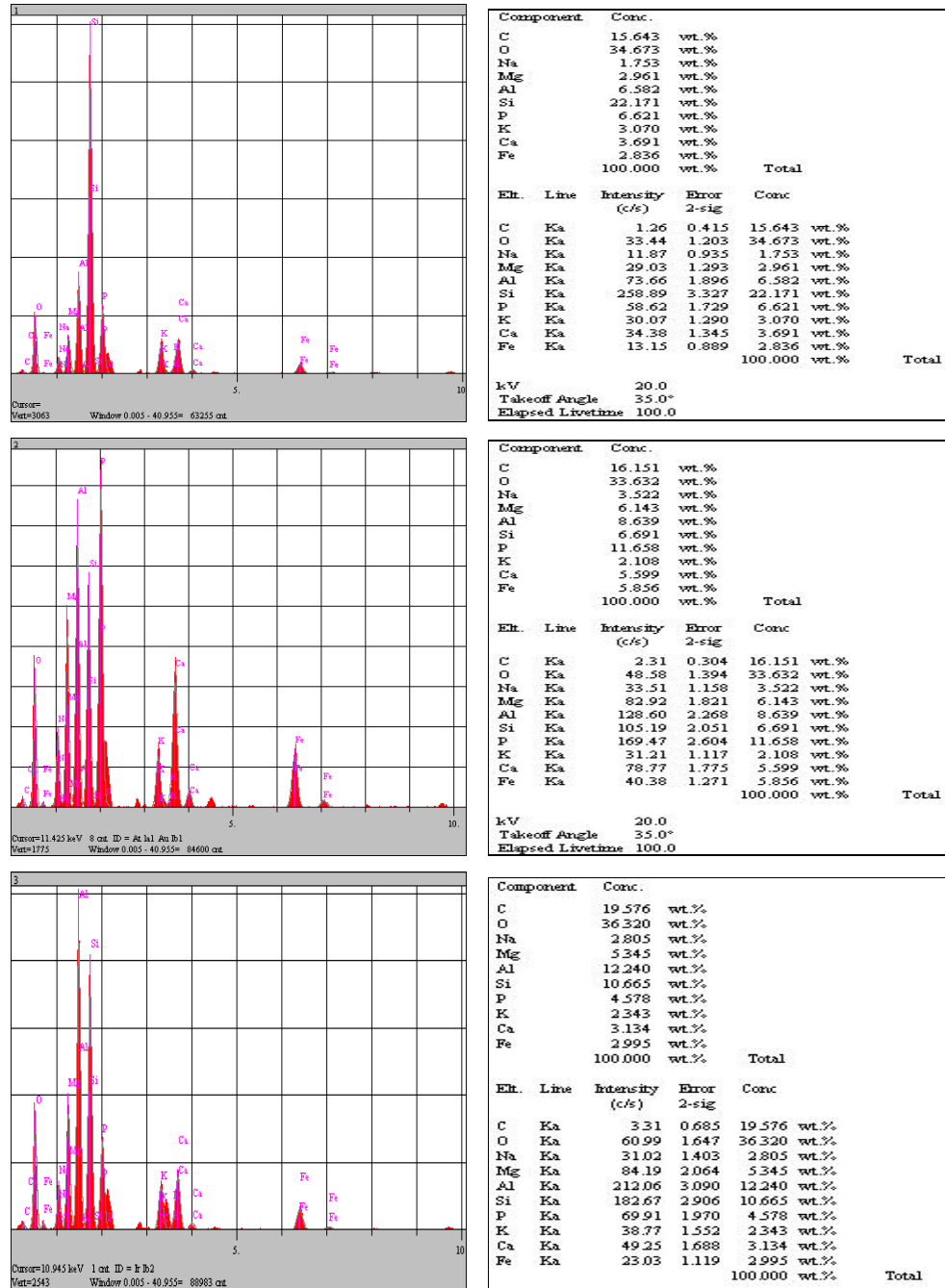
TG analizleri ile Tablo 3.6’da verilen değişim (reaksiyon) sıcaklık ve ağırlık kayıpları elde edilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde en yüksek ağırlık kaybının 2. endotermik reaksiyonun oluştuğu sıcaklıklarda (~390–430 °C) meydana geldiği ve bunun da % 50’den fazla olduğu görülmüştür.

Tablo 3.6 H, T, G, A serisi süngerlerin N<sub>2</sub> atmosferde reaksiyon sıcaklık-ağırlık kayıpları

Data	H		T		G		A	
	1.Pik (End.)	2.Pik (End.)	1.Pik (End.)	2.Pik (End.)	1.Pik (End.)	2.Pik (End.)	1.Pik (End.)	2.Pik (End.)
Başlangıç (Onset) (°C)	277,92	392,54	285,16	395,10	273,84	393,33	273,15	382,42
Son (Endset) (°C)	312,33	424,79	311,20	430,10	305,96	426,45	309,21	423,47
% Ağırlık Kaybı	30,198	56,889	30,160	52,722	26,214	56,715	32,528	52,635
Toplam Ağırlık Kaybı (%)	95,586		96,382		93,345		94,675	

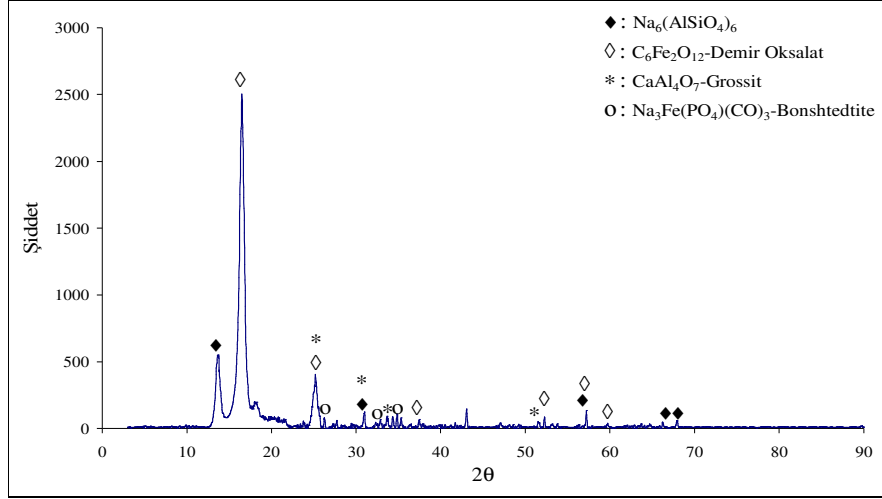
### 3.1.3 Isl İşlem Görmüş Polimer Malzemenin SEM-EDS ve XRD Analiz Sonuçları

Şekil 3.7’de verilen SEM-EDS analiz sonuçlarından sünger malzemesi külünün ağırlıklı olarak C, O, Si, Al, P ve Mg elementleri ile birlikte eser miktarlarda K, Na, Ca ve Fe elementleri içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.7 T serisi süngerin 1000 °C’de yakılması ile elde edilen külün SEM-EDS analiz sonuçları.

SEM-EDS analiz sonuçlarındaki verilerden yola çıkarak, XRD analizindeki muhtemel fazlar Şekil 3.8’de verildiği gibi bulunmuştur.



Şekil 3.8 T serisi süngerin 1000 °C’de ısıl işlemi sonrası elde edilen külün XRD analizi.

Poliüretan sünger malzemeleri üzerinde yapılan analizler neticesinde yapısal parametreleri, yüzey pürüzlülükleri, termal davranışları ile ilgili elde edilen bulgular bir arada değerlendirilmiştir. H ve T serisine ait örneklerin referans olarak kullanılan G serisine göre yapısal parametrelerinden biraz farklı olduğu ve yüzey pürüzlülüğü bakımından referans malzemesine göre daha düşük yüzey kalitesine sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca gözenek yoğunluğu bakımından T serisinin gözenek yoğunluğu değerinin bilinmemesi bu örnekten hazırlanacak seramik filtre malzeme özelliklerinin literatür bulgularıyla karşılaştırmada yetersiz kalacağı düşünülmüştür. Gözenek yoğunluğu bilinen A serisindeki örneklerin yüzey pürüzlülüğü bakımından G serisi örnekleri kadar yüzey kalitesine sahip olmasa da H ve T serisine kıyasla benzer ve/veya daha iyi olduğu görülmüştür. Sünger malzemelerin oksijen ve azot gazı ortamındaki termal davranışları açısından değerlendirildiğinde benzer davranışlar sergilediği ancak termal kararlılıkları açısından oksijen atmosferde T serisinin H serisine göre azot atmosferinde ise G ve T serisinin H ve A serisine göre biraz daha fazla termal kararlılığa sahip olduğu anlaşılmıştır.

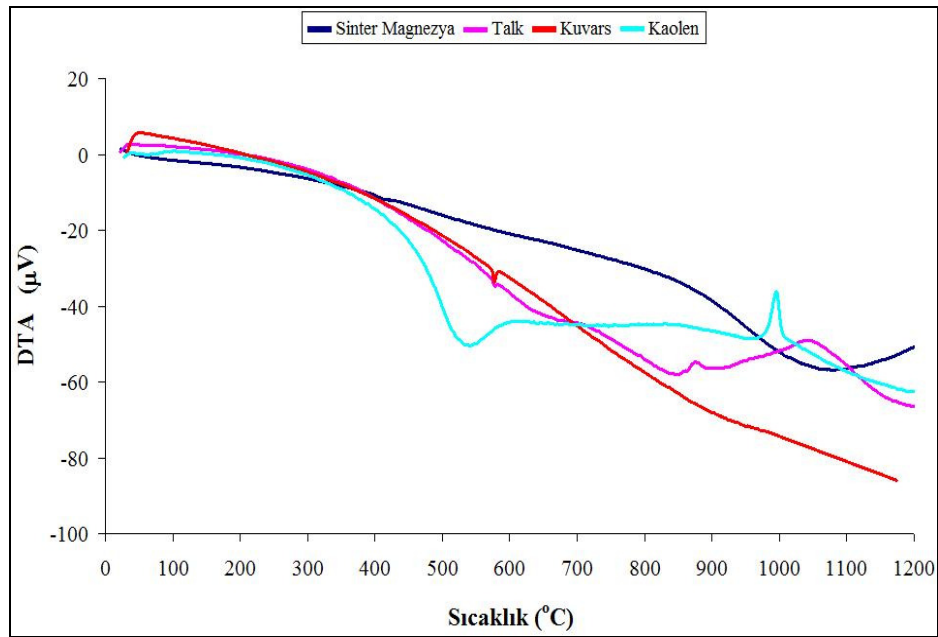
Bu sonuçlardan G serisi referans malzemenin termal kararlılık ve yüzey kalitesi bakımından nispeten daha iyi özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır. Ancak G serisi

süngerler üretici firmasının bilinmemesi nedeniyle tedarik edilememiştir. Diğer sünger örneklerinin termal kararlılık, yüzey kalitesi, arzu edilen gözenek boyutunda tedarik edilmesi bakımından değerlendirildiğinde G ve A serisinin benzer özelliklerde olması ve yurt içinden kolaylıkla temin edilebilmesinden dolayı A serisinin bu çalışmada seramik filtre üretiminde altlık malzemesi olarak kullanımı tercih edilmiştir.

### 3.2 Kordiyerit Sentezinde Yapılan Analiz Sonuçları

#### 3.2.1 Kordiyerit Sentezi İçin Kullanılan Hammaddelerin DTA Analizleri

Hammaddelerin Şekil 3.9'da verilen DTA analizlerinde, kuvarsta  $\sim 580$  °C'de  $\beta \rightarrow \alpha$  kuvars dönüşümü (endotermik), kaolende  $\sim 540$  °C'de kaolinin dehidratasyonu (endotermik) ve  $\sim 1000$  °C'de Al-Si spinel faz oluşumu (ekzotermik), talkta  $\sim 580$  °C'de  $\beta \rightarrow \alpha$  kuvars dönüşümü ve  $\sim 880$ – $1050$  °C aralığında talkın parçalanarak magnezyum metasilikat (enstatit), amorf silika ve su buharına dönüşüm reaksiyonu (ekzotermik) gözlenmiştir.

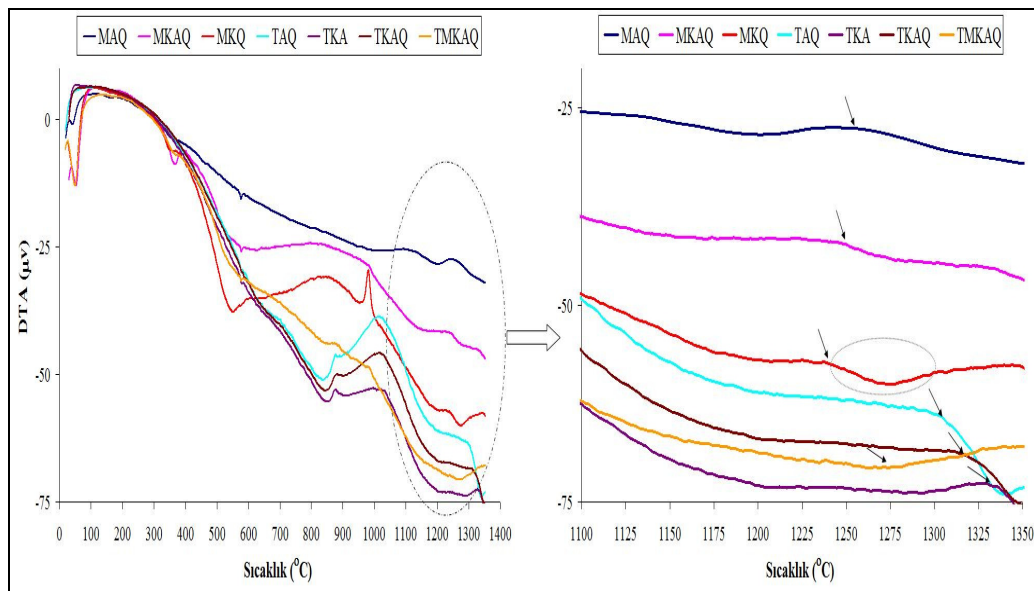


Şekil 3.9 Kordiyerit sentezinde kullanılan hammaddelerin DTA analiz sonuçları.



### 3.2.2 Kordiyerit Sentezi İçin Hazırlanan Karışımların DTA Analizleri

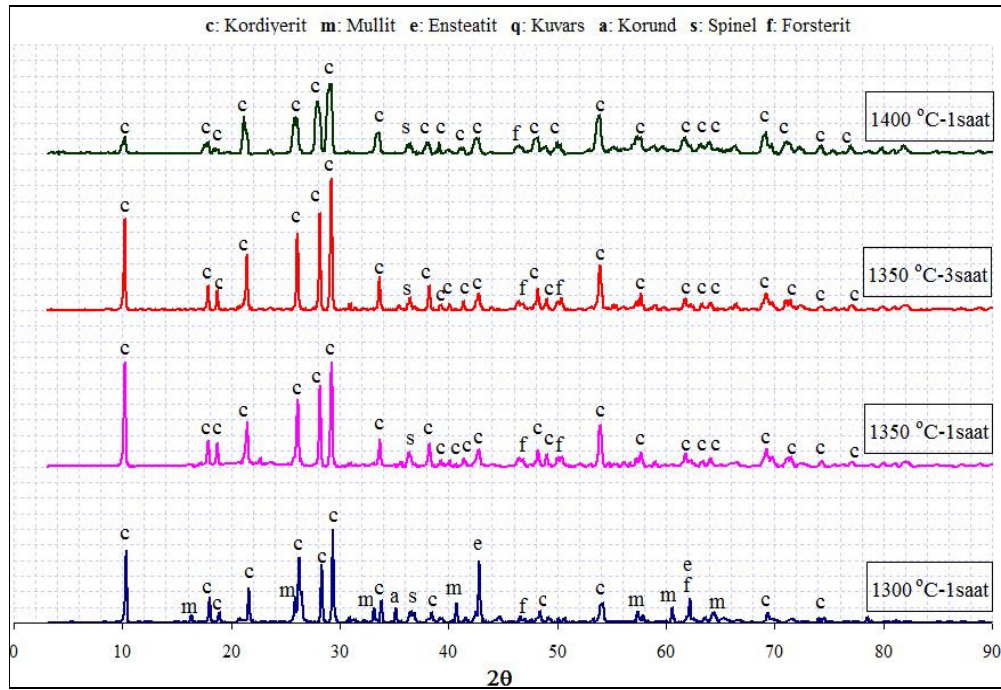
Kordiyerit sentezi için hazırlanan karışımların Şekil 3.10'da verilen DTA analizlerinde,  $\beta \rightarrow \alpha$  kuvars dönüşümü (bütün karışımlarda), kaolinin dehidratasyonu ve Al-Si spinel fazının oluşumu gözlenmiştir. Kordiyerit faz sentezinde  $\sim 1280$  °C'ye kadar devam eden katı hal reaksiyonları sonrasında spinel ( $MgAl_2O_4$ ) oluşumu, enstatitin protoenstatite dönüşümü, amorf silikanın kristalleşerek kristobalite dönüşümü ve  $\mu \rightarrow \alpha$  kordiyerit dönüşümü reaksiyonlarının gerçekleştiği,  $1280$  °C'den sonra kristobalit ve spinel fazlarının katı hal reaksiyonu sonrası kordiyerit fazı oluşumunun gerçekleştiği literatür bilgilerinden edinilmiştir. Bu veriler esas alınarak değerlendirme yapıldığında DTA eğrilerinde; Magnezya içerikli M serilerinde  $\sim 1250$  °C' den sonra, talk içerikli T serilerinde  $\sim 1300$  °C' den sonra ve Magnezya ile Talkın birlikte kullanıldığı TMKAQ serisinde  $1285$  °C'den sonra değişimin başladığı belirlenmiştir. Özellikle MKQ serisinde  $1277$  °C'deki endotermik pik açık bir şekilde görülmektedir. İlgili literatürde, söz konusu endotermik pikin meydana geldiği sıcaklıkta bir kısım protoenstatitin ayrışarak sıvı silikat fazı içinde çözünmesi sonucu kordiyerit kristalizasyonu meydana geldiği belirtilmektedir (Goren ve diğer, 2006).



Şekil 3.10 Kordiyerit sentezi için hazırlanan karışımların DTA analiz sonuçları.

### 3.2.3 Kordiyerit Sentezi İçin Hazırlanan Karışımların XRD Analizleri

Tablo 2.3’de verilen karışımlardan hazırlanarak elde edilen numuneler 1300, 1350 ve 1400 °C’ lerde 1 saat ve 1350 C’de 3 saat süre ile sinterleme işlemlerine tabi tutulmuştur. DTA analizinde kordiyerit kristalizasyonunu niteleyen endotermik pikin açık bir şekilde görüldüğü MKQ kodlu seri esas alınarak söz konusu sinterleme koşulları sonrası faz dönüşümü XRD analizi ile incelenmiş (Şekil 3.11) ve en iyi dönüşümün sağlandığı sinterleme sıcaklığı ve süresinde diğer serilerdeki numunelerin XRD analizleri ile (Şekil 3.12) karşılaştırılmıştır.

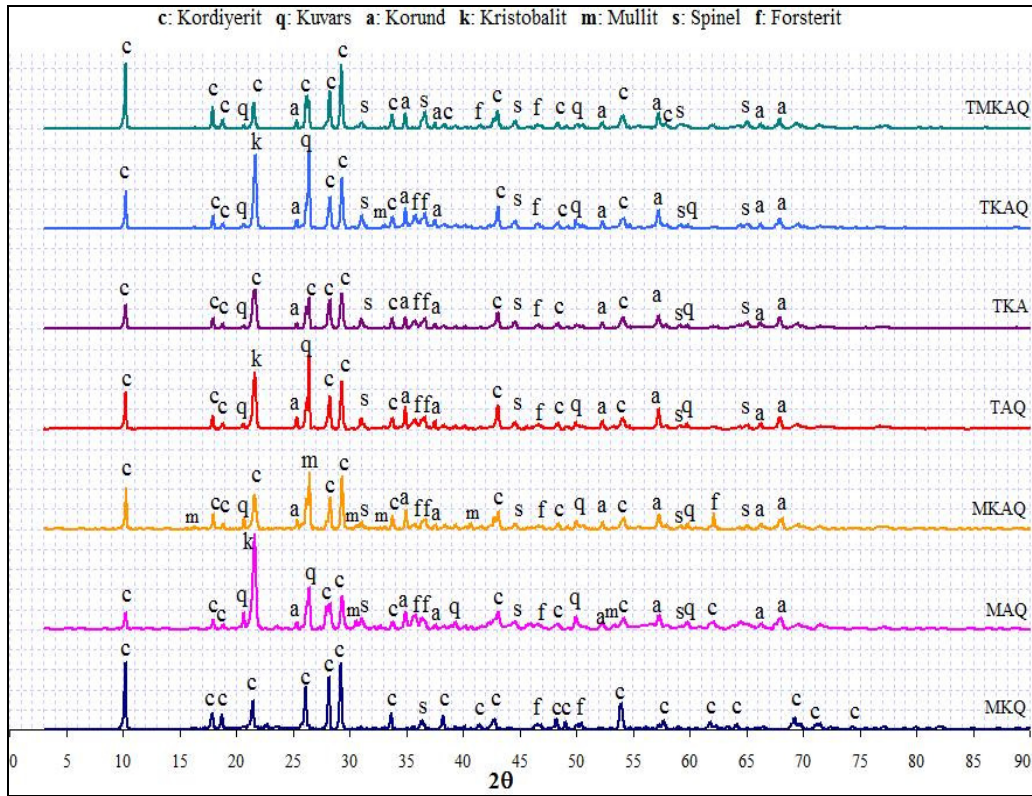


Şekil 3.11 MKQ serisi numunelerinin farklı sıcaklık ve sürede sinterleme sonrası XRD analizleri.

MKQ serisine ait 1300 °C’de 1 saat süre ile sinterlenmiş numunenin XRD analizinde kordiyerit fazına ait çoğu piklerin oluştuğu ancak yapıdaki mullit, korund, spinel, forsterit ve ensteatit fazların varlığı ile faz dönüşümünün tamamlanmadığı anlaşılmıştır. 1350 °C’de 1 saat sürede sinterleme sonrası kordiyerit fazına ait tüm piklerin ortaya çıktığı, mullit ve ensteatit fazlarına ait piklerin kaybolduğu ancak hala yapıda çok az da olsa spinel ve forsterit fazlarına ait piklerin var olduğu görülmüştür. Aynı sıcaklıkta 3 saat süre bekletme ile yapılan sinterleme sonrasında ise kordiyerit

fazına ait bazı pik şiddetlerinde çok az bir artışa rağmen faz yapısında bir değişiklik olmadığı anlaşılmıştır. 1400 °C'de 1 saat sürede yapılan sinterleme sonrası ise 1350 °C'deki faz yapısına göre bir değişiklik olmadığı ancak kordiyerit fazına ait piklerin şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlardan en iyi faz dönüşümünün gerçekleştiği sinterleme sıcaklığı olarak 1350 °C ve bu sıcaklıkta bekleme süresi olarak da 1 saat sürenin yeterli olduğu belirlenmiştir.

Kordiyerit sentezi için hazırlanan diğer serilerde faz dönüşümünün tespiti için MKQ serisinde en iyi dönüşümün sağlandığı 1350 °C'de 1 saat süre sinterleme koşullarında hazırlanan tüm örneklerin XRD analizleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilerek en iyi dönüşümün gerçekleştiği bileşim belirlenmiştir.



Şekil 3.12 Kordiyerit sentezi için hazırlanan karışımlarda 1350 °C'de 1 saat sinterleme sonrası XRD analizleri.

Kordiyerit sentezi için 7 farklı reçeteden hazırlanan numunelerin yukarıda bahsedilen sinterleme koşulları sonrası XRD analiz sonuçları değerlendirildiğinde;

—MAQ serisinde kordiyeritin  $2\theta=10,4^\circ$ 'de oluşan 100'lük pik ( $d_{100}=8,48_x$ ) şiddetinin düşük olduğu,  $2\theta=21,6^\circ$ 'de kristobalit fazının 100'lük pikinin ( $d_{111}=4,11_x$ ) diğer piklere oranla yüksek şiddette oluştuğu ve reaksiyona girmemiş kuvars ve korunda ait pikler ile birlikte mullit, spinel ve forsterit fazların varlığı,

—MKAQ serisinde MAQ serisindeki faz yapısından farklı olarak kordiyerit pik şiddetlerinin arttığı,  $2\theta=21,6^\circ$ 'de kristobalit fazı ile  $2\theta=26,6^\circ$ 'de kuvarsa ( $d_{101}=3,40_x$ ) ait 100'lük piklerin kaybolduğu,  $2\theta=26,3^\circ$ 'de mullit fazının 100'lük pik ( $d_{210}=3,39_x$ ) ve diğer bazı piklerinin oluştuğu,

—TAQ serisindeki faz yapısının MAQ serisindekine benzer yapıda olduğu, farklılık olarak ise bu seride mullit fazına ait piklerin oluşmadığı ve kuvarsa ait 100'lük pik şiddetinin MAQ serisindekine oranla daha yüksek ve kristobalit pik şiddetinin ise nispeten daha düşük olduğu,

—TKA serisinde ise MAQ, MKAQ ve TAQ serilerinde tespit edilen kuvars, kristobalit ve mullit fazlarına ait 100'lük piklerin oluşmadığı ancak reaksiyona girmemiş korund ve kuvarsa ait diğer pikler ile birlikte forsterit ve spinel fazlarına ait piklerin kaybolmadığı,

—TKAQ serisinde MAQ ve TAQ serilerinde de tespit edilen kristobalit ve reaksiyona girmemiş kuvarsa ait 100'lük piklerinin diğer piklere oranla yüksek şiddette oluştuğu, korund, mullit, forsterit ve spinel fazlarına ait piklerin ise kaybolmadığı,

—TMKAQ serisinde kordiyerit fazına ait pik şiddetlerinin arttığı, kuvars, kristobalit ve mullit fazlarına ait 100'lük piklerin oluşmadığı ve bazı forsterit piklerinin kaybolduğu ancak yine de korund, kuvars, spinel ve forsterite ait piklerin yapıdan kaybolmadığı görülmüştür.

