

Seramik Esaslı Kompozitlerin Flaş Sinterleme Tekniğiyle Üretimi

Hülya Biçer¹

Özet

Bir kompozit malzeme, bir matris içinde dolgu maddeleri ve güçlendiricilerin, kullanım alanına uygun özelliklerce belirlenmiş bir düzen içerisinde dağılımından oluşur. Genel olarak birbirlerinden fiziksel ve/veya kimyasal özellikler bakımından farklılık gösteren iki veya daha fazla fazdan üretilirler ve bu nedenle seçilen üretim yönteminin ana matris malzemenin yanı sıra içerdiği diğer faz gruplarına uygunluğuna da dikkat edilmelidir. Sinterleme temel olarak, toz halindeki malzemelerin ısı altında yoğunlaştırılması olayıdır. Sinterleme esnasında farklı difüzyon mekanizmaları bulunmaktadır. Salt ısıya dayalı teknikler, birçok malzeme grubu için nispeten yüksek sıcaklık ve uzun süreler gerektirdiğinden malzemede tane büyümesine yol açar ve dolayısı ile fiziksel özelliklerine zarar verir. Bu motivasyonla, basınç ve elektrik alan destekli sinterleme teknikleri de yoğun olarak araştırılmaktadır. Flaş sinterleme bir elektrik alan destekli sinterleme yöntemidir. Bu teknikte elektrik alan doğrudan malzemeye uygulanmaktadır ve sinterleme sıcaklığı ve süresinde dikkate değer düşüşler gözlenir. Birçok farklı sistemde denenmiş olmasına rağmen kompozit malzemelerde kullanımı esas olarak düşük elektrik iletkenliğine sahip malzemelere iletkenliği artırıcı katkıların eklenmesi ile başlamıştır ve sonrasında çalışmalar yaygınlaşmıştır. Bu bölümde öncelikle flaş sinterleme açıklanmış ve sonrasında literatürde bulunan kompozit malzemelerin flaş sinterleme ile üretimi çalışmaları derlenmiştir. Bu bölümün özellikle kompozit malzemelerin yoğunlaştırılması üzerine çalışmalar yapan ve elektrik alan destekli sinterlemeye ilgi duyan araştırmacılar için önemli bir kaynak olacağı düşünülmektedir.

1. Sinterleme

Kompozit malzemelerin üretiminde birbirinden farklı yöntemler kullanılmaktadır. Uygun başlangıç malzemelerinin kullanımı ile istenen

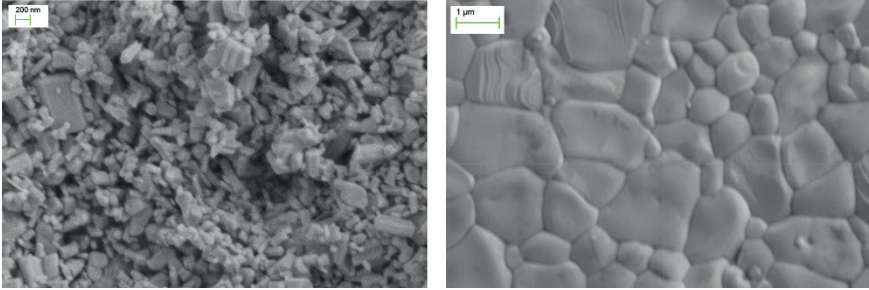
1 Dr. Öğretim Üyesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, hulya.bicer@dpu.edu.tr , 0000-0001-6633-7085

şekil ve mikro yapıya sahip katı bir malzeme üretiminin hedeflendiği bu yöntemler farklı sınıflandırmalara ayrılabilir. Bu sınıflandırmalar genellikle başlangıç malzemelerin fiziksel durumuna (katı, sıvı, gaz) göre değerlendirilir. Başlangıç tozlarından (katı) üretim yöntemlerinden biri olan sinterleme işlemi sıkıştırılmış toz partiküllerinin, ısı altında genel tabiriyle bir araya gelerek hedeflenen katı geometriyi oluşturmasıdır. Şekil 1'de sinterleme için iş akışı verilmiştir. Sinterleme işlemi için tozlar belirlenen oranlarda karıştırılır. Karıştırma işleminde farklı değirmen çeşitleri kullanılabilirdiği gibi tozlar ağız havanda el ile de karıştırılabilir. Sonrasında presleme ile tozlar ön şekillendirilir. Bu aşama, bazı sinterleme yöntemlerinde (sıcak press, spark plazma sinterleme, vb) uygulanmaz çünkü sistemlerin kendi kalıpları mevcuttur. Presleme aşamasında tozların sıkı paketlenmesi için bağlayıcılar (polivinil alkol gibi) kullanılabilir. Bağlayıcı kullanılmış ise bu bağlayıcı ön ısıtma ile giderilmelidir. Son olarak ön şekillendirilmiş numune uygun ısıtma hızlarında, sinterleme sıcaklıklarında ve sürelerinde ısı işlemine tabi tutulur. Oksitlenmeye dayanımı düşük numuneler için bu ısı işlemi vakum ortamında veya inert gaz akışında gerçekleştirilir [1,2].

