

AKÜ FEMÜBİD 16 (2016) 035703 (734-746)

AKU J. Sci.Eng. 16 (2016) 035703 (734-746)

DOI: 10.5578/fmbd.41393

Araştırma Makalesi / Research Article

Niştayla Konsolidasyon Yöntemiyle Gözenekli Silika Esaslı Seramiklerin Üretimi

Ayşe KALEMTAŞ¹Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bursa.

e-posta: ayse.kalemtas@btu.edu.tr

Geliş Tarihi: 07.09.2016

; Kabul Tarihi: 13.12.2016

Özet

Anahtar kelimeler

Niştayla
konsolidasyon;
Gözenekli seramik;
Silisyum nitrid;
Boraksdekahidrat;
Kristobalit.

Bu çalışmada, niştayla konsolidasyon yöntemi kullanılarak hazırlanan gözenekli kristobalit esaslı seramiklerin göreceli olarak düşük sıcaklıkta üretilmiştir. Başlangıç tozu olarak Si_3N_4 tozu, sinterleme ilavesi olarak ise boraksdekahidrat ile ticari bir kaolen kullanılmıştır. Gözenek oluşturuca olarak ise mısır niştası kullanılmıştır. Sinterleme koşullarına bağlı olarak (1000-1200°C'de 1 saat sinterleme) oldukça düşük yığınsal yoğunluk (0,83-1,08 g/cm³) ve yüksek gözenekliliğe sahip (%53-73) seramiklerin üretildiği belirlenmiştir. Sinterleme hava atmosferinde gerçekleştirilmiş ve uygulanan ısı işlem esnasında Si_3N_4 tozunun oksidasyona uğraması sonucunda yapıda ana faz olarak kristobalit fazının oluştuğu XRD analizleriyle belirlenmiştir. Mikroyapı incelemelerinde niştayla konsolidasyon yöntemiyle üretilen seramiklerin yüksek oranda gözeneğe sahip olduğu ve yapıda ortalama 80-100 µm ile birkaç µm ile sınırlı iki farklı boyut dağılımına sahip gözeneğin oluştuğu belirlenmiştir.

Production of Porous Silica Based Ceramics via Strach Consolidation Method

Abstract

Keywords

Starch consolidation;
Porous ceramics;
Silicon nitride;
Boraxdecahydrate;
Cristobalite.

In this study, fabrication of cristobalite based porous ceramics was carried out via starch consolidation technique and sintering process was performed at relatively low temperatures. Si_3N_4 powder was used as starting material and as sintering aids boraxdecahydrate and a commercial kaolin was selected. Corn starch was used as pore forming agent. It was determined that light weight (0.83-1.08 g/cm³) and highly porous (53-73%) ceramics were produced depending on the sintering conditions (sintering at 1000-1200°C for 1 hour). Sintering was performed under atmospheric conditions and during the heat treatment procedure Si_3N_4 powder was oxidized to cristobalite phase and this was confirmed by XRD analysis. Microstructural analysis revealed that highly porous ceramics with a bimodal distribution of pore sizes, 80-100 µm and a few µm, were fabricated via starch consolidation technique.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Genel olarak değerlendirildiğinde; gözenek yapısı, boyut ve dağılımı gibi kontrol edilebilir gözenek özelliklerine sahip olan malzemelerin, yoğun malzemeler ile karşılaştırıldığında çok daha farklı ve özel davranışlar sergiledikleri görülmektedir. (Kumar & Kim, 2016; Loh & Choong, 2013; Ohji & Fukushima, 2012) Günümüzde gözenekli seramik malzemelerin uygulama alanlarının her geçen gün genişlediği ve buna bağlı olarak da bu alanda

yapılan bilimsel çalışmaların da belirgin bir şekilde arttığı bilinmektedir. (Bose & Tarafder, 2012; Dittmann, Koos, & Willenbacher, 2013; Eom, Kim, & Raju, 2013; Galán-Arboledas, Cotes, Martínez, & Bueno, 2016; Gregorová et al., 2016; Hammel, Ighodaro, & Okoli, 2014; Kalemtas et al., 2013; Konegger, Patidar, & Bordia, 2015; Kumar & Kim, 2016; Loh & Choong, 2013; Mohanta, Kumar, Parkash, & Kumar, 2014; Novais, Seabra, & Labrincha, 2014; Ohji & Fukushima, 2012; Seuba,

Deville, Guizard, & Stevenson, 2016; Tampieri, Celotti, Sprio, Delcogliano, & Franzese, 2001; Topateş, Bilgiç, Kalemtaş, Aydın, & Özey; Werner, Besser, Brandes, Kroll, & Rezwan, 2014)

Gözenekli seramik malzemeler filtrasyon (dizel emisyon, eriyik metal, toz, kurum, gaz, su, vb.), ısı izolasyon, ısı değıştiriciler, elektrodlar, sensörler, membranlar, gaz beki, biyomedikal uygulamalar, katalizör, katalizör destekleri, piezoelektrik seramikler, radyant brulörler, sandviç yapılar için hafif çekirdekler ve kompozit üretiminde altlık olarak kullanım gibi çok çeşitli uygulama alanlarında, geniş bir kullanım potansiyeline sahip, önemli bir malzeme grubudur. (Arslan & Kalemtaş, 2005; Guzman, 2003; Hammel et al., 2014; Han, Feng, Yin, & Ye, 1997; Metsger, Driskell, & Paulsrud, 1982; Mujeebu, Abdullah, Bakar, Mohamad, & Abdullah, 2009; Nettleship, 1996; Ohji & Fukushima, 2012; Pavese, Valle, & Badini, 2007; Rittersma, 2002; Studart, Gonzenbach, Tervoort, & Gauckler, 2006)

Gözenekli seramiklerin ağ yapıya sahip (hem matris hem de takviye fazının yapıda sürekli olduğu) kompozit malzemelerin üretiminde altlık olarak kullanımı özellikle seramik-metal kompozit üretiminde günümüzde çalışılmakta olan güncel bir konudur. (Han et al., 1997; Lii, Huang, & Chang, 2002; Lu, Li, Yang, & Li, 2016; Lu et al., 2010; Manfredi et al., 2010; Wang et al., 2015; Wu & Han, 2007) Partikül takviyeli kompozitler yerine hem matris hem de takviye fazının yapıda sürekli olduğu ağ yapıli kompozitlerin üretiminin ilgi çekme nedenleri şu şekilde özetlenebilir: Ağ yapıli kompozitlerde özelliklerin yöne bağıli değışim göstermemesi, takviye fazının yapıda homojen dağılmış olması, fiziksel ve mekanik özelliklerinin homojen olması ve kompozitin nispeten daha kararlı olması. (Agrawal & Sun, 2004; Hong, Zhang, Han, & He, 2005; Pavese, Fino, Valle, & Badini, 2006) Ayrıca bu yöntem kullanılarak üretilen kompozitlerde hacimce $\geq 70\%$ 'lere varan seramik oranlarına ulaşmak da mümkün olmaktadır. Ağ yapıli seramik-metal kompozit malzemeler otomotiv endüstrisi, biyomedikal ve elektronik

