

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI SİNERLEME SICAKLIKLARININ
AĞIRLIKÇA %2 MnO VE %2 TiO₂ KATKILI
ALÜMİNA SERAMİĞİNİN MİKROYAPISAL VE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE OLAN ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. ve Malz. Müh. Utku İNAN**

**Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı: Seramik**

ŞUBAT 2005

**FARKLI SİNERLEME SICAKLIKLARININ
AĞIRLIKÇA %2 MnO VE %2 TiO₂ KATKILI
ALÜMİNA SERAMİĞİNİN MİKROYAPISAL VE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE OLAN ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. ve Malz. Müh. Utku İNAN
(506011234)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Aralık 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Ocak 2005

Tez Danışmanı : Prof.Dr. M.Lütfi ÖVEÇOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Serdar ÖZGEN
Doç. Dr. Z.Engin ERKMEN (M.Ü.)

ŞUBAT 2005

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimi yöneten, fikir ve önerileri ile çalışmalarına yön veren, tezin tamamlanmasında her türlü yardımda bulunan sayın hocam Prof. Dr.M. Lütfi ÖVEÇOĞLU başta olmak üzere İ.T.Ü. Kimya-Metalurji fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü çalışanlarından Seramik Yük. Müh. Hasan Gökçe, Araştırma Görevlileri Volkan KALEM, Filiz ALTIN ve diğer tüm görevlilere teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım için malzemeleri temin eden Sayın İsmail YILDIRIM'A teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bana gerekli desteği ve imkânları sağlayan Tamçelik Isıl İşlem A.Ş. üst yönetim ve çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen saygı değer aileme, lisans eğitimimden bugüne yanımda olan Metalurji Müh. Özlem AKPINAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2004

Utku İNAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. SERAMİK MALZEMELERE GENEL BAKIŞ	3
2.1. Seramiklerin Sınıflandırılması	4
2.1.1. Geleneksel Seramikler	5
2.1.1.1. Kilden Mamul Ürünler	5
2.1.1.2. Refrakterler	6
2.1.1.3. Camlar	6
2.1.1.4. Çimentolar	6
2.1.2. İleri Teknoloji Seramikleri	6
2.1.2.1. Yapısal Seramikler	7
2.1.2.2. Fonksiyonel Seramikler	7
2.1.3. Alümina Seramiklerinin Kullanım Alanları	8
2.1.3.1. Aşınmaya Dayanıklı Seramikler	9
2.1.3.2. Seramiklerin Savunma Amaçlı Kullanımları	9
2.1.3.3. Seramiklerin Biyolojik Amaçlı Kullanımları	10
2.1.4. Seramiklerin Yeni Kullanım Alanları	11
2.1.4.1. Seramik Çelik	11
2.1.4.2. Çevre Kirlenmesine Karşı Katalitik Konvertörler	12
2.1.4.3. Yıldırım ve Şok Söndürücü Seramikler (ZnO Seramik Varistörler)	12
2.1.4.4. Malzeme Teknolojisinde Yepyeni Bir Yaklaşım: Biyotaklit	13
2.2. Türkiye'deki İleri Seramik Endüstrisinin Durumu	13
3. SERAMİKLERİN SİNERLENMESİ	17
3.1. Sinterleme	17
3.2. Sinterleme Türleri	18
3.2.1. Sıvı Fazların Sinterlenmesi	18
3.2.2. Sıvı Faz Sinterlemesine Etki Eden Faktörler	19
3.2.2.1. Islatma (Kontak) Açısı	20
3.2.2.2. Dihedral Açısı	20
3.2.2.3. Gözeneklilik ve Gözenek Şekli	20
3.2.2.4. Boyun Büyüklüğü	21
3.3. Sinterleme Süreçlerinde Karşılaşılan Problemler	22
4. ALÜMİNA HAKKINDA GENEL BİLGİLER	24
4.1. Alümina Tozunun Üretimi	25
4.2. Alüminanın Mekanik Özellikleri	27
4.3. MnO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ Üçlü Faz Sistemi	29
4.3.1. Mangan Oksit (MnO)	30
4.3.2. Titanyum Oksit (TiO ₂)	31

4.4. Katkıların, ve Sinterleme Sıcaklığının Al_2O_3 'ün Özelliklerine Etkisi	33
4.5. MnO ve TiO_2 katkılı alümina ile ilgili yapılmış çalışmalar	34
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
5.1. Deney Numunelerinin Üretilmesi ve Sinterlenmesi	36
5.2. Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları	37
5.2.1. Numunelerin Karakterizasyon için Hazır Hale Getirilmesi	37
5.2.2. X-Işını Difraksiyon Analizi	37
5.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları	37
5.2.4. Sertlik Deneyleri	37
5.2.5. Suda Kaynatma Metodu	37
5.2.6. Su Absorbsiyon Deneyi (su emme)	38
5.2.7. Gözeneklilik Ölçüm Deneyi	38
5.2.8. Piknometre ile Yoğunluk Ölçümleri	38
5.2.9. Termal Genleşme Deneyi	39
5.2.10. Sürtünme Katsayısı Tayini ve Aşınma Deneyi	39
5.2.11. Optik Mikroskop ile Makroyapı ve Aşınma Görüntüleri	39
6. DENEYSEL SONUÇLAR	40
6.1. X-Işını Difraksiyon Analizi Sonuçları	40
6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışmaları	40
6.3. Sertlik Deney Sonuçları	45
6.4. Su Absorbsiyon Değerleri	47
6.5. Porozite (gözeneklilik) Değerleri	47
6.6. Yoğunluk Değerleri	47
6.7. Termal Genleşme Sonuçları	49
6.8. Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Deneyi Sonuçları	50
6.9. Optik Mikroskop ile Makroyapı ve Aşınma Görüntüleri	52
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	56
7.1. Sonuçlar	56
7.2. Öneriler	57
KAYNAKLAR	60
EKLER	62
ÖZGEÇMİŞ	67

KISALTMALAR

M.Ö.	: Milattan Önce
T.S.E.	: Türk Standartları Enstitüsü
İ.T.Ü.	: İstanbul Teknik Üniversitesi
TÜBİTAK M.A.M.	:Tübitak Marmara Araştırma Merkezi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
MA	: MnO.Al ₂ O ₃
M₂T	: 2MnO.TiO ₂
MT	: MnO.TiO ₂
AT	: Al ₂ O ₃ .TiO ₂
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy
XRD	: X Ray Diffraction
K_{IC}	: Kritik kırılma tokluğu

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1: İleri Seramik malzemeler; işlev, uygulama ve örnekler.....	14
Tablo 2.2: Dünyada ileri seramiklerin kullanım alanlarına göre 1992 yılı ve 2002 yılı (tahmini) pazarları ve büyüme hızları.....	15,16
Tablo 4.1: Alümina yüzdesine göre kullanım alanları.....	24
Tablo 4.2: Alüminanın kırılma tokluğu (K_{IC}) değerleri	27
Tablo 4.3: Alümina esaslı bazı seramiklerde alümina miktarının mekanik özelliklere etkisi.....	28
Tablo 4.4: Farklı özellikteki alüminalarda ölçülen sertlik değerleri	28
Tablo 4.5: Katkılı alüminaların yoğunluk değerleri.....	33
Tablo 4.6: Katkılı alüminaların sertlik değerleri	34
Tablo 4.7: Katkılı alüminaların eğme mukavemet değerleri	35
Tablo 6.1: Sertlik Değerleri.....	47
Tablo 6.2: Su Emme Değerleri.....	48
Tablo 6.3: Gözeneklilik Değerleri	49
Tablo 6.4: Yoğunluk Değerleri.....	50
Tablo 6.5: Termal genleşme katsayısı değerleri.....	51
Tablo 6.6: Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin ortalama sürtünme katsayıları.....	52

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 :	Islatma (Kontak) Açısı..... 20
Şekil 2.2 :	Boyun Büyüklüğü ve Dihedral Açısı 21
Şekil 4.1 :	Al ₂ O ₃ kristal yapısı..... 23
Şekil 4.2 :	Bayer prosesi 26
Şekil 4.3 :	MnO-Al ₂ O ₃ -TiO ₂ Üçlü Denge Diyagramı..... 30
Şekil 4.4 :	MnO- Al ₂ O ₃ ikili denge diyagramı..... 31
Şekil 4.5 :	Sinterleme sıcaklığının TiO ₂ katkılı alüminanın yoğunluğuna etkisi..... 32
Şekil 4.6 :	Alümina içerisindeki TiO ₂ miktarına bağlı eğme mukavemeti değişimi..... 33
Şekil 6.1 :	1300°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı..... 41
Şekil 6.2 :	1300°C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü..... 42
Şekil 6.3 :	1350°C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü..... 42
Şekil 6.4 :	1400°C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü..... 43
Şekil 6.5 :	1400°C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü (EDS için).. 43
Şekil 6.6 :	1400°C’de sinterlenmiş numunenin açık renkli bölgesinden alınmış EDS..... 44
Şekil 6.7 :	1400°C’de sinterlenmiş numunede koyu renkli bölgeden alınmış EDS analizi..... 44
Şekil 6.8 :	1450°C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü..... 45
Şekil 6.9 :	1500°C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü..... 46
Şekil 6.10 :	1550°C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü..... 46
Şekil 6.11 :	Sertliğin Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi Grafiği..... 47
Şekil 6.12 :	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emme değerinin değişimi grafiği..... 48
Şekil 6.13 :	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % gözenekliliğin değişimi... 49
Şekil 6.14 :	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunlaşmanın değişimi..... 50
Şekil 6.15 :	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak termal genleşme katsayısının değişimi..... 51
Şekil 6.16 :	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler için sürtünme katsayısının değişimi..... 52
Şekil 6.17 :	1300 °C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme). 53
Şekil 6.18 :	1350°C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme).. 54
Şekil 6.19 :	1400°C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme).. 54
Şekil 6.20 :	1450°C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme). 55
Şekil 6.21 :	1500°C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme). 55
Şekil 6.22 :	1550°C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme). 56
Şekil A1 :	1350°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı..... 62
Şekil A2 :	1400°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı..... 63
Şekil A3 :	1450°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı..... 64