Sinterleme için itici kuvvet, i) yüzey eğriliği, ii) dışa doğru basınç ve iii) kimyasal bileşimdeki gradyanlardan kaynaklanır. Geniş yüzey alanına sahip küçük toz partikülleri, sonunda tane sınırlarının oluşumuna yol açan şekillendirme bağlantı noktalarını (boyun oluşumu) destekler. Farklı kütle difüzyon mekanizmaları ile yoğunlaşma devam eder ve sinterlemeye, yoğunlaşma tamamlanana kadar mikroyapıdaki sürekli değişim eşlik eder [1-3]. Şekil 2'de ZnO numunesine ait başlangıç toz formunun morfolojisi ile ısı işlemi sonrasında (flaş sinterleme) disk şeklinde yoğunlaştırılmış halinin mikroyapısının taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri verilmiştir. Numuneden tam yoğunluğa yakın bir yoğunluk elde edildiği için mikroyapıda da görüldüğü gibi porozite düşüktür. Uygulama alanlarına yönelik birçok özellik (mekanik, elektriksel, vb) numunenin yoğunlaştırılmış formunun mikroyapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle uygun yöntemin ve parametrelerin seçimi büyük önem taşımaktadır.



Şekil 1. Sinterleme yöntemi ile polikristalin kompozitlerin üretimi



Şekil 2. ZnO numunesine ait flaş sinterleme öncesi toz morfoloji (sol) ve sinterleme sonrasındaki yoğun numuneden alınan mikroyapı (sağ) SEM görüntüleri

2. Sıcak Pres ve Elektrik Alan Destekli Sinterleme

Kalıp geometrisi sınırlandırmalarından ve buna bağlı olarak sinterleme sonrası işlemeden kaçınmak için basınçsız sinterleme her zaman avantajlıdır. Fakat, yüksek yoğunluklar elde etmek için numunelerin erime noktasına yaklaşan sıcaklıklar ve ince toz morfolojisi gerekmektedir, ancak çoğu durumda uzun süreli sinterleme sürelerine bağlı olarak tane büyümesi kaçınılmazdır. Bu sebeple alternatif sinterleme metotları üzerine gidilmiştir [4].

Endüstride kullanılan yöntemlerden biri sıcak prestir. Bu işlemde kalıp düzeneği yüksek sıcaklık fırınındadır ve numune, sinterleme sıcaklığına ısıtılırken statik bir yükte tek eksenli olarak preslenir. Sıcak presleme, sinterleme

sıcaklığını düşürür ve sonuç olarak tane büyümesini nispeten bastırır. Öte yandan sıcak preslemede kullanılan kalıplar pahalıdır ve kullanım ömürleri uzun değildir. Ayrıca sıcak presleme, basit şekilli bileşenlerin oluşturulmasıyla sınırlıdır; silindirler ve bloklar gibi. Daha karmaşık şekilli bileşenler, yüksek maliyetli özel kalıplar gerektirir [5].

Bir diğer alternatif metot ise elektrik alan destekli sinterleme yöntemidir. Elektrik akımı, kütle difüzyonunu arttırmak, sinterleme sıcaklığını ve süresini düşürmek ve dolayısı ile tane büyümesinin önüne geçmek için kullanılır. En bilinen elektrik alan destekli sinterleme yöntemi spark plazma sinterleme (SPS) yöntemidir. SPS ve sıcak presleme arasındaki en büyük farklar ısıtma hızı ve ısı transferidir. SPS yönteminde tek eksenli yük ve akım, grafitten yapılmış pistonlar tarafından uygulanır. Düşük voltaj (maksimum 10-15 V), çok yüksek akım (1000 A ila 10.000 A) kullanılır, bu da yoğunlaştırma için gerekli termal aktivasyonu sağlayan Joule ısıtmaya yol açar. Uygulanan basınç tipik olarak 30-200 MPa arasında değişir. Elektrik akımının uygulanması, bilinen sinterleme mekanizmalarını geliştirir çünkü elektrik akımı, parçacık temas noktalarında bir kıvılcım deşarjı oluşturarak parçacık yüzeylerinde aşırı bölgesel ısınmaya neden olur. SPS yüksek yatırım maliyeti gerektiren bir yöntemdir. Ayrıca sıcak presde bahsedilen kalıp maliyeti SPS'de de geçerlidir [6]. Elektrik alan destekli sinterleme yöntemlerinden bir diğeri flaş sinterleme yöntemidir. Bundan sonraki başlıklarda flaş sinterleme yöntemi ve flaş sinterlemenin kompozit malzeme üretiminde kullanımı ile ilgili detaylı araştırmalara yer verilmiştir.

3. Flaş Sinterleme

Seramikleri yoğunlaştırma, basınç desteği içermeyen salt sıcaklığa dayanan proseslerle oldukça zordur ve yüksek sıcaklıklar ile uzun sinterleme sürelerini (saatler) gerekli kılmaktadır. Raj ve Conrad tarafından 3% itriyum stabilize zirkonya (YSZ) ile yapılan ilk çalışmalar sırasında uygulanan düşük miktardaki (20 V/cm) elektrik alanı sinterleme sıcaklığında ve süresinde düşüş göstermiştir, ayrıca arttırılmış sinterleme hızı tane büyümesini sınırlamıştır [7]. Bu çalışmalar doğrultusunda, yakın zamanda Raj ve Conrad tarafından keşfedilen flaş sinterleme ile uygulanan yeterli büyüklükteki elektrik alanının numune üzerine doğrudan uygulanması sinterleme sıcaklığını birkaç yüz derece aşağıya ve sinterleme süresini saatler süren bir işlemde saniyelere düşürmüştür. Uygulanan elektrik alanı arttıkça %3 YSZ için sinterleme sıcaklığı 1500°C'lerden 850-900°C aralığına kadar düşmüştür. Bu proseste iki farklı davranış gözlenmektedir; ilk kısım düşük elektriksel alan uygulanan kısımdır ki sinterleme aşamalı olarak gerçekleşir (bu kısım elektrik alan destekli sinterleme olarak adlandırılır FAST), ikinci kısımda ise daha yüksek