paketleme uygulamaları gibi çok çeşitli alanlarda kullanım imkanı bulmaktadır. (Coldea, Swain, & Thiel, 2013; Daehn & Breslin, 2006; Li, Xiong, Liu, Bai, & Zhao, 2014) Ağ yapıya sahip seramik-polimer kompozitler alanındaki çalışmaların ise seramik-metal sistemlerine oranla nispeten sınırlı kaldığı görülmektedir. Ancak bu alanda son yıllarda farklı çalışmaların yürütülmeye başlandığı görülmektedir. (Hu, Du, & Chen, 2016a; Pezzotti, Kamada, & Miki, 2000; Tianchi, Dangsheng, & Tianle, 2010; Tilbrook, Moon, & Hoffman, 2005) Günümüzde seramik-polimer kompozitler pek çok uygulama alanında kullanım potansiyeli nedeniyle yoğun olarak çalışılmakta olan alanlardan bir diğeridir. Örneğin son yıllarda elektronik paketleme uygulamalarında izolasyon malzemesi olarak seramik-polimer kompozitlerin kullanımıyla ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu kompozitler göreceli olarak yüksek ısıli iletkenlik, daha yüksek güvenilirlik, yüksek mukavemet, düşük üretim maliyeti gibi önemli avantajlara sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle seramik-polimer kompozitler ticari ürüne dönüşme potansiyeli yüksek olan malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. (Hashin, 1983; Hu, Du, & Chen, 2016d; Huang, Jiang, & Tanaka, 2011) Polimerlerin ısıli iletkenlik değeri oldukça düşüktür. Seramik takviyeli kompozitlerin önemli avantajlarından biri de polimerlere oranla daha yüksek ısıli iletkenlik değeriyle sahip olmalarıdır. (Hu et al., 2016) Farklı seramik takviyeler kullanılarak hazırlanan polimer matrisli kompozitlerin ısıli iletkenlik değeriinin polimer matristen daha yüksek olduğu bildirilmektedir. (Hu et al., 2016) Polimer matrisli kompozitlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan seramik takviyelere örnek olarak alümina, silika, alüminyum nitür, titanyum oksit, karbon, silisyum karbür, bor nitür, silisyum nitür ve kil verilebilir. (Ahmad, Sarwar, & Mark, 1997; Dai et al., 2015; Gao, 2004; Gao & Zhao, 2015; Giang, Park, Cho, Ko, & Kim, 2013; Hu et al., 2016a; Kusunose, Yagi, Firoz, & Sekino, 2013; Lakshmikandhan, Chandramohan, Sethuraman, & Alagar, 2016; Lee & Yoo, 2016; Lee, Lee, Shanefield, & Cannon, 2008; Leventis, Palczer, McCorkle, Zhang, & Sotiriou-Leventis, 2005; Li & Hsu, 2010; Li & Hsu, 2011; Majhi, Choudhary, &

Maji, 2016; Park, An, Shin, Han, & Lee, 2015; Park, Heo, Choi, Oh, & Seo, 2011; Sato et al., 2010; Suzuki, Kiba, & Yamauchi, 2011; Yu et al., 2012; Zhou, Wang, Liu, & Xiong, 2010; Zhu et al., 2013)

Mikro ve nano boyutlu silika takviyeli polimer matrisli kompozitlerin özelliklerinin tane boyut ve dağılımı, tane morfolojisi ve seramik hacim kesri gibi çeşitli değişkenlere bağlı olarak incelendiği çok sayıda güncel yayın bulunmaktadır. (Adachi, Osaki, Araki, & Kwon, 2008; Kwon, Adachi, & Araki, 2008; Kwon, Adachi, Araki, & Yamaji, 2008; Lee & Yoo, 2016) Ancak bu kompozitler ağ yapılı değil partikül takviyeli kompozitlerdir. Partikül takviyeli kompozitlerde genelde 5-100 µm tane boyutuna sahip ve hacimce oranı yaklaşık olarak %15-30 arasında değişen dolgu oranlarının kullanıldığı bildirilmektedir. (Ragosta, Abbate, Musto, Scarinzi, & Mascia, 2005) Kullanılabilecek maksimum seramik takviye malzemesi miktarı üretim yöntemine bağlı olarak sınırlı kalmaktadır. (Ragosta et al., 2005) Bu çalışma sonucunda üretilen açık gözenekli seramiklerin oda sıcaklığı uygulamalarında kullanılmak üzere seramik-polimer ağ yapılı kompozit malzemelerin üretilmesinde altlık olarak kullanılması potansiyeli bulunmaktadır. Polimer matris içerisinde seramik taneleri dağıtmak yerine açık gözenekli seramik altlığa polimer infiltre ederek literatürde bildirilen seramik hacim kesirlerinden daha yüksek seramik içeriğine sahip polimer matrisli kompozitlerin üretilebileceği düşünülmektedir.

Gözenekli seramik malzemelerin özelliklerinin daha iyi bir şekilde kontrol edilebilmesi, daha ekonomik bir şekilde ve seri üretime uygun olarak üretilebilmesi için yeni gözenekli seramik malzeme üretim yöntemleri geliştirilmeye ve mevcut yöntemleri daha da iyi hale getirilmeye yönelik çok sayıda çalışma yapılmaktadır. (Deville, 2008; Guzman, 2003; Hammel et al., 2014; Konegger et al., 2015; Kumar & Kim, 2016; Lyckfeldt & Ferreira, 1998; Maurath, Dittmann, Schultz, & Willenbacher, 2015; Naviroj, Miller, Colombo, & Faber, 2015; Ohji & Fukushima, 2012; Okada et al., 2016; Studart et al., 2006; Vitorino, Freitas, Ribeiro, Abrantes, &

Frade, 2015; Wan, Feng, Yang, Xu, & Qiu, 2015; Wicinska & Bachonko, 2016) Bu araştırmaların meyvelerinden biri olarak nişastayla konsolide etme metoduyla gözenekli seramiklerin üretimi ilk olarak 1998 yılında gerçekleştirilmiştir. (Alves, Tarı, Fonseca, & Ferreira, 1998; Lyckfeldt & Ferreira, 1998) Bu çalışmalardan sonra farklı gözenekli seramik malzemelerin nişastayla konsolide etme metoduyla üretimi üzerine yoğun araştırmalar yapılmıştır. Bu yöntem kullanılarak üretilen gözenekli seramik malzemeler içerisinde alümina, kordiyerit, kalsiyum karbonat, hidroksiapatit, silisyum nitrür ve müllit seramikleri başı çekmektedir. (Alves et al., 1998; Gong, Wang, Cheng, Zhang, & Zhang, 2014; Lemos & Ferreira, 2000; Lyckfeldt & Ferreira, 1998; Rodríguez-Lorenzo, Vallet-Regí, & Ferreira, 2002; Yao, Xia, Zeng, Zuo, & Jiang, 2012) Bu yöntemde nişastanın suyla etkileşimi sonucu kazanmış olduğu jelleşme kabiliyetinden faydalanılmaktadır. Nişasta kalınlaştırma, jelleştirme, yapıştırıcı ve film oluşturma kabiliyetleri nedeniyle ilaç, yiyecek, eczacılık, tekstil, kağıt, yapıştırıcı ve yapı malzemeleri gibi pek çok endüstriyel uygulama alanında yaygın bir kullanıma sahiptir. (Lyckfeldt & Ferreira, 1998)

Genel bir değerlendirme yapıldığında doğrudan konsolidasyon yöntemlerinden biri olan nişastayla konsolide etme metodunun en temel avantajları;

- üretim sürecinin basit olması,
- farklı türde ve geometride kalıp malzemelerinin kullanılmasıyla karmaşık şekilli malzemelerin hazırlanmasına olanak vermesi,
- üretimde kullanılan malzeme ve ekipmanların ekonomik ve kolay elde edilebilir olması

şeklinde sıralanabilir. (Lyckfeldt & Ferreira, 1998) Gerçekleştirilen bu çalışmada nişastayla konsolidasyon metoduyla yüksek oranda (%53-67) açık gözenek içeren kristobalit esaslı hafif (0,83-1,08 g/cm³) seramik malzemeler nispeten düşük sıcaklıkta üretilmiştir (≤ 1200°C).

Üretilen bu açık gözenekli seramiklerin seramik-polimer ve seramik-metal kompozit malzemelerin üretilmesinde altlık olarak kullanılabileceği

düşünülmektedir. Bu tür kompozitlerin çeşitli düşük sıcaklık uygulamalarında kullanım potansiyeli olabileceği düşünülmektedir.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada gözenekli silika esaslı seramiklerin düşük sıcaklıkta üretimi için başlangıç tozu olarak ekonomik bir α - Si_3N_4 (SNSP) tozu, boraksdehidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Tekkim), ticari bir kaolen (CC31) ve gözenek oluşturu olarak da mısır nişastası (Piyale) kullanılmıştır.