Şekil A4 :	1500°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı.....	65
Şekil A5 :	1550°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı.....	66

SEMBOL LİSTESİ

%	: Yüzde
°C	: Santigrad derece
cm	: Santimetre
mm	: Milimetre
θ	: Teta
MPa	: Mega paskal
μm	: Mikronmetre
K	: Kelvin derece
T	: Sıcaklık
MHz	: Mega hertz
kV	: Kilovolt
α	: Alfa
N	: Newton
γ	: Gama

FARKLI SİNERLEME SICAKLIKLARININ AĞIRLIKÇA % 2 MnO VE %2 TiO₂ KATKILI ALÜMİNA SERAMİĞİNİN MİKROYAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE OLAN ETKİLERİ

ÖZET

Üretimi ve geliştirilmesi M.Ö. 6000’li yıllara dayanan seramik malzemeler, iyonik ve kovalent bağlarla bağlanmışlardır. Metal ve metal dışı elementlerin her ikisini de içeren, farklı bileşimde kristal ve camı yapı fazlardan meydana gelen seramikler genellikle gözenek ihtiva ederler. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerinin önemli ölçüde etkilemektedir.

Tipik olarak sert, kırılğan, yüksek ergime sıcaklığına sahip, düşük elektrik ve ısı iletkenliği, iyi kimyasal kararlılığı, yüksek aşınma direnci ve basma dayanımı özelliklerine sahip olan seramikler son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte geleneksel kullanımlarının yanısıra ileri mühendislik uygulamalarında da kullanılmaktadır. Bu amaçla yeni seramik malzemeler ve bunları üretim teknikleri geliştirilmektedir.

Bu yüksek gereksinimlere cevap verebilen bir malzeme de alüminadır (Al₂O₃). Birçok alanda uygulaması olan alümina başlıca makine ve tezgahlarda aşınmaya dayanıklı malzeme olarak, kimya endüstrisinde korozyona dayanıklı malzeme olarak, ısıtma sistemlerinde yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Ancak birçok iyi özelliğe sahip alüminanın istenen yoğunluklara çıkarılması genel bir problemdir. Yüksek sıcaklıklarda sinterleme hem ekonomik değildir hem de üretim zorluklarını beraberinde getirir. Bu neden ile alüminanın ekonomik olarak düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi gerekmektedir. Düşük sıcaklıklarda sinterleme için bazı katkıların yapılması şarttır. Bu katkıları Cr₂O₃, MgO, MnO₂, TiO₂, MnO ve ZrO₂ olarak belirtmek mümkündür.

Bu çalışmada ağırlıkça %2 MnO ve %2 TiO₂ ilave edilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş alüminanın mikroyapı, sertlik, yoğunluk, gözeneklilik, su emme ve termal genişlemesinin değişimi araştırılmıştır. Numuneler 1300, 1350, 1400, 1450, 1500, 1550°C’de 2 saat sinterlenmiştir.

Bu çalışmada ana hatlarıyla şu sonuçlar elde edilmiştir :

Sinterlenmiş numunelerin karakterize edilmesiyle, yapıda sıvı faz sinterlemesinin meydana geldiği, bütün özelliklerin buna bağlı olarak değiştiği, 1500 ve 1550°C gibi yüksek sinterleme sıcaklıklarında sertliğin ve yoğunluğun düştüğü, gözenekliliğin arttığı gözlenmiştir.

EFFECTS OF DIFFERENT SINTERING TEMPERATURES ON THE MICROSTRUCTURAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF AN ALUMINA CERAMIC DOPED WITH 2 WT.% MnO AND 2 WT.% TiO₂

SUMMARY

Ceramic materials which have been produced and developed since B.C. 6000 bonded both ionic and covalent bond. Ceramics contain metallic and non-metallic elements, various compositions of crystal and glassy phases and in general contain porosity. This different structure components' quantity and dispersion affect properties of ceramic materials.

Ceramics are typically hard, brittle materials and have high melting point, low electric and thermal conductivity, high bending strength, good chemically stable and good wear resistance. In the last years ceramics have left their traditional usage and became an engineering material. For that reason new ceramic materials and production methods have been improved.

Alumina (Al₂O₃) is one of the materials which can answer high demands of technology. Alumina is used at machinery industry as wear resistant part, in chemical industry as corrosion resistant and at heating systems as high temperature material.

But the production of high density alumina is a main problem. Sintering at high temperatures is not economic and has some difficulties at production. For sintering at low temperatures some additives must be added to the composition of alumina. Cr₂O₃, MgO, MnO₂, TiO₂, MnO and ZrO₂ are the most known additives for alumina.

In this study, 2 wt. % MnO and 2 wt.%TiO₂ added alumina has been sintered at different temperatures. The properties including microstructure, hardness, density, porosity, water absorption and thermal expansion were investigated. The samples sintered at 1300, 1350, 1400, 1450, 1500 and 1550°C for 2 hours.

Results which are found at this study can be summarized like this :

After characterization of samples, microstructure showed that the liquid phase sintering occurred in structure and all properties changed depending on the presence of liquid phase. At high sintering temperatures 1500 and 1550°C hardness and density decreased, porosity increased.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Seramikler, sahip oldukları mekaniksel, termal ve elektriksel özellikleri dolayısıyla çok önemli ve stratejik malzemelerdir. Seramik malzemeler son 20 yılda endüstriyel olarak çok yaygın kullanım alanı bulmuştur [1]. Özellikle elektronik ve bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak 80'li yıllardan itibaren başta savunma sanayi, makine ve kimya sanayi gibi sektörlerde metal malzemelere alternatif malzeme olarak hatta tamamen seramik malzemeler kullanılmaya başlanmıştır [2]. Bu süreç, günümüzde de yeni seramiklerin geliştirilmesi ile yeni yeni uygulama alanlarında kullanılması ile sürmektedir.

Malzeme bilimi alanındaki çalışmalar, özellikle seramik ve kompozit malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Malzeme biliminde araştırma-geliştirme faaliyetleri çok pahalı yatırımlar gerektirmektedir. Özellikle Amerika ve Japonya gibi teknoloji devi ülkelerde gerek üniversiteler gerekse özel araştırma-geliştirme laboratuvarları milyonlarca dolarlık bütçeleri ile yeni seramik malzemelerin elde edilmesi ve mevcut olanlarında kullanım alanlarına göre zafiyet teşkil eden birtakım özelliklerinin iyileştirilmesi yönünde büyük bir hızla çalışmaktadırlar.

Alüminada (Al_2O_3), malzeme bilimindeki özellikle seramik sektöründeki gelişmelere paralel olarak son yıllarda geniş uygulama alanları bulmuştur [3]. Bunun sebebi bu malzemelerin sahip olduğu iyi mekanik özelliklerdir. Alümina oksit esaslı seramik hammaddeleri arasında tüketimi en fazla olandır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısısal kararlılık ve korozyona dayanımı gibi üstün özelliklerinin yanısıra düşük maliyeti, alümina tüketimini artırmaktadır [1,2]. Alümina başlıca; makine ve tezgahlarda aşınmaya dayanıklı malzeme olarak, kimya endüstrisinde korozyona dayanıklı malzeme olarak, elektronik ve elektro-teknikte izolasyon malzemesi olarak, ısıtma sistemlerinde yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır. [3]

Bu alışmada MnO ve TiO₂ ilave edilmiş alüminanın sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapısındaki değişiklikler, sertlik, yoğunluk, su emme, porozite, sürtünme katsayısı ve termal genleşme gibi özellikleri incelenmiştir. Bu özelliklerin birbirleri ve mikroyapı ile olan ilişkileri araştırılmıştır.

2. SERAMİK MALZEMELERE GENEL BAKIŞ

Seramik kelimesi, Yunanca, pişirilmiş eşya anlamına gelen "keramos" kelimesinden gelmektedir. Seramik üretimi eski çağlardan beri gerçekleştirilmekte olup arkeolojik buluntular seramik üretiminin M.Ö. 6500'lü yıllarda başladığını ortaya koymuştur [4].

Seramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve cam yapılı fazları içermekte ve genellikle gözenek içermektedirler. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirmekte veya bunun tersi olabilmektedir. Bu nedenle, seramik malzemelerin geliştirilmesi konusunda ana fikir, mikroyapı üzerine yoğunlaşmıştır[1].