elektrik alanı uygulanmaktadır ve sinterleme saniyeler içinde ani bir şekilde gerçekleşir, bu kısım da yukarıda tarif edilen flaş sinterlemeyi ifade etmektedir [8]. Method özetle numuneyi ısıtırken, doğru akım (DC) elektrik alanının iki adet elektrot vasıtasıyla seramik malzemeden geçirilmesi işlemine dayanır. Flaş sinterleme iyonik iletkenler, yarı iletkenler ve elektronik iletkenleri içeren geniş bir malzeme çeşitliliği üzerinde denenmiştir. Flaş sinterleme örnekleri bizlerle paylaşılan malzemelerden birkaçı; 3% ve 8% YSZ [8,9], MgO katkılı Alümina [10], Co_2MnO_4 [11], SrTiO_3 [12], BaTiO_3 [13], SiC dir [14]. Yüksek ergime sıcaklığına sahip bir kovalent yapı olan SiC ile yapılan çalışmada ağırlık %10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (1:1mol) katkısı SiC içerisine ilave edilmiş ve 100 V/cm elektrik alan uygulanmış, sonuç olarak 1170°C'de %88'lik yoğunluğa ulaşılmıştır [14]. Flaş sinterleme yöntemi ekonomik bir yöntemdir, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresinde uygulanan elektrik alanının meydana getirdiği düşüş diğer sinterleme yöntemlerine kıyasla enerji tasarrufu sağlamaktadır.

Flaş sinterleme üzerine konuşulduğunda ilk olarak SPS ile karşılaştırma yapılmaktadır. Spark plazma sinterlemede sinterleme için itici gücün büyük kısmı, çok yüksek elektrik akımının iletken sistemden geçerek yarattığı Joule ısınmasıdır. Flaş sinterlemede ise elektriksel alan numuneye bağlanmış elektrotlar vasıtası ile doğrudan seramik malzemenin içinden geçer. Hem flaş sinterleme hem de SPS elektrik alan destekli sinterleme yöntemidir, fakat aralarında çok önemli bir fark vardır. Spark plazma sinterlemede kullanılan düşük voltajlara (birkaç volt) karşın, sistemden geçen elektrik akım yoğunluğu oldukça yüksektir (kiloamper), flaş sinterleme de ise kullanılan elektriksel alan ve akım değerleri SPS te kullanılanlardan çok daha düşüktür (volt-miliAmper) [6].

Flaş sinterleme sürecindeki kütle taşınım hızının artışıdaki mekanizma henüz aydınlatılabilmemiş değildir. Bazı araştırmacılar sinterleme mekanizmasını, taneler arası bölgesel Joule ısınmasına bağlamaktadır. Yaptığı çalışma ve hesaplamalarla Raj göstermiştir ki elektrik akımı geçişi sırasında seramik malzeme tarafından emilen güç nedeniyle yükselen sıcaklık miktarı malzemenin sinterlenmesi için yeterli değildir; uygulanan elektrik alandan kaynaklı Joule ısınması Stefan Boltzmann kanununa uymaktadır;

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{\Delta W}{4A\sigma T_0^4} \quad (3.1)$$

T_0 elektrik alan olmadan numune sıcaklığı, ΔW elektriksel enerji (Watt), A numune yüzey alanı, and σ ise sabittir. Bu denkleme göre Raj'ın deneysel çalışmalarından çıkan sonuç $\Delta T = 0.01T_0$ dır. Yani, akım kaynaklı sadece

1% sıcaklık artışı beklenmektedir ki bu sinterleme için yeterli olmayacaktır [15-18].

Akdoğan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda flaş sinterlemenin enerji dağılımlı x-ray kırınımı (EDXRD) ile yerinde karakterizasyonu yapılmıştır. %8YSZ iyonik seramiklerle yapılan çalışmalarda, sinterlenmenin vuku bulduğu geçici süreçte (güç emiliminin maksimum olduğu süreç) eş zamanlı olarak birim hücrenin ani bir şekilde genişlemesinin arttığı ve durağan sürece geçildiğinde (sabit akım-voltaj) birim hücre hacminin normal/eski boyutuna geçtiği gözlenmiştir. Tekrar Joule ısınmasına dönecek olursak rapor edilen %2.35'lik birim hücre hacim artışı için normal şartlarda olması gereken sıcaklık artışı termal genişleme katsayısı ile hesaplanmıştır ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında aradaki yüksek fark göstermiştir ki, flaş sinterleme (veya anormal birim hücre hacim artışı) sadece Joule ısınmaya dayandırılmaz [19]. Ayrıca, sinterleme mekanizması olarak, numuneden geçen elektrik akımının malzeme içerisindeki Frenkel noktasal kusurlarının yoğunluğunda meydana getirdiği değişimler önerilmiştir. Özellikle iyonik iletken seramikleri için konuşmak gerekirse, oksijen boşluklarının tane sınırlarına hareketi ile difüzyon süreci değişir. Yapılan EDXRD yerinde flaş sinterleme çalışmalarındaki veriler ile, 8%YSZ iyonik seramiğinin elektrik alan altındaki davranışı gözlemlendiğinde yarı doruk genişliğinin (FWHM) absorbe edilen güç miktarındaki ani artışla eş zamanlı olarak değişim gösterdiği gözlenmiştir ve bu sonuçlar sinterleme mekanizmasının noktasal kusurlarla bağlantısını desteklemektedir [20,21].