Kullanılan α - Si_3N_4 tozuna ait kimyasal bileşim Çizelge 1'de verilmektedir. Si_3N_4 tozunun α içeriğinin $\geq \%95$, oksijen içeriğinin $\%1,2$ – $\%1,4$ olduğu ve az miktarda da Cl, Ca, Fe, Al ve C safsızlığı içerdiği görülmektedir (Çizelge 1).

Çizelge 1. α - Si_3N_4 tozuna ait kimyasal bileşim

Element	ağ. %
Cl	< 0,01
Ca	< 0,001
O	1,2-1,4
Fe	< 0,01
Al	< 0,005
C	< 0,2
α - Si_3N_4 içeriği	≥ 95

Kullanılan CC31 kaolenine ait bileşim Çizelge 2'de verilmektedir. Kullanılan ticari kaolende çeşitli safsızlıkların bulunduğu ancak bu safsızlıkların toplamının oranının $< \%5$ olduğu görülmektedir (Çizelge 2).

Çizelge 2. CC31 kaolenine ait bileşim

Bileşen	ağ. %	Bileşen	ağ. %
SiO_2	50,73	Al_2O_3	35,41
K_2O	2,44	Fe_2O_3	0,63
MgO	0,51	Na_2O	0,47
CaO	0,31		
Ateş kaybı : % 9,5			

Farklı oranlarda nişasta kullanılarak tasarlanan bileşimlerde seramik:boraksdehidrat oranı

ağırlıkça 4:1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Tasarlanan bileşimler Çizelge 3'de sunulmaktadır.

Tasarlanan bileşimlere hem reolojik özellikleri geliştirmek hem de sinterleme davranışını iyileştirmek amacıyla %2,5 oranında CC31 kaolen ilave edilmiştir. Hazırlanan toz karışımı sulu ortamda, bilyalı değirmende 24 saat süreyle öğütülerek homojen bir çamur hazırlanmıştır. Hazırlanan çamur su geçirmez kalıpların içerisine boşaltılarak 50°C 'deki etüv içerisinde jelleşmeye bırakılmıştır. Jelleşme sonrası yaş numuneler oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan numunelere hava ortamında bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemleri uygulanmıştır.

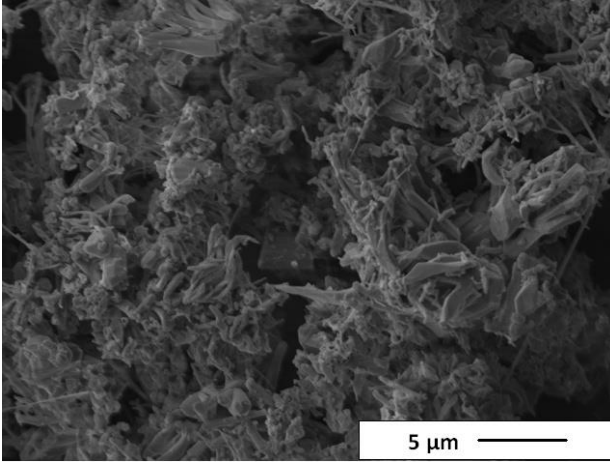
Çizelge 3. Tasarlanan bileşimler

Bileşim	Si_3N_4 ağ. %	Nişasta ağ. %
SN70N30-4	70	30
SN60N40-4	60	40
SN50N50-4	50	50
seramik:boraksdehidrat oranı (ağ.) = 4:1		
SN: Si_3N_4 , N: Nişasta		

Sinterleme çalışmaları öncesinde uygulanacak olan bağlayıcı giderme ısı rejimini belirlemek için kullanılan mısır nişastasının TG-DTA analizi Netzsch marka STA 449F3 model termal analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Nişastanın termal analizinde 700°C 'ye kadar $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı uygulanmıştır. Termal analiz için hava ortamı tercih edilmiştir. Üretilen gözenekli seramiklerin açık gözenek miktarı ve yığınsal yoğunluğunun tespiti için Arşimet prensibinden yararlanılmıştır. Gözenekli seramiklerin içyapı incelemeleri Supra VP 50 ve ZeissEvo 50 EP taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Faz analizleri gözenekli seramikler toz haline ($< 63 \mu\text{m}$) getirildikten sonra Rigaku marka, Rint 2200 model X-ışını kırınım (XRD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde X-ışını kaynağı olarak Cu tüpü ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) kullanılmış ve $1^\circ/\text{dakika}$ tarama hızı uygulanmıştır.

3. Bulgular

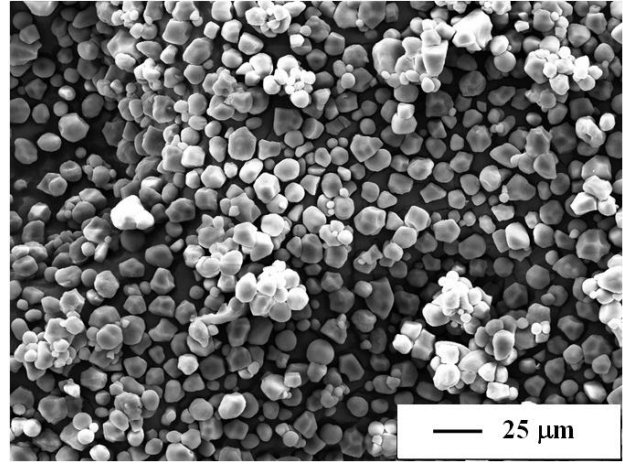
Çalışmada kullanılan α - Si_3N_4 ve nişasta başlangıç malzemelerinin mikroyapıları taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Kullanılan α - Si_3N_4 tozuna ait temsili bir SEM görüntüsü Şekil 1’de verilmektedir. Mikroyapı incelemeleri sonucunda α - Si_3N_4 tozunun tane morfolojisinin tek tip olmadığı, hem nispeten yüksek hem de düşük boy/en oranına sahip tanelerin bulunduğu gözlemlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. α - Si_3N_4 başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü

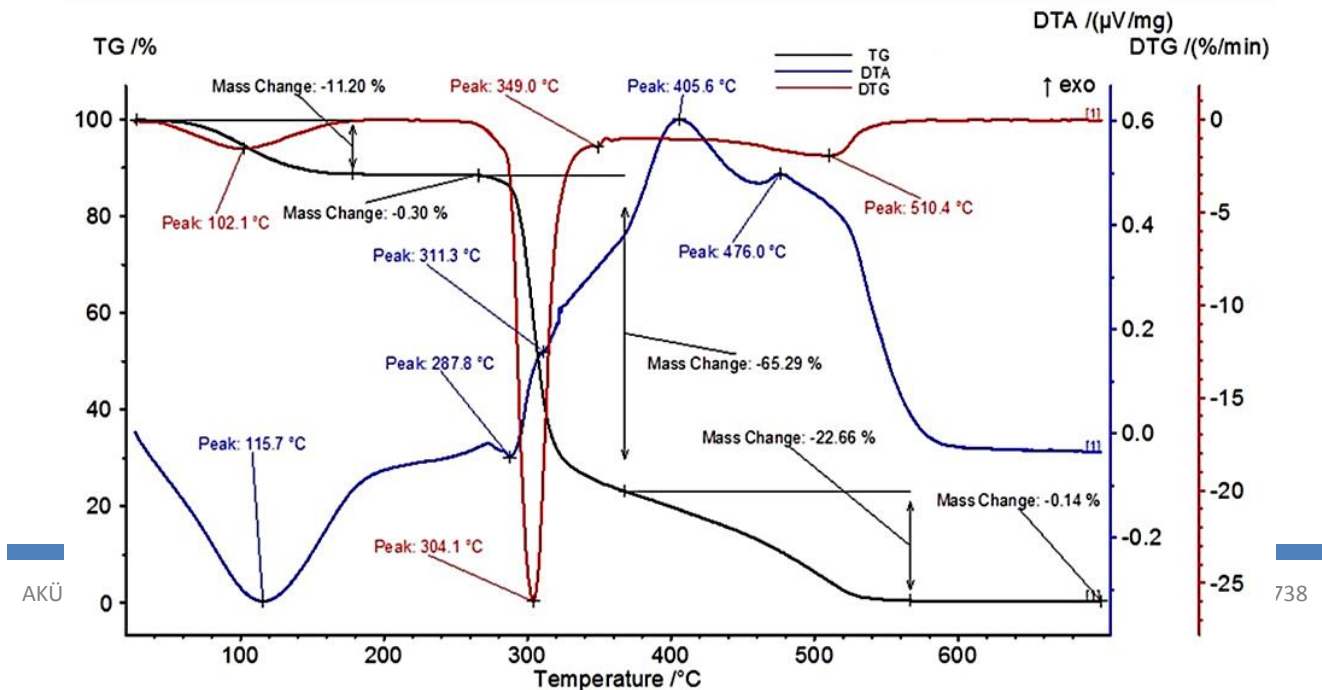
Çalışmada kullanılan nişastanın tane boyut ve dağılımı elde edilecek olan nihai gözenekli seramik bünyede sağlanacak gözenek boyut ve dağılımını doğrudan etkilediği için oldukça önemli bir unsurdur. Bu çalışmada gözenekli seramik üretim sürecinde hem jelleştirici hem de gözenek oluşturuçu olarak kullanılan mısır nişastasına ait