Japonların porselen konusundaki üstünlükleri, II. Dünya savaşından önce tüm uluslarca bilinmektedir [4]. Savaş sonrası, refrakter malzemelerin gelişimi ile Japon teknolojisinin, çelik endüstrisinin ilerlemesine önemli katkıları olmuştur. Seramik alanındaki bu gelişmeler geleneksel seramikler konusunda araştırma ve geliştirmeye büyük önem vermektedir.

Günümüzde seramik malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenleri olarak aşağıda sunulan çeşitli üstün özellikleri belirtilebilir: [5]

- a) Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık,
- b) Kimyasal karalılığın yüksek olması,
- c) Çok sert olmaları,
- d) Metallerden hafif olmaları (%40 mertebesine varan),
- e) Hammadde olarak bol miktarda bulunması ve genellikle metallere kıyasla ucuz olması,
- f) Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi,
- g) Erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları,
- h) Oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması,
- i) Sürtünme katsayısının düşük olması,
- I) Basma kuvvetinin yüksek olması.

2.1. Seramiklerin Sınıflandırılması

Genel olarak tanımlandığında, seramik kapsamına metalik ve organik esaslı olmayan tüm malzemeleri almak mümkündür. Bu bakımdan özellikle doğada bol miktarda bulunan metal oksitleri başta olmak üzere silikatlar, karbürler, nitrürler, borürler, camlar, cam-seramikler ve çimento türündeki malzemeler seramik sınıfına girmektedirler. Ayrıca seramik malzemelerin kendi aralarında metallerle ve polimerlerle yaptıkları kombinasyonlarla "kompozit malzemeler" oluşturmaları mümkündür. Seramik malzemelerin ortak özelliği, bu malzemelerin atomları arasındaki bağlanmanın iyonik, kovalent ya da karma karakterli olmasıdır. Bu güçlü bağ sınıfından dolayı seramikler genelde ısıya ve korozyona dayanıklı malzemeler olarak bilinirler [6]. Ancak bu güçlü bağların bu malzemelerde oluşturduğu kırılganlık özelliği de, seramiklerin bir zaafı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemelerde mikroyapıda olabilecek en küçük bir hata, çatlak oluşmasına neden olur. Çatlaklar ise özellikle çekme gerilmeleri etkisiyle çok hızlı ilerleyerek malzemelerin kırılmalarına yol açar. Bir çok seramik malzeme atomlar arası bağlanmadan dolayı elektronlar lokalize olarak ısı ve elektriği yapı içinde iletmezler [6]. Bu özelliğiyle bazı seramikler ısı yalıtımında ve elektrik izolasyonunda yaygın olarak kullanılırlar. Ancak bir diğer seramik malzeme grubunda (Galyum-Arsenit gibi) yarı iletken ve (nitriyum-bakır oksit gibi) sıvı azot ortamında süperiletken nitelikler görülmektedir. Seramikler genel olarak metallerin oksit, nitrür, karbür ya da borür bileşeni olduklarından, kristal yapıları metallere nazaran daha karmaşıktır [2]. Bazı durumlarda seramiklerde kristal ve amorf yapının bir kombinasyonu da görülebilmekte ve mikroyapının kontrollü olarak istenen yönde tasarımı yapılabilmektedir. Bu bakımdan, seramiklerin bileşim ve mikroyapı açısından istenen kimyasal, fiziksel, ısı ve mekanik ve elektriksel ihtiyaçlara göre tasarımlarını mümkün kılar. Özellikle gelişen teknolojilerin getirdiği tasarım kolaylığıyla arzu edilen niteliklere sahip kritik seramik malzeme oluşturulması en önemlileri bilgisayar, iletişim, elektronik ve mikroelettronik gibi dallarda yeni teknolojiler gelişmesine yol açmıştır [2].

Seramik malzemeleri geleneksel ve yüksek teknoloji seramikleri olarak iki ana grupta incelemek mümkündür [7]. Geleneksel seramikler grubuna kil esaslı hammaddelerden üretilen sıhhi gereçler, duvar ve yer karosu gibi kaplama seramikleri ve porselenler, tuğla ve kiremitler ve elektrik izolatör malzemeleri,

refrakterler; camlar ve çimento malzemeleri girmektedir. Yüksek teknoloji seramikleri için ise, zaman zaman "modern seramikler", "mühendislik seramikleri", "ince seramikler", "teknik seramikler" gibi tanımlarda kullanılmaktadır. Bu grup, "yapısal seramikler" ve "fonksiyonel seramikler" olarak ikiye ayrılmaktadır [1]. Seramik malzemelerin üretim süreçleri önemli benzerlikler gösterirler. Her şeyden önce doğal hammaddenin öğütülmesi, işlenmesi, uygun katkılarla homojen karışımlar haline getirilmesi gerekir [5]. İnce toz halinde hazırlanan bu başlangıç malzemesinin şekillendirilebilmesi için uygun katkılarla plastik hale getirilmesi gerekir. Bu aşamada geleneksel killer için su kullanılırken, modern uygulamalarda yoğunlaştırma aşamasında uçuşan organik polimer bağlayıcılar katkı olarak kullanılır [5]. Daha sonra uygulamada istenen son şekle göre (near-net shape) şekillendirme aşaması için asıltı döküm (sıvı karışım gözenekli kalıplara dökülmesi ve sıvı katkının kalıptan emilerek atılması), enjeksiyon kalıplama (istenen forma göre kalıp içine malzemenin basınç altında sıkıştırılması), kuru presleme, soğuk izostatik presleme gibi tekniklerle malzeme en son formunda ortaya çıkartılır. Bu aşamadan sonra malzemenin plastikliği için katılan maddelerin bünyeden tamamen atılarak, yoğunlaşması için pişirilmesi veya sinterlenmesi, süreci başlatılır [5].

Ergime sıcaklığı altında malzemelerin pişirilmesi teknik terim olarak "sinterleme" olarak bilinir ve malzemenin yoğunlaşması, toz parçacıkların birleşmesi, kaynaması, gözeneklerin kapanması ve malzemenin büzülerek çekmesi bu süreç sırasında oluşur. Bu aşamada sonucu elde edilen malzeme küçük düzeltme, parlatma ve diğer mekanik işlemlerden sonra doğrudan uygulamaya hazır haldedir [2].

2.1.1. Geleneksel Seramikler

2.1.1.1. Kil Esaslı Hammaddelerden Üretilen Ürünler

Kaolen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), feldspat (K_2O veya Na_2O , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), kuvars (SiO_2), diğer minerallerin kombinasyonu neticesinde elde edilen ürünler bu sınıfta nitelendirilir. Pişirme kapları, porselenler, süs ve dekorasyon eşyaları, banyo ürün ve aksesuarları, sağlık gereçleri, seramik kaplama malzemeleri, tuğla ve benzeri yapı malzemeleri bu gruptaki tipik uygulamalarıdır [6,8,9].

2.1.1.2. Refrakterler

Yüksek alüminalı, silika-alümina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) esaslı, magnezit (%80-90 MgO , Fe_2O_3 ve Al_2O_3) krom-magnezit esaslı (%60 MgO , Cr_2O_3 ve Fe_2O_3), fosterit (%57 MgO , 54.3 SiO_2), spinel (%72 Al_2O_3 , %28 MgO), süper refrakterler (%50-95 SiC , kuvarz kil), zirkon esaslı (%66 ZrO_2 , %33 SiO_2) olarak grup ve tiplere ayrılan refrakter malzemeler fırınlarda kaplama olarak, ısısal yalıtımda, potalarda, metal üretim malzemeleri olarak, filtre, kalıp ve ısıtma elemanları olarak son derece önemli uygulamaları olan seramiklerdir [9,10,11].

2.1.1.3. Camlar

Pencere ve şişe camları olarak bilinen $\text{Na}_2\text{O.CaO.6SiO}_2$ az miktarda renklendiricilerle üretilirler. Bunların yanı sıra %14-30 PbO içeren optik ve x-ışınlarından korunma amaçlı yüksek refraktif indekse sahip camlar yaygın olarak kullanılır [2,9]. Cam yapısındaki alkali ve Ca iyonlarının B^{+3} iyonu ile değiştirilmesi neticesinde ısı genleşmesi çok düşük ve korozyona dayanımlı Pyreks olarak da bilinen camlar elde edilir. Genellikle tüp, boru, basınç göstergeleri, laboratuvar alet ve gereçleri ve elektriksel yalıtım amacıyla kullanılır [2,9].

2.1.1.4. Çimentolar

Genelde kalsiyum silikatlardan oluşan bileşimlerdir ve yapıları 3CaO.SiO_2 , 2CaO.SiO_2 ile bunlara ek Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO ve SO_3 içerirler. Bu yapılarda sertleşme su ile tepkime sonucu oluşan jelimsi yapının parçacıkları birbirine bağlayarak kompozit bir oluşuma yol açması ile olur [6,9]. Yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar için kalsiyum alüminat çimentoları veya fosfatlı çimentolar kullanılırlar [6,9].