Seramik malzemelerle yapılan sinterleme çalışmaları sırasında, bazı malzemelerin uygulanan elektrik alan altında faz değişimine uğradıkları görülmüştür. Yapılan yerinde xrd çalışmalarında malzemenin absorbe ettiği elektriksel güçteki ani yükseliş, faz değişimi ile eş zamanlı meydana gelmektedir. Ozdemir, ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda TiB_2 seramik malzemenin birkaç saniye içinde hızla elektrik akım geçişi TiB_2 ve TiO_2 arasında reaksiyonu başlatmış, ve sonuç olarak $TiBO_3$ fazının ortaya çıkmasına sebebiyet vermiştir [16].

3.1. Kompozitlerin flaş sinterleme ile üretimi

Flaş sinterleme çalışmaları daha önce de değinildiği gibi birçok farklı malzeme grubunda denemiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu çalışmalar arasında sinterleme katkısı kullanılarak yapılan çalışmalar da yaygındır. Kompozit malzemelerin üretimi ile ilgili çalışmalar ise nispeten daha yeni ve kısıtlı sayıdadır. Flaş sinterleme çalışmalarının birçoğu zirkonya ile yapılmıştır ve kompozit çalışmaları da bu malzeme grubunda daha da yoğunlaşmıştır. Fakat farklı oksit ve oksit dışı yapılar ile de çalışmalar mevcuttur.

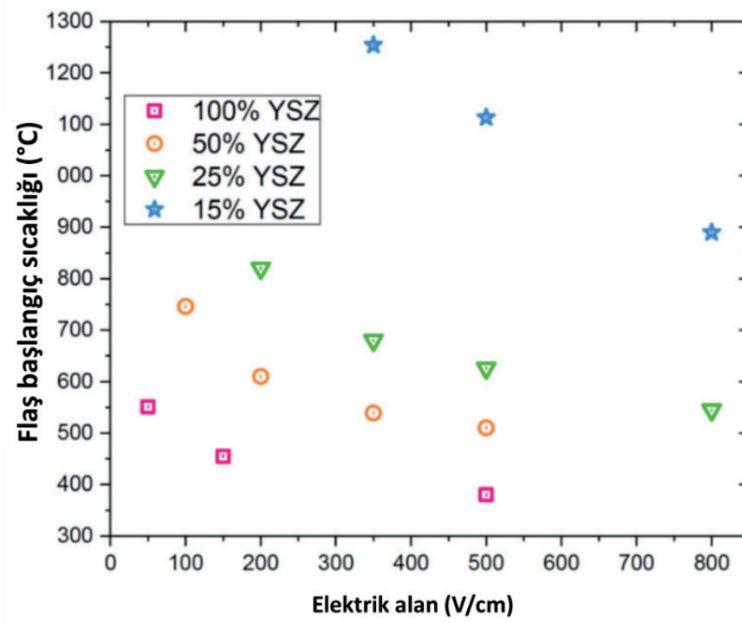
3.1.1. Zirkonya esaslı kompozit yapıların flaş sinterlenmesi

Flaş sinterleme elektrik akımının rol aldığı bir proses olduğundan elektrik alanı, elektrik akımı ve sinterleme sıcaklığı büyük ölçüde numunenin elektriksel davranışına bağlıdır. Bu durum da farklı elektriksel özelliklere sahip bileşenler içeren kompozitlerin üretimi için ilgiyi arttırmıştır. Al_2O_3 - ZrO_2 (veya YSZ) kompozitleri ile ilgili çalışmalar yüksek kırılma toklukları nedeniyle ilgi çekmektedir. Alüminanın zirkonyaya eklenmesi tane sınırı iletkenliğini artırarak tane büyümesinin önüne geçmektedir. Naik ve ark. tarafından bu kompozit malzemeyi iki elektrotlu sistemde DC elektrik alan altında yoğunlaştırma çalışmaları geleneksel sinterleme ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çok yüksek ($1000 V cm^{-1}$ 'e kadar) elektrik alanlarda bile flaş sinterlemeye direnç gösteren saf alümina, itriya ile stabilize edilmiş zirkonya ile hacimce %50/50 iki fazlı bir karışımda birleştirildiğinde düşük elektrik alanlarda flaş sinterleme ile yoğunlaştırılabilmiştir. Tek fazlı 3YSZ 750 °C'de (fırın sıcaklığı) sinterlenirken, iki fazlı %50 hac. 3YSZ- Al_2O_3 seramiği 1060 °C'de $150 V cm^{-1}$ elektrik alanda neredeyse tam yoğunluğa ulaşmıştır. Geleneksel sinterlemede tane boyutunun sıcaklık ile arttığı gözlemlenirken, flaş sinterlemede uygulanan elektrik alanı arttıkça tane boyutu küçüldüğü görülmüştür. Aynı grubun bir diğer çalışmalarında düşük ve yüksek elektrik alan uygulamanın mikroyapıya etkileri incelenmiştir. Düşük elektrik alan uygulamalarında sinterleme hızı kademeli artarken (FAST), yüksek elektrik alan uygulanınca sinterleme ani (flaş) gerçekleşmiştir. Kompozit malzeme ise FAST modunu flaş sinterlemenin takip ettiği hibrit bir proses göstermiştir. Bu da daha yüksek tane büyümesine sebep olmuştur [22,23]. Bir diğer karşılaştırmalı (Ojaimi ve ark.) çalışmada hacmen %25 Al_2O_3 katkılı ZrO_2/Al_2O_3 kompozitler farklı elektrik alanlarında incelenmiştir. Flaş sinterlemede kullanılan sinterleme sıcaklığı ve süresi geleneksel yöntemle (1550°C) kıyasla düşmüştür. Numuneler genel olarak yüksek yoğunluklar gösterse de bazı bölgelerde erimeler ve yoğunluklarda homojensizlikler gözlenmiştir [24]. Yao ve ark. ötektik molar oranlı Al_2O_3 - ZrO_2 seramiklerini flaş sinterleme ile 1200 °C'de 2 dakikada hazırlamışlardır. Mikroskobik incelemede yapının iki bölgeye ayrıldığı gözlenmiştir; çok fazlı bölge ve ötektik bölge. Ötektik bölgede Al_2O_3 matrisine ZrO_2 fazının dağılımı görülmüştür. ZrO_2 ince katmalı çubuk benzeri bir morfoloji göstermiştir [25].