XRD analiz sonuçlarından elde edilen tüm bu veriler bir arada değerlendirildiğinde kordiyerit faz sentezinde en iyi dönüşümün yapısındaki az sayıda spinel ve forsterit fazlarına rağmen MKQ serisinde gerçekleştiği görülmüştür. 1350 °C'de 1 saat sürede diğer serilerde MKQ serisinden farklı olarak spinel ve forsterit fazlarının yanı sıra reaksiyona girmemiş korund ve kuvars fazlarının da olduğu dikkat çekmiştir.

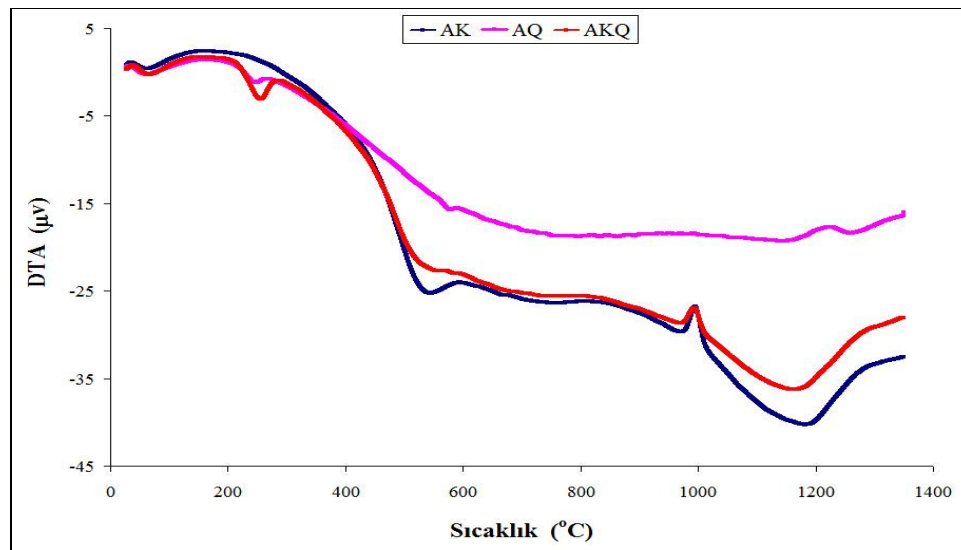
### 3.3 Mullit Sentezinde Yapılan Analiz Sonuçları

#### 3.3.1 Mullit Sentezi İçin Kullanılan Hammaddelerin DTA analizleri

Mullit sentezi için kullanılan hammaddelerden kaolen ve kuvars hammaddelerinin DTA analiz sonuçları kordiyerit sentezi çalışmalarında yapılan analiz sonuçlarında Şekil 3.9'da verilmiştir. Hammaddelerde meydana gelen değişimler aynı bölümde açıklanmıştır.

#### 3.3.2 Mullit Sentezi İçin Hazırlanan Karışımların DTA Analizleri

Mullit sentezi için hazırlanan karışımların DTA analiz sonuçları Şekil 3.13'de verilmiştir.

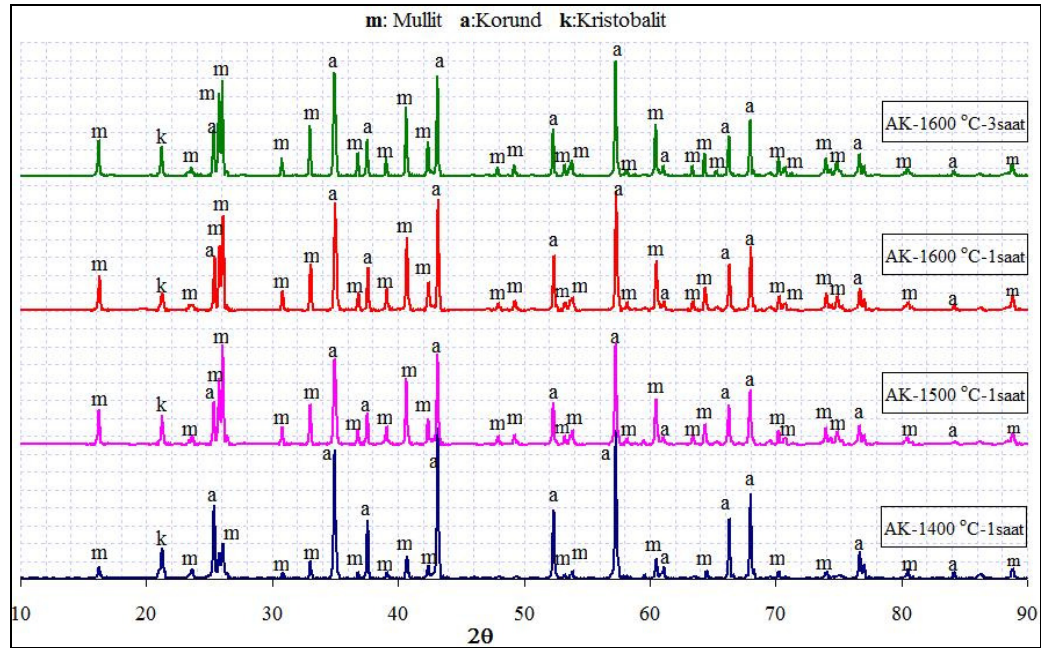


Şekil 3.13 Mullit sentezi için hazırlanan karışımların DTA analiz sonuçları.

DTA eğrilerinde, AQ serisinde  $\sim 580$  °C'deki  $\beta \rightarrow \alpha$  kuvars dönüşümü (endotermik) ve  $\sim 1250$  °C'de mullit kristalizasyonu başlangıcı (ekzotermik), AK ve AKQ serilerinde bileşimdeki kaolenin  $\sim 540$  °C'de dehidratasyonu (endotermik) ve  $\sim 1000$  °C'de Al-Si spinel faz dönüşümü reaksiyonunu (ekzotermik) niteleyen pikler tespit edilmiştir.

### 3.3.3 Mullit Sentezi İçin Sinterlenen Numunelerin XRD Analizleri

AK karışımının 1400, 1500 ve 1600 °C' de 1 saat ve 1600 °C' de 3 saat süre ile sinterlenmesi sonucu oluşan fazların XRD grafiği Şekil 3.14'de verilmiştir.

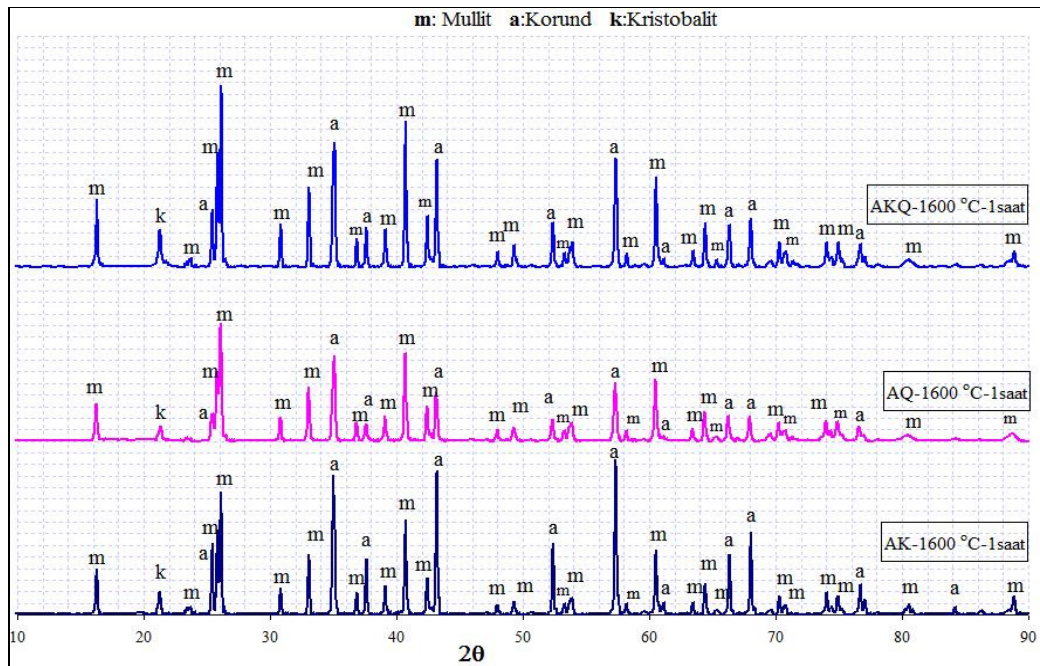


Şekil 3.14 AK serisi XRD analiz sonuçları.

- 1400 °C'de sinterleme sonrası mullit fazına ait piklerin çoğunun oluştuğu ancak yapıda reaksiyona girmemiş korund fazına ait çok sayıda pikler ve kristobalit fazına ait pik olduğu,
- 1500 °C'de sinterleme işlemi ile mullit fazına ait pik şiddetlerinin arttığı, 1400 °C'de oluşmamış diğer mullit fazı piklerinin de ortaya çıktığı, korund fazına ait pik şiddetlerinin ise azaldığı,

- 1600 °C'de 1 saat sinterleme sonrası, 1500 °C'den farklı olarak mullit ve özellikle reaksiyona girmemiş korund fazına ait pik şiddetlerinin arttığı, kristobalit fazına ait pik şiddetinin ise azaldığı,
- 1600 °C'de 3 saat sinterleme sonrası, 1600 °C'de 1 saat sinterleme ile elde edilen faz yapısına göre kristobalit fazının pik şiddetinin artışı dışında bir farklılık olmadığı anlaşılmıştır.

Bu sonuçlardan AK serisine ait numunelerde mullit fazı dönüşümünün tam olarak gerçekleşmediği reaksiyona girmemiş korund fazına ait piklerden ve kristobalit fazına ait 100'lük pikten anlaşılmaktadır. AQ ve AKQ kodlu serilerindeki faz dönüşümünü incelemek ve AK serisi ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla 1600 °C'de 1 saat sürede sinterleme sonrası XRD sonuçları Şekil 3.15'de verilmiştir.

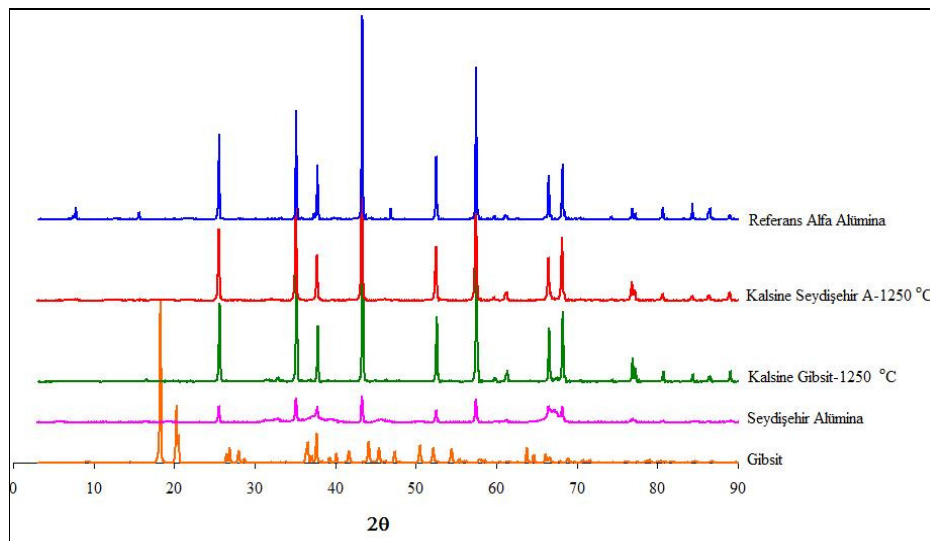


Şekil 3.15 AK, AQ ve AKQ serilerinde 1600 °C'de 1 saat sinterleme sonrası XRD analiz sonuçları.

AK, AQ ve AKQ karışımlarının 1600 °C'de 1 saat süre ile sinterleme sonrası mullit faz dönüşümü açısından karşılaştırıldığında, bileşimde kaolen yerine kuvars kullanıldığı AQ serisinde AK serisindeki gibi reaksiyona girmemiş korund fazına ait

piklerin olduğu ancak şiddetlerinin AK serisindeki oranla daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Mullit pik şiddetleri açısından değerlendirildiğinde iki seri arasında bir farklılık olmadığı ancak AKQ serisinde bu iki seridekinden farklı olarak mullit fazına ait pik şiddetlerinin arttığı reaksiyona girmemiş korund fazına ait pik şiddetlerinin ise AK serisindekinden küçük AQ serisindekinden ise büyük olduğu anlaşılmıştır. Bu verilerden 3 seride mullit faz dönüşümünün tamamen gerçekleşmediği anlaşılmıştır.

Mullit fazı dönüşümünün tamamen sağlanamamış olması; Seydişehir alüminasının yaklaşık % 15 dolaylarında alfa alümina ile birlikte ihtiva ettiği geçiş alüminalarından dolayı sinterlenme esnasında aglomerasyona neden olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Aglomerasyonu önlemek ve bu suretle mullit faz dönüşümünü tamamen sağlayabilmek için Seydişehir alüminasının karışımda doğrudan kullanılması yerine bir ön ısıl işlem ile tamamen alfa alüminaya dönüştürülerek kullanılması gerektiği düşünülmüştür. 25 °C/dk ısıtma hızında 1250 °C'ye çıkılarak 1 saat süre bekletme ile Seydişehir alüminasının alfa alüminaya dönüştürülmesi sağlanmıştır. Alfa alümina üretimi için başlangıç malzemesi olarak aynı zamanda Gibsit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) hammaddesi de kullanılmıştır. Gibsit ve Seydişehir alüminanın kalsinasyon öncesi ve sonrası faz yapılarındaki değişiklikler referans alfa alüminaya ait XRD analizi ile karşılaştırılmalı olarak değerlendirilerek (Şekil 3.16) irdelenmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.16 Seydişehir alümina ve gibsitin ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD analizleri.



Gibsit hammaddesinin ihtiva ettiği geçiş alüminalarından dolayı XRD paterni diğerlerinden farklıdır. Yaklaşık % 15 dolaylarında alfa alümina içeren Seydişehir alüminasının referans alfa alümina pikleriyle karşılaştırıldığında aynı açıda çakışan piklerin dışında  $2\theta$ : 30-50 aralığında görülen yayvan piklerin Gibsit hammaddesinde de görülen geçiş alüminalara ait olabileceği düşünülmüştür. Gibsit ve Seydişehir alümina hammaddelerinin ısı işlem sonrası faz yapılarının referans alfa alümina ile karşılaştırıldığında her iki hammaddenin tamamına yakını alfa alüminaya dönüştüğü belirlenmiştir. Ancak kalsine gibsite  $2\theta$ : 30-50 aralığında titremeler şeklinde çok küçük pikler tespit edilmiştir. Bu pikler söz konusu açılar aralığında saf gibsit hammaddesinde görülen geçiş alüminalarının tamamen alfa alüminaya dönüşmediğini göstermiştir. Bu bulgudan yola çıkarak kalsinasyon işlemi ile Seydişehir alüminasının alfa alüminaya dönüşümünün Gibsite göre daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

XRD analizinde kullanılan söz konusu hammaddelerin BET cihazı ile özgül yüzey alanları da ölçülmüş ve analiz sonuçları Tablo 3.7’de verilmiştir.

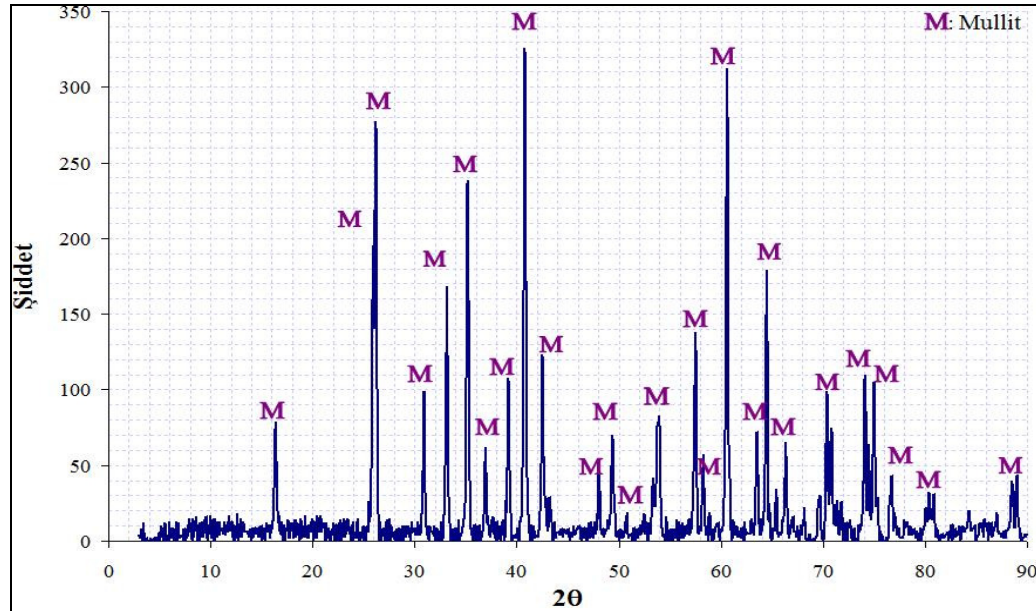
Tablo 3.7 Alümina hammaddelerin özgül yüzey alanı analizleri

Hammaddeler	Özgül Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
Seydişehir Alümina	56,629
Kalsine Seydişehir Alümina (1250 C’de 1 saat)	5,503
Kalsine Seydişehir Alümina (1250 C’de 1 saat)-3 saat öğütme	9,130
Gibsit	300
Kalsine Gibsit (1250 C’de 1 saat)	3,501
Kalsine Gibsit (1250 C’de 1 saat)-3 saat öğütme	4,983

Gibsitin ihtiva ettiği geçiş alüminalarından dolayı 300 m<sup>2</sup>/g gibi oldukça yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu ancak 1250 °C’de yapılan kalsinasyon sonrası yüzey alanının 3,5 m<sup>2</sup>/g değerine düştüğü belirlenmiştir. Seydişehir alüminasının kalsinasyon sonrası özgül yüzey alanının kalsine gibsite göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Seramik bilyalı jet değirmende yapılan 3 saatlik öğütme sonrası kalsine gibsit yaklaşık 5 m<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanına ulaşırken kalsine Seydişehir alüminası 9,13 m<sup>2</sup>/g mertebesine ulaşmıştır.

Bu sonuçlardan kalsinasyon işlemi ile alfa alüminaya dönüştürülen Seydişehir alüminasının gibsite göre hem XRD sonuçları açısından alfa alüminaya dönüşümün daha iyi olduğu hem de özgül yüzey alanı değeri bakımından daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla Seydişehir alüminasından dönüştürülen alfa alüminanın sinterlemede daha reaktif olacağı düşünülmüştür.

Alfa alümina üretiminden sonra mullit sentezi çalışmaları AK serisinde A yerine; Seydişehir alüminası alfa alüminaya dönüştürülmüş haliyle kullanılmıştır. Ayrıca mullit fazının sinterlenmesi üzerine literatürde yapılan çalışmalarda gibsit ve MgO katkısının faz dönüşümü üzerinde olumlu etkiler yaptığı ve bu amaçla denenen gibsit ve MgO katkılı numunelerde % 5 oranında gibsit ile % 1 oranında MgO'nun AK serisinde olumlu etki yaptığı görülmüştür. Bu suretle AK serisinde gibsit ve MgO sinterleme katkısı olarak ayrıca ilave edilerek hazırlanan A2K-G kodlu numuneler 1600 °C'de 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında Şekil 3.17'de verilen XRD analizinde mullit fazına dönüşümün tamamen gerçekleştiği görülmüştür.

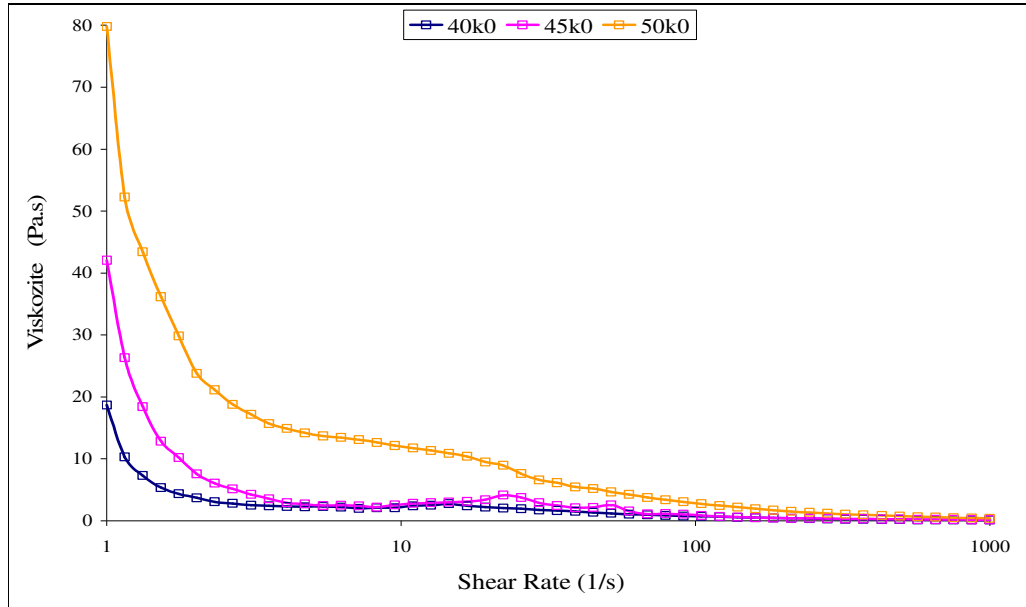


Şekil 3.17 A2K-G serisine ait numunenin 1600 °C'de 4 saat sinterlenmesi sonrası XRD sonucu.

### 3.4 Reolojik Çalışma Sonuçları

#### 3.4.1 Kordiyerit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Her bir katı/su karışım oranında değişen dağıtıcı (dispersant) katkı madde miktarına bağlı olarak viskozite-shear rate ilişkisi grafiğe dökülerek sonuçlar irdelenmiştir. Solüsyonlardaki katı madde miktarının artmasıyla birlikte dağıtıcısız solüsyonlardaki viskozite değerinin dağıtıcılı solüsyonların viskozitesi ile mukayese edildiğinde ilk ölçümlerin çok yüksek değerlerden başlaması nedeniyle elde edilen verilerin karşılaştırılması sağlıklı olmamıştır. Bu nedenle dağıtıcısız solüsyonların viskozite-shear rate ilişkisini gösteren eğriler dağıtıcılı solüsyonların eğrilerinden bağımsız olarak Şekil 3.18’de ayrı bir grafik halinde verilmiştir.



Şekil 3.18 Farklı Katı/Su oranlarında dağıtıcısız solüsyonların viskozite-shear rate ilişkisi.