2.1.2. İleri Teknoloji Seramikleri

Yüzyılımızın en çarpıcı bilimsel gelişmeleri sonucu ortaya çıkan yüksek teknoloji ve buna bağlı yepyeni uygulama alanı arasında "Yüksek Teknoloji Seramikleri" nin özel bir yeri vardır. Bilgisayar teknolojisinin süratli gelişiminde entegre devre paket altlıklarında kullanılan üstün ısı özelliklerine sahip seramik malzemelerin büyük rolü olmuştur [1].

2.1.2.1. Yapısal Seramikler

Seramik malzemelerin kırılma dayanımı ve aşınma direnci gibi mikroyapısal değişkenlerin etkilenen özellikleri ile sertlik, yoğunluk, ısıl dayanım, yüksek elastik modül gibi kristal yapısı ve atomlar arası bağlanmadan etkilenen özelliklerinin önem kazandığı uygulamalarda kullanılan seramiklere "yapısal amaçlı ileri teknoloji seramikleri" denmektedir [2]. Bu grupta özellikle Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC , B_4C , CBN, TiC , TiB_2 , TiN , AlN gibi seramikler tek tek veya çiftli, üçlü veya daha fazla elemanların kombinasyonu ile oluşan kompozitler olarak göze çarpılmaktadırlar [2,12]. Tekstil makinelerinde kullanılan aşınmaya dayanıklı sentetik iplik kılavuzları, yüksek hızlı torna tezgâhlarında kullanılan kesici seramik takımlar, otomobillerde hızlı ivme sağlayıcı turbo yükleyici, madencilik, çimento sektörü, hafif balistik yelek ve zırhlı araç koruyucu kaplamalarda, modern aç-kapa mekanizmalı musluk, spor malzemeleri uygulamaları yapısal amaçlı yüksek teknoloji seramik malzemeleri grubuna giren örneklerden bazılarını oluşturmaktadırlar [6]. Yapısal yüksek teknoloji seramiklerinin en önemli çağdaş kullanımlarına bir örnek olarak iç-yanmalı motorlarda uygulamaları verilebilir. Günümüzde Japonya ve Almanya'da silikon nitrür esaslı turbo-yükleyici motorların uygulanmasına geçmeye çalışılmaktadır[1].

2.1.2.2. Fonksiyonel Seramikler

Malzemelerin dielektrik, elektriksel ve ısıl yalıtkanlık, manyetik ve iletkenlik gibi maddenin elektronik yapısının ortaya koyduğu özelliklerin kullanıldığı uygulamaları genel olarak "fonksiyonel amaçlı seramikler" şeklinde tanımlamak mümkündür. Örneğin, ferrit olarak tabir edilen fonksiyonel amaçlı seramik malzemelerin ana bileşeni demiroksit (Fe_2O_3) olmakla birlikte diğer birçok oksit seramiklerini de yapısında katkı olarak ihtiva ederek malzemenin manyetik özelliklerinde istenen yönde değişiklikler yapmak mümkündür. Bu gruba giren malzemeler yapılarına bağlı olarak çevreden algıladıkları sinyalleri elektronik yapılarında ortaya çıkabilecek değişikliklerle ortaya koyarlar [2,12]. Bu değişikliklerin tespiti ve anında ölçümü ise bize seramiklerin fonksiyonel görevlerini verir. Yine bunu örneklerle açıklamak gerekirse ZnO ve SiC gibi malzemeler enerji nakil hatlarında sistemin aşırı voltajlarını soğurarak cihazları aşırı yüklenmeden korurlar. [8] Termistör olarak isimlendirilen ve ısı ile direnç değişimi gösteren Ni , Co ve Mn oksitlerden yapılmış malzemeler $300\text{ }^{\circ}C$ 'ye varan sıcaklıklarda hassas ısı ölçümü için

kullanılırlar [6]. Otomobillerde egsoz sıcaklığının kontrol edilerek yakıt yanma oranının ayarlanması da ZrO_2 'den yapılmış algılayıcılar vasıtası ile gerçekleştirilir. Zehirleyici ve yanabilen türdeki kaçakların algılanmasında da SnO_2 , $\gamma-Fe_2O_3$ ve ZnO türündeki seramik malzemelerin yarı iletken özelliklerinde faydalanılır. Optik telekomünikasyon işlemlerinde silika camında üretilmiş fiber optik malzemelerin kullanılması kabloların boyutlarının küçülmesinin yanı sıra transmisyon kalitesinin de artmasına yol açmıştır. AlGa-As veya InGaAsP türündeki yarı iletkenlerden de yine optik telekomünikasyonda büyük önem taşıyan lazer ışık kaynakları oluşturulmuştur [2]. Basınç, yaşamda önemli bir etkiye sahip olduğundan hassas bir şekilde ölçümü önem kazanmaktadır. Bu amaçla seramiklerin piezoelektrik ve manyetik özelliklerinden faydalanılarak statik ve dinamik basınçların ölçümü mümkündür. Kuvars (SiO_2), baryum titanat ($BaTiO_3$) ve $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ (PZT) bu türdeki malzemelere örnek teşkil eder. Son olarak elektronik alanında büyük öneme sahip seramik kapasitörler $BaTiO_3$ 'nün çeşitli aşındırma veya katkı elementleri ile karıştırılması ve yapıda olan dönüşümlerin kontrolü ile üretilmektedirler [1].

2.1.3. Alümina (Al_2O_3) Seramikleri

Alümina, (Al_2O_3) oksit esaslı seramik hammaddeleri arasında tüketimi en fazla olanıdır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısısal kararlılık ve korozyon dayanımı gibi üstün özellikleri yanı sıra düşük birim maliyeti alümina tüketimini arttırmaktadır [10,13].

Alümina, yer kürede doğal olarak en fazla bulunan minerallerden boksit içinde bulunur. Dünya alümina üretiminin yaklaşık %90'ı alüminyum metal üretim süreçlerinde kullanılırken geriye kalan %10'luk kısım ise ısıya dirençli dolgu malzemeleri, pigment, katalist, refrakterler, aşındırıcılar ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Seramik sektöründe kullanılan alüminanın dünya yıllık üretimi 40 milyon ton civarındadır. Bayer yöntemi neticesinde oluşan alüminyum hidroksitler yapıdaki kristal suyunu uçurmak için yapılan kalsinasyon işlemleri sırasında bir çok ara fazdan geçtikten sonra alfa(α) veya gama(γ) fazları olmak üzere iki kararlı nihai kristal yapısına ulaşırlar. Kristal yapısı sıkı paketlenmiş hekzagonal sistem olan α alüminanın ergime sıcaklığı 2053 °C'dir. Kristal yapı içerisinde Al iyonlarının bulunduğu koordinasyon sayısı 6 olan sıkı paket pozisyonlarının 2/3'i Al iyonlarınca doldurulmuş, 1/3'ü ise boş bulunmaktadır [10,13].

Bayer yönteminden gelen ve az miktarda kalsinasyon işlemi gören α -alümina yüksek miktarda ara geçiş fazları gösterdiklerinden seramik sektöründe doğrudan kullanılamazlar. Ülkemizde de Seydişehir Alüminyum İşletmelerinde üretilen ve özellikle elek altı olarak tabir edilen alümina tam alfa yapısına dönüşmemiş olduğundan yapısal seramik uygulamalarında doğrudan kullanılmamaktadır. Elek altı alüminanın çeşitli kalsinasyon ve temizleme işlemleri ile yapısal seramiklerde de kullanılabilirliği TÜBİTAK-M.A.M, Malzeme Bölümü bünyesinde yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur [14].

2.1.3.1. Aşınmaya Dayanıklı Seramikler

Alüminanın yüksek sertliği ve mekaniksel dayanımı, çalışma esnasında aşınmaya maruz kalan makina elemanları ve mühendislik malzemeleri şeklinde olan kullanımını ön plana çıkarmıştır. Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında korozyif ortamlarda ve korozyif olmayan ortamlarda kullanılan pompa salmastraları, musluk ve vana contaları, tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, metalleri taşlamada kullanılan seramik taşlama diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanları sayılabilir [3]. Enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyonla çekme, kuru presleme ve asıltı döküm (slip casting) gibi silikat esaslı geleneksel seramiklere rahatlıkla uygulanan üretim yöntemlerinin, alümina seramiklerinde uygulanması karmaşık şekilli parçaların başarılı olarak üretilmesinin mümkün kılmıştır [13].

2.1.3.2. Seramiklerin Savunma Amaçlı Kullanımları

Alümina seramiklerin en iyi bilinen askeri uygulaması hafif balistik panel yüzeylerinin balistik dayanımı arttırmak için seramik plakalarla kaplanmasıdır [13]. 1960'lı yıllardan beri uygulanan bu yöntem özellikle ABD-Vietnam savaşı sırasında geliştirilmiştir. Balistik amaçlı kullanımlar için değişik seramik malzemeler önerilmekle birlikte alümina, fiyatının uygunluğu nedeniyle en fazla tüketilen teknik seramik malzemesidir. Plakaların şekillendirilmesinde kuru ve/veya izostatik presleme yöntemleri kullanılır. Seramik ile kaplı balistik sistemin çalışma prensibi süpersonik hızlarla gelen mermilerin sivri delici kısımlarının sert seramik tarafından parçalanarak körleştirilmesi veya ufalanması, daha sonra da ufalanmış bu parçacıkların polimer esaslı balistik altlık ile durdurulması esasına dayanır [13,15].