SEM görüntüsü Şekil 2’de sunulmaktadır. Görüldüğü üzere kullanılan nişastanın tane boyutu ~ 10 - $20 \mu\text{m}$ olup genel olarak homojen bir tane morfolojisi sergilemektedir.



Şekil 2. Piyale mısır nişastanın SEM görüntüsü

Kullanılan mısır nişastasının TG-DTA analizi sonucu Şekil 3’de görülmektedir. Nişastanın ağırlık kaybının $\sim 300^\circ\text{C}$ ’ye kadar $\sim 11\%$ olduğu, ~ 300 - 350°C ’de ağırlık kaybının oldukça keskin bir şekilde meydana geldiği ve $\sim 65\%$ ’lere ulaştığı belirlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra ağırlık kaybı hızının tekrar yavaşladığı ve ~ 350 - 560°C aralığında ağırlık kaybının $\sim 23\%$ olduğu gözlemlenmiştir. Nişastanın yapıdan tamamen uzaklaştığı sıcaklık ise $\sim 575^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Nişastanın TG-DTA analiz sonucu

Bağlayıcı giderme işlemi atmosfer koşullarında, 1°C/dakika ısıtma hızıyla 600°C'ye çıkılıp, bu sıcaklıkta bir saat bekleme uygulanarak tamamlanmıştır. Uygulanan bu ısı işlem sonrasında numunelerin önemli bir oranda şekilsel bozulmaya uğramadan bağlayıcı giderme işleminin tamamlandığı belirlenmiştir.

Nişasta ile döküm tekniği kullanılarak şekillendirilen seramik numunelerin farklı sıcaklıklarda bir saat süreyle sinterlenmesi sonrasında elde edilen açık gözenek ve yığinsal yoğunluk değerleri Çizelge 4'de yer almaktadır. Üretilen seramiklerin açık gözenek miktarının bileşim ve sinterleme koşullarına bağlı olarak %53-73 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 4. Bir saat süreyle farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelere ait açık gözenek ve yığinsal yoğunluk değerleri

Sinterleme sıcaklığı : 1200°C		
Bileşim	Yoğunluk g/cm ³	Gözenek %
SN70N30-4	0,87 ± 0,04	64,3 ± 2,6
SN60N40-4	0,92 ± 0,04	60,8 ± 1,3
SN50N50-4	1,03 ± 0,05	55,4 ± 2,3

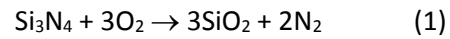
Sinterleme sıcaklığı : 1100°C		
Bileşim	Yoğunluk g/cm ³	Gözenek %
SN70N30-4	0,78 ± 0,02	67,5 ± 1,1
SN60N40-4	0,81 ± 0,02	66,6 ± 1,1
SN50N50-4	0,72 ± 0,05	70,7 ± 1,8

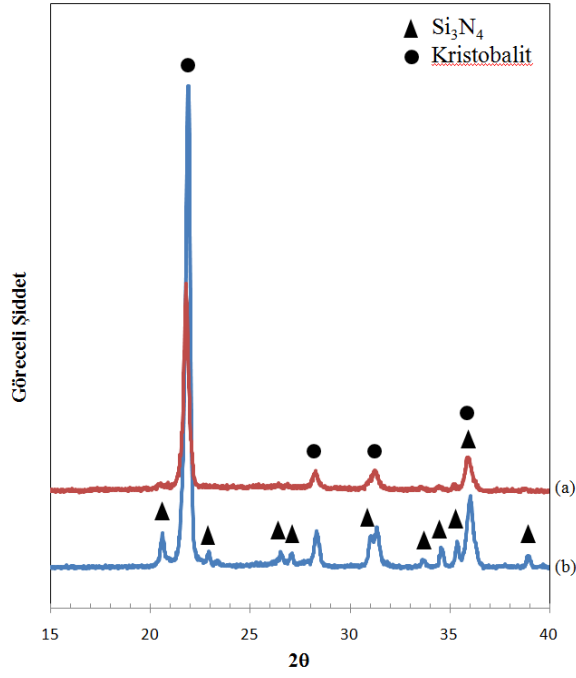
Sinterleme sıcaklığı : 1000°C		
Bileşim	Yoğunluk g/cm ³	Gözenek %
SN70N30-4	0,83 ± 0,04	66,7 ± 1,3
SN60N40-4	0,78 ± 0,01	69,2 ± 0,2
SN50N50-4	0,94 ± 0,06	61,6 ± 2,8

Üretilen gözenekli seramiklerin faz analizi sonuçları Şekil 4-6'da verilmektedir. Tüm numunelerde en yüksek pik şiddetine sahip fazın kristobalit olduğu

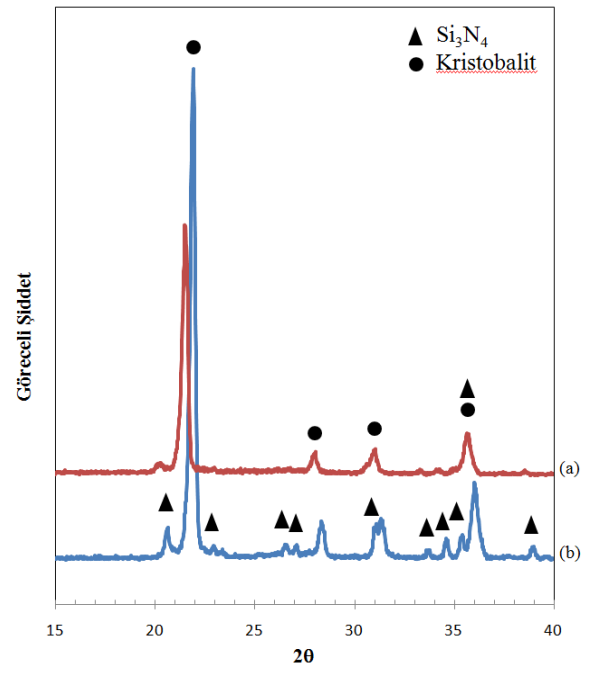
gözlemlenirken bir miktar silisyum nitrürün de yapıda bulunduğu tespit edilmiştir. Ancak bazı numunelerde, örneğin SN50N50-4 numunesine ait XRD analizi sonucunda (Şekil 4), 1200°C'de sinterleme sonrası yapıda neredeyse hiç silisyum nitrür fazının kalmadığı belirlenmiştir.