Farklı katı madde miktarlarında hazırlanan solüsyonların viskozitelerinin shear rate oranının artmasıyla birlikte azaldığı görülmüştür. Analiz başlangıcında ölçülen viskozite değerlerinin 40k0’da 20Pa.s, 45k0’da 40Pa.s ve 50k0’da 80 Pa.s olduğu dolayısıyla solüsyonlardaki katı madde miktarının artmasıyla viskozite değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

### 3.4.1.1 Darvan-821A Katkılı Kordiyerit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

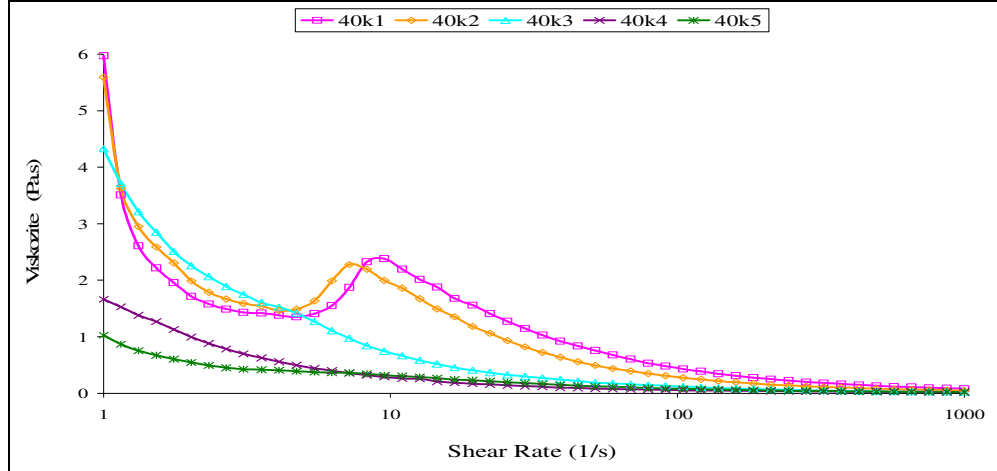
Darvan 821A kodlu dağıtıcı kullanılarak hazırlanan kordiyerit esaslı solüsyonların viskozite-shear rate ilişkisini gösteren eğriler Şekil 3.19'da verilmiştir.

% 40 Katı içerikli 40k1 ve 40k2 solüsyonlarında viskozitenin  $10s^{-1}$  shear rate oranına kadar düzenli bir şekilde azalarak yaklaşık 2 Pa.s'e (40k2) kadar düştüğü ancak bu shear rate oranından sonra reolojik özelliklerin bozulduğu görülmüştür. 40k3, 40k4 ve 40k5 solüsyonlarında ise viskozitenin artan shear rate oranına bağlı olarak düzenli bir şekilde azalarak 0,05 Pa.s'e düştüğü tespit edilmiştir.

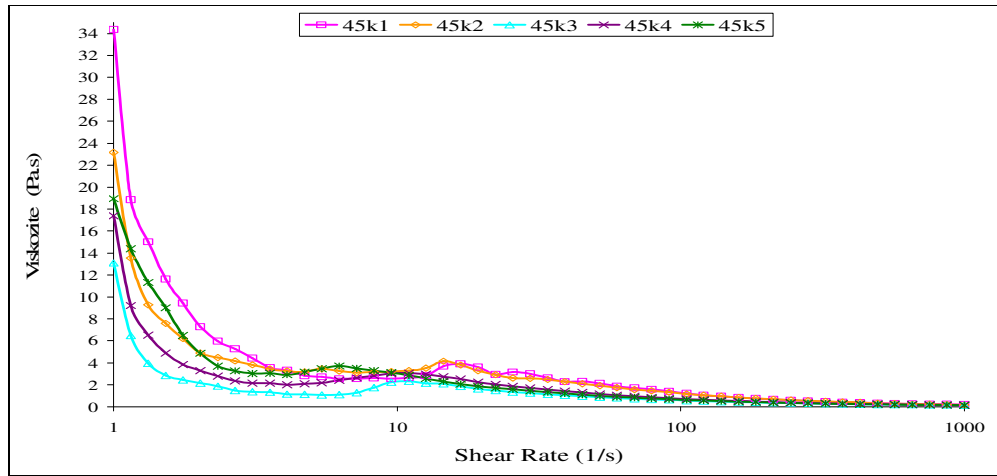
% 45 Katı içerikli solüsyonlarda (45k) başlangıç viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışına bağlı olarak 34 Pa.s'den (45k1) 13 Pa.s'ye (45k3) kadar azaldığı ancak 45k4'de 17 Pa.s'e ve 45k5'de de 19 Pa.s'e arttığı görülmüştür. Diğer taraftan solüsyonların viskozitesinin  $10s^{-1}$  shear rate oranına kadar düzenli bir şekilde azalarak yaklaşık 0,15 Pa.s'e (45k3) kadar düştüğü ancak bu shear rate oranından sonra reolojik özelliklerin kısmen bozulduğu görülmüştür.

% 50 Katı içerikli solüsyonlarda (50k) başlangıç viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışına bağlı olarak 42 Pa.s'den (50k1) 2,5 Pa.s'e (50k3) kadar azaldığı görülmüştür. 50k1'deki yüksek başlangıç viskozite değerinden (40Pa.s) dolayı diğer eğrilerle sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek için 50k1'e ait viskozite-shear rate eğrisi grafikten çıkartılmıştır. Artan shear rate oranı ile birlikte solüsyonların viskozitesinin düzenli bir şekilde azaldığı ve 50k3 kodlu solüsyonda 0,1 Pa.s ile en düşük viskozite değerine ulaştığı belirlenmiştir. Sonuç olarak 50K kodlu solüsyonlarda optimum dağıtıcı miktarı olarak 50k3 kodlu solüsyondaki miktar olan % 0,6 değeri tespit edilmiştir.

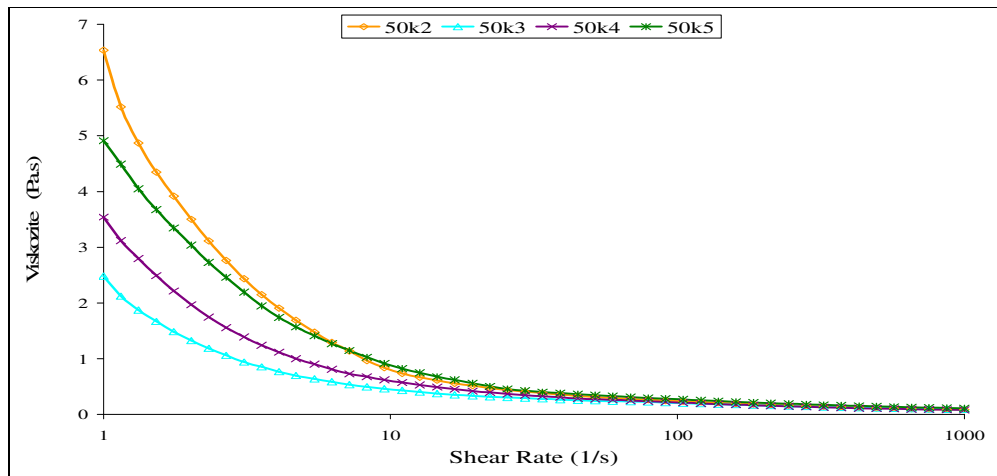
Elde edilen bu veriler ışığında Darvan 821A kodlu dağıtıcı kullanılarak en iyi akışkanlığın sağlandığı yüksek katı madde içerikli karışımın % 50 katı oranında ve optimum dağıtıcı miktarının % 0,6 olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.19 Farklı katı-su oranlarında Darvan 821A katkıli solüsyonların viskozite-shear rate ilişkisi.

### 3.4.1.2 Dolapix-CE64 Katkılı Kordiyerit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

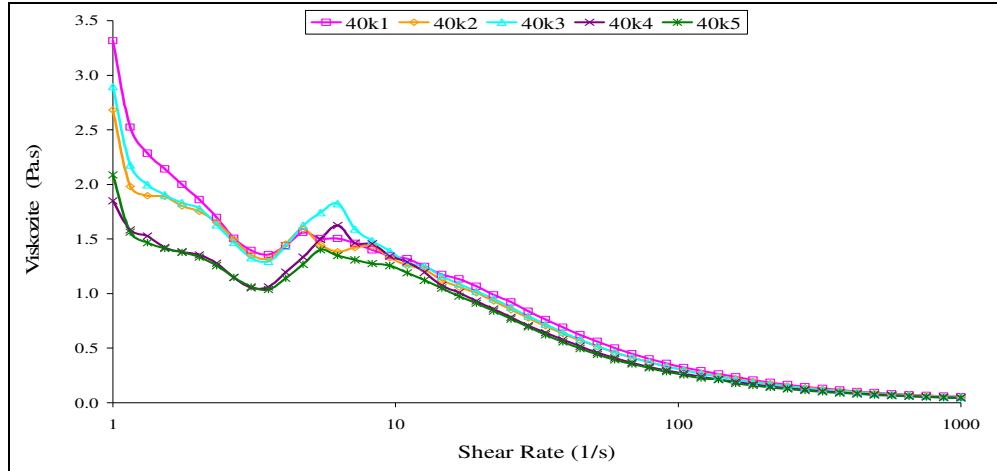
Dolapix-CE64 kodlu dağıtıcı kullanılarak hazırlanan kordiyerit esaslı solüsyonların viskozite-shear rate ilişkisini gösteren eğriler Şekil 3.20’de verilmiştir.

% 40 Katı içerikli solüsyonlarda (40k) viskozitenin  $3,5 \text{ s}^{-1}$  shear rate oranına kadar azaldığı ancak bu değerden sonra reolojik özelliklerin bozulduğu görülmüştür. Söz konusu shear rate oranına kadar solüsyonların viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışı ile birlikte 3,3 Pa.s’den (40k1) yaklaşık 1,8 Pa.s’e (40k4) kadar azaldığı belirlenmiştir.

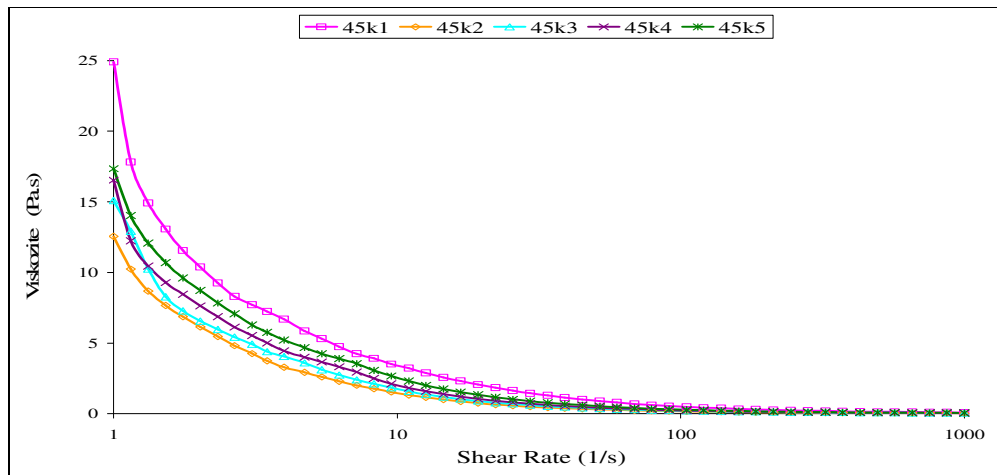
% 45 Katı içerikli solüsyonlarda (45k) başlangıç viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışına bağlı olarak 25 Pa.s’den (45k1) 13 Pa.s’e kadar düştüğü görülmüştür. Artan shear rate oranı ile birlikte solüsyonların viskozitesinin düzenli bir şekilde azaldığı ve 45k2 kodlu solüsyonda 0,05 Pa.s ile en düşük viskozite değerine ulaştığı belirlenmiştir. Sonuç olarak 45K kodlu karışımlarda optimum dağıtıcı miktarı olarak 45k2 kodlu karışımdaki miktar olan % 0,4 değeri tespit edilmiştir.

% 50 Katı içerikli solüsyonlarda (50k) viskozitenin  $25 \text{ s}^{-1}$  shear rate oranına kadar düzenli bir şekilde azaldığı ancak bu değerden sonra reolojik özelliklerin bozulduğu görülmüştür. Söz konusu shear rate oranına kadar solüsyonların viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışı ile birlikte 40 Pa.s’den yaklaşık 5 Pa.s’e kadar azaldığı belirlenmiştir.

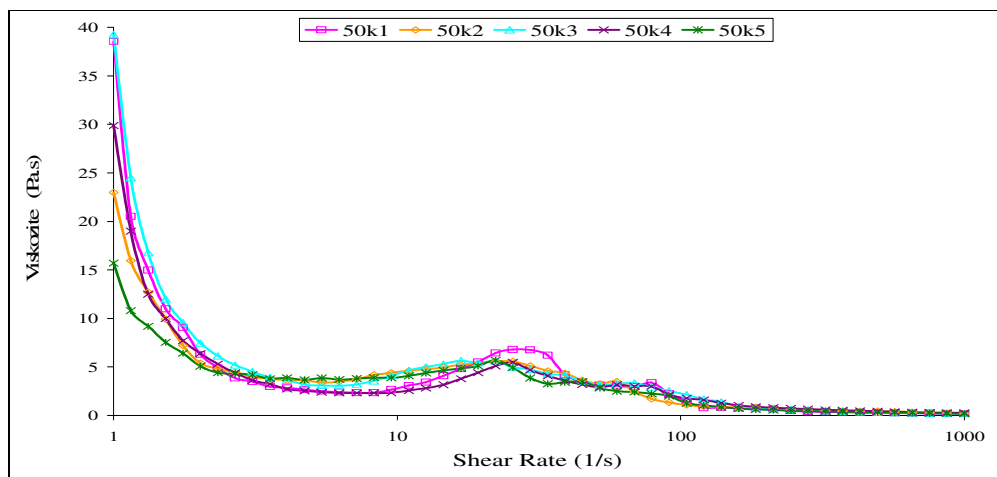
Elde edilen bu veriler ışığında Dolapix-CE64 kodlu dağıtıcı kullanılarak en iyi akışkanlığın sağlandığı yüksek katı madde içerikli solüsyonun % 45 katı oranında ve optimum dağıtıcı miktarının % 0,4 olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)

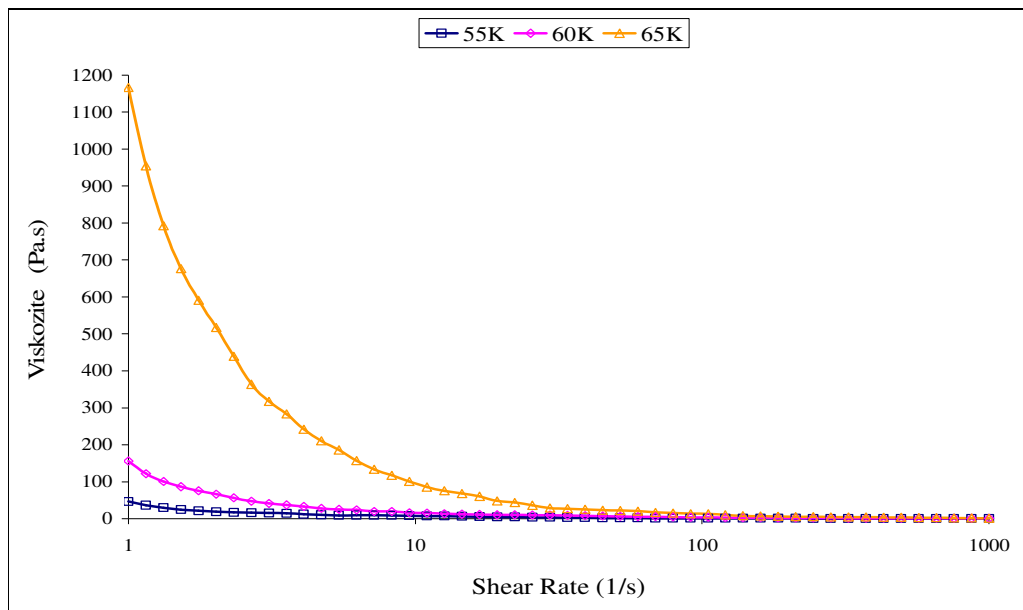


(c)

Şekil 3.20 Farklı katı-su oranlarında Dolapix-CE64 katkılı solüsyonların viskozite-shear rate ilişkisi.

### 3.4.2 Mullit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Karışımlardaki katı madde miktarının artmasıyla birlikte dağıtıcısız karışımlardaki viskozite değerinin dağıtıcılı karışımların viskozitesi ile mukayese edildiğinde ilk ölçümlerin çok yüksek değerlerden başlaması nedeniyle elde edilen verilerin karşılaştırılması sağlıklı olmamıştır. Bu nedenle dağıtıcısız karışımların viskozite-shear rate ilişkisini gösteren eğriler dağıtıcılı karışımların eğrilerinden bağımsız olarak Şekil 3.21’de ayrı bir grafik halinde verilmiştir.



Şekil 3.21 Farklı Katı/Su oranlarında dağıtıcısız karışımların viskozite-shear rate ilişkisi.

Farklı katı madde miktarlarında hazırlanan karışımların viskozitelerinin shear rate oranının artmasıyla birlikte azaldığı görülmüştür. Analiz başlangıcında ölçülen viskozite değerlerinin 55k0’da 50Pa.s, 60k0’da 150Pa.s ve 65k0’da 1200 Pa.s olduğu dolayısıyla karışımdaki katı madde miktarının artmasıyla viskozite değerlerinin arttığı belirlenmiştir.



### 3.4.2.1 Darvan-821A Katılı Mullit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

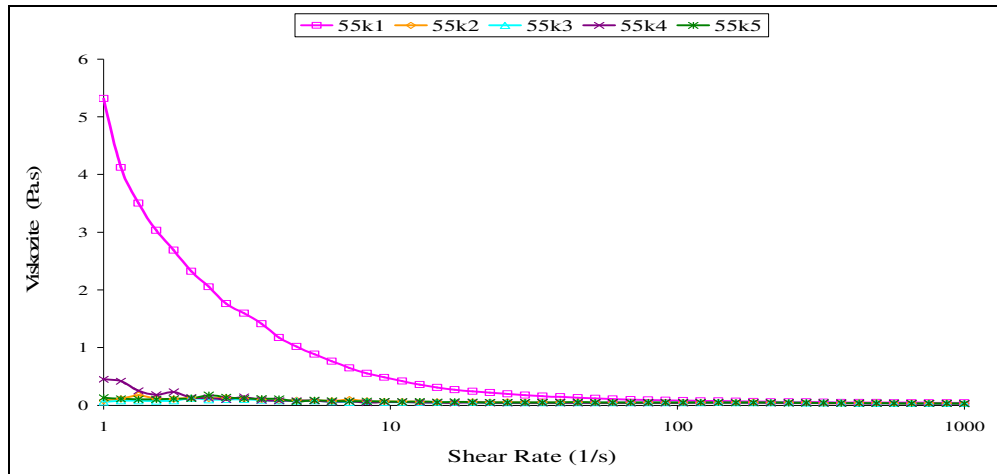
Darvan 821A kodlu dağıtıcı kullanılarak hazırlanan mullit esaslı solüsyonların viskozite-shear rate ilişkisini gösteren eğriler Şekil 3.22’de verilmiştir.

% 55 Katı içerikli solüsyonlarda (55k) başlangıç viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışına bağlı olarak 5,3 Pa.s’den (55k1) 0,05 Pa.s’e (55k3) kadar azaldığı görülmüştür. Shear rate oranının artışına bağlı olarak 55k1 kodlu solüsyonda viskozite düzenli bir şekilde azalırken diğer solüsyonlarda çok düşük viskoziteden dolayı ayırt edilebilir düzeyde bir değişiklik gözlenmemiştir.

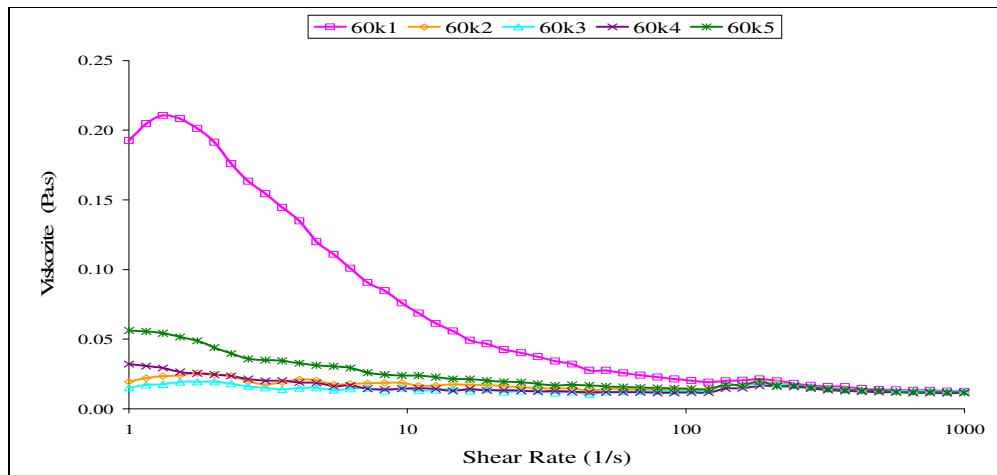
% 60 Katı içerikli solüsyonlarda (60k) başlangıç viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışına bağlı olarak 0,2 Pa.s’den (60k1) 0,015 Pa.s’e (60k3) azaldığı görülmüştür. Solüsyonların viskozitesinin  $200 \text{ s}^{-1}$  shear rate oranına kadar kısmen düzenli bir şekilde azaldığı ancak bu değerden sonra reolojik özelliklerin bozulduğu görülmüştür. Söz konusu shear rate oranına kadar solüsyonların viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışı ile birlikte 0,01 Pa.s’e kadar (60k3) azaldığı tespit edilmiştir.

% 65 Katı içerikli solüsyonlarda (65k) başlangıç viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışına bağlı olarak 200 Pa.s’den (65k1) 0,8 Pa.s’e (65k3) azaldığı görülmüştür. Yüksek başlangıç viskozite değerinden dolayı diğer eğrilerle sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek için 65k1’e ait viskozite-shear rate eğrisi grafikten çıkartılmıştır. Solüsyonların viskozitesinin  $100 \text{ s}^{-1}$  shear rate oranına kadar düzenli bir şekilde azaldığı ancak bu değerden sonra reolojik özelliklerin bozulduğu görülmüştür. Söz konusu shear rate oranına kadar solüsyonların viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışı ile birlikte 0,5 Pa.s’e kadar (65k3) azaldığı tespit edilmiştir.

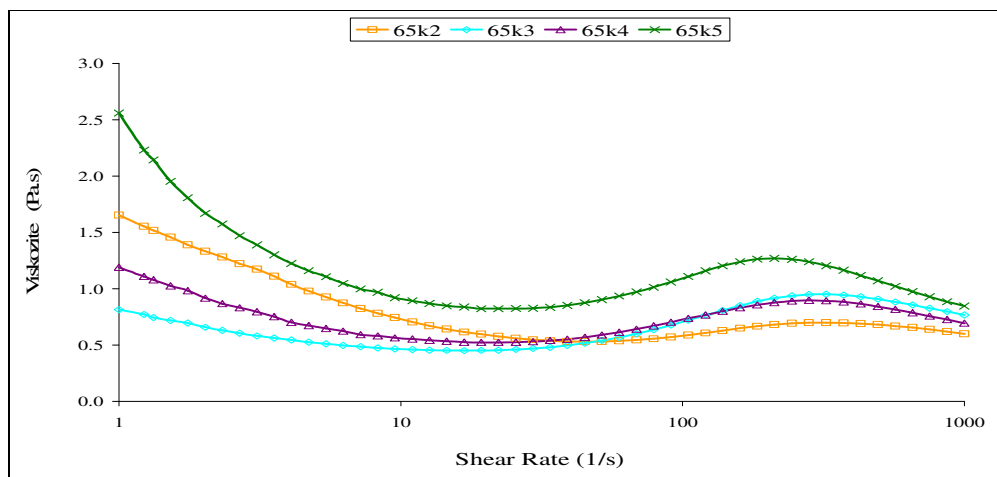
Elde edilen bu veriler ışığında Darvan 821A kodlu dağıtıcı kullanılarak en iyi akışkanlığın sağlandığı yüksek katı madde içerikli karışımın % 65 katı oranında ve optimum dağıtıcı miktarının % 0,6 olduğu belirlenmiştir. Ancak reolojik özelliklerin  $200 \text{ s}^{-1}$  shear rate oranından sonra bozulduğu dikkat çekmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.22 Farklı katı-su oranlarında Darvan 821A katkıli solüsyonların viskozite-shear rate ilişkisi.

### 3.4.2.2 Dolapix-CE64 Katkılı Mullit Esaslı Solüsyonların Reolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

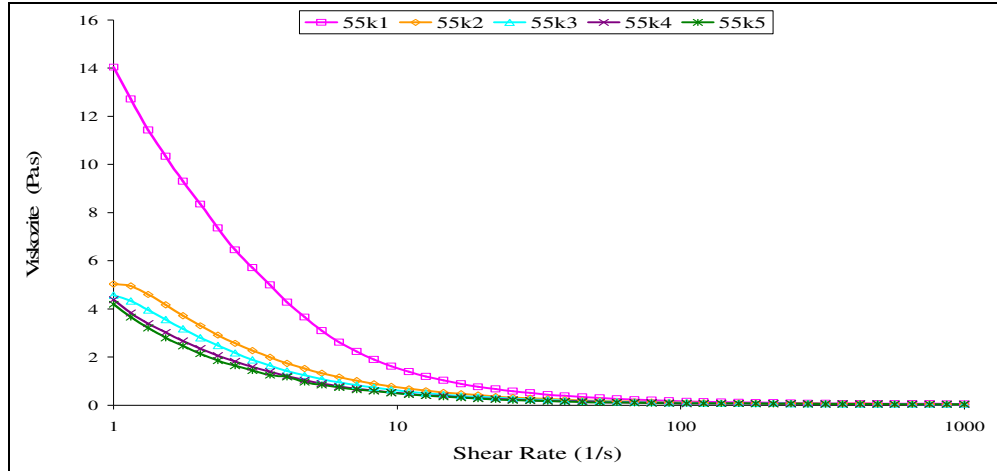
Dolapix-CE64 kodlu dağıtıcı kullanılarak hazırlanan mullit esaslı solüsyonların viskozite-shear rate ilişkisini gösteren eğriler Şekil 3.23’de verilmiştir.