Literatürde inkübasyon süresi basitçe açıklamak gerekirse flaş sinterlemenin başlangıcı olarak kabul edilir. Bu süre uygulanan elektrik alan büyüklüğüne, fırın sıcaklığına ve malzemenin elektriksel davranışına göre değişiklik göstermektedir. Bichaud ve ark.'nın yaptığı çalışmada inkübasyon sürecini Al_2O_3 - ZrO_2 kompozitleri için incelemişlerdir. Uygulanan izotermal deneylerde tetragonal zirkonya ve alumina bileşimlerinde hacimce %0, 20,

40 ve 60 Al₂O₃ kullanılmıştır. Elektrik alan sabit tutulduğunda inkübasyon süreci numunenin iletkenliğine bağlı değişmiştir ve inkübasyon süresi t_i alümina içeriği ile önemli ölçüde artmıştır. Şekil 3'de farklı katkı oranlarının flaş sıcaklığına etkisi verilmiştir [26,27].

Yukarıda özetlenen tüm çalışmalar DC alan altına uygulanmıştır. Al₂O₃-ZrO₂ kompozitin alternatif akım (AC) elektrik alan flaş sinterleme davranışı 800°C fırın sıcaklığında incelenmiştir. Yoğun numuneler 120 s içerisinde AC ile 60mAmm⁻² altında üretilmiştir. AC ile elde edilen numunelerin tane boyutu DC ile elde edilenlerden daha büyük olduğu saptanmıştır. AC ile üretilen numunelerin mikroyapısının daha homojen bir dağılım gösterdiği de raporlanmıştır [28].



Şekil 3. Elektrik alanın ve kompozit bileşimin bir fonksiyonu olarak inkübasyon başlangıç fırın sıcaklığı (sabit ısıtma hızı ve sabit akım limiti) [27] (Creative Common CC BY).

α -Al₂O₃, MgAl₂O₄ spinel ve kübik %8 mol Y₂O₃ ile stabilize edilmiş ZrO₂'nin (8YSZ) eşit hacim fraksiyonlarından oluşan üçlü kompozitler de flaş sinterleme yolu ile üretilmiştir. 50-500 V/cm elektrik alan altında yapılan izotermal çalışmalarda flaş sinterleme 100 V/cm uygulandığında 1350°C'de gerçekleşmişken, 500 V/cm'de sıcaklık 1150°C'ye düşmüştür. Sinterleme sıcaklığının ve süresinin düşmesi ile tane büyümesi de engellenmiştir.

Alümina, spinel faz ile reaksiyona girerek yüksek alümina spinel katı çözeltisi oluşturmuştur [29]. Bir diğer çalışmada, Al_2O_3 , MgO ve 8YSZ içeren üç fazlı başlangıç malzemeleri ile reaktif flaş sinterleme çalışması yapılmıştır. 500 V/cm elektrik alan ile izotermal olarak yürütülen çalışmada akım limiti 60 mA/mm² olarak belirlenmiştir. Flaş davranışı için gereken minimum 8YSZ hacim yüzdesi iyi dağılmış toz için %30 ve topaklanmış toz için %20 olarak belirlenen çalışmada artan zirkonya miktarı ile flaş başlangıç sıcaklığının da düştüğü gözlenmiştir. 8YSZ oranı %30'dan %50'ye arttırıldığında sıcaklık 1014°C'den 817°C'ye düşmüştür. Reaktif flaş sinterleme sonrasında MgAl₂O₄-8YSZ kompozit malzeme elde edilmiştir. Mikroyapı ve faz dönüşümlerinin başlangıç malzemelerinin homojen karışımı ile doğrudan ilişkili olduğu belirtilmiş bunun sebebinin de yığılmış zirkonya partiküllerinin ısı dağılımına etkisi olarak açıklanmıştır [30]. Nikel oksit ve %8 mol. itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (tipik olarak ağırlıkça %30-60 NiO) kompozitleri katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) anot malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Geleneksel yöntemler ile 1400-1450 °C aralığında yoğunlaştırılan bu kompozitler flaş sinterleme ile nispeten yüksek yoğunluklara 820-945°C aralığında çıkarılmışlardır. Kompozisyonun flaş parametrelerinde farklılık oluşturacağının belirtildiği çalışmada ayrıca indirgeyici atmosferin de flaş başlangıç sıcaklığını düşürdüğü gözlenmiştir (metalik faz dönüşümü NiO-Ni) [31]. ZrO₂-karbon kompozitleri de flaş sinterleme ile çalışılmıştır. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) ve 3YSZ kompoziti oluşturma amacı ile oda sıcaklığında 60 V/cm alan altında 20 sn flaş sinterlenmesi sonucunda %99,8 relatif yoğunluk elde edildiği raporlanmıştır. Mikroyapı incelemesi sonucunda 3YSZ matris içerisinde rGO dağılımının homojenliğinin elektriksel ve mekanik özelliklere olumlu sonuçları gözlenmiştir [32]. Diğer bir çalışmada 3YSZ/karbon nanotüp (CNT) kompoziti 25 V/cm elektrik alanı altında 100-300 mA/mm² akım yoğunluğu limitinde flaş sinterleme ile yoğunlaştırılmıştır. İzotermal sinterleme 700°C'de gerçekleşmiştir. CNT matris içerisinde homojen dağılım göstermiş ve akım yoğunluğu arttırıldıkça daha küçük tane boyutu gözlenmiştir. Akım yoğunluğunun değişimi kompozit malzemenin iyonik yoğunluğuna da etki etmiş ve yüksek akım yoğunluğu ile artış göstermiştir [33]. Silisyum karbür (SiC) viskerlar seramikleri güçlendirmek için seramik kompozitlerde yaygın olarak kullanılmaktadır, fakat hacimsel küçülme göstermedikleri için kompozitlerin yoğunlaştırılmasına engel gerilmelere yol açtığı gözlenmektedir. Farklı yöntemler ile çalışmalar literatürde mevcuttur. Flaş sinterleme çalışmasında karıştırılan malzemeler ön sinterleme (800°C) işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca karşılaştırma amacı ile numuneler 1400°C'de 2 saat geleneksel yöntem ile de sinterlenmiştir. Farklı elektrik