Silisyum nitrürün oksidasyonu sonucunda silika oluşumu aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir. Uygulanan ısı rejime bağlı olarak öncelikle tane yüzeylerinden başlayarak amorf silika oluşumu meydana gelmektedir. Uygun sıcaklıkta ve/veya yeterli süre boyunca bekleme verilmesi durumunda yapıda kristobalit fazı oluşmaya başlamaktadır. Sodyum ve magnezyum gibi katyonların camsı fazın vizkozitesini düşürdüğü ve kristobalit oluşumunu kolaylaştırdığı bildirilmektedir. (Kiehle, Heung, Gielisse, & Rockett, 1975) Bu çalışmada sinterleme ilavesi olarak kullanılan ve yüksek miktarda sodyum katyonu içeren boraksdekahidrat ilavesi nedeniyle sistemde düşük vizkoziteli camsı bir faz oluşumunun meydana gelmiş olabileceği ve bunun sonucunda da tüm numunelerde kuvvetli bir kristobalit fazı oluşumunun meydana geldiği düşünülmektedir.

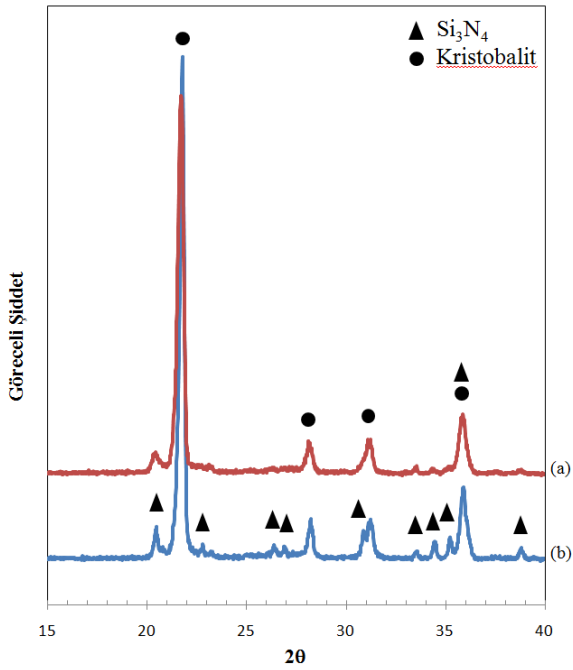




Şekil 4. Hava ortamında (a) 1200 ve (b) 1100°C'de sinterlenen SN50N50-4 numunesine ait XRD analizi sonucu



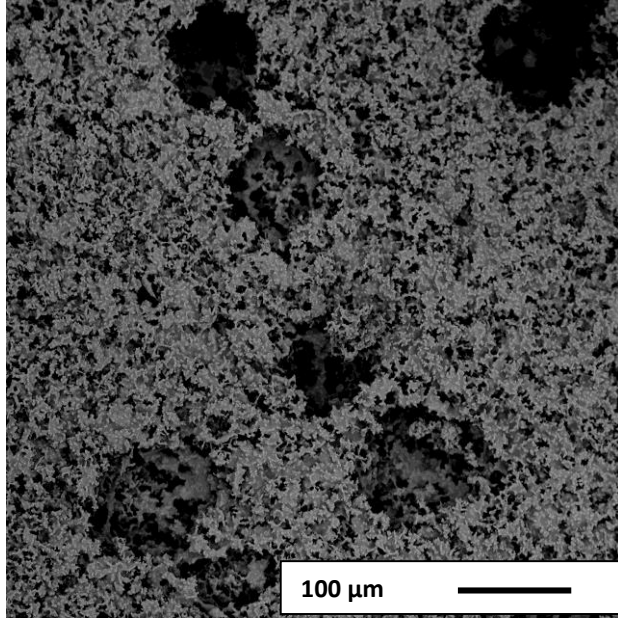
Şekil 6. Hava ortamında (a) 1200 ve (b) 1100°C'de üretilen SN70N30-4 numunesine ait XRD analizi sonucu



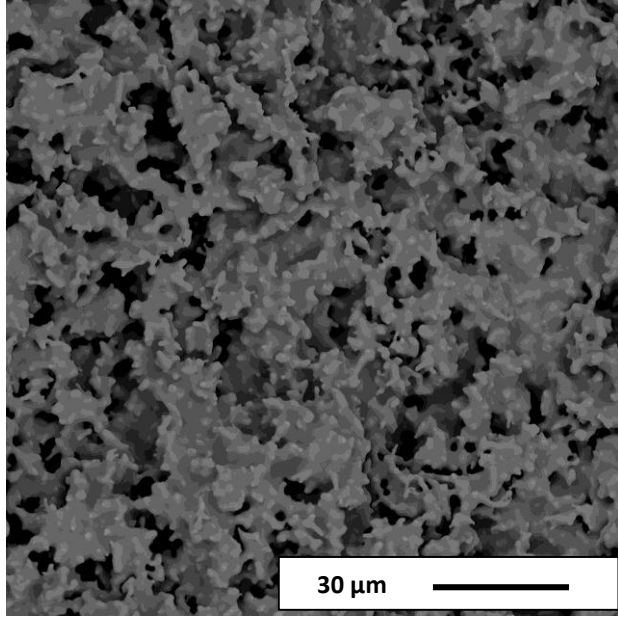
Şekil 5. Hava ortamında (a) 1200 ve (b) 1100°C'de üretilen SN60N40-4 numunesine ait XRD analizi sonucu

Ding ve ark. (Ding, Zeng, & Jiang, 2007) tarafından yapılan bir çalışmada α -Si₃N₄ tozu kullanılarak hava ortamında ve 1200-1500°C aralığında oksidasyonla bağlama prosesiyle silika bağlı gözenekli Si₃N₄ seramikler üretilmiştir. Bu çalışmada α -Si₃N₄ tozunun oksidasyonun 910°C'de başladığı ve 1200°C'de 4 saat sinterleme sonucunda yapıda amorf silika olduğu ancak kristobalit fazının gözlemlenmediği bildirilmektedir. (Ding et al., 2007) Aynı sürede gerçekleştirilen sinterleme çalışması sonucunda 1300°C'de kristobalit fazının XRD ile belirlendiği ancak zayıf bir pik şeklinde gözlemlendiği belirtilmektedir. Ancak sıcaklık 1400°C'ye çıkarıldığında 4 saat sinterleme sonucunda amorf silikanın önemli oranda kristallenmesi sonucunda güçlü bir şekilde kristobalit fazının gözlemlendiği rapor edilmektedir. Bu çalışmada ise çok daha düşük sıcaklıklarda bile kristobalit fazının güçlü bir şekilde olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeninin sinterleme ilavesi olarak kullanılan boraksexkahidrat ve kaolen ilaveleri nedeniyle sistemde oluşan düşük vizkoziteli sıvı faz olduğu düşünülmektedir.

Gözenekli seramiklerin içyapı incelemeleri sonucunda elde edilen görüntüler Şekil 7 ve 8'de sunulmaktadır.