% 55 Katı içerikli solüsyonlarda (55k) başlangıç viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışına bağlı olarak 14 Pa.s’den (55k1) 4 Pa.s’e (55k5) kadar azaldığı görülmüştür. Artan shear rate oranı ile birlikte solüsyonların viskozitesinin düzenli bir şekilde azaldığı ve 55k5 kodlu solüsyonda 0,04 Pa.s ile en düşük viskozite değerine ulaştığı belirlenmiştir. Sonuç olarak 55K kodlu solüsyonlarda optimum dağıtıcı miktarı olarak 55k5 kodlu solüsyondaki miktar olan % 1 değeri tespit edilmiştir.

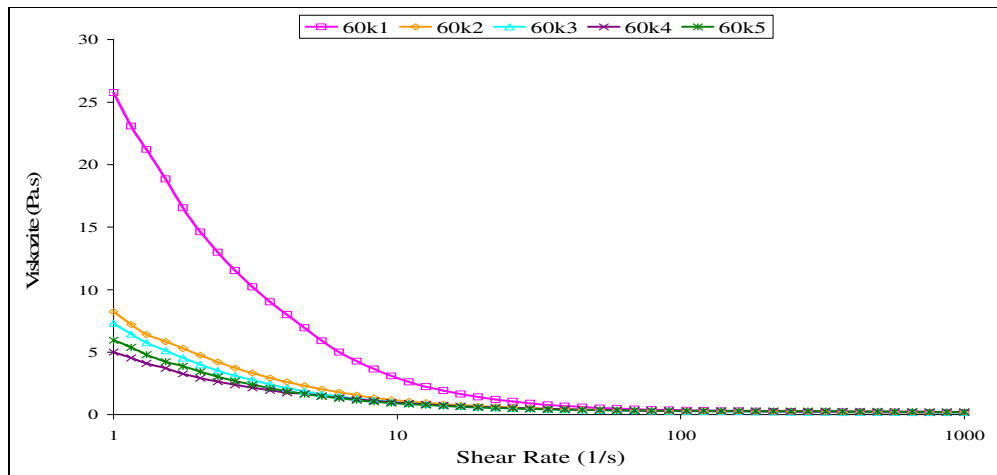
% 60 Katı içerikli solüsyonlarda (60k) başlangıç viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışına bağlı olarak 26 Pa.s’den (60k1) 5 Pa.s’e (60k4) kadar azaldığı görülmüştür. Artan shear rate oranı ile birlikte solüsyonların viskozitesinin düzenli bir şekilde azaldığı ve 60k4 kodlu solüsyonda 0,2 Pa.s ile en düşük viskozite değerine ulaştığı belirlenmiştir. Sonuç olarak 60K kodlu solüsyonlarda optimum dağıtıcı miktarı olarak 60k4 kodlu solüsyondaki miktar olan % 0,8 değeri tespit edilmiştir.

% 65 Katı içerikli solüsyonlarda (65k) başlangıç viskozitesinin dağıtıcı miktarı artışına bağlı olarak 74 Pa.s’den (65k1) 28 Pa.s’e (65k4) kadar azaldığı görülmüştür. Artan shear rate oranı ile birlikte solüsyonların viskozitesinin düzenli bir şekilde azaldığı ve 65k4 kodlu solüsyonda 1 Pa.s ile en düşük viskozite değerine ulaştığı belirlenmiştir. Sonuç olarak 65K kodlu solüsyonlarda optimum dağıtıcı miktarı olarak 65k4 kodlu solüsyondaki miktar olan % 0,8 değeri tespit edilmiştir.

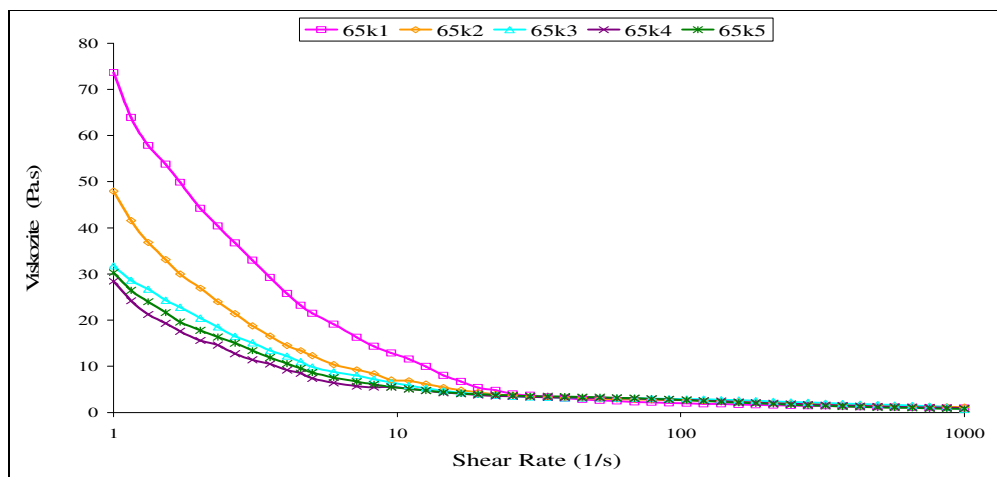
Elde edilen bu veriler ışığında Dolapix-CE64 kodlu dağıtıcı kullanılarak en iyi akışkanlığın sağlandığı yüksek katı madde içerikli karışımın % 65 katı oranında ve optimum dağıtıcı miktarının % 0,8 olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

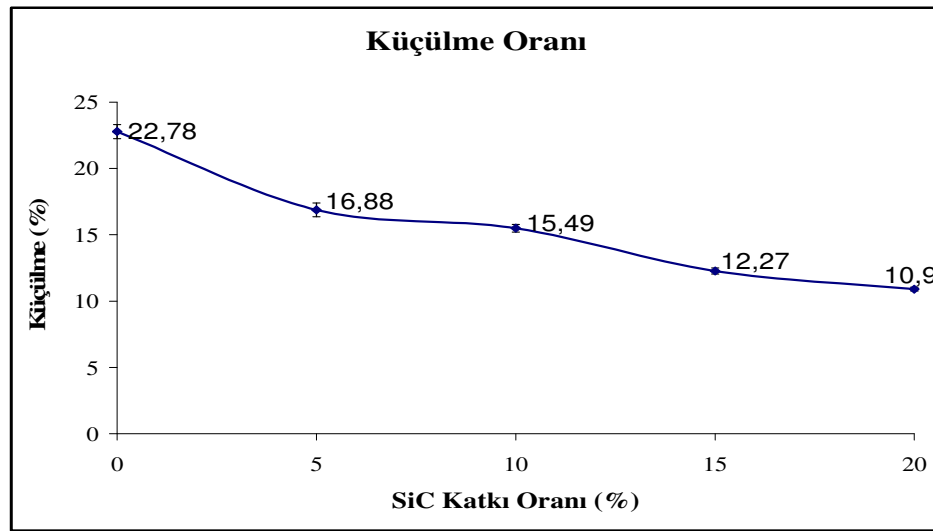
Şekil 3.23 Farklı katı-su oranlarında Dolapix-CE64 katkılı solüsyonların viskozite-shear rate ilişkisi.

### 3.5 Karakterizasyon Sonuçları

#### 3.5.1 Kordiyerit Esaslı Numunelerde Karakterizasyon Sonuçları

##### 3.5.1.1 Küçülme Test Sonuçları

Kordiyerit esaslı ve silisyum karbür katkılı numunelerde sinterleme sonrası meydana gelen küçülmeler Şekil 3.24'deki grafikte verilmiştir.



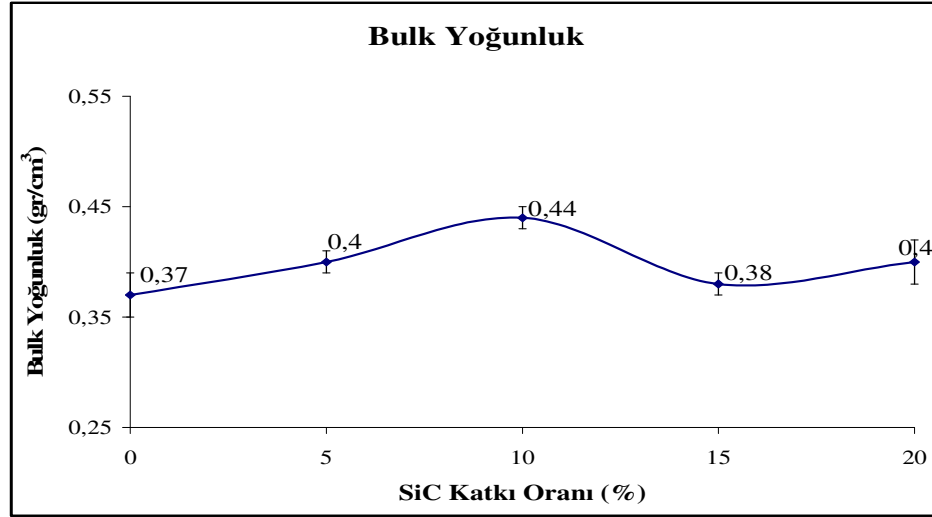
Şekil 3.24 Kordiyerit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı % küçülme değişimleri.

Silisyum karbür katkısız numunelerde küçülme oranının ortalama % 22 olduğu ve bu yüksek orandaki küçülmeye en önemli etkenin kordiyerit sentezi için bileşimde yüksek oranda kullanılan kaolenin 600 °C'lerdeki dehidratasyonu neticesinde meydana gelen ~% 15 civarındaki ağırlık kaybı olduğu düşünülmüştür.

Şekil 3.24'deki grafikte de görüleceği üzere SiC katkı miktarının artışı ile birlikte küçülme oranının azaldığı ve bu azalmada etkin faktörün artan katkı miktarı ile birlikte bileşimdeki kaolen miktarının azalması ve silisyum karbürün oksitleyici atmosferde sinterlenmesi neticesinde oluşan hacimsel artış olduğu düşünülmüştür.

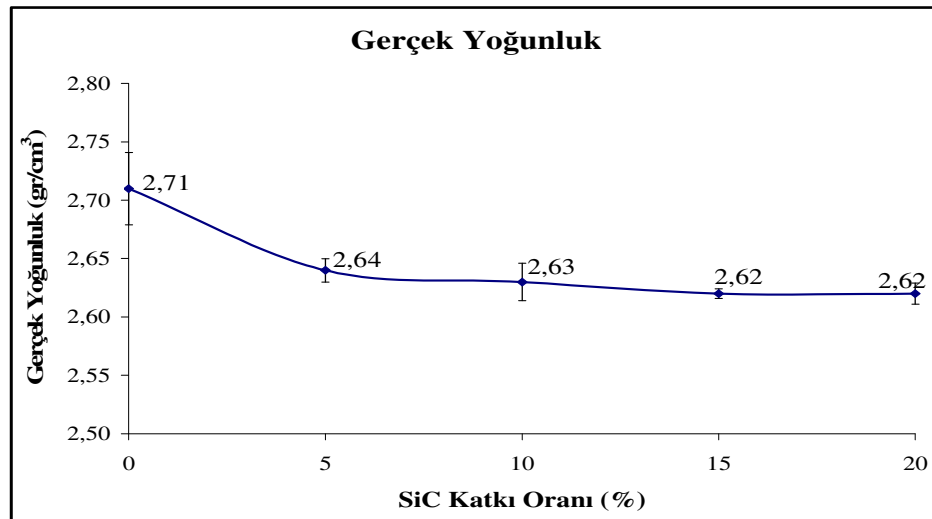
### 3.5.1.2 Yoğunluk Test Sonuçları

Sinterleme işlemi sonrası elde edilen nihai numunelerin bulk (boşluklu), gerçek (boşluksuz) ve bağlı yoğunluk değerleri Şekil 3.25, 3.26 ve 3.27’de verilmiştir.



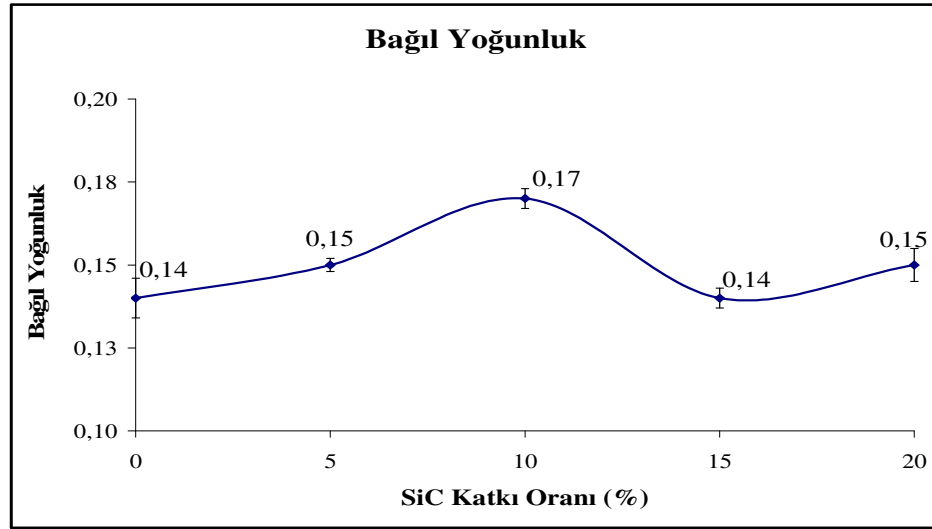
Şekil 3.25 Kordiyerit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı bulk yoğunluk değişimleri.

Şekil 3.25’de verilen sonuçlar irdelendiğinde, numunelerin bulk yoğunluk değerlerinin 0,37–0,44 g/cm<sup>3</sup> aralığında değiştiği, katkısız numunede 0,37 g/cm<sup>3</sup> olarak ölçülen bulk yoğunluk değerinin % 10 SiC katkısına kadar artarak 0,44 g/cm<sup>3</sup> değerine ulaştığı ancak artan SiC katkısı ile birlikte nispeten azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 3.26 Kordiyerit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı gerçek yoğunluk değişimleri.

Şekil 3.26'da verilen sonuçlar irdelendiğinde, numunelerin gerçek yoğunluklarının  $2,62\text{--}2,71\text{ gr/cm}^3$  aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Katkısız kordiyerit esaslı numunelerde gerçek yoğunluk değeri ortalama  $2,71\text{ gr/cm}^3$  olarak tespit edilmiştir. Literatürde saf kordiyeritin teorik yoğunluğu  $2,51\text{ gr/cm}^3$  dolaylarında belirtilmiştir (Richerson, 1992). Test sonucunda literatürdeki değerden yüksek yoğunluk değerinin elde edilmesi XRD analizi sonuçlarında da görüleceği üzere katkısız kordiyerit malzeme yapısındaki spinel ( $3,58\text{ gr/cm}^3$ ) ve forsterit ( $3,2\text{ gr/cm}^3$ ) gibi kordiyerite göre nispeten yüksek yoğunluğa sahip safsızlıkların varlığı ile açıklanabilir.

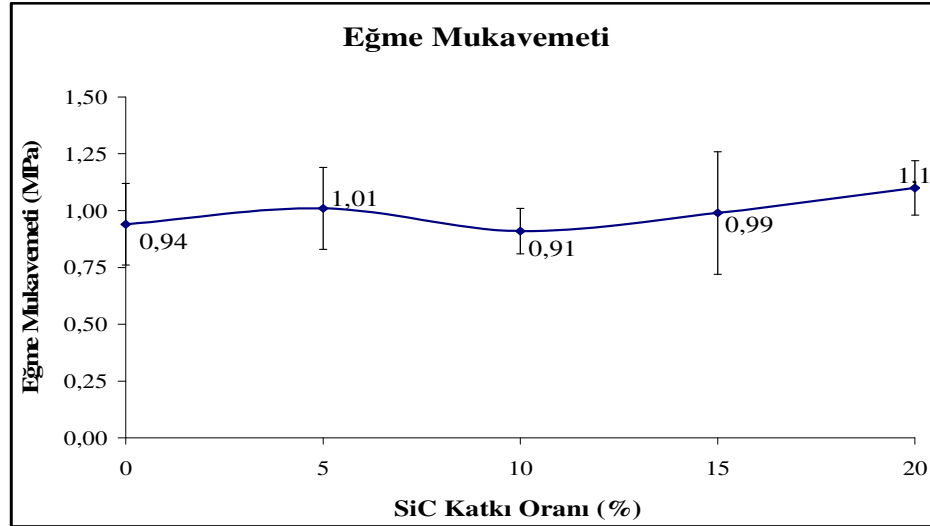


Şekil 3.27 Kordiyerit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı bağlı yoğunluk değişimleri.

Şekil 3.27'de numunelerin bağlı yoğunluk değerlerinin tıpkı bulk yoğunluk değerlerinde olduğu gibi % 10 SiC katkısına kadar arttığı ve bu katkı oranından sonra nispeten azaldığı görülmektedir. Numunelerin bağlı yoğunluk değerlerinin bulk yoğunluk değerleri ile benzer değişim göstermesinde etken faktörün özellikle silisyum karbür katkılı numunelerde gerçek yoğunluk değerlerinin çok az değişim göstermesi ve buna bağlı olarak bağlı yoğunluk hesaplamasında (bulk yoğunluk / gerçek yoğunluk) esas değişkenin bulk yoğunluk değeri olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.5.1.3 Üç Nokta Eğme Mukavemeti Test Sonuçları

Üç nokta eğme mukavemeti test sonuçları Şekil 3.28'deki grafikte verilmiştir.



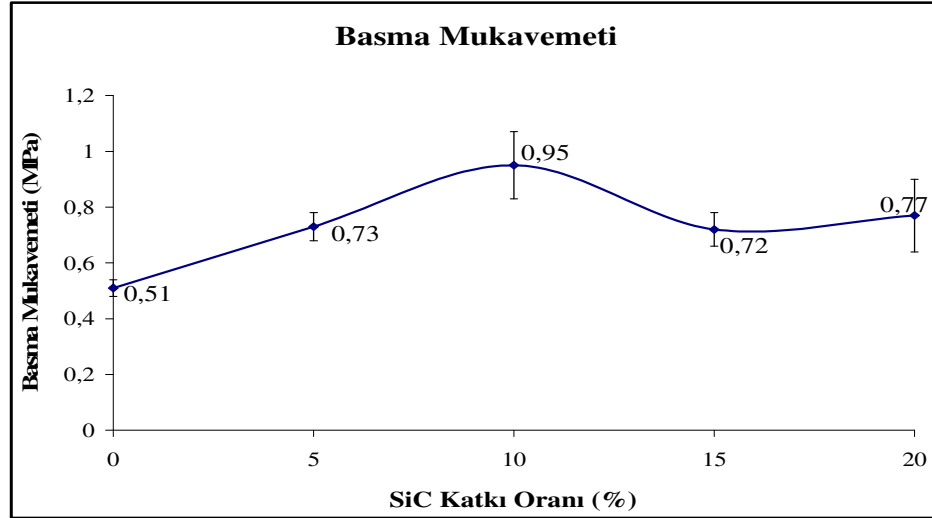
Şekil 3.28 Kordiyerit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı eğme mukavemeti değişimleri.

Şekil 3.28'deki grafikte verilen sonuçlar irdelendiğinde, katkısız kordiyerit numunelerde ortalama 0,94 MPa olarak ölçülen mukavemet değerinin % 5 SiC katkısı ile 1,01 MPa'a arttığı ancak % 10 SiC katkısında 0,91 MPa'a düştüğü ve bu katkı oranından itibaren tekrar artarak % 20 SiC katkısında 1,1 MPa'a arttığı görülmüştür. Numunelerin eğme mukavemeti değerlerinde silisyum karbür katkısı ile ciddi bir artış gözlenmezken katkı oranına bağlı olarak da düzenli bir değişimin olmamasının nedeni anlaşılabilir. Ancak burada 5 adet numuneden elde edilen ortalama değerlerin yanı sıra standart sapmalar dikkate alınırsa görüleceği üzere ölçülen mukavemet değerleri yüksek miktarda sapmaya sahiptir. Söz konusu sapma bu malzemeler için beklenmeyen bir durum değildir. Mukavemetteki bu farklılığa neden olan faktörler arasında, Şekil 2.7'de görüleceği üzere seramik iskelet yapının modelini oluşturan sünger malzemeden kaynaklanan gözenek büyüklük farklılıkları, sinterleme sonrası yüksek oranda gerçekleşen küçülme ve bunun beraberinde getireceği numune yüzeylerinin düzgünlüğündeki ve gözenekler arası seramik ağırlık morfolojisindeki değişimler ile strut kalınlığı örnek olarak gösterilebilir.



### 3.5.1.4 Basma Mukavemeti Test Sonuçları

Basma mukavemeti test sonuçları Şekil 3.29'daki grafikte verilmiştir.



Şekil 3.29 Kordiyerit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı basma mukavemeti değişimleri.

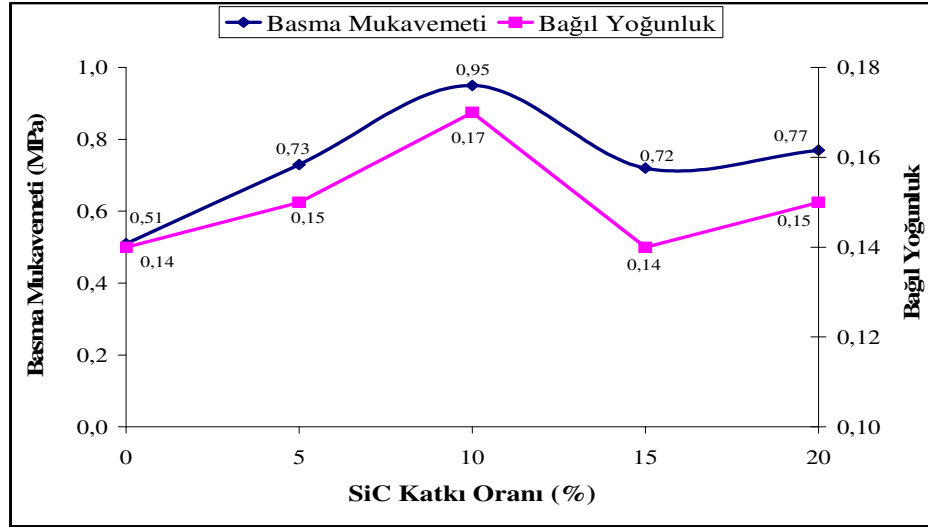
Şekil 3.29'daki grafikte verilen sonuçlar irdelendiğinde, 0,51 MPa olarak ölçülen katkısız kordiyerit numunedeki mukavemet değeri % 10 SiC katkı oranına kadar artarak 0,95 MPa değerine ulaşmış ve bu katkı oranından sonra nispeten azalmasına rağmen katkısız numuneye oranla yine de yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir. Basma mukavemeti değerlerinde gözlemlenen bu değişim benzer şekilde bulk ve bağlı yoğunluk değerlerinde de elde edilmiştir.

Literatürde, Gibson ve Ashby tarafından geliştirilen formüle;

$$\sigma_{cf} = C_1 \cdot \sigma_{fs} \cdot (\rho_f / \rho_s)^{3/2} \quad (4)$$

Köpük seramiklerin basma mukavemeti ( $\sigma_{cf}$ ); birim hücre geometrik faktörüne ( $C_1$ ), strut mukavemetine ( $\sigma_{fs}$ ), bulk yoğunluğa ( $\rho_f$ ) ve strut yoğunluğuna ( $\rho_s$ ) bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir (Oliveira ve diğer, 2006). Literatürde  $C_1$  sabitesi ile ilgili detaylı bilgi verilmemiş ancak formüle köpük malzemelerin basma mukavemetinin bağlı yoğunluğun ( $\rho_f / \rho_s$ ) üssel kuvveti ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir.

Deneysel olarak elde edilen basma mukavemeti sonuçlarının formülde verilen bağıntıdaki gibi bağıl yoğunluk ile orantılı değişim göstermesi (Şekil 3.30) silisyum karbür katkıli kordiyerit filtre numunelerinde basma mukavemetlerinin önemli derecede bağıl yoğunluğa bağlı olduğunu göstermiştir.