Farklı tehdit seviyelerine göre seramik ve altlık malzeme kalınlıklarının kombinasyonu ile birçok zırh delici mermi çeşidi durdurulabilir [15]. Al_2O_3 'nin diğer bir askeri uygulaması roket ve uçak uç kısımlarında kullanılan radar dalgalarına geçirgen "radome" lar şeklinde kendini gösterir. Radome'lar alt çapları 35 cm ve yükseklikleri 100 cm kadar olabilen içi boş konik şekilli seramik parçalardır. Özellikle süpersonik hızlar ile uçan roket ve uçakların radar sistemlerinin muhafazasında rol oynarlar [13].

Tipik bir yüzeyden-yüzeye ve havaya atılabilecek rokette kullanılması gereken malzemelerin özellikleri; sıcaklıkla kararlı kalabilen düşük dielektrik sabiti, düşük yoğunluk, iyi termal şok direnci ve yağmur gibi atmosferik şartlar altında iyi erozyon ve darbe dayanımları göstermesidir. Bu özelliklere sahip verecek birçok yapısal seramik malzeme çeşidi olmakla beraber uygulama amacına bağlı olarak minimum %97'lik alümina radome olarak kullanılabilir. Alüminanın termal ve plazma yöntemleri ile kaplanması alternatif üretim şekilleri olarak ileri sürülmüşse de boyutların istenen toleranslar içinde tutulmaması izostatik şekillendirme yönteminin geliştirilmesini gerekli kılmıştır [13].

2.1.3.3. Alümina Esaslı Seramiklerin Biyomalzeme Uygulamaları

Alümina esaslı yapısal seramiklerin tıbbi alanda uygulamaları son 20 yıldan beri üzerinde çalışılmakta olan bir konudur. Günümüzde alümina, kemiğin yerine ve ağızda dişin yerini alabilecek şekilde kullanılabilir [13]. Bunun nedenleri seramik malzemelerin genel olarak basma yükleri altında üstün mekanik dayanımlar göstermesi ve vücut şartlarında inert kalarak yaşayan kısımlarla herhangi bir kimyasal etkileşime girmemesidir. Kalça kemiklerinden olan femur başının alümina esaslı seramiklerden yapılma protezlerle değiştirilmesi günümüzde mümkündür [13]. Geleneksel olarak metalik ve yüksek yoğunluklu polietilenin kullanıldığı bu uygulamada karşılaşılan aşınma problemi alüminadan yapılma top (femoral head) ve yuva (acetabular cup) kısımları ile minimuma indirilmiştir. Kullanım alanının getirdiği önemden dolayı alüminanın şekillendirilmesinde kullanılan tozların oldukça saf olması ve ekonomik olarak pahalı olabilecek yüzey parlatma ve sertleştirme yöntemlerinin de üretim kademesinde uygulanması biyolojik amaçlı ürünler için kaçınılmazdır [13].

Alüminanın bu tür sistemlere sağladığı diğer bir avantaj ise protezin kemiğe yapıştırılmasında kullanılan çimentoya olan gereksinimin son yıllarda önerilen yeni yöntemlere bağlı olarak ortadan kalkmasıdır. Geleneksel olarak vücutta kullanılan polimetil metaklerat polimerlerin en büyük dezavantajı olan zamanla gözlenen gevşemesinin ortadan kaldırılması için alümina protezlerin kemiğe yapıştırılacak kısımlarının gözenekli dizayn edilerek dokunun bu gözenekli kısımlarda zamanla büyümesi ve mekaniksel doğal bir bağlanmanın oluşturulmasına çalışılır. Alüminanın kemiğe yapışacak kısımda oluşturulacak 75–100 mikron boyutundaki gözeneklere organik doku ve kemik büyümesinin oluşturularak sağlam bağlanmanın gerçekleştirilebileceği fakat kimyasal ve radyasyon terapisi gören hastalarda ise bu büyümenin gözlenmediği bazı araştırmacılar tarafından gösterilmiştir [13].

Çok kristalli alüminaya göre daha az sayıda yapısal hata içermeleri nedeni ile kalıcı nitelikteki protezlerin kemik ile mekanik olarak bağlanmasında vida olarak da kullanılırlar [10]. Özellikle basma kuvvetlerinin önem kazandığı diş kökü uygulamalarında veya yapay diş bağlantılarının yapımında da tek kristal alümina çok değişik şekil ve boyutlara sahip parçalar kullanılabilir. Tek kristalli alüminadan yapılma kök kısım üzerine çok kristalli alüminadan yapılma kısımların yerleştirilmesi ile de daha kompleks kompozit uygulamalara gidilebilmektedir. Bu türdeki bir uygulamanın getireceği avantaj tek kristal alümina ile yapay diş arasındaki sertlik farkının çok kristalli alümina kullanılarak azaltılması ve kök üzerine yerleştirilecek dişin yerine ve yandaki diğer dişlere uyum sağlanmasını gerçekleştirilmiştir.

2.1.4. Seramiklerin Yeni Kullanım Alanları

2.1.4.1. Seramik Çelik

Tüm üstün niteliklerine karşın seramik malzemelerin en belirgin zaafı kırılma olmalarıdır. 1975 yılında Avustralyalı üç bilim adamı R.C Garvie, R.H.C Hannik ve R.T Pascoe, [15] zirkonyum oksit (ZrO_2) seramikleri üzerinde yaptıkları araştırmalarda "dönüşüm toklaştırması" olarak adlandırılan bir mekanizmayla seramik malzemelerin daha tok ve sağlam özelliklere kavuşmasını sağladılar [17]. Bu mekanizma basit bir anlatımla, seramik yapı içinde oluşan çatlakların yine yapı içinde durdurulması ve hapsedilmesi olarak özetlenebilir. Bu yöntemde çatlakların ucundaki gerilimlerin yol açtığı bir kristal yapı dönüşümü sonucu kristal hacminde

sağlanan %3-5'lik bir artış, kırılmaya yol açacak şekilde ilerleyen bir çatlak yapı içerisinde durdurup, hapsedmektedir. Bu şekilde daha tok ve sağlam yapıya kavuşan zirkonya seramikleri pek çok önemli uygulamada başarıyla kullanılmaya başlamıştır [13].

2.1.4.2. Çevre Kirlenmesine Karşı Geliştirilen Katalitik Konvertör Malzemeler

Çağdaş teknolojik imkânlarla birlikte geliştirilen malzeme sistemleriyle zararlı ve atık gazların temizlenebilmesi mümkün kılınmıştır. "Katalitik Konvertör" olarak bilinen, oto egsoz gazlarından çıkan karbon monoksit, azot oksitleri ve zararlı hidrokarbonları filtreleyerek zararsız gaz bileşimlerine dönüştüren sistemler geliştirilmiş ve başarıyla uygulanmaktadır [18]. Seramik hammaddelerden yapılan ve tipik bir "bal peteği" şeklinde olan taşıyıcı malzeme üzerine kaplanan katalistler esas filtreleme işlevini yaparlar. Seramik taşıyıcı malzeme, içinde 0.3 mm genişliğinde kanallar halinde mini boşluklardan oluşmaktadır. Özelliği itibarıyla seramik malzemenin yüzey alanları tipik bir futbol sahası büyüklüğüyle kıyaslanabilecek düzeydedirler. Bu geniş alanlar üzerine kaplanan platin, paladyum, radyum bileşikleri zararlı gazları kendileri hiç bir değişikliğe uğramadan çeşitli tepkimelerle azot, su buharı ve karbon dioksit gibi zararsız gazlar haline getirirler. Katalitik konvertörler düşük maliyet, minimum benzin sarfıyatı ve araçlarla yaklaşık 80 bin km'ye çıkan kullanım ömürleriyle çağdaş teknolojinin ürettiği en önemli sistemlerdendir [18].

2.1.4.3. Yıldırım ve Şok Söndürücü Seramikler (ZnO Seramik Varistörler)

Bir elektrik güç hattına yıldırım düştüğünde oluşan yüksek gerilimden dolayı tüm sistemler bozulur ve kesintilere sebep olur. Yıldırım düşmesiyle oluşan yüksek elektrik enerjisini sistemleri bozmadan hapsederek zararsız hale getirmek için çinko oksit (ZnO) seramik varistörler kullanılır [6]. ZnO seramik kristalleri normal şartlarda yarı-iletkenlerdir, ancak kristal yapılarına bazı bizmut oksit gibi seramik malzemelere ilave edildiğinde çok iyi iletken malzeme özelliği gösterirler [6]. Bu özellikleriyle katkılanmış ZnO seramik taneleri yalıtkan bir seramik matriks içine gömülürler; bu haliyle oluşan malzeme elektriksel olarak lineer olmayan özelliktedir. Düşük gerilimlerde, malzemenin elektriksel iletkenliği de düşüktür, çünkü yalıtkan matriks elektrik akımının çinko oksit taneleri arasında iletilmesini önlemektedir. Yüksek gerilim şartlarında ise, yüksek enerjili elektrik akımı bu

matriksi geçerek iletken ZnO taneleri arasında iletilir ve malzeme, iletken olarak işlev görmeye başlar. Yalıtkanlıktan iletkenliğe dönüşüm özelliği tamamen malzemenin mikroyapısının dizaynından geçer. Bu tasarım sonucu ZnO varistör olarak bu seramikler her türlü elektrik ve elektronik sistemde otomatik ayarlı devre kesiciler olarak hemen hemen her türlü gerilim uygulamasında yaygın olarak kullanılırlar [19].