(a)

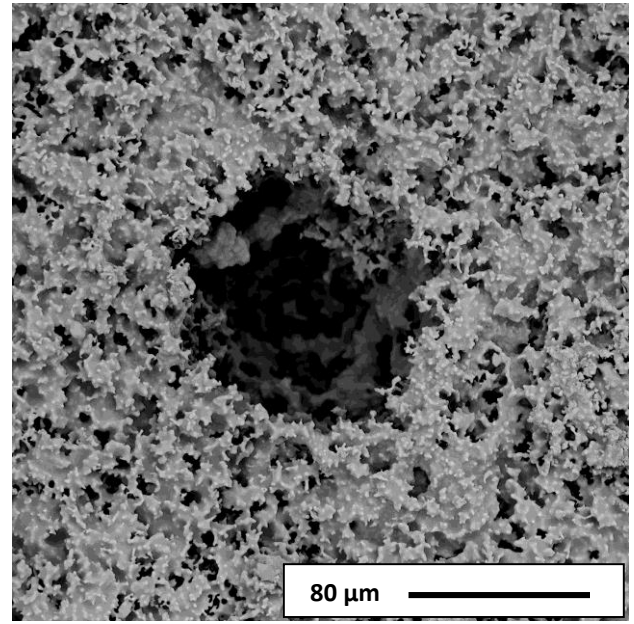


(b)

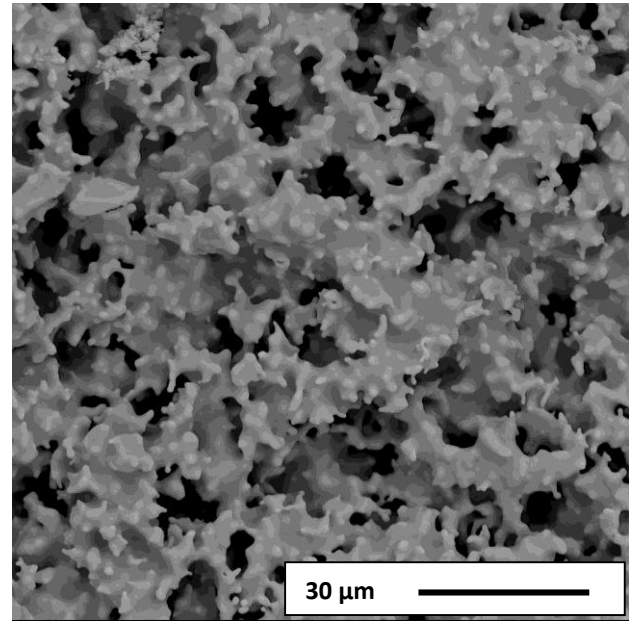
Şekil 7. Hava ortamında 1200°C'de 1 saatte üretilen SN50N50-4 numunesine ait farklı (a) 500x ve (b) 2000x büyötmelerdeki SEM görüntüleri

Göröldüğü üzere üretilen numunelerde iki farklı boyutta gözenek bulunmaktadır. Nişasta tanelerinin topaklanması ile su emmesi sonucu yapıda şişmesi ve bağlayıcı giderme sürecinde nişastanın tamamen yapıdan uzaklaşması sonucunda 80-100 µm boyutlarında büyük gözenekler oluşmaktadır. Bu gözeneklerin yanı sıra

taneler arasında oluşan ve boyutları birkaç µm ile sınırlı olan ikinci bir gözenek oluşumu üretilen tüm numunelerde gözlemlenmiştir. Yapıda gözlemlenen ve daha küçük boyuta sahip (nişastanın uzaklaşması ve tanelerin paketlenmesi dolayısıyla oluşan gözenekler haricindeki) gözeneklerin kullanılan silisyum nitrür tozunun sinterleme sürecinde oksidasyonu sırasında açığa çıkan N₂ ve SiO gazlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kullanılan sinterleme ilavelerinin etkisiyle yapıda yoğun bir şekilde sıvı faz oluşumunun meydana gelmiş olduğu da mikroyapı incelemeleri sürecinde belirlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 8. Hava ortamında 1200°C'de 1 saatte üretilen SN60N40-4 numunesine ait farklı (a) 1000x ve (b) 2500x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma kapsamında nişasta ile döküm yöntemi kullanılarak yüksek gözenekliliğe sahip seramikler, atmosfer koşullarında ve düşük sıcaklıkta ($\leq 1200^\circ\text{C}$) üretilmiştir. Mısır nişastası hem konsolidasyonu sağlamak, hem de gözenek oluşturmak amacıyla ağırlıkça % 30-50 oranında kullanılmıştır.

Başlangıç tozu olarak Si_3N_4 kullanılmış ve farklı oranlarda nişastanın yanı sıra sinterleme ilavesi olarak düşük miktarda (%2,5) CC31 ticari kaoleni ve seramik:boraksdekahidrat oranı ağırlıkça 4:1 olacak şekilde boraksdekahidrat kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda, düşük yığınsal yoğunluk ($0,83-1,08 \text{ g/cm}^3$) ve yüksek açık gözenek içeriğine sahip (%53-73) seramiklerin nişastayla döküm yöntemiyle başarıyla üretildiği belirlenmiştir.

Başlangıç tozu olarak oksit dışı bir seramik olan Si_3N_4 kullanılmış, bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemi hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Hava atmosferinde uygulanan ısı işlem esnasında Si_3N_4 tozunun oksidasyona uğraması sonucunda yapıda ana faz olarak kristobalit fazının oluştuğu XRD analizleriyle belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan sinterleme ilavelerinin özellikle yüksek miktarda sodyum katyonu içeren boraksdekahidratın sinterleme sürecinde yapıda düşük vizkoziteli camı bir faz oluşumuna neden olduğu ve bunun sonucunda da tüm numunelerde kuvvetli bir kristobalit fazı oluşumunun meydana geldiği düşünülmektedir.

Mikroyapı incelemeleri sonucunda nişastayla konsolidasyon yöntemiyle üretilen seramiklerin yüksek oranda açık gözeneğe sahip olduğu ve yapıda ortalama 80-100 μm ile birkaç μm ile sınırlı iki farklı boyut dağılımına sahip gözeneklerin oluştuğu belirlenmiştir. Nişasta tanelerinin tamamen yapıdan uzaklaşması sonucunda yapıda büyük

gözenekler oluşmaktadır. Yapıda gözlemlenen ve daha küçük boyuta sahip (nişastanın uzaklaşması ve tanelerin paketlenmesi dolayısıyla oluşan gözenekler haricindeki) gözeneklerin kullanılan silisyum nitrür tozunun sinterleme sürecinde oksidasyonu sırasında açığa çıkan N_2 ve SiO gazlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Tübitak tarafından desteklenmekte olan 114M510 numaralı, "Sodyum Borat Bağlı Gözenekli $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ Kompozitlerin Üretim ve Karakterizasyonu" isimli proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazar verdiği finansal destek için Tübitak'a teşekkür etmektedir.

Kaynaklar

- Adachi, T., Osaki, M., Araki, W., & Kwon, S.-C., 2008. Fracture toughness of nano- and micro-spherical silica-particle-filled epoxy composites. *Acta Materialia*, **56(9)**, 2101-2109.
- Agrawal, P., & Sun, C.T., 2004. Fracture in metal-ceramic composites. *Composites Science and Technology*, **64(9)**, 1167-1178.
- Ahmad, Z., Sarwar, M., & Mark, J.E., 1997. Chemically bonded silica-polymer composites from linear and branched polyamides in a sol-gel process. *Journal of Materials Chemistry*, **7(2)**, 259-263.
- Alves, H., Tari, G., Fonseca, A., & Ferreira, J., 1998. Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation. *Materials Research Bulletin*, **33(10)**, 1439-1448.
- Arslan, G., & Kalemtaş, A., 2005. Ceramic molten metal filters. *Seramik Türkiye*, **7**, 138-142.
- Bose, S., & Tarafder, S., 2012. Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: a review. *Acta Biomaterialia*, **8(4)**, 1401-1421.
- Coldea, A., Swain, M. V., & Thiel, N., 2013. Mechanical properties of polymer-infiltrated-ceramic-network materials. *Dental Materials*, **29(4)**, 419-426.
- Daehn, G. S., & Breslin, M.C., 2006. Co-continuous composite materials for friction and braking applications. *JOM*, **58(11)**, 87-91.
- Dai, W., Yu, J., Liu, Z., Wang, Y., Song, Y., Lyu, J., Bai, H., Nishimura, K., & Jiang, N., 2015. Enhanced thermal conductivity and retained electrical insulation for polyimide