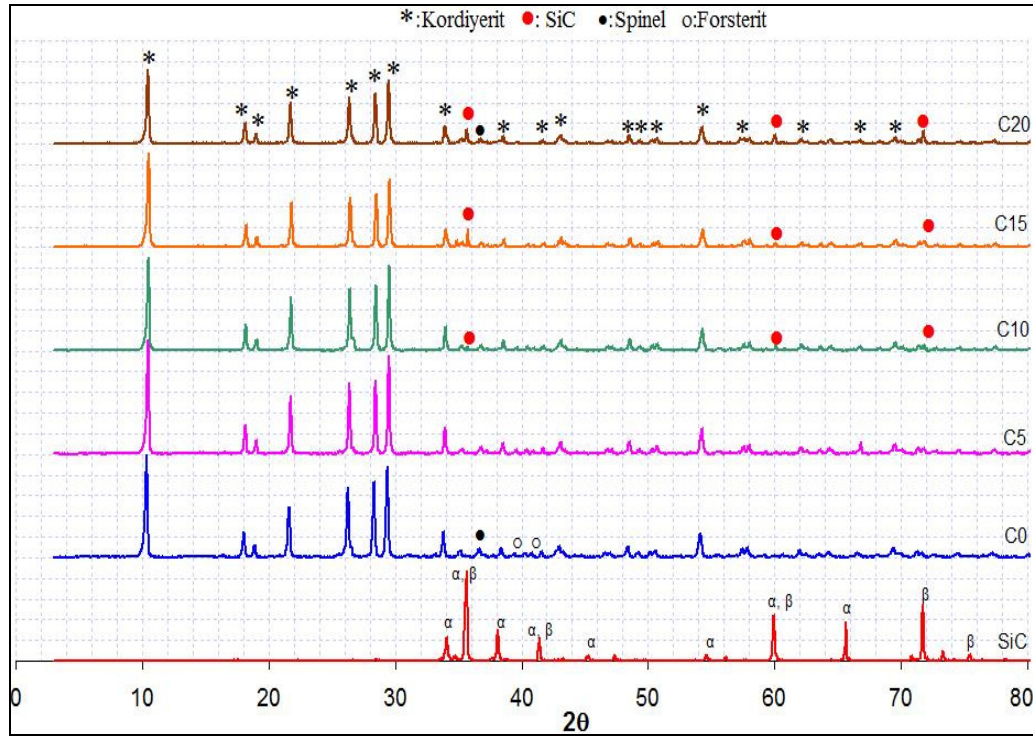


Şekil 3.30 SiC katkıli kordiyerit esashlı numunelerde basma mukavemeti- bağıl yoğunluk ilişkisi.

Ayrıca, C0 ile C15'in ve C5 ile C20'in bağıl yoğunluk değerlerinin aynı olmasına rağmen basma mukavemetlerinin silisyum karbür katkısı fazla olan serilerde daha yüksek çıkması strut mukavemetinin önemini ifade etmektedir. Zira literatürde silisyum karbürün (1378 MPa) kordiyerite (344 MPa) göre daha fazla basma mukavemetine sahip olduğu belirtilmektedir (Shackelford ve Alexander, 2001). Diğer taraftan eğme mukavemeti sonuçları ile mukayese edildiğinde silisyum karbür katkısı ile mukavemet değerlerinde nispeten düzenli bir değişimin olduğu ve özellikle % 10 SiC katkısında katkısız numunelere göre yaklaşık 2 kat artış sağlanmasının yanı sıra standart sapmaların da düşük olması basma mukavemeti sonuçlarının daha güvenilir olduğu göstermektedir.

### 3.5.1.5 XRD Faz Analizi Sonuçları

Silisyum karbür katkısının kordiyerit esaslı seramik filtre numunelerin faz yapılarında meydana getirdiği değişimleri incelemek ve karşılaştırmak amacıyla yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 3.31’de verilmiştir.



Şekil 3.31 Kordiyerit esaslı ve SiC katkılı numunelerde XRD analiz sonuçları.

1350 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile sinterlenen numunelerin XRD analizlerinden;

—C0 serisinde kordiyerit fazına ait pikler ile birlikte düşük şiddette spinel ve forsterit fazlarına ait piklerin varlığı,

—C5 serisinde C0’daki faz yapısına göre değişiklik olmadığı,

—C10 serisinde C5’den farklı olarak çok düşük şiddette silisyum karbür fazına ait piklerin ortaya çıktığı,

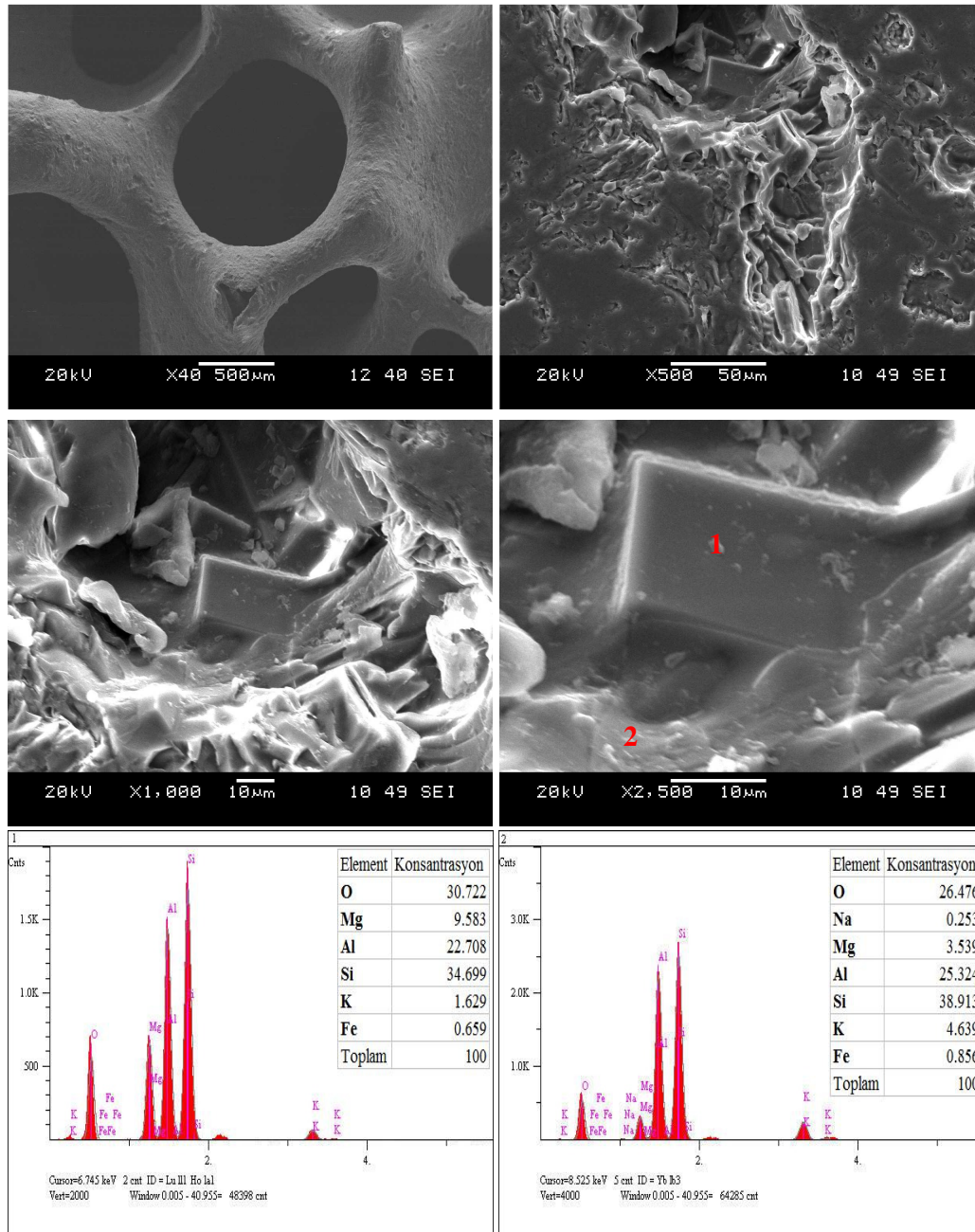
—C15 serisinde kordiyerit fazına ait pik şiddetleri diğer serilere göre nispeten azalırken silisyum karbür fazına ait bazı piklerin belirgin bir şekilde ortaya çıktığı ve kordiyerit fazı dışındaki diğer safsızlıklara ait pik şiddetlerinin kaybolma derecesine geldiği,

—C20 serisinde kordiyerit fazı pik şiddetlerinin C15 serisindekine göre değişmediği ancak silisyum karbür fazının 3 büyük pikinin tamamen ortaya çıktığı ve şiddetlerinin arttığı, forsterit fazına ait piklerin tamamen kaybolduğu ancak spinel fazına ait pikin kaybolmadığı görülmüştür.

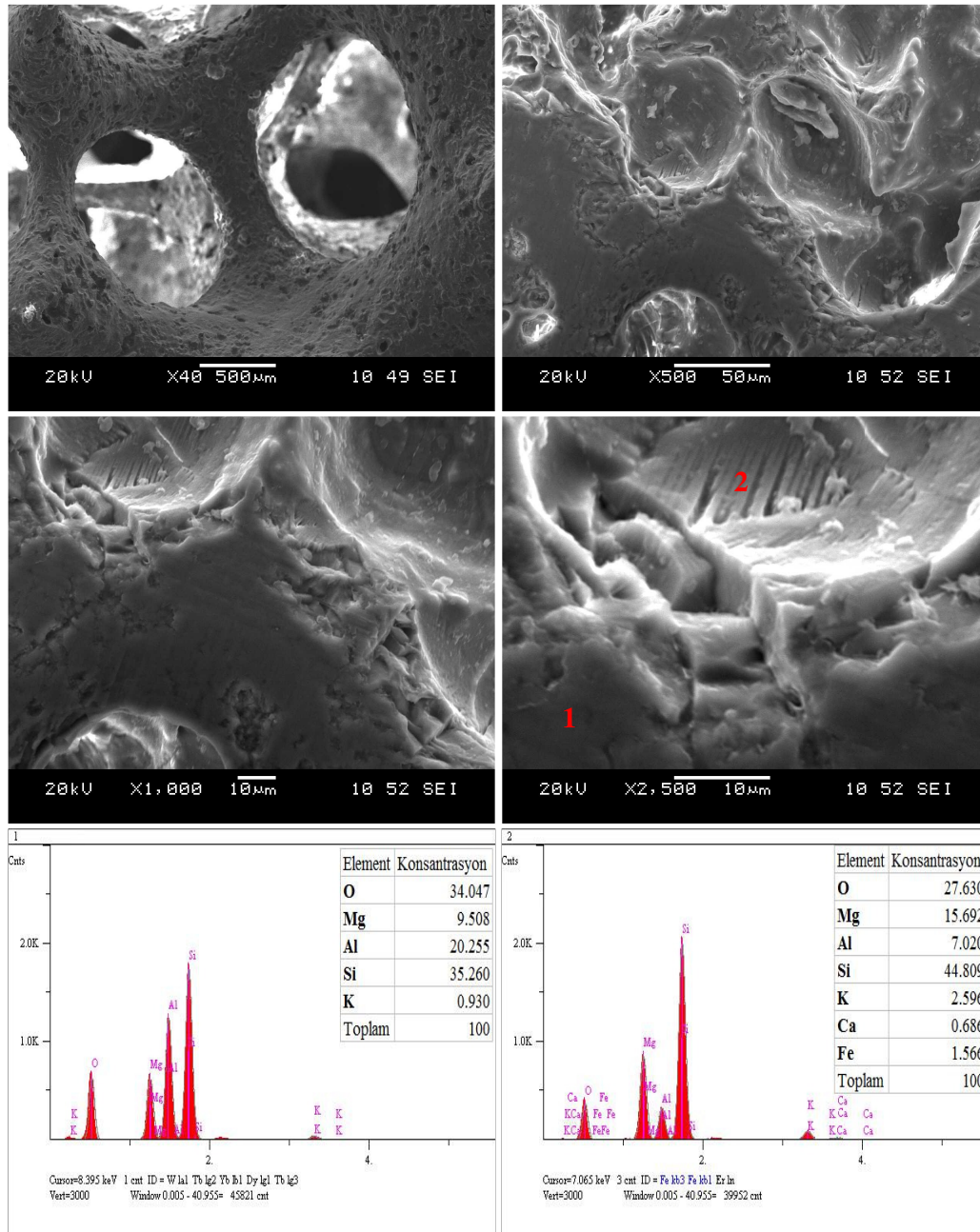
Analiz sonuçlarından katkısız kordiyerit esaslı numunede daha önce faz sentezi için yapılan çalışma sonuçlarındaki gibi % 100 kordiyerit faz dönüşümü sağlanamamıştır. SiC katkısına bağlı olarak ise % 10 SiC katkı oranından sonra özellikle % 15 ve 20 SiC katkılarında faz yapısında silisyum karbürün yer aldığı ve % 20 katkı oranında da safsızlıkların azalmasında silisyum karbürün etkili olduğu görülmüştür.

#### *3.5.1.6 SEM Mikroyapı Analiz Sonuçları*

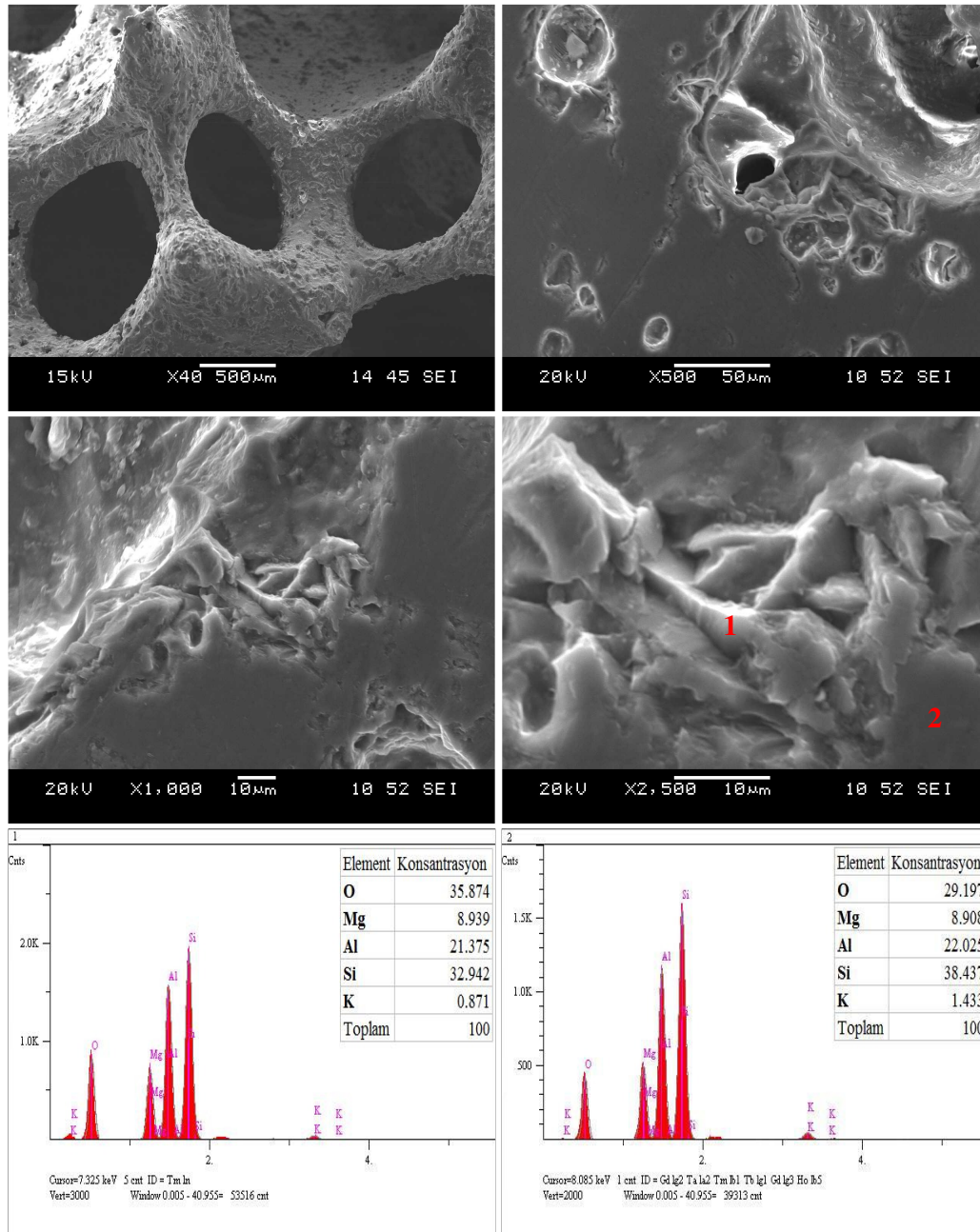
Kordiyerit esaslı ve silisyum karbür katkılı numunelere ait SEM mikroyapı görüntüleri ve SEM-EDS analizleri Şekil 3.32-3.36'da verilmiştir.



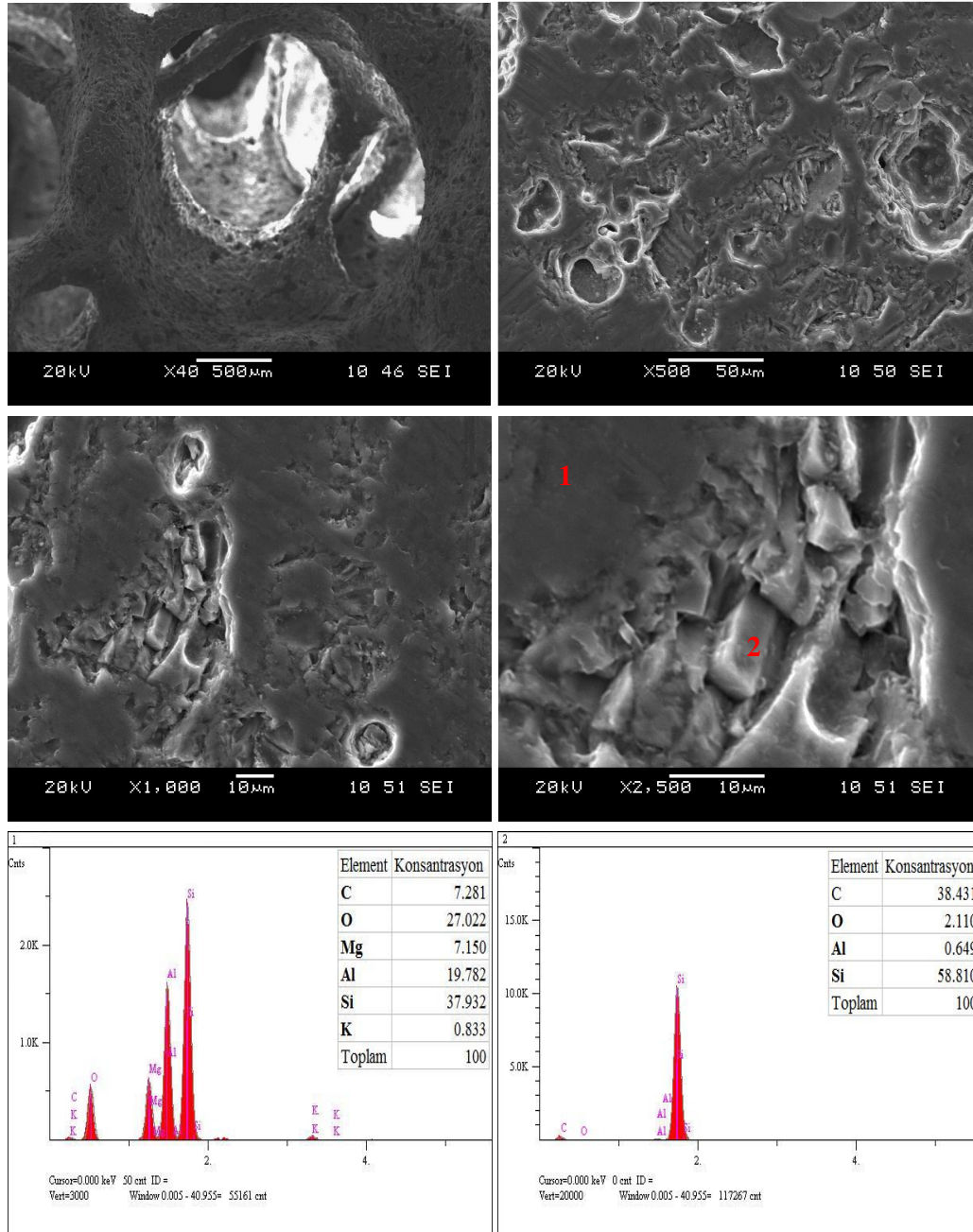
Şekil 3.32 SiC katkısız kordiyerit (C0) numunede mikroyapı görüntü ve analizleri.



Şekil 3.33 % 5 SiC katkıli kordiyerit (C5) numunede mikroyapı görüntü ve analizleri.

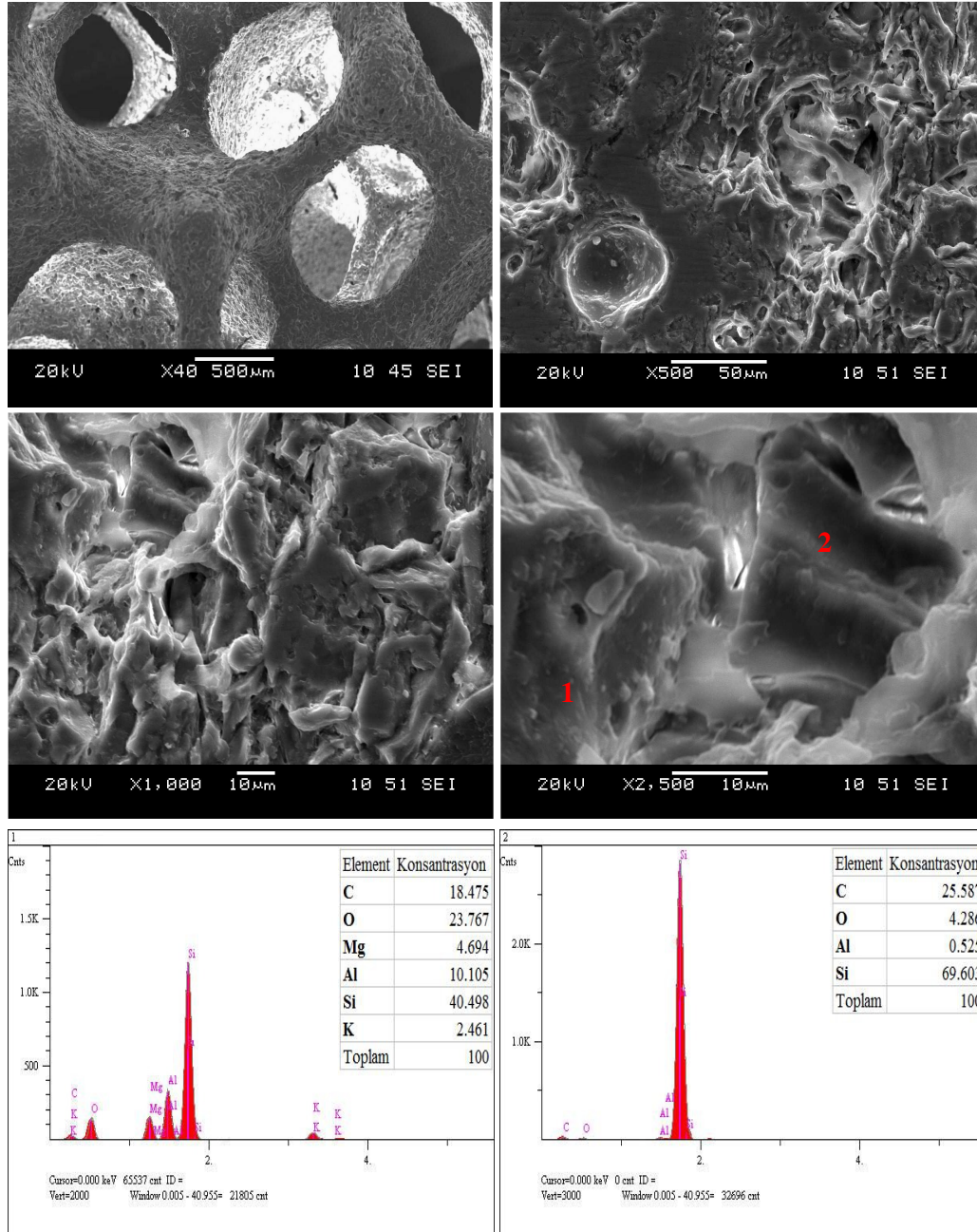


Şekil 3.34 % 10 SiC katkılı kordiyerit (C10) numunedeki mikroyapı görüntü ve analizleri.



Şekil 3.35 % 15 SiC katkılı kordiyerit (C15) numunedeki mikroyapı görüntü ve analizleri.





Şekil 3.36 % 20 SiC katkılı kordiyerit (C20) numunede mikroyapı görüntü ve analizleri.