2.1.4.4. Malzeme Teknolojisinde Yepyeni Bir Yaklaşım: Biyobenzetim

Doğal yaşam sistemlerin taklit edilmesi, biyo-esin yeni malzeme ve seramik teknolojisinde önemli bir yaklaşım olarak yerini almaktadır. Yapılan geniş araştırmalar biyolojik oluşumların son derece karmaşık mikro/makroyapıyla ilginç özellikler içeren bir mimariye sahip olduğunu göstermektedir. Ağaçlarda selülöz bazlı kütleler, derideki kolojen bazlı oluşum, kemik yapısı, köpek balığı derisi ve midye kabuklarının olağanüstü yapıları bunlara örnek olarak verilebilir [13].

Bu olguların dışında seramik malzemelerin metallere göre doğada bol miktarda bulunabilmesi, daha ucuz olması çok önemli faktörlerdendir. Bilimsel ve teknolojik gelişmeler ileri endüstriyel uygulamalar için daha sert, sağlam ve dayanıklı, üstün fiziksel, mekanik, kimyasal, elektromanyetik özelliklere sahip seramiklerin üretilmesiyle pek çok alanda yeni ufuklar açılacaktır ve yaşam düzeyini yükseltebilecektir. Bu bakımdan "Yüksek Teknoloji Seramikleri" önümüzdeki yüzyılın en stratejik malzemeleri olarak, gelişme yarışında önemli bir rol oynayacaktır [20].

2.2. Türkiye'deki İleri Seramik Endüstrisinin Durumu

Endüstrileşme sürecinde, ileri teknoloji alanları arasında bulunan "İleri Seramikler Bilim ve Teknolojisi", Türkiye gibi "hızla endüstrileşmekte olan" ülkeler için, temel endüstriyel atılımlar ve sıçramalar açısından önemli bir potansiyele sahiptir. Bu alanda ülkemizde ulusal bilim ve teknoloji birikimini geliştirmek üzere özellikle araştırma-geliştirme ağırlıklı faaliyetler yürütülmektedir. Bu bakımdan "İleri Seramikler" alanında ülkemizde "bilim-bazlı yüksek-teknoloji" modeli geçerlidir. Bu alanda öncü birikimlerin üniversite ve araştırma merkezleri kapsamında olduğu bilinmektedir. Hammadde kaynakları, insan gücü, ülkenin uygun coğrafik konumu ve son derece güçlü geleneksel seramik endüstrisi bu konuda avantaj olarak değerlendirilmektedir [21].

Genel anlamda teknolojik gelişmeler dünya ölçüsünde "ileri teknoloji" kavramında önemli dönüşümler geçirmektedir. Bu süreçte, "bilgi" kavramının yönlendirici ve etkileyici boyutu bilimsel bulgu ve sonuçlara bağlı olarak geliştirilen malzemeleri ön plana çıkartmış ve "Malzeme Bilim ve Teknolojisini" bir jenerik teknoloji olarak ön plana çıkartmıştır. Bu kapsamda "İleri Seramikler" imalat sektörlerinin hemen hemen tümünde önemli uygulama alanları bulmuşlar ve birçok kritik özellikleriyle farklı teknolojilerde sıçrama ve atılımlara neden olmuşlardır. Bu konuda elektrik, elektronik, kimya, petrokimya, metal işleme, bilgisayar teknolojileri örnek olarak verilebilir. Bu açıdan bakıldığında ülkemiz imalat sektörlerinin rekabet düzeylerinin güçlendirilmesinde, farklı ürün geliştirilmesinde, kalitenin iyileştirilmesi, istihdam, ihracat ve katma değer yaratma hususlarında ileri seramik malzemeler önemli işlevler görebilir [21].

İleri seramikler bilim ve teknolojisinde; ülkemizde özellikle son yıllarda üniversitelerimizde önemli birikimler söz konusudur. Güçlü laboratuvar imkânlarının oluşturulması, bu dalda yeni programların oluşturulması, bölümler açılması ve insan gücü potansiyelinin giderek güçlenmesi son dönemin en önemli gelişmeleri olarak dikkat çekmektedir. Bilimsel birikimlerin teknolojik uygulamaya aktarımı yönünde son derece önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ülkemiz için büyük önem taşıyan endüstriyel aktarım ve yöntemler hayata geçirilerek çeşitli modeller oluşturulmuştur [20]. Tablo 2.1’de ileri seramik malzemelerin işlev ve uygulama alanları verilmiştir. Buradan ileri seramik malzemelerin endüstriyel olarak ne kadar geniş bir kullanım alanına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 2.1. İleri Seramik malzemeler; işlev, uygulama ve örnekler [20]

İşlev	Örnek Malzeme	Uygulama Örneği
Teknik işlevler yüksek sıcaklık dayanımı	Silisyum nitrür (Si_3N_4), silisyum karbür (SiC)	gaz türbünü, dizel motor
Kesme dayanımı	Bor nitrür (BN), titan karbür (TiC), titan nitrür (TiN), tungsten karbür (WC), bor karbür (B_4C)	kesici takımlar
Yağlama, aşınma dayanımı	Bor nitrür (BN), molibden disülfat alümina, bor karbür (B_4C)	katı yağlayıcılar bilyalar, mekanik sızdırmazlık, deliciler
Isıl işlevler, ısıl dayanım	Alümina (Al_2O_3), silisyum nitrür (Si_3N_4), silisyum karbür (SiC)	Elektrotlar
Isıl yalıtım, ısı transferi	Titan oksit (TiO_2), alüminyum nitrür (AlN), zirkonyum oksit (ZrO_2), bor oksit (B_2O_3), alümina	yalıtkan, izolator, nükleer reaktör, elektrik, elektronik parçalar, radyatör
Optik işlevler, ışık geçirgenlik	Alümina (Al_2O_3), yitrium oksit (Y_2O_3), baryum oksit (BaO)	sodyumlu lambalar, optik lensler

Işık indüklenme, floresans	Silisyum oksit (SiO_2), galyum-arsenit seramikleri, neodimyum - yitriyum cam	optik fiberler, foto sensör, yarı iletken lazer, diyotlar
Elektrik işlevler, süper iletkenlik, yarı iletkenlik, piezoelektriklik, yalıtım, iletkenlik, iyonik iletkenlik,	Yitriyum-baryum-bakır oksit çinko oksit (ZnO), baryum titanat (BaTiO_3), kurşun zirkonat titanat (PbZrO_3 , TiO_2 , Al_2O_3) alümina, silisyum karbür (SiC) baryum titanat (BaTiO_3), zirkonya, beta-alümina ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$)	Magnet varistör, güneş pili, sensör ateşleme cihazı devre elemanları mikrokondenser sensör, katı elektrolit
Manyetik işlevler, Manyetizma	Demir oksit (Fe_3O_4), baryum oksit (BaO)	ferrit magnetleri manyetik teyp, hafıza
Biyolojik işlevler, Biyoseramikler	Alümina (Al_2O_3), apatitler ($(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$)	sunî diş, kemik
Kimyasal işlevler, Absorblama	Köpük silika, alümina	Katalist taşıyıcı, biyoreaktör
Katalist, Korozyon	Zirkonya (ZrO_2), alümina (Al_2O_3)	Katalist Elektrotlar

Tablo 2.2’de Dünyada ileri teknoloji seramiklerinin kullanım alanlarına göre sahip oldukları pazar payları ve yıllık artış oranı verilmiştir.

Tablo 2.2. Dünyada ileri Seramiklerin kullanım alanlarına göre 1992 yılı ve 2002 yılı(tahmini) pazarları ve büyüme hızları [21]

Kullanım Alanları	1992 (Milyon \$)	2002	Yıllık ortalama büyüme
Elektronik Seramik			
Ev eşyası	506,0	752,7	4,1
Bilgisayar	147,0	244,7	5,2
Telekomünikasyon	105,0	188,5	6,0
Otomotiv	92,0	154,7	5,3
End./diğer	94,0	139,1	4,0
TOPLAM	944,0	1479,7	4,6
Seramik Kaplama			
Konstrüksiyon	108,0	123,2	1,3
Metal işleme	45,0	50,8	1,2
Savunma	35,0	36,6	0,4

Petrokimya	31,0	41,2	2,9
End./diğer	57,0	76,3	3,0
TOPLAM	276,0	327,9	1,7
Yapısal Seramikler			
Katalist taşıyıcılar	43,0	61,2	
Aşınma parçaları	16,0	24,3	
Kesici takımlar	3,0	4,2	
End./diğer	3,0	4,7	
TOPLAM	65,0	94,4	

3. SERAMİKLERİN SİNERLENMESİ

Sinterleme, ileri-teknoloji seramiklerinin üretiminde en önemli aşamalardan birisini teşkil etmektedir. Sinterleme sonunda ulaşılan mikroyapı, malzemenin nihai özelliklerine doğrudan etki edeceğinden, bu işleme etki eden tüm parametrelerin çok iyi bilinmesi gerekmektedir [4].