alanlarında yapılan çalışmalar sonucunda 100 V/cm alan ve 80 mA/mm² akım yoğunluğunda 1000°C'de tam yoğunluğa ulaşılmış ve SiC viskerlar ile ZrO₂ matrisi arasında iyi bir bağlanma arayüzeyi olduğu raporlanmıştır [34]. Hidroksiapatit (HAP) yüksek biyoaktiviteye sahip bir malzeme olmasına karşın yapay kemik üretimi için kullanımı, düşük dayanımı ve kırılma tokluğu nedeniyle zorlaşmaktadır. İkinci fazların yapıya eklenmesi ile malzemenin dayanımının artırılması planlanmaktadır. Bu motivasyonla, HAP-3YSZ (hacim.%50) kompozitleri 1050°C de 250 V/cm ve 30 mAmm⁻² koşullarında flaş sinterlenerek %99,6 relatif yoğunluğa çıkarılmıştır. Akım yoğunluğunun artırılmasının HAP'ın bozunmasına neden olduğu da ayrıca raporlanmıştır [35].

3.1.2. Diğer yapılar ile çalışmalar

Al₂O₃'ün düşük iletkenliği nedeniyle Al₂O₃/rGO kompozitleri 250-400 V/cm alanlarda flaş sinterleme ile yoğunlaştırılmışlardır. rGO yapıya elektrik alan iletimini tetiklemek amacı ile katılmıştır. Akım yoğunluğu arttırıldıkça numune yoğunlukları arttırılmıştır fakat belirli bir sınır akım limiti (33,33 Acm²) üzerinde numunede kırılma gözlenmiştir. 800°C 300 V/cm elektrik alanı ile tam yoğunluğa yaklaşılmıştır [36]. 500 V/cm elektrik alan altında 900°C de Al₂O₃ ve TiO₂ flaş sinterleme deneylerinde yoğunlaşmanın yanı sıra faz dönüşümleri de yerinde XRD çalışması ile gözlenmiştir. Al₂O₃·TiO₂ bileşimine sahip bir spinel yapı olan alüminyum-titanat oluşumu flaş sinterleme ile hızlandırılmıştır [37]. Ötektik bileşime sahip Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ (YAG) kompozitleri de reaktif flaş sinterleme ile üretilmiştir. 550 V/cm elektrik alan altında 1250°C'de Al₂O₃ ve Y₂O₃ arasındaki reaksiyon oluşmuştur [38]. 8YSZ, MgO, ve Al₂O₃ fazları ile yapılan flaş sinterlemede tek fazlı spinel yapı (MgAl₂O₄) proses sürecinde MgO ve Al₂O₃ reaksiyonu ile oluşmuştur, 8YSZ ise yapıya flaş sinterleme için gerekli elektriksel iletkenliği sağlamıştır. Çalışma sonucunda geleneksel yöntemle kıyasla daha küçük tane boyutu elde edilmiştir [39].

%10 CN içeren (CeO₂)_{0,8}(Sm₂O₃)_{0,2} (SDC) -CN kompozitleri alternatif akım altında flaş sinterlenmiştir. 1A akım limitinde 850°C'de kompozit malzemede %20.2 büzülme meydana gelmiştir [40]. NiO- Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} (GDC) kompozitleri katı oksit yakıt hücrelerinde anot malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir. Bir diğer çalışmada ağırlıkça %50 NiO içerikli GDC 50 V/cm elektrik alan ile 260 mA/mm² akım limitinde 200°C yüksek yoğunluğa flaş sinterleme ile getirilmiştir. Yüksek akım yoğunluklarının kullanımının düzensiz katılaşma mikroyapısı oluşturduğu belirtilmiştir [41]. Sm₂O₃ katkılı CeO₂ yapısına grafit (ağ.%5) eklenmesi ile elde edilecek olan kompozitler ile bir diğer flaş sinterleme

deneyinde 120 Vcm^{-1} lık elektrik alanının uygulanmasının, 578°C 'de 10 dk içinde tam yoğunlaştırmaya ulaşıldığı raporlanmıştır. Yine aynı çalışmada, yapıdaki grafit sayesinde flaş başlangıç sıcaklığı 25°C 'lere kadar düştüğü denemeler de mevcuttur[42]. $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}) (\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ (LSCF) elektroseramik ve $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ (GDC) elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bu iki malzemenin farklı oranlarda karışımı ile oluşturulan kompozit malzemeler flaş sinterleme ile çalışılmıştır. Çok geniş skalada değişen parametreler ile yapılan çalışmada 0.56 A/mm^2 akım limiti, 20 V/cm elektrik alan ile tam yoğunluk elde edilmiştir. Kompozit içeriğindeki iletken LSCF fazı hızlı ve sürekli iletkenlik artışına neden olmuştur. GDC fazı ise sinterleme mekanizması için katyonların difüzyonuna fırsat veren sıcaklığın daha alt limitlerde meydana gelmesini sağlamıştır (Joule etkisini düşürerek) [43].