Kordiyerit filtrelerin kırık numunelerinde yoğun camsı görünümlü faz yapısından dolayı detaylı bir mikroyapı incelemesi yapılamaması nedeniyle parlak kesitten bütün numunelerde 40x, 500x, 1000x ve 2500x büyütmelede mikroyapı görüntüleri alınmıştır. Ayrıca mikroyapı içerisindeki tane yapılardan ve etrafındaki matris bölgelerden alınan SEM-EDS analizleri mikroyapı görüntüleri ile birlikte değerlendirilerek elde edilen bulgular aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

—Kordiyerit esaslı katkısız numunede (C0), 40x büyütmedeki görüntüde hücre ve strut yapısının çok az gözeneklilik ihtiva ettiği ve bazı strut uçlarındaki gözeneklerin sinterleme sonrası kapandığı görülmektedir. 500x büyütmede, tane yüzeylerini tamamen kapatan camsı bir yapı görünümünde koyu bölgeler ile birlikte çukur bölgelerde tane yapıları görülmektedir. Tane yapısı (Şekil 3.32'de 1 numaralı yer) ve koyu bölgeden (Şekil 3.32'de 2 numaralı yer) alınan EDS analizlerinde, tane yapısının teorik olarak hesaplanan kordiyerit sitokiyometrisine (O:49,32, Mg:8,22, Al:18,48, Si:23,99) yakın olmakla birlikte değerlerdeki sapmaların muhtemelen tane yüzeyinin camsı faz ile sıvanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Koyu bölgelerde kordiyerit bileşimindeki elementler ile birlikte yapıda Na, K ve Fe içerikli safsızlıkların olması ve tane yapıya göre yüksek oranda Si ihtiva etmesinden dolayı bu bölgelerin kordiyeritce zengin camsı bölgeler olduğu düşünülmüştür.

—% 5 SiC katkılı kordiyerit numunede (C5), 40x büyütmede bileşimdeki silisyum karbürün oksitlenmesinden dolayı meydana gelen CO gaz çıkışı sonrası strut yüzeyinde ve hücre duvarında gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Söz konusu gözenekler 500 ve 1000x büyütmelelerdeki görüntülerde de açık bir şekilde görülmekle birlikte tane yüzeylerinin yine diğer seride olduğu gibi koyu renkte yoğun camsı görünümlü faz ile örtülü olduğu görülmektedir. Koyu bölgeden (Şekil 3.33'de 1 numaralı yer) ve çukur bölgedeki lifsi görünümlü yapıdan (Şekil 3.33'de 2 numaralı yer) alınan EDS analizinde, koyu bölgelerin kordiyeritce zengin camsı yapı olduğu anlaşılmaktadır. Lifsi görünümlü yapının ise yüksek oranda Mg ve Si elementleri içermesinden dolayı forsterit fazına benzer bileşimde olduğu ve ayrıca yapıdaki K, Ca ve Fe safsızlıklarından dolayı da yüzeylerinin camsı faz ile örtülü olabileceği düşünülmüştür.

—% 10 SiC katkılı kordiyerit numunede (C10), mikroyapının diğer iki serideki mikroyapılara benzer şekilde olduğu ve tane yapıdan alınan (Şekil 3.34’de 1 numaralı yer) EDS analizinde ise diğer iki seriye göre kordiyerit sitokiyometrisine nispeten daha yakın olduğu anlaşılmıştır.

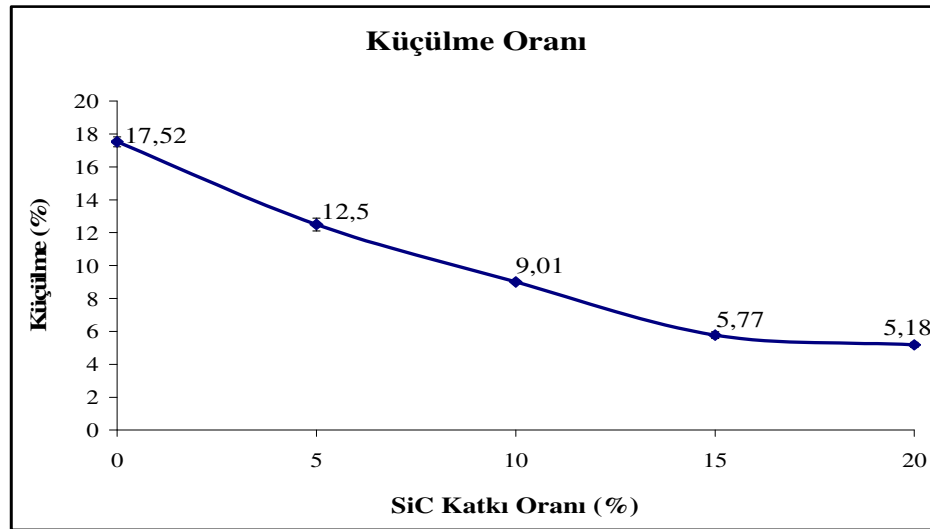
—% 15 ve 20 SiC katkılı kordiyerit numunelerde (C15 ve C20), diğer serilerdeki yapılardan farklı olarak tane yapıları içerisinde SiC tanelerinin varlığı EDS analizi ile teyit edilmiştir. SiC tanelerinden alınan EDS analizlerinde C15 serisinde (Şekil 3.35’de 2 numaralı yer) ağırlıkça Si ve C elementleri ile birlikte az miktarda Al ve O elementleri ihtiva ettiği, C20 serisinde ise (Şekil 3.36’da 2 numaralı yer) C15’e göre Si, Al ve O elementlerinin oranlarının arttığı görülmektedir. Bu artışın C20 serisinde daha fazla silisyum karbür olması ve silisyum karbür yüzeyinde oluşan SiO<sub>2</sub> fazının fazlalığından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Koyu bölgelerden alınan EDS analizinde ise diğer serilerden farklı olarak yüksek oranda C elementi tespit edilmesi muhtemelen yüzeyleri kordiyerit içerikli camsı yapıdaki faz ile kaplanan taneler arasında yer alan silisyum karbürden kaynaklandığı düşünülmüştür.

SEM mikro yapı görüntüleri ve EDS analizleri birlikte değerlendirildiğinde, katkısız numunelerde daha yoğun bir strut ve hücre duvarı yapısı olduğu, katkılı numunelerin ise silisyum karbürün oksitlenme reaksiyonu neticesinde açığa çıkan CO gazının geriye bıraktığı boşluklardan dolayı gözenekli yapıda olduğu görülmüştür. EDS analizleri ile C0 ve C5 kodlu numunelerde kordiyerit sitokiyometrisine kısmen yakın faz yapısının olduğu C10 kodlu numunenin ise bu iki seriye göre nispeten daha çok kordiyerit sitokiyometrisine sahip olduğu anlaşılmıştır. XRD analizlerine paralel olarak C15 ve C20 kodlu serilerde SEM-EDS analizleri ile yapıda SiC tanelerin varlığı tespit edilmiştir.

### 3.5.2 Mullit Esaslı Numunelerde Karakterizasyon Sonuçları

#### 3.5.2.1 Küçülme Test Sonuçları

Mullit esaslı ve silisyum karbür katkı numunelerde sinterleme sonrası meydana gelen küçülmeler Şekil 3.37'deki grafikte verilmiştir.



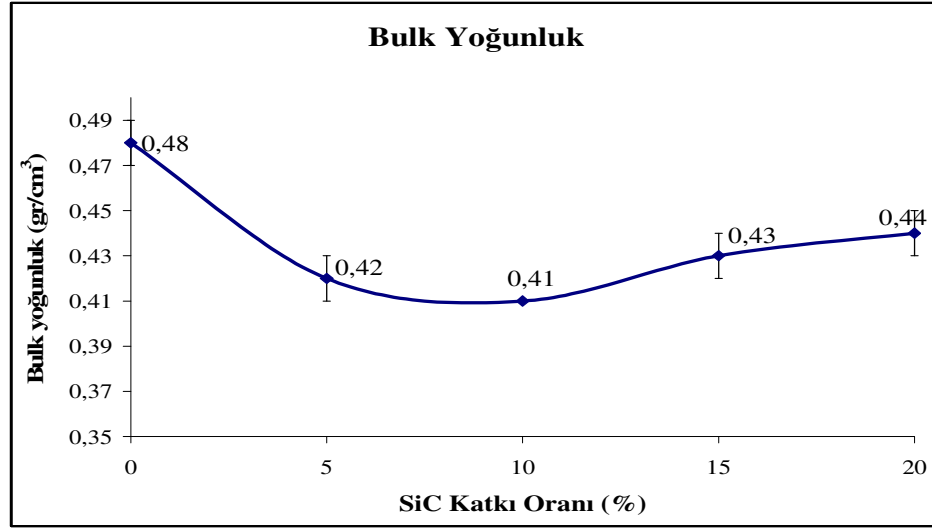
Şekil 3.37 Mullit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı % küçülme değişimleri.

Silisyum karbür katkısız numunelerde küçülme oranının ortalama % 17,5 seviyesinde olduğu, SiC katkı miktarının artışıyla birlikte küçülme oranının % 5 seviyesine kadar azaldığı görülmüştür.

Silisyum karbür katkı miktarının artışıyla birlikte küçülme oranlarındaki azalmada etkin faktörün mullit sentezi için bileşimde kullanılan kaolen miktarının azalması ve silisyum karbürün oksitleyici atmosferde sinterlenmesi neticesinde oluşan hacimsel artışın neden olduğu düşünülmüştür.

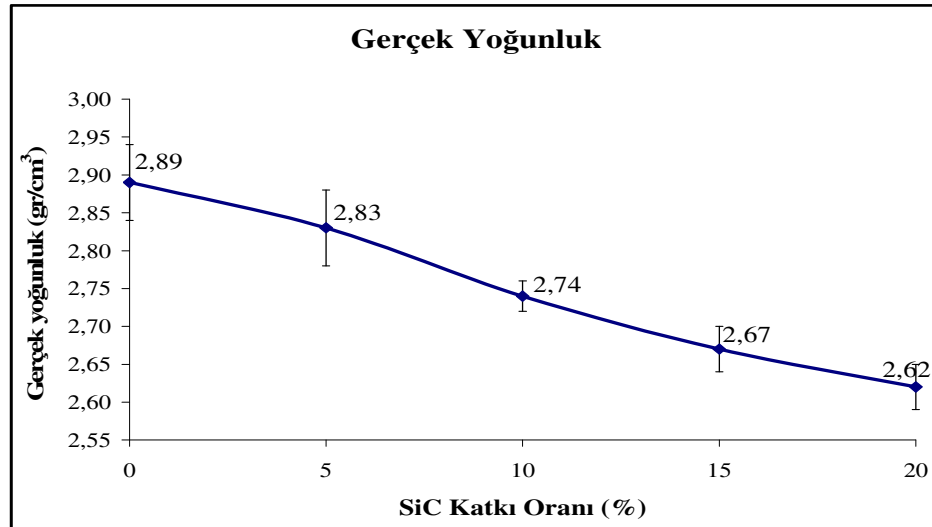
#### 3.5.2.2 Yoğunluk Test Sonuçları

Sinterleme işlemi sonrası elde edilen nihai numunelerin bulk (boşluklu), gerçek (boşluksuz) ve bağıl yoğunluk değerleri Şekil 3.38, 3.39 ve 3.40'da verilmiştir.



Şekil 3.38 Mullit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı bulk yoğunluk değişimleri.

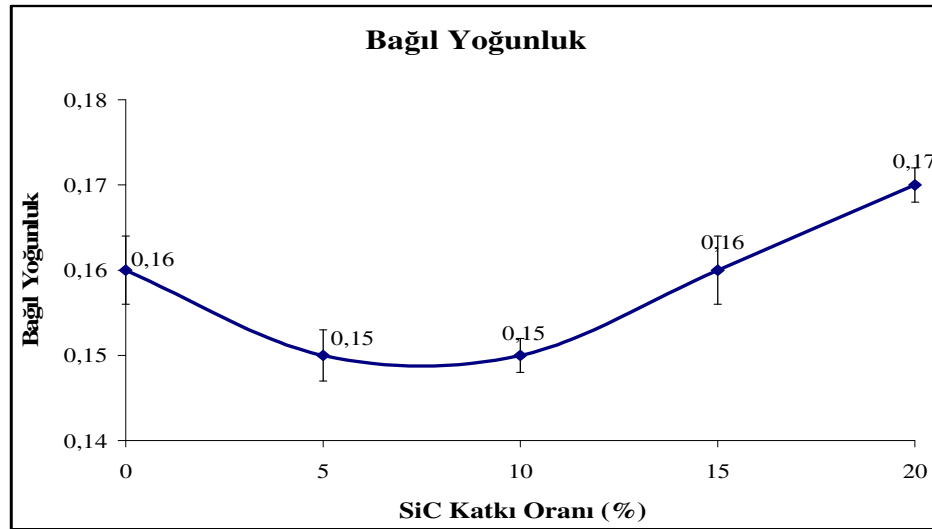
Şekil 3.38’de verilen sonuçlar irdelendiğinde, numunelerin bulk yoğunluk değerlerinin  $0,41\text{--}0,48\text{ g/cm}^3$  aralığında değiştiği, katkısız numunede  $0,48\text{ gr/cm}^3$  olarak ölçülen bulk yoğunluk değerinin % 10 SiC katkısına kadar azalarak  $0,41\text{ gr/cm}^3$  değerine düştüğü ancak artan silisyum karbür katkısı ile birlikte tekrar arttığı belirlenmiştir.



Şekil 3.39 Mullit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı gerçek yoğunluk değişimleri.

Şekil 3.39’da verilen sonuçlar irdelendiğinde, numunelerin gerçek yoğunluklarının  $2,62\text{--}2,89\text{ gr/cm}^3$  arasında değiştiği tespit edilmiştir. Katkısız mullit

esaslı numunelerde gerçek yoğunluk değeri ortalama  $2,89 \text{ gr/cm}^3$  olarak tespit edilmiştir. Literatürde saf mullitin teorik yoğunluğu  $3,16 \text{ gr/cm}^3$  dolaylarında belirtilmiştir (Richerson, 1992). Test sonucunda literatürdeki değerden düşük yoğunluk değerinin elde edilmesi teorik yoğunluğa ulaşamadığını göstermiştir. Diğer taraftan artan silisyum karbür katkı oranına bağlı olarak gerçek yoğunluk değerlerinin azaldığı görülmüştür. XRD analiz sonuçlarında katkısız numunedeki faz yapısının mullit-korund olduğu % 5 SiC katkısında korund fazının azaldığı ve % 10 SiC katkısında ise yapının büyük oranda mullit fazından oluştuğu görülmektedir. Faz yapısına bağlı olarak gerçek yoğunluk değerlerindeki değişim irdelendiğinde korundun ( $3,95 \text{ gr/cm}^3$ ) mullite ( $3,16 \text{ gr/cm}^3$ ) göre nispeten yüksek yoğunluğa sahip olması ve artan silisyum karbür katkısı ile birlikte yapıdaki korund fazının azalması ile yoğunluk değerlerinin % 10 SiC katkısına kadar azaldığı anlaşılmaktadır. % 15 ve 20 SiC katkısındaki yoğunluktaki azalmanın mikroyapı analizinde görüldüğü üzere tane sınırlarında yer alan SiC'ün de içinde yer aldığı alümina silikat içerikli cam fazdan dolayı olduğu düşünülebilir.

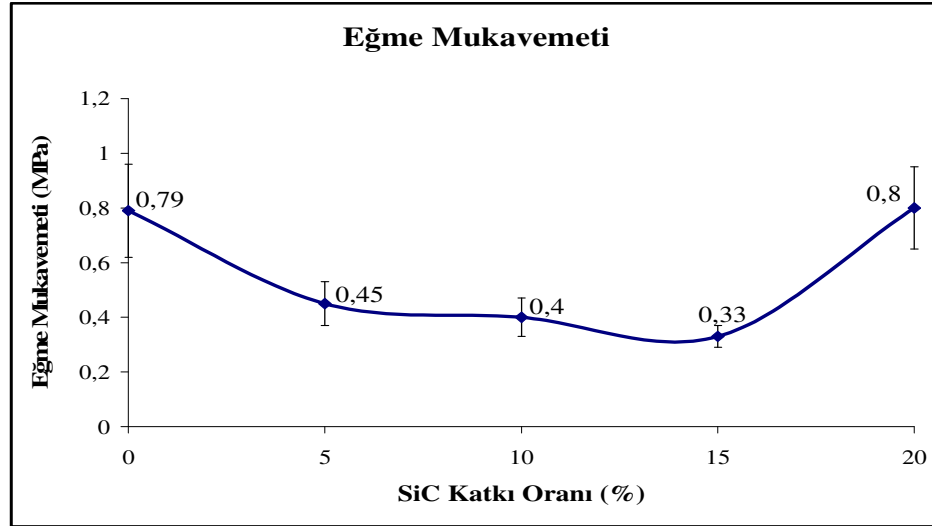


Şekil 3.40 Mullit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı bağıl yoğunluk değişimleri.

Şekil 3.40'da numunelerin bağıl yoğunluk değerlerinin bulk yoğunluk değerlerine nispeten benzer şekilde % 10 SiC katkısına kadar azaldığı ve bu katkı oranından sonra arttığı görülmektedir.

### 3.5.2.3 Üç Nokta Eğme Mukavemeti Test Sonuçları

Üç nokta eğme mukavemeti test sonuçları Şekil 3.41'deki grafikte verilmiştir.

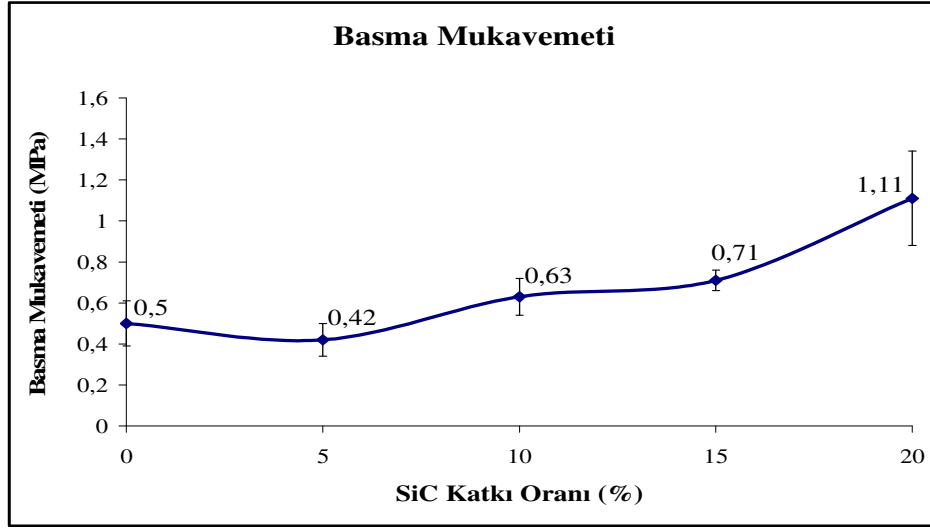


Şekil 3.41 Mullit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı eğme mukavemeti değişimleri.

Şekil 3.41'deki grafikte verilen sonuçlar irdelendiğinde, mullit esaslı numunelerin eğme mukavemetlerinin 0,33–0,80 MPa arasında değiştiği, katkısız mullit numunede 0,79 MPa olarak ölçülen eğme mukavemeti değerinin % 15 SiC katkısına kadar azaldığı ve % 20 SiC katkısında tekrar artarak 0,80 MPa'a ulaştığı görülmüştür. Eğme mukavemeti değerlerinde silisyum karbür katkısı ile ciddi bir artış gözlenmezken kordiyerit esaslı numunelerde belirtildiği gibi eğme mukavemeti sonuçlarındaki bu beklenmeyen durum anlaşılmalıdır.

### 3.5.2.4 Basma Mukavemeti Test Sonuçları

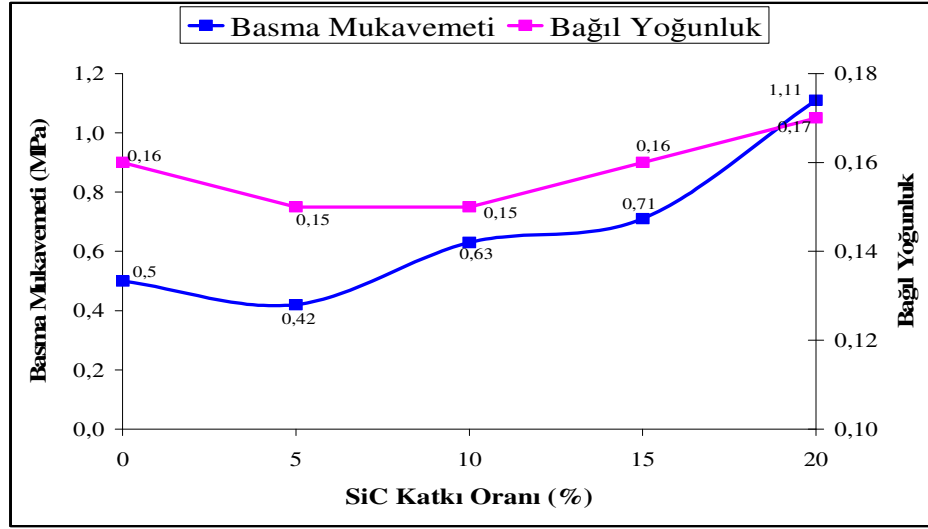
Basma mukavemeti test sonuçları Şekil 3.42'deki grafikte verilmiştir.



Şekil 3.42 Mullit esaslı numunelerde SiC katkı oranına bağlı basma mukavemeti değişimleri.

Şekil 3.42'deki grafikte verilen sonuçlar irdelendiğinde, mullit esaslı numunelerin basma mukavemetlerinin 0,42–1,11 MPa arasında değiştiği, katkısız mullit numunede 0,50 MPa ölçülen basma mukavemeti değerinin % 5 SiC katkısında azaldığı ancak artan SiC katkısı ile tekrar artış göstererek % 20 SiC katkısında 1,11 MPa ile en yüksek değerine ulaştığı görülmüştür. Kordiyerit esaslı numunelerin basma mukavemetleri sonuçlarında belirtildiği gibi 4 numaralı formülde basma mukavemetinin bağıl yoğunluğa ve strut mukavemetine bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Şekil 3.43'deki grafikte de görüldüğü üzere bağıl yoğunluk değerlerinde % 10 SiC katkısına kadar azalma (% 5 SiC katkısında da aynı değer) ve sonra artış gözlenirken basma mukavemeti sonuçlarında ise % 5 SiC katkısında mukavemette azalma ve diğer katkı oranlarında tekrar artış gözlenmiştir. Bu açıdan sonuçların 4 nolu formüldeki bağıntı ile nispeten örtüştüğü anlaşılmaktadır.



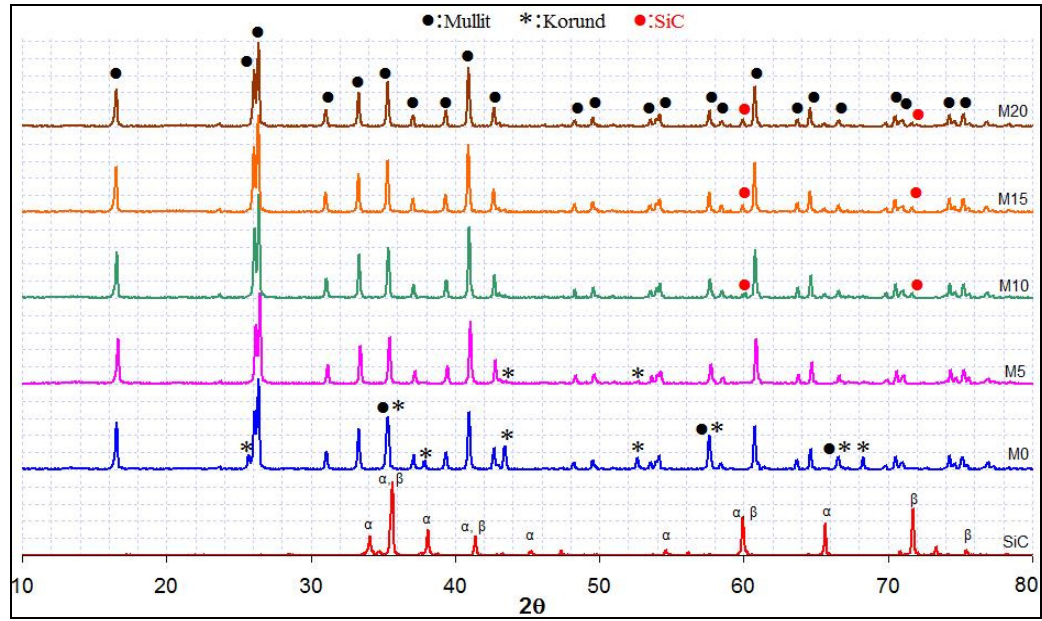


Şekil 3.43 SiC katkılı mullit esaslı numunelerde basma mukavemeti- bağlı yoğunluk ilişkisi.