İleri-teknoloji seramiklerinin sinterlenmesinde halen birçok teknolojik sorun mevcuttur. Bunların başında, sinterleme sıcaklığının yüksek olması gerekmektedir ki, bu sorun üretilen malzemenin pahalıya mal olmasına neden olmaktadır. Diğer problemler ise, gözenek, tane büyümesi ve işlem esnasında yer alan faz dönüşümleridir [2]. Bu sorunlar ise, üretilen malzemenin istenilen özelliklere ulaşamamasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, belirli bir seramik sistemin sinterlenmesinde başta olan mekanizma ve kinetiği öncelikle tespit edilmeli ayrıca proses ve mikroyapı karakterizasyonu ile yakından izlenmelidir. Seramiklerin sinterlenmesi esas olarak, yayınma kontrollü bir işlem olduğundan, gerek bilimsel ve gerekse uygulamalı araştırmalarda, iyonik ve kovalent bağlı sistemlerde yer alan yayınma mekanizmalarının çok iyi bilinmesi gerekmektedir [4].

3.1. Sinterleme

Seramik tozları, şekillendirme esnasında sıkışırken malzemedeki gözenek miktarı bir miktar azalır. Kuruma ile de tozlar tamamen birbiri ile temas haline gelir. Ancak, malzeme henüz pekişmiş hale gelmemiştir. Tozlar arasında boşluklar mevcuttur. Şekillendirme sırasında seramik malzemenin cinsine, tane boyutuna ve şekillendirme prosesine bağlı olarak %25-60 mertebesinde gözenek bulunur. Mukavemet, saydamlık, ısı iletkenliği gibi özellikler için yapıda mevcut gözenek ortadan kaldırılması gerekir. Pişme, esnasında, yayınma hızlandığından birbiri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom yayınması sonucu tozlar birbirine aralarında boyun oluşturarak kenetlenir [7]. Böylece, gözenek miktarı azalır ve yoğunlaşma sağlanır. Bu esnada gözeneklerin şekilleri de küreleşir.

İdeal bir sinterleşme sonunda gözenek tamamen ortadan kalkar ve malzeme pekişmiş bir kitle haline gelir [7].

Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca, atomların yayınması (yüzey ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterleşmeyi sağlayan itici güç, serbest yüzey enerjisindeki azalmadır. Sinterleme ile tam yoğunlaşmasının sağlanması değişik şekilde yapılabilir [4].

3.2. Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme türleri; katı hal sinterlemesi, sıvı faz sinterlemesi ve çok bileşenli sistemlerin sinterlenmesi olmak üzere üç çeşittir. Bu çalışmada sıvı faz sinterleme şartları geçerli olduğu için sadece sıvı faz sinterlenmesi incelenecektir.

3.2.1. Sıvı-Faz Sinterlemesi

Sıvı-faz sinterlemesi, birçok endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılan metalik ve seramik ürünlerinin fabrikasyonunda sıkça kullanılan bir üretim metodudur [2]. Bu üretim metodunun başlıca avantajları;

- 1- Düşük sinterleme sıcaklığı,
- 2- Hızlı yoğunlaşma ve homojenleşme,
- 3- Yüksek nihai yoğunluklar,
- 4- Katı-hal sinterlenmiş malzemeleri daha üstün mekanik ve fiziksel özellikler gösteren unsur mikroyapılarıdır.

Katı parçacıklar arasındaki sıvı faz tarafından meydana getirilen hızlı yayınımdan ötürü, kimyasal homojenleşme sıvı faz sinterlemesi sırasında daha hızlıdır. Oluşan az miktardaki sıvı faz bile sinterleme işlemine önemli derecede katkıda bulunabilmektedir. Fakat yoğunlaşma hızı, yapıda oluşan sıvı faz miktarına bağlıdır ve bu sıvı faz miktarı da sisteme bağlı olarak hacimce %30'lara veya daha fazlalarına kadar olabilmektedir [2,7].

Sinterleme işlemi, yapıda sıvı fazın bulunmasına göre geçici (transient) sıvı faz ve kalıcı (permanent) sıvı faz sinterlemesi diye iki şekilde olabilir. Geçici sıvı faz sinterlemesinde oluşan sıvı faz yapıdaki katı faz ile tepkimeye girmekte sinterleme

işleminin sadece belli süresinde sistemde bulunmaktadır. Bu çeşit sinterleme genellikle alaşım elementlerini homojenleştirmek için uygulanır ve sonuçta bir katı çözelti elde edilir. Burada oluşan sıvı faz bileşenler arasındaki değme alanlarını artırır ve yayılımı kolaylaştırır. Kalıcı sıvı faz sinterlemesi ise, sert metallerin, yüksek hız çeliklerinin ve birçok seramik sistemin sinterlenmesi sırasında meydana gelir. Buradaki amaç, yüksek mukavemet ve yüksek tokluğun bir arada olduğu mümkün en yüksek yoğunlaşmaya ulaşmaktır [2,19].

Sıvı faz sinterlemesinin avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır. Teknik açıdan en önemli avantajı sinterleme işleminin hızlı olmasıdır. Yapıda oluşan sıvı faz, katı hal sinterlemesine nispetle daha hızlı atomik yayılım meydana gelmektedir. Katı parçacıklar sıvı faz tarafından ıslatılmakta, bu ıslatan sıvı fazın etkisiyle ortaya çıkan kılcal kuvvetler parçacıkları birbirlerine doğru çekmekle ve dıştan bir basınç olmaksızın hızlı pekişme yoğunlaşması meydana gelir. Bu sıvı faz ayrıca, parçacıklar arasındaki sürtünmeyi azaltarak katı parçacıkların hızlı bir şekilde yeniden düzenlenmelerine olanak sağlar. Bunlara ek olarak keskin parçacık köşe ve kenarları yüksek kimyasal potansiyele sahip olmalarından dolayı sıvı faz içerisinde çözünmekte böylece daha etkin bir paketlenme meydana gelmektedir. Bir çok sinterleme sisteminde, daha yüksek emme sıcaklığına sahip olan faz aynı zamanda daha sert olan fazdır. Bu tür sinterlemenin sonucunda genellikle, sert faz miktarının fazla olmasına rağmen, sünek davranışa sahip sinterlenmiş iki-fazlı kompozit malzemeler elde edilir. Sıvı faz sinterlemesinde ortak görülen problem, sinterleme esnasında fazla miktarda oluşan sıvı fazın pekişmiş şeklinin bozulmasına sebep olmasıdır [22].

Yüzey enerjileri, sıvı faz sinterlemesi sırasındaki davranışları saptamadaki en önemli faktördür. İyi bir sinterleme için minimum gerekli şartlar şunlardır:

- a- Düşük ergime sıcaklığına sahip bir sıvı,
- b- Katının bu sıvı içinde çözünürlüğü ve
- c- Katı tanelerin sıvı tarafından ıslatılmalarıdır.

3.2.2. Sıvı Faz Sinterlemesine Etki Eden Faktörler

Sıvı faz sinterlemesine etki eden faktörler ıslatma (kontak) açısı, dihedral açısı, gözenek şekli, boyun büyüklüğü olmak üzere 4 tanedir [6].

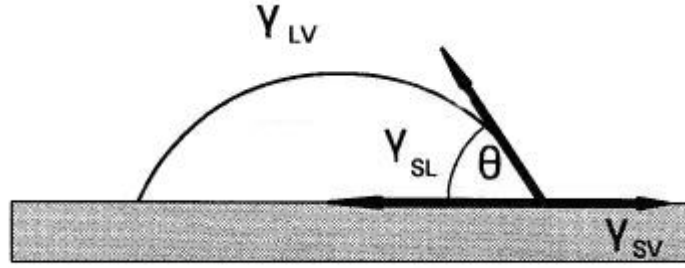
3.2.2.1. Islatma (Kontak) Açısı

Sıvı faz sinterlemesi sırasında yapıda sıvı bir faz oluştuğunda, sıvı faz ile katı faz arasında ki açının önemi büyüktür. Islatma, bu iki faz arasındaki dengeyi belirler. Islatma açısı, iki fazın ara yüzey enerjileri arasındaki dengeyi gösteren fiziksel bir karakteristiktir. Bu açı 90° 'nin üzerinde olduğunda ıslatma gerçekleşmez. 90° 'nin altında ise ıslatma gerçekleşir. Şekil 2.1.'de ıslatma açısı gösterilmiştir. Burada:

γ_{LV} : Sıvı-gaz arasındaki yüzey enerjisi

γ_{SL} : Sıvı-katı arasındaki yüzey enerjisi

γ_{SV} : Katı-gaz arasındaki yüzey enerjisi'dir.



Şekil 2.1. Islatma (Kontak) açısı [23]

3.2.2.2. Dihedral Açı

İki katı parçacık ile sıvı faz arasındaki açı dihedral açı olarak tanımlanır ve bir katı-katı tane sınırının sıvı faz ile kesiştiği yerde meydana gelir [6]. Bu açı, çok kristalli tanelerin mikroyapıları ve sıvı faz içindeki tane-tane noktaları için önemlidir. Amorf katılar için dihedral açı yoktur.