Genel olarak kompozitler bilindiği gibi bileşenlerin özelliklerinin bir kombinasyonudur. Flaş sinterleme yönteminde yukarıda verilen çalışma örneklerine bakıldığında kompozit malzemeyi oluşturan bileşenlerden birinin iletkenliği ön plana çıkmaktadır. Flaş sinterleme düşük sinterleme sıcaklıkları ve kısa süreler vadeden bir yöntem olması nedeniyle numunelerin mikroyapısına ve dolayısı ile mekanik ve elektriksel özelliklerine etkisi açıktır. Flaş olayının parametre seçimine ve sinterleme sıcaklığına en büyük etkiye de şüphesiz malzeme iletkenliği sebep olmaktadır. Yüksek dirence sahip malzemelere eklenen iletken malzemeler ile flaş sinterleme deneyleri başlamıştır ve farklı kompozit malzemelerde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Fakat unutulmaması gerekir ki flaş sinterleme ile elde edilecek olumlu sonuçların yanında malzemenin kullanım alanı sebebiyle asıl önceliği olan fiziksel ve kimyasal özelliklerden de taviz verilmemelidir.

Kaynakça

1. Rahaman, M. N. (2017). *Ceramic processing and sintering* (Vol. 1). CRC press.
2. German, R. M., Messing, G. L., & Cornwall, R. G. (2020). *Sintering technology*. CRC Press.
3. Kang, S. J. L. (2004). *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Elsevier.
4. Fukushima, M., & Gyekenyesi, A. (2017). *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites XI*, Volume 37, Issue 2 (No. 2). John Wiley & Sons.
5. Somiya, S. (2013). *Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing, and properties*. Academic press.
6. Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Räthel, J., & Herrmann, M. (2014). *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments*. *Advanced Engineering Materials*, 16(7), 830-849.
7. Yang, D., Raj, R., & Conrad, H. 2010. "Enhanced sintering rate of zirconia (3YTZP) through the effect of a weak dc electric field on grain growth", *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10), 2935-2937.
8. Cologna, M., Rashkova, B., & Raj, R. 2010. "Flash sintering of nanograin zirconia in < 5 s at 850°C", *Journal of the American Ceramic Society*, 93(11), 3556-3559.
9. Cologna, M., Prette, A. L., & Raj, R. 2011. "Flashesintering of cubic yttrium-stabilized zirconia at 750° C for possible use in SOFC manufacturing", *Journal of the American Ceramic Society*, 94(2), 316-319.
10. Cologna, M., Francis, J. S., & Raj, R. 2011. "Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping", *Journal of the European Ceramic Society*, 31(15), 2827-2837.
11. Prette, A. L., Cologna, M., Sglavo, V., & Raj, R. 2011. "Flash-sintering of Co₂MnO₄ spinel for solid oxide fuel cell applications", *Journal of Power Sources*, 196(4), 2061-2065.
12. Karakuscu, A., Cologna, M., Yarotski, D., Won, J., Francis, J. S., Raj, R., & Uberuaga, B. P. 2012. "Defect structure of flashsintered strontium titanate", *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8), 2531-2536.
13. M'Peko, J. C., Francis, J. S., & Raj, R. 2014. "Field-assisted sintering of undoped BaTiO₃: Microstructure evolution and dielectric permittivity", *Journal of the European Ceramic Society*, 34(15), 3655-3660.
14. Zapata-Solvas, E., Bonilla, S., Wilshaw, P. R., & Todd, R. I. 2013. "Preliminary investigation of flash sintering of SiC", *Journal of the European Ceramic Society*, 33(13), 2811-2816.

15. Jha, S. K., Lebrun, J. M., & Raj, R. 2016. "Phase transformation in the alumina–titania system during flash sintering experiments", *Journal of the European Ceramic Society*, 36(3), 733-739.
16. Özdemir, T. E., Akdoğan, E. K., Şavklıyıldız, İ., Biçer, H., Örnek, M., Zhong, Z., & Tsakalakos, T. 2017. "Electric field effect on chemical and phase equilibria in nano-TiB₂-TiO₂-TiBO₃ system at < 650° C: an in situ time-resolved energy dispersive x-ray diffraction study with an ultrahigh energy synchrotron probe", *Journal of Materials Research*, 32(2), 482-494.
17. PerezMaqueda, L. A., GilGonzalez, E., Perejon, A., Lebrun, J. M., SanchezJimenez, P. E., & Raj, R. 2017. "Flash sintering of highly insulating nanostructured phasepure BiFeO₃", *Journal of the American Ceramic Society*, 100(8), 3365-3369.
18. Yoon, B., Yadav, D., Ghose, S., & Raj, R. 2019. "Reactive flash sintering: MgO and α Al₂O₃ transform and sinter into singlephase polycrystals of MgAl₂O₄", *Journal of the American Ceramic Society*, 102(5), 2294-2303.
19. Akdoğan, E. K., Şavklıyıldız, İ., Biçer, H., Paxton, W., Toksoy, F., Zhong, Z., & Tsakalakos, T. (2013). Anomalous lattice expansion in yttria stabilized zirconia under simultaneous applied electric and thermal fields: A time-resolved in situ energy dispersive x-ray diffractometry study with an ultrahigh energy synchrotron probe. *Journal of Applied Physics*, 113(23), 233503.
20. Avila, V., Yoon, B., Neto, R. R. I., Silva, R. S., Ghose, S., Raj, R., & Jesus, L. M. 2020. "Reactive flash sintering of the complex oxide Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ starting from an amorphous precursor powder", *Scripta Materialia*, 176, 78-82.
21. Avila, V., & Raj, R. 2019. "Reactive flash sintering of powders of four constituents into a single phase of a complex oxide in a few seconds below 700° C", *Journal of the American Ceramic Society*, 102(11), 6443-6448.
22. Naik, K. S., Sglavo, V. M., & Raj, R. (2014). Flash sintering as a nucleation phenomenon and a model thereof. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(15), 4063-4067.
23. Naik, K. S., Sglavo, V. M., & Raj, R. (2014). Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(10), 2435-2442.
24. Ojaimi, C. L., Ferreira, J. A., Chinelatto, A. L., Chinelatto, A. S. A., & Pallone, E. M. D. J. A. (2020). Microstructural analysis of ZrO₂/Al₂O₃ composite: Flash and conventional sintering. *Ceramics International*, 46(2), 2473-2480.