XRD ve SEM analizlerindeki bulgularla strut mukavemeti açısından değerlendirme yapıldığında mullit-korund fazı içerikli M0 serisinde basma mukavemetinin nispeten daha az korund ve kısmen camsı faz içerikli M5 serisine göre yüksek olması korundun (2944 MPa) mullite (1310 MPa) göre daha yüksek basma mukavemeti (Shackelford ve Alexander, 2001) ile izah edilebilir. M5 serisi ile aynı bağlı yoğunlukta ve büyük oranda mullit fazı içerikli M10 serisindeki basma mukavemetleri karşılaştırıldığında mullite göre daha yüksek basma mukavemetine sahip korund fazı içeren M5 serisinde mukavemetin düşük çıkması mikroyapıdaki taneler arası boşluk ve kısmen camsı fazdan kaynaklandığı düşünülmüştür. M15 ve M20 serisindeki numunelerde diğerlerine oranla daha yüksek basma mukavemeti değerleri elde edilmesi mikroyapıdaki taneler arası boşlukların silisyum karbür içerikli alümina silikat esaslı camsı faz ile kapanmasıyla oluşan gözeneksiz yapı ve silisyum karbürün (1378 MPa) mullite (1310 MPa) göre nispeten (Shackelford ve Alexander, 2001) yüksek basma mukavemetiyle açıklanabilir. Bu sonuçlardan mullit esaslı filtre numunelerinin basma mukavemetlerinin bağlı yoğunluğa olduğu kadar faz yapısı ve mikro yapıya bağlı olarak değişen strut mukavemetine de önemli derecede bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.5.2.5 XRD Faz Analizi Sonuçları

Silisyum karbür katkısının mullit esaslı seramik filtre numunelerin faz yapılarında meydana getirdiği değişimleri incelemek ve karşılaştırmak amacıyla yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 3.44’de verilmiştir.



Şekil 3.44 Mullit esaslı ve SiC katkılı numunelerde XRD analiz sonuçları.

1600 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile sinterlenen numunelerin XRD analizlerinden;

—M0 serisinde mullit fazı ile birlikte korund fazına ait piklerin varlığı,

—M5 serisinde M0’dan farklı olarak korund fazına ait pik şiddetlerinin azaldığı ve bazı piklerin kaybolduğu,

—M10 serisinde M5’den farklı olarak korund fazına ait piklerin tamamen kaybolduğu ve çok düşük şiddette silisyum karbür fazına ait bazı piklerin ortaya çıkmaya başladığı,

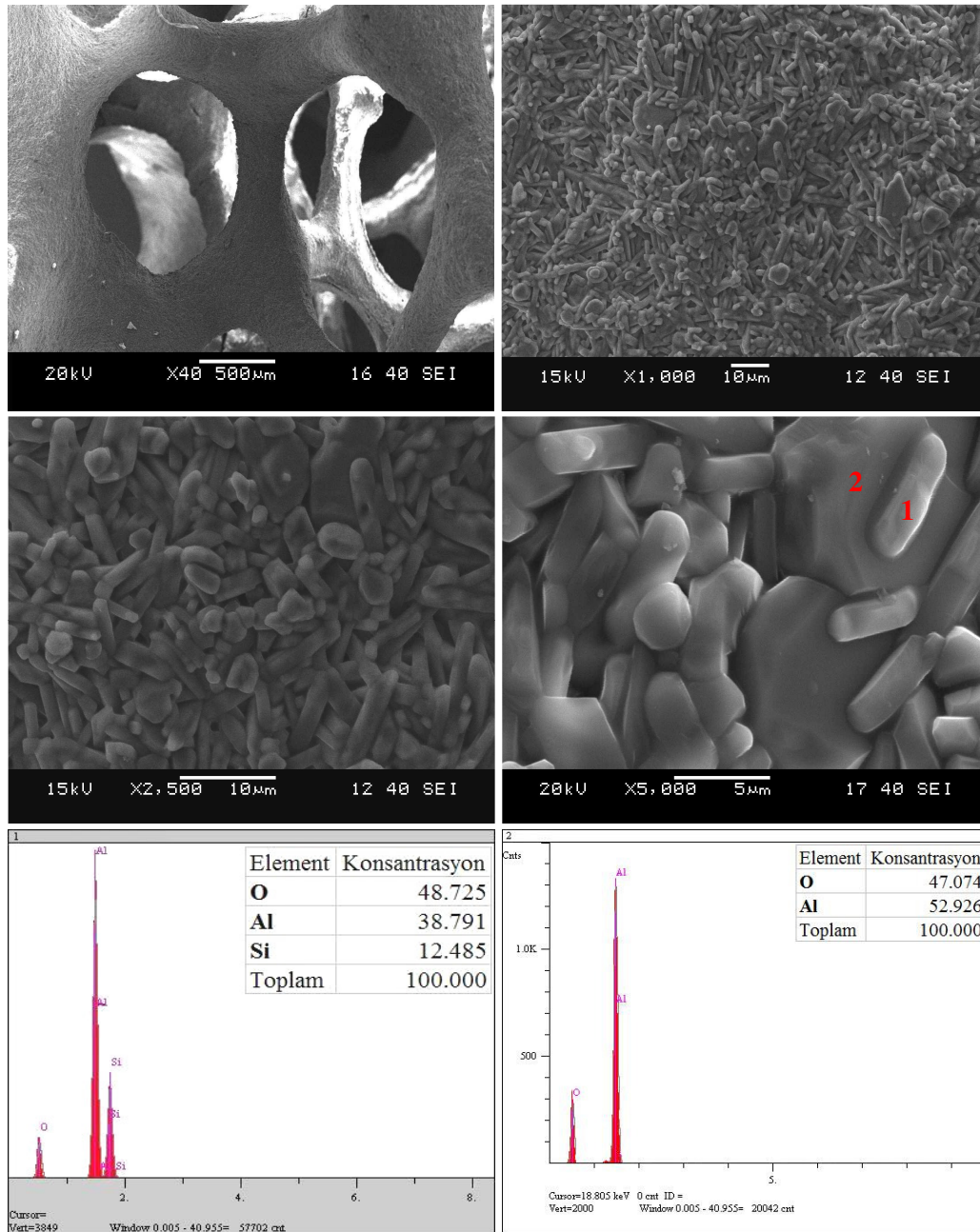
—M15 serisinde M10'dan farklı olarak silisyum karbür fazına ait piklerin daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığı,

—M20 serisinde ise faz yapısının M15'den farklı olmadığı görülmüştür.

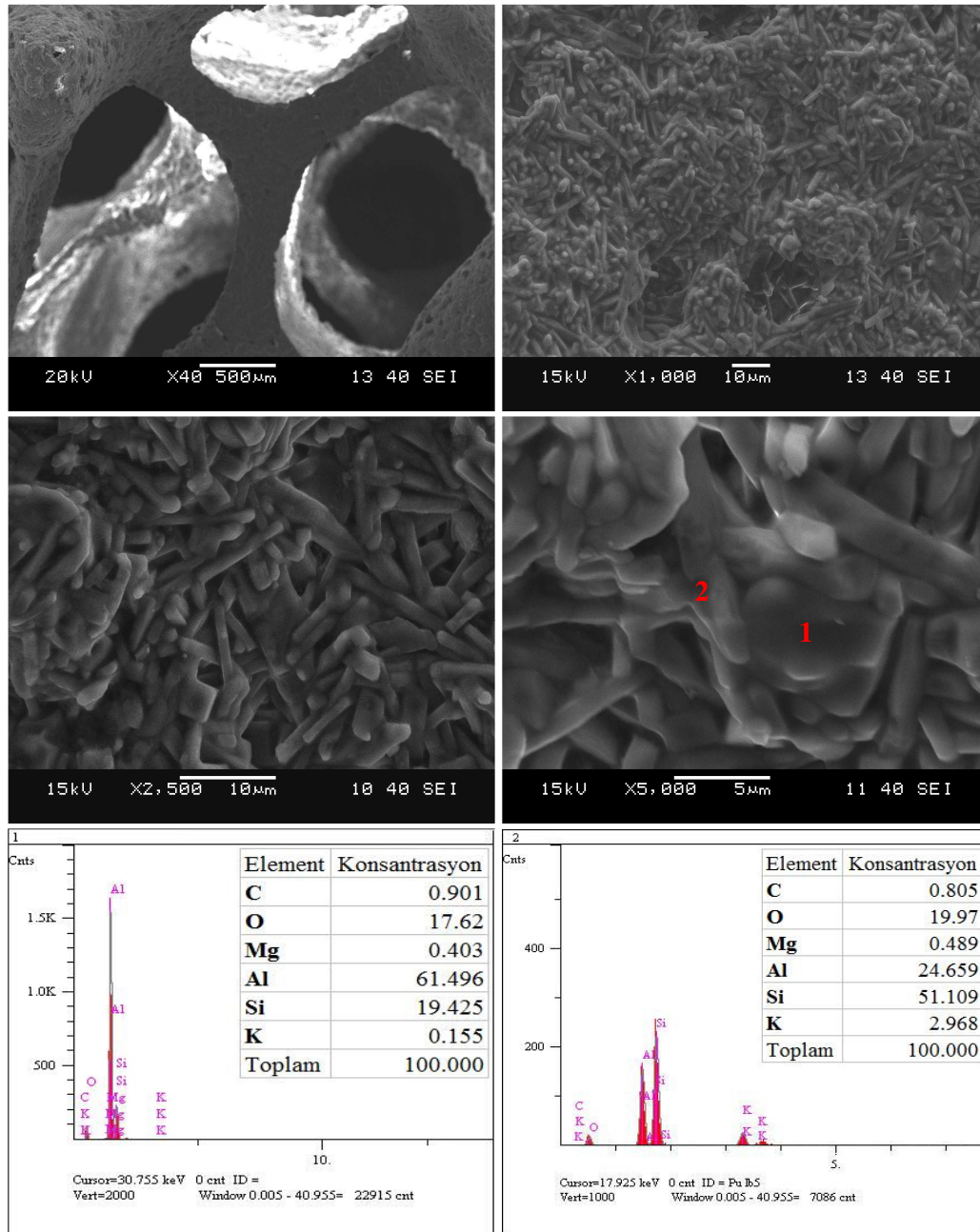
Analiz sonuçlarından katkısız mullit esaslı numunede daha önce faz sentezi için yapılan çalışma sonuçlarından farklı olarak silisyum karbür katkısız numunede (M0) % 100 mullit faz dönüşümü sağlanamadığı yapıdaki korund fazına ait piklerden anlaşılmıştır. SiC katkısına bağlı olarak ise % 5 SiC katkısının korund fazına ait piklerin azalmasıyla mullit faz dönüşümüne katkı sağladığı ve % 10 SiC katkısında da yapının büyük ölçüde mullite dönüştüğü anlaşılmıştır. % 15 ve 20 SiC katkılarında faz yapısında mullit fazı ile birlikte silisyum karbürün de yer aldığı görülmüştür.

#### *3.5.2.6 Mikroyapı Analizi Sonuçları*

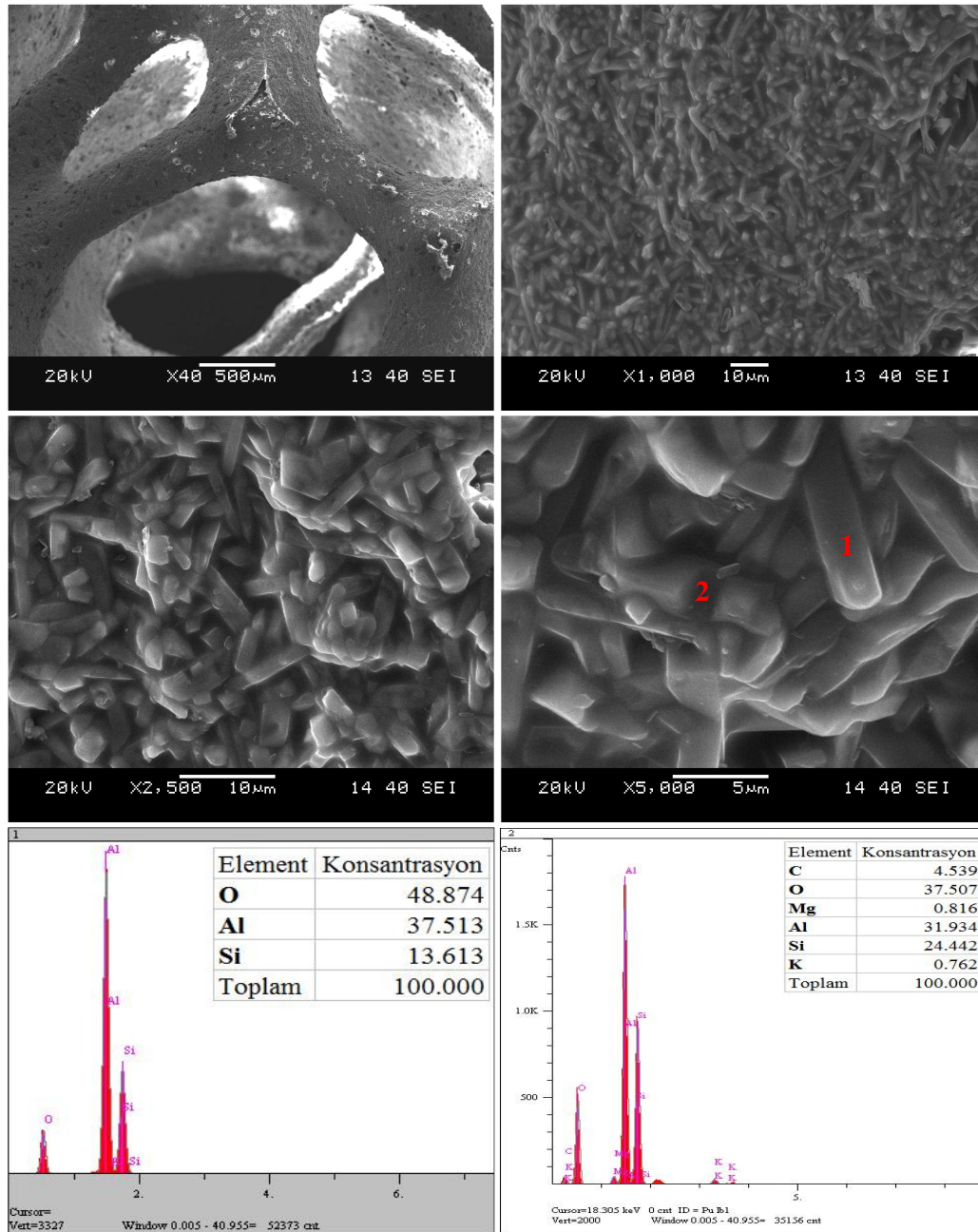
Mullit esaslı ve silisyum karbür katkılı numunelere ait SEM mikroyapı görüntüleri ve SEM-EDS analizleri Şekil 3.45-3.49'da verilmiştir.



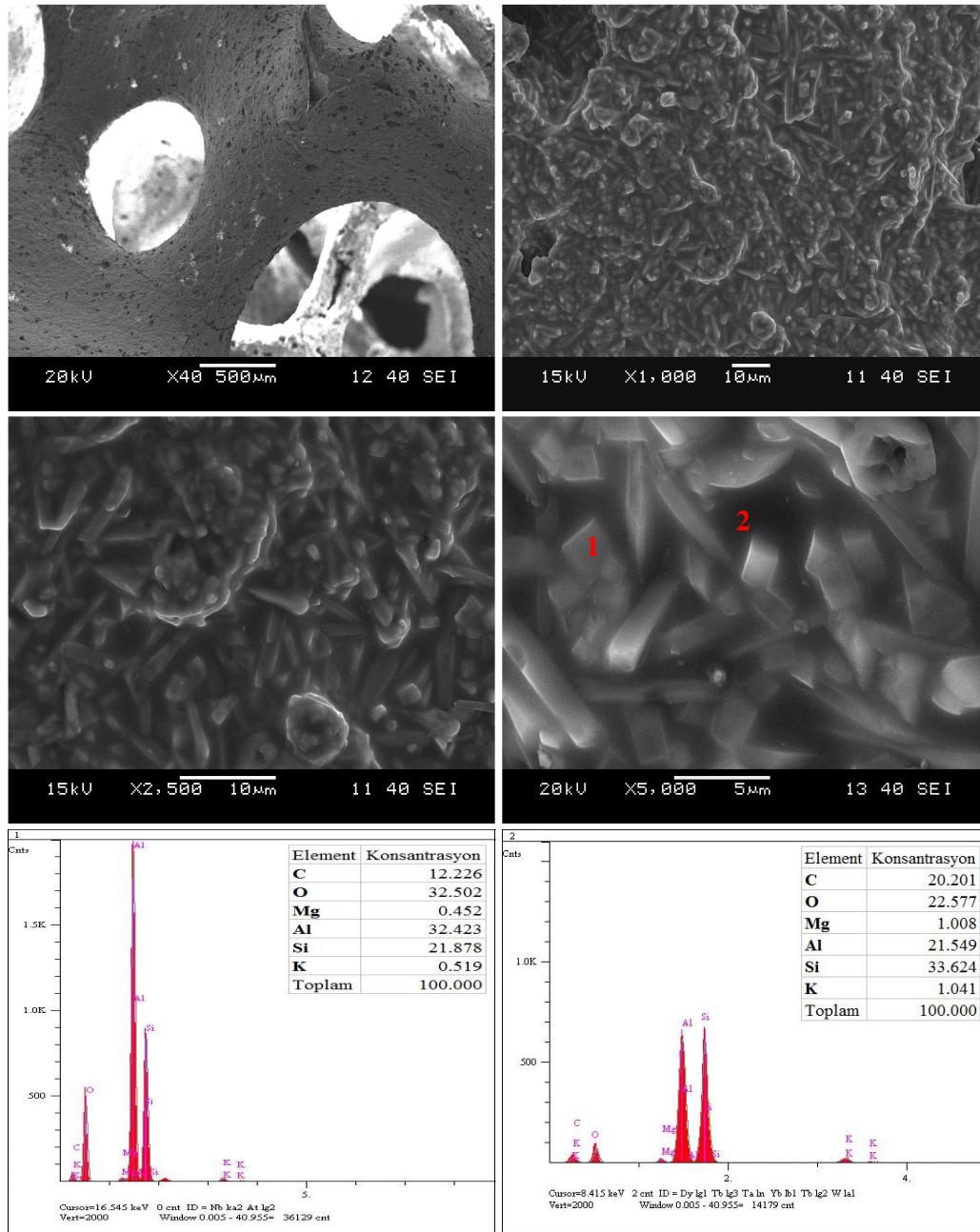
Şekil 3.45 SiC katkısız mullit numunede (M0) mikroyapı görüntü ve analizleri.



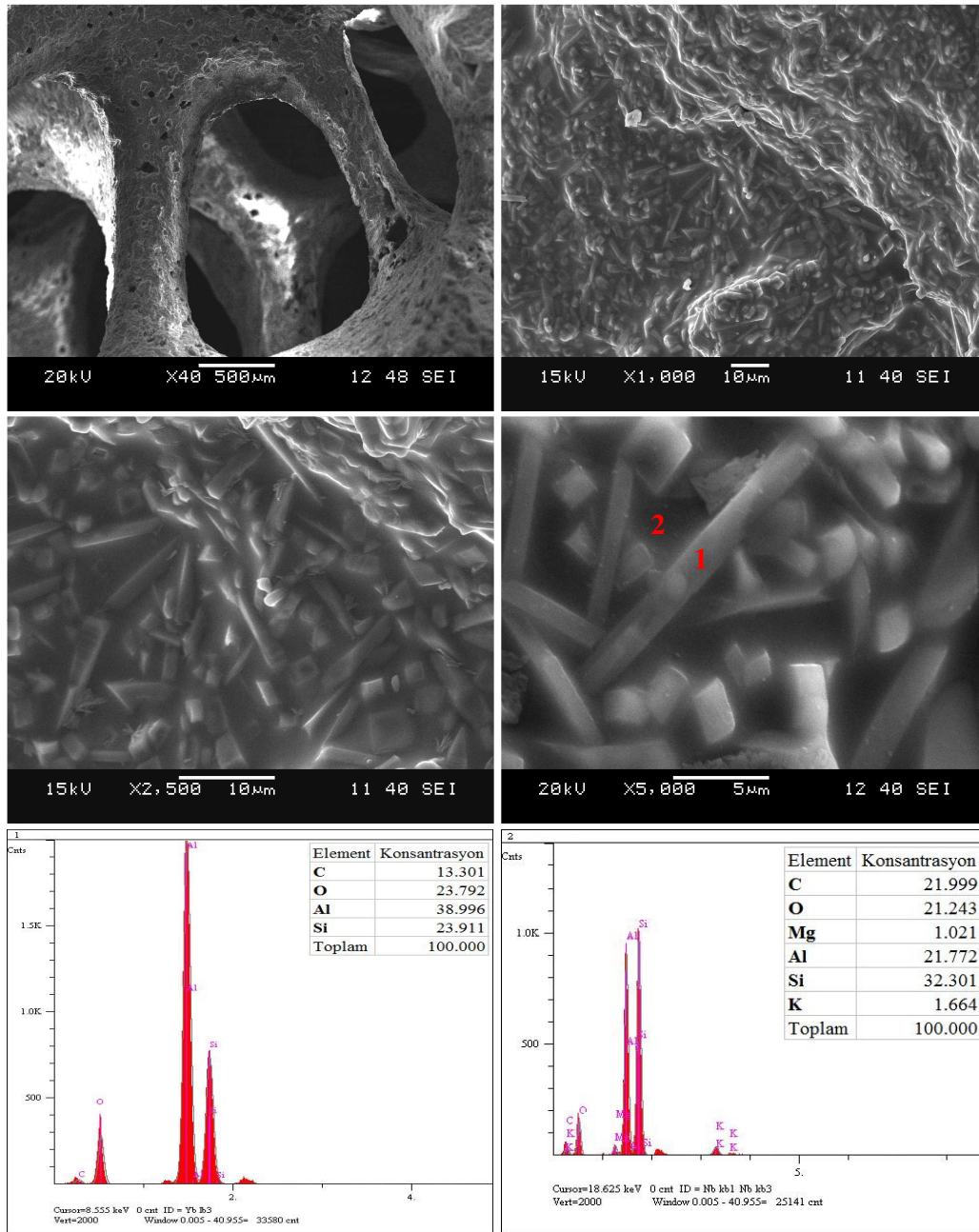
Şekil 3.46 % 5 SiC katkılı mullit numune (M5) mikroyapı görüntü ve analizleri.



Şekil 3.47 % 10 SiC katkılı mullit numunede (M10) mikroyapı görüntü ve analizleri.



Şekil 3.48 % 15 SiC katkılı mullit numunedeki (M15) mikroyapı görüntü ve analizleri.



Şekil 3.49 % 20 SiC katılı Mullit numunede (M20) mikroyapı görüntü ve analizleri.



Mullit filtrelerin mikroyapı analizleri için kırık numunelerden 40x, 1000x, 2500x ve 5000x büyütmelede mikroyapı görüntüleri alınmıştır. Ayrıca mikroyapı içerisindeki tane yapılardan ve etrafındaki matriks bölgelerden alınan SEM-EDS analizleri de mikroyapı görüntüleri ile birlikte değerlendirilerek elde edilen bulgular aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

—Mullit esaslı katkısız numunede (M0), hücre ve strut yapısının 40x büyütmede homojen bir yapıda ve çok az gözeneklilik ihtiva ettiği görülmektedir. Yüksek büyütmedeki diğer mikroyapı görüntülerinde birincil ve ikincil mullit taneleri ile birlikte yapıda reaksiyona girmemiş korund fazına ait taneler ve bu taneler arasındaki boşluklar görülmektedir. Şekil 3.45’de 5000x büyütmedeki 1 ve 2 numaralı tanelerin EDS analizlerinde, 1 numaralı tanenin mullit sitokiyometrisine (O:48,83, Al:38,03, Si:13,14) uygun ikincil mullit tane morfolojisinde olduğu 2 numaralı tanenin ise korund sitokiyometrisine (Al:52,95, O:47,06) uygun tane yapısında olduğu anlaşılmıştır.

—% 5 SiC katkılı mullit numunede (M5), 40x büyütmede bileşimdeki silisyum karbürün oksitlenmesinden dolayı meydana gelen CO gaz çıkışı sonrası strut yüzeyinde ve hücre duvarında kısmen gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. M0 serisindeki mikroyapıdaki gibi yine bu seride de reaksiyona girmemiş korund taneleri görülmekle birlikte 5000x büyütmedeki mikroyapı görüntüsünde korund tanesi (Şekil 3.46’da 1 numaralı yer) etrafında mullit faz dönüşümü tamamlanmadan soğuyarak katılmış cam yapı (Şekil 3.46’da 2 numaralı yer) açık bir şekilde görülmektedir. 5000x büyütmedeki 1 ve 2 numaralı tanelerin EDS analizlerinde, 1 numaralı yapının yüksek Al içeriğinden dolayı korund tanesine ait olduğu ancak Si, O gibi elementlerin varlığı ile yüzeyinin cam faz ile kaplandığı anlaşılmaktadır. 2 numaralı camı yapının EDS analizinde ise yüksek Si içeriğinden dolayı cam fazına ait olduğu anlaşılmaktadır.