- composites with SiC nanowires grown on graphene hybrid fillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **76**, 73-81.
- Deville, S., 2008. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, **10(3)**, 155-169.
- Ding, S., Zeng, Y.-P., & Jiang, D., 2007. Oxidation bonding of porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant. *Materials Letters*, **61(11)**, 2277-2280.
- Dittmann, J., Koos, E., & Willenbacher, N., 2013. Ceramic capillary suspensions: Novel processing route for macroporous ceramic materials. *Journal of the American Ceramic Society*, **96(2)**, 391-397.
- Eom, J.-H., Kim, Y.-W., & Raju, S., 2013. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*, **1(3)**, 220-242.
- Galán-Arboledas, R. J., Cotes, T., Martínez, C., & Bueno, S., 2016. Influence of waste addition on the porosity of clay-based ceramic membranes. *Desalination and Water Treatment*, **57(6)**, 2633-2639.
- Gao, F., 2004. Clay/polymer composites: the story. *Materials today*, **7(11)**, 50-55.
- Gao, Z., & Zhao, L., 2015. Effect of nano-fillers on the thermal conductivity of epoxy composites with micro-Al₂O₃ particles. *Materials & Design*, **66**, 176-182.
- Giang, T., Park, J., Cho, I., Ko, Y., & Kim, J., 2013. Effect of backbone moiety in epoxies on thermal conductivity of epoxy/alumina composite. *Polymer Composites*, **34(4)**, 468-476.
- Gong, L., Wang, Y., Cheng, X., Zhang, R., & Zhang, H., 2014. Porous mullite ceramics with low thermal conductivity prepared by foaming and starch consolidation. *Journal of Porous Materials*, **21(1)**, 15-21.
- Gregorová, E., Pabst, W., Uhlířová, T., Nečina, V., Veselý, M., & Sedlářová, I., 2016. Processing, microstructure and elastic properties of mullite-based ceramic foams prepared by direct foaming with wheat flour. *Journal of the European Ceramic Society*, **36(1)**, 109-120.
- Guzman, I.Y., 2003. Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications (a review). *Glass and Ceramics*, **60(9-10)**, 280-283.
- Hammel, E., Ighodaro, O.-R., & Okoli, O., 2014. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review. *Ceramics International*, **40(10)**, 15351-15370.
- Han, G. W., Feng, D., Yin, M., & Ye, W.J., 1997. Ceramic/aluminum co-continuous composite synthesized by reaction accelerated melt infiltration. *Materials Science and Engineering: A*, **225(1)**, 204-207.
- Hashin, Z., 1983. Analysis of composite materials—a survey. *Journal of Applied Mechanics*, **50(3)**, 481-505.
- Hong, C. Q., Zhang, X. H., Han, J. C., & He, X.D., 2005. Numerical simulation on thermal shock resistance of TiB₂-Cu interpenetrating phase composites. *Materials Science Forum*, **475-479**, 1551-1554.
- Hu, Y., Du, G., & Chen, N., 2016. A novel approach for Al₂O₃/epoxy composites with high strength and thermal conductivity. *Composites Science and Technology*, **124**, 36-43.
- Huang, X., Jiang, P., & Tanaka, T., 2011. A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **27(4)**, 8-16.
- Kalemtaş, A., Topates, G., Özcoban, H., Mandal, H., Kara, F., & Janssen, R., 2013. Mechanical characterization of highly porous β-Si₃N₄ ceramics fabricated via partial sintering & starch addition. *Journal of the European Ceramic Society*, **33(9)**, 1507-1515.
- Kiehle, A., Heung, L., Gielisse, P., & Rockett, T., 1975. Oxidation Behavior of Hot-Pressed Si₃N₄. *Journal of the American Ceramic Society*, **58(1-2)**, 17-20.
- Konegger, T., Patidar, R., & Bordia, R.K., 2015. A novel processing approach for free-standing porous non-oxide ceramic supports from polycarbosilane and polysilazane precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, **35(9)**, 2679-2683.
- Kumar, B. M., & Kim, Y.-W., 2010. Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review. *Science and Technology of Advanced Materials*, **11**, 044303.

- Kusunose, T., Yagi, T., Firoz, S. H., & Sekino, T., 2013. Fabrication of epoxy/silicon nitride nanowire composites and evaluation of their thermal conductivity. *Journal of Materials Chemistry A*, **1(10)**, 3440-3445.
- Kwon, S.-C., Adachi, T., & Araki, W., 2008. Temperature dependence of fracture toughness of silica/epoxy composites: Related to microstructure of nano-and micro-particles packing. *Composites Part B: Engineering*, **39(5)**, 773-781.
- Kwon, S.-C., Adachi, T., Araki, W., & Yamaji, A., 2008. Effect of composing particles of two sizes on mechanical properties of spherical silica-particulate-reinforced epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, **39(4)**, 740-746.
- Lakshmikandhan, T., Chandramohan, A., Sethuraman, K., & Alagar, M., 2016. Development and characterization of functionalized Al₂O₃ and TiO₂-reinforced polybenzoxazine nanocomposites. *Designed Monomers and Polymers*, **19(1)**, 67-76.
- Lee, D. W., & Yoo, B.R., 2016. Advanced silica/polymer composites: Materials and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **38**, 1-12.
- Lee, E. S., Lee, S. M., Shanefield, D. J., & Cannon, W. R., 2008. Enhanced thermal conductivity of polymer matrix composite via high solids loading of aluminum nitride in epoxy resin. *Journal of the American Ceramic Society*, **91(4)**, 1169-1174.
- Lemos, A., & Ferreira, J., 2000. Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation. *Materials Science and Engineering: C*, **11(1)**, 35-40.
- Leventis, N., Palczar, A., McCorkle, L., Zhang, G., & Sotiriou-Leventis, C., 2005. Nanoengineered silica-polymer composite aerogels with no need for supercritical fluid drying. *Journal of sol-gel science and technology*, **35(2)**, 99-105.
- Li, S., Xiong, D., Liu, M., Bai, S., & Zhao, X., 2014. Thermophysical properties of SiC/Al composites with three dimensional interpenetrating network structure. *Ceramics International*, **40(5)**, 7539-7544.
- Li, T.-L., & Hsu, S. L.-C., 2010. Enhanced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro-and nano-sized boron nitride. *The Journal of Physical Chemistry B*, **114(20)**, 6825-6829.
- Li, T.-L., & Hsu, S.L.C., 2011. Preparation and properties of thermally conductive photosensitive polyimide/boron nitride nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **121(2)**, 916-922.
- Lii, D.-F., Huang, J.-L., & Chang, S.-T., 2002. The mechanical properties of AlN/Al composites manufactured by squeeze casting. *Journal of the European Ceramic Society*, **22(2)**, 253-261.
- Loh, Q.L., & Choong, C., 2013. Three-dimensional scaffolds for tissue engineering applications: role of porosity and pore size. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, **19(6)**, 485-502.
- Lu, Y., Li, J., Yang, J., & Li, X., 2016. The Fabrication and Properties of the Squeeze-Cast TiN/Al Composites. *Materials and Manufacturing Processes*, **31(10)**, 1306-1310.
- Lu, Y., Yang, J., Lu, W., Liu, R., Qiao, G., & Bao, C., 2010. The mechanical properties of co-continuous Si₃N₄/Al composites manufactured by squeeze casting. *Materials Science and Engineering: A*, **527(23)**, 6289-6299.
- Lyckfeldt, O., & Ferreira, J., 1998. Processing of porous ceramics by 'starch consolidation'. *Journal of the European Ceramic Society*, **18(2)**, 131-140.
- Majhi, M., Choudhary, R., & Maji, P., 2016. TiO₂ reinforced polymeric nanocomposites of HCl-doped polyaniline and their properties. *Polymer Composites*, DOI: 10.1002/pc.23994.
- Manfredi, D., Pavese, M., Biamino, S., Antonini, A., Fino, P., & Badini, C., 2010. Microstructure and mechanical properties of co-continuous metal/ceramic composites obtained from Reactive Metal Penetration of commercial aluminium alloys into cordierite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41(5)**, 639-645.
- Maurath, J., Dittmann, J., Schultz, N., & Willenbacher, N., 2015. Fabrication of highly porous glass filters using capillary suspension processing. *Separation and Purification Technology*, **149**, 470-478.
- Metsger, D. S., Driskell, T., & Paulsruud, J., 1982. Tricalcium phosphate ceramic-a resorbable bone implant: review and current status.