25. Yao, S., Liu, D., Liu, J., & An, L. (2021). Ultrafast preparation of Al₂O₃-ZrO₂ multiphase ceramics with eutectic morphology via flash sintering. *Ceramics International*, 47(22), 31555-31560.
26. Bichaud, E., Chaix, J. M., Carry, C., Kleitz, M., & Steil, M. C. (2015). Flash sintering incubation in Al₂O₃/TZP composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(9), 2587-2592.
27. Biesuz, M., Ometto, A., & Sglavo, V. M. (2021). Flash sintering of YSZ/Al₂O₃ composites: Effect of processing and testing conditions. *Materials*, 14(4), 1031.
28. Yao, S., Liu, Y., Liu, D., Zhao, K., & Liu, J. (2022). Flash sintering of Al₂O₃-ZrO₂ ceramics under alternating current electric field. *Ceramics International*, 48(24), 36764-36772.
29. Kok, D., Jha, S. K., Raj, R., & Mecartney, M. L. (2017). Flash sintering of a three-phase alumina, spinel, and yttria-stabilized zirconia composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(7), 3262-3268.
30. Yoon, B., Avila, V., Kathiria, R., & Jesus, L. M. (2020). Effects of powder dispersion on reactive flash sintering of 8 mol% yttria-stabilized zirconia and MgAl₂O₄ composites. *Scripta Materialia*, 189, 117-121.
31. Bhandari, S., Mishra, T. P., Bram, M., Guillon, O., & Yadav, D. (2022). Flash sintering behaviour of 8YSZ-NiO composites. *Ceramics International*, 48(22), 33236-33244.
32. Xiao, W., Ni, N., Fan, X., Zhao, X., Liu, Y., & Xiao, P. (2021). Ambient flash sintering of reduced graphene oxide/zirconia composites: Role of reduced graphene oxide. *Journal of Materials Science & Technology*, 60, 70-76.
33. Yang, Y., Zhao, P., & Ma, T. (2022). Effect of current density on the densification of 3% mol yttria-stabilized zirconia/carbon nanotube by flash sintering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(25), 19901-19909.
34. Liu, D., Gao, Y., Liu, J., Li, K., Liu, F., Wang, Y., & An, L. (2016). SiC whisker reinforced ZrO₂ composites prepared by flash-sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(8), 2051-2055.
35. Cao, Y., Li, C., Xia, Y., Ren, K., & Zhu, S. (2022). Study on the fabrication and mechanical properties of HAp-3YSZ composites by flash sintering. *Ceramics International*, 48(11), 16300-16305.
36. Su, X., Jiao, Z., An, G., Fu, M., Tian, Q., & Sun, X. (2021). Flash sintering of alumina/reduced graphene oxide composites. *Ceramics International*, 47(19), 27267-27273.
37. fJha, S. K., Lebrun, J. M., & Raj, R. (2016). Phase transformation in the alumina-titania system during flash sintering experiments. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(3), 733-739.

38. Zhang, H., Wang, Y., Liu, J., Xu, X., Chen, L., & Liu, D. (2019). Reaction assisted flash sintering of Al₂O₃/YAG ceramic composites with eutectic composition. *Ceramics International*, 45(10), 13551-13555.
39. Yoon, B., Yadav, D., Ghose, S., & Raj, R. (2019). Reactive flash sintering: MgO and α -Al₂O₃ transform and sinter into single-phase polycrystals of MgAl₂O₄. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(5), 2294-2303.
40. Muccillo, R., S. Ferlauto, A., & NS Muccillo, E. (2019). Flash sintering samaria-doped ceria-carbon nanotube composites. *Ceramics*, 2(1), 64-73.
41. Usuba, J. B., Araújo, A. J., Gonçalves, E. D., Macedo, D. A., Salvo, C., & Viswanathan, M. R. (2020). Flash sintering of one-step synthesized NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (NiO-GDC) composite. *Materials Research Express*, 6(12), 125535.
42. Guan, L., Li, J., Song, X., Bao, J., & Jiang, T. (2019). Graphite assisted flash sintering of Sm₂O₃ doped CeO₂ ceramics at the onset temperature of 25° C. *Scripta Materialia*, 159, 72-75.
43. Gaur, A., & Sglavo, V. M. (2015). Flash sintering of (La, Sr)(Co, Fe)O₃-Gd-doped CeO₂ composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(6), 1747-1752.