—% 10 SiC katkılı mullit numunede (M10), mikroyapıda diğer iki seride tespit edilen korund tanelerinin görülmediği ve mullit tanelerinin birbirlerine sıkı bir şekilde temas halinde olduğu görülmektedir. Şekil 3.47’de 5000x büyütmedeki 1 ve

2 numaralı yerlerden alınan EDS analizlerinde, 1 numaralı yapının sitokiyometrik ve morfolojik olarak ikincil mullit tanesine ait olduğu anlaşılmaktadır. 2 numaralı bölgenin ise mullit sitokiyometrisindeki Al ve O elementlerine nazaran daha fazla Si içermesinden dolayı tane sınırında teşekkül eden alümina silikat içerikli camı faz olduğu düşünülmüştür. Ayrıca bu bölgedeki EDS analizinde % 5 oranında C elementi tespit edilmesi muhtemelen bu camı faz içerisinde SiC tanelerinin varlığını işaret etmektedir.

—% 15 ve 20 SiC katkılı mullit numunelerde (M15 ve M20), diğer serilerdeki yapılardan farklı olarak mullit tanelerin matris bir yapı içinde dağıldığı görülmektedir. Tane (Şekil 3.48 ve 3.49'daki 1 numaralı yerler) ve matris yapılarından (Şekil 3.48 ve 3.49'daki 2 numaralı yerler) alınan EDS analizlerinde matris yapı içerisinde tane yapısından farklı olarak daha yüksek C ve Si elementleri tespit edilmesi SiC tanelerinin bu bölgelerde yer aldığına işaret etmektedir. Matris yapıda Si ve C elementleri dışında Al ve O ihtiva etmesi bu bölgelerin SiC taneleri içeren alümina silikat esaslı camı faz olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca tanelerden alınan EDS analizlerinde de önemli oranda C elementi tespit edilmesi söz konusu alümina silikat esaslı camı fazın sadece tane sınırlarında yer almadığı tane yüzeylerini de kapladığı düşünülmektedir.

SEM mikro yapı görüntüleri ve EDS analizleri birlikte değerlendirildiğinde, katkısız numunelerde daha yoğun bir strut ve hücre duvarı yapısı olduğu, katkılı numunelerin ise silisyum karbürün oksitlenme reaksiyonu neticesinde açığa çıkan CO gazının yapıda bıraktığı boşluklardan dolayı gözenekli yapıda olduğu görülmüştür. M0 ve M5 serilerinde reaksiyona girmemiş korund taneleri açık bir şekilde görülmekle birlikte M5 serisinde mullit dönüşümü için korund ile sıvı silikat fazın tamamlanmayan reaksiyonu da görülmüştür. M10 serisinde mikroyapıda sadece mullit taneleri gözlenirken artan SiC katkısına bağlı olarak M15 ve 20 serilerinde camı faz oranının arttığı ve mullit tanelerinin SiC içeren alümina silikat esaslı camı faz içinde dağıldığı görülmüştür.

## BÖLÜM DÖRT

### GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

#### 4.1 Sonuçlar

— Kordiyerit ve mullit esaslı seramik köpük filtre üretiminde kullanılacak uygun polimer sünger malzemesinin seçimine yönelik yapılan karakterizasyon çalışmaları sonrasında FOSECO firması tarafından üretilen seramik filtrelerde kullanılan süngerlerin organik yapısının ve termal davranışlarının diğer örneklerle benzerliğinin yanında yüzey kalitesinin oldukça iyi olması dikkat çeken en önemli husus olmuştur. Bu açıdan değerlendirildiğinde yüzey kalitesi bakımından karşılaştırılan örnekler arasında bu sünger örneklerinden sonra en iyi olan A serisinin (Arslan Sünger A.Ş.) istenilen yoğunluklarda (10, 20 ve 30 PPI) olması ve yurt içinden temin edilebilmesinden dolayı tercih edilmiştir.

— Kordiyerit fazı sentezi için sinter magnezya, talk, Seydişehir alüminası, kaolen ve kuvars hammaddelerinden oluşturulan karışımların şekillendirilmesi sonrası 1300, 1350 ve 1400 °C'lerde yapılan sinterleme işlemleri neticesinde kordiyerit fazı sentezinin büyük oranda MKQ serisinde 1350 °C'de 1 saat sürede gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

— Mullit fazı sentezi için Seydişehir alüminası, kaolen, kuvars, gipsit ve magnezya hammaddelerinden oluşturulan karışımların şekillendirilmesi sonrası 1400, 1500 ve 1600 °C'lerde yapılan sinterleme işlemleri neticesinde mullit fazı sentezinin Seydişehir alüminasının kalsine edilerek karışımında kullanıldığı A2K-G serisinde 1600 °C'de 4 saat sürede gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

— Darvan 821A ve Dolapix-CE64 kodlu dağıtıcıların kullanılarak en iyi akışkanlığın sağlandığı karışımlar: Kordiyerit esaslı solüsyonlar için % 50 katı oranında ve % 0,6 oranında Darvan 821A kullanılarak, Mullit esaslı solüsyonlar için % 65 katı oranında ve % 0,8 oranında Dolapix-CE64 kullanılarak elde edilmiştir.

— Kordiyerit ve mullit esaslı filtre numunelerinin şekillendirilmesinde yapılan ön çalışmalar neticesinde replikasyon yöntemiyle şekillendirme işleminin gerçekleştirilebileceği solüsyonlardaki en yüksek katı oranı kordiyerit için % 57 mullit için % 67 olarak belirlenmiştir. Bu ön çalışmalarda silisyum karbür katkısının kordiyerit ve mullit esaslı solüsyonun reolojik özellikleri ve sinterleme davranışları üzerindeki etkileri dikkate alınarak katkı oranları % 0, 5, 10, 15 ve 20 olacak şekilde belirlenmiştir.

— Kordiyerit ve mullit esaslı numunelerin sinterleme işlemlerinde faz dönüşüm sıcaklık ve sürelerinin yanı sıra polimer süngerin kontrollü bir şekilde yapıdan uzaklaştırılabilmesi için DTA-TG analizlerindeki veriler de dikkate alınmıştır. Bu veriler doğrultusunda numuneler 1 °C/dk ısıtma hızıyla 600 °C'ye ve 5 °C/dk ısıtma hızıyla faz dönüşümlerinin gerçekleştiği 1350 ve 1600 °C'ye ısıtılarak ve bu sıcaklıklarda 1 saat ve 4 saat sürede bekletme ile sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

— Kordiyerit esaslı filtre numunelerin karakterizasyon testleri sonuçlarında, % 10,90–22,78 aralığında küçülme davranışı gösterdiği ve silisyum karbür katkısı ile küçülme oranlarının azaldığı belirlenmiştir. Silisyum karbürün küçülme davranışları üzerindeki bu olumlu katkısı bileşimdeki kaolen oranının azalması ve oksitleyici atmosferde silisyum karbürün oksitlenmesi neticesindeki hacimsel büyümeden kaynaklandığı düşünülmüştür.

— Kordiyerit esaslı filtre numunelerin bulk yoğunluklarının 0,37–0,44 g/cm<sup>3</sup> aralığında değiştiği ve % 10 SiC katkısına kadar bulk yoğunluk değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir.

— Kordiyerit esaslı filtre numunelerin gerçek yoğunluklarının 2,62–2,71 gr/cm<sup>3</sup> aralığında değiştiği, literatürde saf kordiyeritin 2,51 gr/cm<sup>3</sup> olarak belirtilen yoğunluğundan daha yüksek değerlerin elde edilmesi filtre numunelerinin faz yapısında belirlenen kordiyerite göre nispeten daha yüksek yoğunluktaki spinel, forsterit gibi fazlardan kaynaklandığı düşünülmüştür.

— Kordiyerit esaslı filtre numunelerin bağıl yoğunluk değerlerinin tıpkı bulk yoğunluk değerlerinde olduğu gibi % 10 SiC katkısına kadar arttığı ve bu katkı oranından sonra nispeten azaldığı tespit edilmiştir.

— Kordiyerit esaslı filtre numunelerin eğme mukavemeti değerlerinin 0,91–1,10 MPa aralığında değiştiği ancak silisyum karbür katkısına bağlı olarak düzenli bir değişimin olmadığı görülmüş ve bu durumun nedeni tam olarak anlaşılamamıştır.

— Kordiyerit esaslı filtre numunelerin basma mukavemeti değerlerinin 0,51–0,95 MPa aralığında değiştiği ve silisyum karbür katkısız kordiyerit esaslı numunede 0,51 MPa ölçülen değer % 10 SiC katkısında yaklaşık iki kat artarak 0,95 MPa ulaştığı ancak bu katkı oranından sonra nispeten azaldığı tespit edilmiştir.

— Kordiyerit esaslı filtre numunelerin basma mukavemeti değerlerinin literatürde köpük seramiklerin basma mukavemetinin yapısal parametrelere bağlılığını ifade eden bağıntıdaki gibi bağıl yoğunluk ve strut mukavemeti ile orantılı olarak değiştiği anlaşılmıştır. Basma mukavemeti değerlerinin bağıl yoğunluktaki gibi % 10 SiC katkısına kadar arttığı ve bu değerden sonra nispeten azaldığı görülmüştür. Ayrıca aynı bağıl yoğunluktaki serilerin (C0-C15, C5-C20) faz yapıları dikkate alındığında silisyum karbür katkısı yüksek olan ve XRD analizinde faz yapısında SiC fazının tespit edildiği serilerde basma mukavemeti değerlerinin yüksek çıkması söz konusu değerlerin bağıl yoğunluğa olduğu kadar faz yapısına dolayısıyla strut mukavemetine bağlılığını göstermiştir.

— Kordiyerit esaslı filtre numunelerin faz yapılarının analizinde silisyum karbür katkısız seride kordiyerit fazı ile birlikte spinel ve forsterit fazının tespit edilmesi tam olarak faz dönüşümünün sağlanmadığını göstermiştir. % 10 SiC katkı oranından sonra özellikle 15 ve 20 SiC katkılarında faz yapısında silisyum karbürün yer aldığı ve % 20 katkı oranında da safsızlıkların azalmasında silisyum karbürün etkili olduğu görülmüştür.

— Kordiyerit esaslı filtre numunelerin mikroyapı analizlerinde strut ve hücre duvarlarında silisyum karbürün oksitlenme reaksiyonu nedeniyle gözenekler oluştuğu görülmüştür. Genel itibari ile mikroyapının tane yüzeylerini örten camsı görünümlü bir yapıda olduğu anlaşılmıştır. Belirgin bir tane morfolojisi gözlenememekle birlikte mikroyapıda görülen taneler ve yoğun camsı görünümlü yapılar arasında en önemli fark K, Fe gibi safsızlıkların camsı görünümdeki yoğun yapı içerisinde daha çok yer aldığı tespit edilmiş olmasıdır. % 0, 5, 10 SiC katkılı serilerde teorik olarak hesaplanan kordiyerit sitokiyometrisine nispeten yakın bileşimde yapıların olduğu anlaşılmış ve % 15 ve 20 SiC katkısında mikroyapıda SiC tanelerin varlığı tespit edilmiştir.

— Mullit esaslı filtre numunelerin karakterizasyon testleri sonuçlarında, % 5,18–17,52 aralığında küçülme davranışı gösterdiği ve silisyum karbür katkısı ile küçülme oranlarının azaldığı belirlenmiştir.

— Mullit esaslı filtre numunelerin bulk yoğunluklarının 0,41-0,48 gr/cm<sup>3</sup> aralığında değiştiği ve % 10 SiC katkısına kadar bulk yoğunluk değerlerinin azaldığı bu katkı oranından itibaren tekrar arttığı belirlenmiştir.

— Mullit esaslı filtre numunelerin gerçek yoğunluklarının 2,62–2,89 gr/cm<sup>3</sup> arasında değiştiği ancak elde edilen değerlerin literatürde verilen saf mullitin yoğunluk değerinden (3,16 gr/cm<sup>3</sup>) düşük çıkması teorik yoğunluğa ulaşamadığını göstermiştir. Mullit faz dönüşümünün tamamen gerçekleşmemesinden dolayı yapıda serbest halde kalan korund içerikli serilerde (M0 ve M5) yoğunluk değerleri diğer serilere nazaran yüksek çıkmasına neden olarak korundun mullite göre nispeten daha yüksek yoğunluğa sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

— Mullit esaslı filtre numunelerin bağıl yoğunluk değerlerinin bulk yoğunluk değerlerine nispeten benzer şekilde % 10 SiC katkısına (C10) kadar azaldığı ve bu katkı oranından sonra arttığı tespit edilmiştir.

— Mullit esaslı filtre numunelerin eğme mukavemeti değerlerinin 0,33–0,80 MPa aralığında değiştiği ancak silisyum karbür katkısına bağlı olarak düzenli bir değişim ve artışın olmadığı tespit edilmiştir.

— Mullit esaslı filtre numunelerin basma mukavemeti değerlerinin 0,42–1,11 MPa aralığında değiştiği ve % 5 SiC katkısından sonra mukavemet değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

— Mullit esaslı filtre numunelerin basma mukavemeti değerlerinin bağlı yoğunluktaki değişime nispeten benzerlik gösterdiği, strut mukavemeti açısından değerlendirildiğinde ise yapıdaki korund, mullit ve silisyum karbür fazlarına ve taneler arası boşluk ve camsı faza bağlı olarak mukavemet değerlerinin izah edilebilir şekilde değişimler gösterdiği anlaşılmıştır.

— Mullit esaslı filtre numunelerin faz yapılarının analizinde M0 ve M5 serilerinde yapıdaki serbest korund nedeniyle mullit faz dönüşümünün tamamen gerçekleşmediği anlaşılmıştır. % 5 SiC katkısının korund fazının pik şiddetlerini azaltarak mullit faz dönüşümüne katkı sağladığı ve % 10 SiC katkısında da yapının büyük oranda mullite dönüştüğü anlaşılmıştır. % 15 ve 20 SiC katkılarında faz yapısında mullit fazı ile birlikte silisyum karbürün de yer aldığı tespit edilmiştir.

— Mullit esaslı filtre numunelerin mikroyapı analizlerinde strut ve hücre duvarlarında silisyum karbürün oksitlenme reaksiyonu nedeniyle gözenekler olduğu görülmüştür. Genel itibari ile mikroyapının birincil ve ikincil mullit taneleri ile birlikte M0 ve M5 serilerinde reaksiyona girmemiş korund taneleri M15 ve M20 serilerinde taneler arası SiC içerikli camsı alümina silikat fazından olduğu anlaşılmıştır.

## 4.2 Öneriler

Tez çalışması kapsamında yapılan testler ve analizler neticesinde elde edilen bulgular ile daha iyi özelliklere sahip kordiyerit ve mullit esaslı seramik filtre üretimine yönelik öneriler su şekilde sunulmuştur:

— Açık gözenekli seramik malzeme üretiminde iskelet yapıyı oluşturan polimer sünger yapının yüzey kalitesinin sürekli ve düzgün bir kaplama elde etmek için önemli olduğu ve üretimde daha iyi yüzey kalitesine sahip ve düzgün geometride kesilmiş sünger numunelerinin kullanılması gerektiği,

— Kordiyerit ve mullit faz sentezinde hammadde tercihinde safsızlık, plastiklik ve ağırlık kaybı oranları dikkate alınarak hem daha yüksek verimde faz dönüşümünün sağlanması hem de bu fazları oluşturacak hammadde karışımlarından yüksek katı içeriğinde solüsyonların hazırlanabilmesi için proses parametrelerinin geliştirilmesi gerektiği,

— Silisyum karbür katkılı filtre malzemelerinde hücre duvarı ve strut yapısında oluşan gözenekli yapının beraberinde getireceği yüksek yüzey alanı egzoz emisyonlarındaki gibi katı partikül filtrasyonunda avantaj sağlayabileceği düşünülebilir ancak sıvı metal filtrasyonu için ise korozyon davranışı açısından tehlikeli olabileceğinin de düşünülmesi gerektiği,

— Nihai filtre malzemelerin mikroyapı analizlerinde tespit edilen Na, Mg, K, Fe, Ca gibi elementlerin yer aldığı camsı fazın bu malzemelerin özellikle yüksek sıcaklıklardaki sürünme davranışını ve termal şok direncini olumsuz etkileyebileceğinin de düşünülmesi gerektiği önerilebilir.



**KAYNAKLAR**

- Aubrey, L. S., Schmahl, J. R. ve Cummings, M. A. (1993). Application of advanced reticulated ceramic foam filter technology to produce clean steel castings. *AFS Transactions*, 59-69.
- Başpınar, M. S. (2005). Mullit refrakterlerde bağlayıcı fazın optimizasyonu. *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, 8-20.
- Bhaduri, S. B. (1994). Science and technology of ceramic foams. *Advanced Performance Materials*, 1, 205-220.
- Brockmeyer, J. W. ve Aubrey, L. S. (1987). Application of ceramic foam filters in molten metal filtration. *Ceramic Engineering Science Processing*, 8 (2), 63-74.
- Brown, D. D. ve Green, D. J. (1994). Investigation of strut crack formation in open cell alumina ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (6), 1467-1472.
- Buciuman, F. C. ve Czarnetzki, B. K. (2003). Ceramic foam monoliths as catalyst carriers. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 1863-1869.
- Colombo, P. (2002). Ceramic foams: fabrications, properties, and applications. *Key Engineering Materials*, 206 (213), 1913-1918.
- Colombo, P. ve Bernardo, E. (2003). Macro and micro cellular porous ceramics from preceramic polymers. *Composites Science and Technology*, 63, 2353-2359.
- Colombo, P. (2005). Guest editorial. *Advances in Applied Ceramics*, 104 (1), 3.
- Chu, M.C., Sato, S., Kobayashi, Y. ve Ando, K. (1996). *Japan Society of Mechanical Engineering*, 39 (2), 259-265.

- Dhara, S. ve Bhargava, P. (2003). A simple direct casting route to ceramic foams. *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 1645-1650.
- Dhara, S., Pradhan, M., Ghosh, D. ve Bhargava, P. (2005). Nature inspired novel processing routes for ceramic foams. *Advances in Applied Ceramics*, 104 (1), 9-21.
- Dhara, S. ve Bhargava, P. (2006). Influence of slurry characteristics on porosity and mechanical properties of alumina foams. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 3 (5), 382-392.
- Goren, R., Ozgur, C. ve Gocmez, H. (2006). The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures. *Ceramic International*, 32, 53-56.
- Goren, R., Gocmez, H. ve Ozgur, C. (2006). Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina. *Ceramic International*, 32, 407-409.
- Gören, R. ve Marşoğlu, M. (1998). Metalik eriyiklerin temizlenmesinde filtreler ve köpük filtre üstünlükleri. *Metal Makina Dergisi*, Ocak, 56-64.
- Gören, R., Öz Saraç, U. ve Marşoğlu, M. (1998). Metalik sıvıların temizlenmesinde ileri süreç: filtrasyon-I. *Metalürji Dergisi*, 112, 27-30.
- Gören, R., Öz Saraç, U. ve Marşoğlu, M. (1999). Metalik sıvıların temizlenmesinde ileri süreç: filtrasyon-II. *Metalürji Dergisi*, 120, 15-18.
- Han, Y., Li, J., Wei, Q. ve Tang, K. (2002). The effect of sintering temperatures on alumina foam strength. *Ceramic International*, 28, 755-759.
- Han, Y. S., Li, J. B. ve Chen, Y. J. (2003). Fabrication of bimodal porous alumina ceramics. *Materials Research Bulletin*, 38, 373-379.

- Jain, V., Johnson, R., Ganesh, I., Saha, B. P. ve Mahajan, Y.R. (2003). Effect of rubber encapsulation on the comparative mechanical behavior of ceramic honeycomb and foam. *Materials Science and Engineering*, A347, 109-122.
- Jaunich, H., Aneziris, C. G. ve Hubalkova, J. (2004). Innovative filter and feeder approaches for advanced metal casting technologies. *Interceram Refractories Manual*, 18-21.
- Jayasinghe, S. N. ve Edirisinghe, M. J. (2002). A novel method of forming open cell ceramic foam. *Journal of Porous Materials*, 9, 265-273.
- Luyten, J., Coymans, J. ve Wilde, A. D. (2002). Reaction bonded composite foams. *Advanced Engineering Materials*, 4 (12), 925-927.
- Luyten, J., Thijs, I., Vandermeulen, W., Mullens, S., Wallaey, B. ve Mortelmans, R. (2005). Strong ceramic foams from polyurethane templates. *Advances in Applied Ceramics*, 104 (1), 4-8.
- Luyten, J., Mullens, S., Coymans, J., De Wilde, A. M., Thijs, I. ve Kemps, R. (2009). Different methods to synthesize ceramic foams. *Journal of European Ceramic Society*, 29, 829-832.
- Mei, S., Yang, J. ve Ferreira, J. M. F. (2001). Cordierite based glass-ceramics processed by slip casting. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 185-193.
- Montanaro, L., Tulliani, J. M., Perrot, C. ve Negro, A. (1997). Sintering of industrial mullites. *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 1715-1723.
- Montanaro, L., Jorand, Y., Fantozzi, G. ve Negro, A. (1998). Ceramic foams by powder processing. *Journal of European Ceramic Society*, 18, 1339-1350.

- Nangrejo, M. R., Bao, X. ve Edirisinghe, M. J. (2000). Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers. *Journal of European Ceramic Society*, 20 (11), 1777-1785.
- Negahdari, Z. ve Solati, M. (2005). Fabrication of reticulated porous mullite refractories as a molten metal filter. *9<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress on Refractories*.
- Nor, M. A. M., Hong, L. C., Ahmad, Z. A. ve Akil, H. M. (2008). Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method. *Journal of Material Processing Technology*, 207, 235-239.
- Oliveira, F. A. C., Dias, S., Vaz, M. F. ve Fernandes, J. C. (2006). Behavior of open-cell cordierite foams under compression. *Journal of European Ceramic Society*, 26, 179-186.
- Paiva, A. E. M., Sepulveda, P. ve Pandolfelli, C. (1999). Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters. *Journal of Materials Science*, 34, 2641-2649.
- Peng, H. X., Fan, Z. ve Evans, J. R. G. (2000). Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam. *Ceramics International*, 26, 887-895.
- Prabhakaran, K., Gokhale, N. M., Sharma, S.C. ve Lal, R. (2005). A novel process for low-density alumina foams. *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (9), 2600-2603.
- Pradhan, M. ve Bhargava, P. (2005). Effect of sucrose on fabrication of ceramic foams from aqueous slurries. *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (1), 216-218.

- Richerson, D. (1992). *Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and Use in Design* (2nd.ed.), New York: Marcel Dekker.
- Scheffler, M. ve Colombo, P. (Eds.). (2005). *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. Weinheim: Wiley.
- Senguttuvan, T. D., Kalsi, H. S., Sharda, S. K. ve Das, B. K. (2001). Sintering behavior of alumina rich cordierite porous ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 67, 146-150.
- Shackelford, J. F. ve Alexander, W. (Eds.). (2001). *Materials Science and Engineering Handbook* (3rd. ed.), Boca Raton: CRC Press
- Sharafat, S., Ghoniem, N., Williams, B. ve Babcock, J. (2004). An innovative solid breeder material for fusion applications. *ANS Topical Meeting on the Technology of Fusion Energy*, 16, 14-16
- She, J. H. ve Ohji, T. (2003). Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 80, 610-614.
- Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E. ve Gauckler, L. J. (2006). Processing routes to macroporous ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (6), 1771-1789.
- Tang, F., Fudouzi, H., Uchikoshi, T. ve Sakka, Y. (2004). Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. *Journal of European Ceramic Society*, 24, 341-344.
- Taslicukur, Z., Balaban, C. ve Kuskonmaz, N. (2007). Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene. *Journal of European Ceramic Society*, 27, 637-640.

- Topateş, G. (2003). Farklı magnezyum kaynaklarından kordierit üretimi. *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, 17-18.
- Vedula, V. R. (1997). Thermal cycling behavior of open cell ceramic foams. *Ph.D.Dissertation*. Pennsylvania State University: University Park.
- Viswabaskaran, V., Gnanam, F. D. ve Balasubramanian, M. (2004). Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application. *Applied Clay Science*, 25, 29-35.
- Yalamaç, E. ve Akkurt, S. (2006). Additive and intensive grinding effects on the synthesis of cordierite, *Ceramic International*, 32, 825-832.
- Zhu, X., Jiang, D. ve Tan, S. (2001). Improvement in the strength of reticulated porous ceramics by vacuum degassing. *Materials Letters*, 51, 363-367.
- Zhu, X., Jiang, D., Tan, S. ve Zhang, Z. (2001). Improvement in the strut thickness of reticulated porous ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (7), 1654-1656.
- Zhu, X., Jiang, D. ve Tan, S. (2002). Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics. *Materials Science and Engineering*, A323, 232-238.
- Woyansky, J. S., Scott, C. E. ve Minnear, W. P. (1992). Processing of porous ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 71(11), 1674-1682.
- Wen, Z. H., Han, Y. S., Liang, L. ve Li, J. B. (2008). Preparation of porous ceramics with controllable pore sizes in an easy and low-cost way. *Materials Characterization*, 59, 1335-1338.