- The Journal of the American Dental Association*, **105(6)**, 1035-1038.
- Mohanta, K., Kumar, A., Parkash, O., & Kumar, D., 2014. Processing and properties of low cost macroporous alumina ceramics with tailored porosity and pore size fabricated using rice husk and sucrose. *Journal of the European Ceramic Society*, **34(10)**, 2401-2412.
- Mujeebu, M. A., Abdullah, M., Bakar, M. A., Mohamad, A., & Abdullah, M., 2009. Applications of porous media combustion technology—a review. *Applied Energy*, **86(9)**, 1365-1375.
- Naviroj, M., Miller, S., Colombo, P., & Faber, K., 2015. Directionally aligned macroporous SiOC via freeze casting of preceramic polymers. *Journal of the European Ceramic Society*, **35(8)**, 2225-2232.
- Nettleship, I., 1996. *Applications of porous ceramics*. Key Engineering Materials, **122-124**, 305-324.
- Novais, R. M., Seabra, M., & Labrincha, J., 2014. Ceramic tiles with controlled porosity and low thermal conductivity by using pore-forming agents. *Ceramics International*, **40(8)**, 11637-11648.
- Ohji, T., & Fukushima, M., 2012. Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*, **57(2)**, 115-131.
- Okada, K., Isobe, T., Katsumata, K.-I., Kameshima, Y., Nakajima, A., & MacKenzie, K.J., 2011. Porous ceramics mimicking nature-preparation and properties of microstructures with unidirectionally oriented pores. *Science and Technology of Advanced Materials*, **12**, 064701.
- Park, J. S., An, Y. J., Shin, K., Han, J. H., & Lee, C.S., 2015. Enhanced thermal conductivity of epoxy/three-dimensional carbon hybrid filler composites for effective heat dissipation. *RSC Advances*, **5(58)**, 46989-46996.
- Park, S.-J., Heo, G.-Y., Choi, K.-E., Oh, S.-Y., & Seo, M.-K., 2011. Thermal Insulation Properties of Epoxy/Mesoporous Carbon Composites. *Carbon Letters*, **12(1)**, 53-56.
- Pavese, M., Fino, P., Valle, M., & Badini, C., 2006. Preparation of C4 ceramic/metal composites by reactive metal penetration of commercial ceramics. *Composites Science and Technology*, **66(2)**, 350-356.
- Pavese, M., Valle, M., & Badini, C., 2007. Effect of porosity of cordierite preforms on microstructure and mechanical strength of co-continuous ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, **27(1)**, 131-141.
- Pezzotti, G., Kamada, I., & Miki, S., 2000. Thermal conductivity of AlN/polystyrene interpenetrating networks. *Journal of the European Ceramic Society*, **20(8)**, 1197-1203.
- Ragosta, G., Abbate, M., Musto, P., Scarinzi, G., & Mascia, L., 2005. Epoxy-silica particulate nanocomposites: chemical interactions, reinforcement and fracture toughness. *Polymer*, **46(23)**, 10506-10516.
- Rittersma, Z., 2002. Recent achievements in miniaturised humidity sensors—a review of transduction techniques. *Sensors and Actuators A: Physical*, **96(2)**, 196-210.
- Rodríguez-Lorenzo, L., Vallet-Regí, M., & Ferreira, J., 2002. Fabrication of porous hydroxyapatite bodies by a new direct consolidation method: starch consolidation. *Journal of biomedical materials research*, **60(2)**, 232-240.
- Sato, K., Horibe, H., Shirai, T., Hotta, Y., Nakano, H., Nagai, H., Mitsuishi, K., & Watari, K., 2010. Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces. *Journal of Materials Chemistry*, **20(14)**, 2749-2752.
- Seuba, J., Deville, S., Guizard, C., & Stevenson, A. J., 2016. Gas permeability of ice-templated, unidirectional porous ceramics. *Science and Technology of Advanced Materials* (just-accepted), 1-29.
- Studart, A. R., Gonzenbach, U. T., Tervoort, E., & Gauckler, L.J., 2006. Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, **89(6)**, 1771-1789.
- Suzuki, N., Kiba, S., & Yamauchi, Y., 2011. Fabrication of mesoporous silica KIT-6/polymer composite and its low thermal expansion property. *Materials Letters*, **65(3)**, 544-547.
- Tampieri, A., Celotti, G., Sprio, S., Delcogliano, A., & Franzese, S., 2001. Porosity-graded hydroxyapatite ceramics to replace natural bone. *Biomaterials*, **22(11)**, 1365-1370.
- Tianchi, W., Dangsheng, X., & Tianle, Z., 2010. Preparation and wear behavior of

- carbon/epoxy resin composites with an interpenetrating network structure derived from natural sponge. *Carbon*, **48(9)**, 2435-2441.
- Tilbrook, M., Moon, R., & Hoffman, M., 2005. On the mechanical properties of alumina-epoxy composites with an interpenetrating network structure. *Materials Science and Engineering: A*, **393(1)**, 170-178.
- Topateş, G., Bilgiç, O., Kalemtaş, A., Aydın, M. T. A., & Özey, N., 2016. Ağ Yapılı Kompozit Malzemelerin Üretiminde Kullanılmak Üzere Gözenekli Si₃N₄ Seramiklerin Üretimi. *Putech & Composites*, **3**, 23-32.
- Vitorino, N., Freitas, C., Ribeiro, M., Abrantes, J., & Frade, J., 2015. Porous hollow tubes processed by extrusion of ceramic emulsions. *Applied Clay Science*, **105**, 60-65.
- Wan, W., Feng, Y., Yang, J., Xu, S., & Qiu, T., 2015. Preparation of mesoporous silica ceramics with relatively high strength from industrial wastes by low-toxic aqueous gel-casting. *Journal of the European Ceramic Society*, **35(7)**, 2163-2170.
- Wang, X., Li, J. T., Xie, M. Y., Qu, L. J., Zhang, P., & Li, X.L., 2015. Structure, mechanical property and corrosion behaviors of (HA + β -TCP)/Mg-5Sn composite with interpenetrating networks. *Materials Science and Engineering: C*, **56**, 386-392.
- Werner, J., Besser, B., Brandes, C., Kroll, S., & Rezwan, K., 2014. Production of ceramic membranes with different pore sizes for virus retention. *Journal of Water Process Engineering*, **4**, 201-211.
- Wieczinska, P., & Bachonko, M., 2016. Processing of porous ceramics from highly concentrated suspensions by foaming, in situ polymerization and burn-out of polylactide fibers. *Ceramics International*, **42(13)**, 15057-15064.
- Wu, C. M. L., & Han, G.W., 2007. Synthesis of an Al₂O₃/Al co-continuous composite by reactive melt infiltration. *Materials Characterization*, **58(5)**, 416-422.
- Yao, D., Xia, Y., Zeng, Y.-P., Zuo, K.-H., & Jiang, D., 2012. Fabrication porous Si₃N₄ ceramics via starch consolidation-freeze drying process. *Materials Letters*, **68**, 75-77.
- Yu, H., Li, L., Kido, T., Xi, G., Xu, G., & Guo, F., 2012. Thermal and insulating properties of epoxy/aluminum nitride composites used for thermal interface material. *Journal of Applied Polymer Science*, **124(1)**, 669-677.
- Zhou, T., Wang, X., Liu, X., & Xiong, D., 2010. Improved thermal conductivity of epoxy composites using a hybrid multi-walled carbon nanotube/micro-SiC filler. *Carbon*, **48(4)**, 1171-1176.
- Zhu, B., Wang, J., Ma, J., Wu, J., Yung, K., & Xie, C., 2013. Preparation and properties of aluminum nitride-filled epoxy composites: Effect of filler characteristics and composite processing conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, **127(5)**, 3456-3466.