3.2.2.3. Gözeneklilik ve Gözenek Şekli

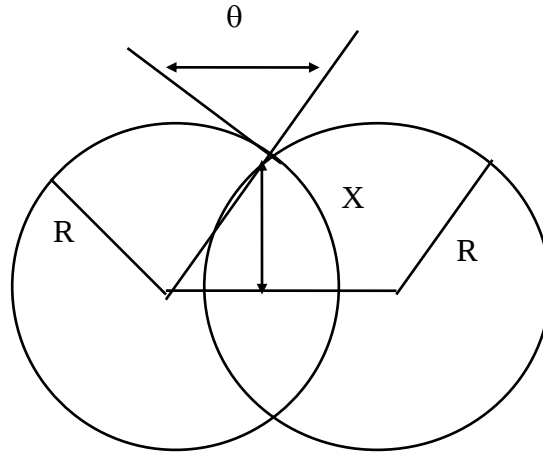
Gözenekler sıvı faz sinterlemesinin ayrılmaz unsurlarıdır. Gözenekler, toz kompaktında parçacıklar arası boşluklar olarak mevcuttur. Ayrıca, gözenekler, dengesiz sıvı dağılımı, eşit olmayan yayılım hızları, buhar fazı ile tepkimeler ve erime olduğu zaman sıvı fazın kılcal yollarla yayılması neticesinde ortaya çıkar. Başlangıç kompaktında sıvı faz oluştuğu zaman gözenekler mevcuttur. Sıvı oluşmaya ve dar kılcal boşluklara akmaya başladığı zaman, gözenekleri ortadan kaldırmak için kompakta yeteri miktarda çekme (yoğunlaşma) meydana gelebilir. Fakat bazı durumlarda bu sıvı üniform bir şekilde olmaz. Daha ziyade bu sıvıda

kompaktın merkezinde yer tutma ve dışa doğru yayılmaya eğilimi vardır. Böylece gözenekte radyal bir büyüme olur [2,6].

Sıvı-faz sinterlemesi arasında gözeneklerin şekilleri sürekli değişmektedir. Başlangıç aşamasında gözenekler düzensiz, daha sonra silindirik ağ (network) şeklinde ve son aşamada küresel bir şekilde olmaktadır [2].

3.2.2.4. Boyun Büyüklüğü

Sıvı faz sinterlemesi sırasında katı taneler arasındaki değme noktaları, dihedral açının yönlendirdiği kararlı bir boyuta kadar büyürler. Aşağıdaki şekilde boyun büyüklüğü ve dihedral açı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Boyun Büyüklüğü ve Dihedral Açısı [21]

θ =dihedral açı

X =Boyun yarıçapı

R =Tane yarıçapı

$$X=R\sin(\theta/2)$$

Yalnız bu eşitlik yüzey enerjisinin izotropik olduğu durumlarda geçerlidir. Eğer yüzey enerjisi izotropik değil ise boyun büyüklük oranında bir dağılım meydana gelecektir [2].

3.3. Sinterleme Süreçlerinde Karşılaşılan Problemler

Teknolojide, sinterleme esnasında bazı problemlerle karşılaşılır. Bunlar, çökme, aşırı yanma, bağlayıcıların yanması, ayrışma tepkimeleri ve polimorfik dönüşümlerin yer almasıdır [4].

Sinterleme sırasında çökme, genellikle malzemenin yetersiz desteklenmesinden kaynaklanır [3]. Bu probleme çare olarak fırın içinde bir takım tedbirler alınabilir ve malzemenin pişme esnasında fırındaki konumu değiştirilir. Çökmeye aynı zamanda yaş malzemenin yoğunluğunun yer yer değişik olması da neden olur. Bu durumda heterojenliğin daha önceki kademelerde ortadan kalkması sağlanmalıdır. Aşırı pişme, tane büyümesi, fırındaki konstrüksiyon veya diğer ürünlerle tepkimeye girme şişme veya çökmeye neden olur [6]. Aşırı pişme, aynı zamanda enerji sarfiyatına sebebiyet verir. Ayrışma tepkimeleri, tuzların, nitratların ve hidratların kullanılması halinde meydana gelir. Karbonatların ayrışması 1000 °C ve sülfatların ayrışması 1200 °C'de gerçekleştiğinden bu sıcaklıkların altındaki sinterlemelerde kullanılmaları sorun yaratmaz. Polimorfik dönüşümler özellikle soğuma esnasında problem yaratır. Zirkonya (ZrO_2) bu konuda tipik bir örnektir. Zirkonyada bu problemi ortadan kaldırmak için MgO, CaO, Y_2O_3 gibi maddelerle yapının stabilize edilmesi gerekir [17].

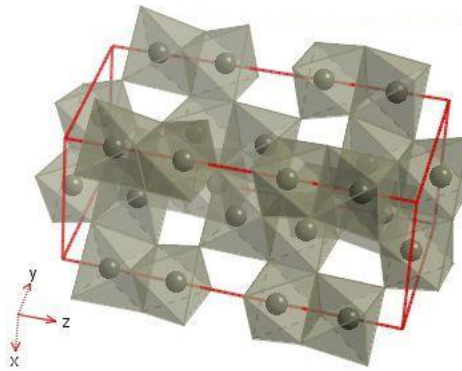
Sinterleme esnasında tane büyümesi yer alabilir. Bunu önlemek için genellikle bazı katkı maddeleri çok az miktarda (daima %1'in altında) karışıma ilave edilir. Oksitlerin sinterlenmesinde yayınmayı kontrol eden bileşen oksijen iyonunun yayınmasıdır. Sinterleme esnasında yer alan farklı yayınma hızları, sitokiyometrinin bozulmasına ve tane içerisinde boşluk oluşumuna sebebiyet verir. Oluşan bu boşlukları ortadan kaldırmak mümkün değildir. Sinterleme sıcaklığının çok yüksek tutulması genellikle boşluk soğurulmasına yol açtığından, malzemede şişme meydana gelmektedir [6].

4. ALÜMİNA HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Değişik modifikasyonlarda alüminalar olmasına rağmen, ticari kullanım alanına sahip olanı α - Al_2O_3 'tür. α - Al_2O_3 'ün koordinasyon sayısı 6 ve valensi 3'tür, Al_2O_3 rombohedral kristal yapısında basit rombohedral Bravais kafesine sahiptir. Birim kristal kafesinde taban yüzeyindeki atomlar arası mesafe 0.4758nm ve kafes yüksekliği 1.2991nm'dir. Uzay grubu $R3c$ 'dir. [24]

Alüminyum atomu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ elektron yapısına sahip olduğu için Ne atomu gibi kararlı hale geçmek için 3 elektron vererek +3 yük değerini alarak (Al^{3+}) iyonunu oluşturur. Oksijen atomu ise $1s^2 2s^2 2p^4$ elektron yapısına sahip olduğu için Ne atomunun kararlılığına erişmek için 2 elektron almak ister. Elektriksel yükler olarak nötr Al_2O_3 bileşiğinin oluşması, her 2 Al atomunun 3'er elektronunu, 6 elektron ihtiyacı olan 3 oksijen atomuna vermesiyle olur.

Al_2O_3 'te, O^{2-} iyonları yaklaşık olarak hekzagonal kafes yapısında olup Al^{3+} katyonları oktahedral boşlukların 2/3'nü doldurur. Katyonların koordinasyon sayısı 6, anyonların ise 4 tür. Al_2O_3 spinel yapısında da bulunmaktadır, spinel yapı kübik kafes yapısında olup birim hücrede 32 oksijen iyonu, 16 oktahedral katyon ve 8 tetrahedral katyon içerir. Şekil 4.1.'de alüminanın kristal yapısı gösterilmektedir.[25]



Şekil 4.1. Al_2O_3 kristal yapısı [25]

Alümina seramiklerin özelliği içerdikleri alümina miktarının artmasıyla iyileşir. En arzu edilen kullanım için %90 ve daha çok alümina içeriğinin olması istenir.

Alüminaya katkılar birçok nedenden ötürü yapılmaktadır. Bu nedenler şu şekilde sıralanabilir:

- a) Üretim koşullarına karşı parça boyut toleransını arttırarak üretimi kolaylaştırmak,
- b) Sinterleme sıcaklığını düşürmek,
- c) Ucuz ve düşük saflıkta alümina kullanmak,
- d) Presleme ve şekillendirme reolojisini kolaylaştırmak,
- e) Son parça özelliklerini iyileştirmek.

Endüstride alümina seçimi istenilen özelliklere bağlı olarak yapılmaktadır. Endüstride alümina yüzdesine göre kullanım alanları Tablo 4.1.'de gösterilmiştir. [3]

Tablo 4.1. Alümina yüzdesine göre kullanım alanları [3]

Alümina (%)	Uygulama Alanı
85	Elektrik ve mekanik uygulamalarının çoğunda: Yalıtkan, öğütme, nozül, tebeşir pompa daldırmalarında (piston)
90	Daha çok mekanik kullanımlarda
94	Entegre devre, transistör altlık
96	Özellikli elektronik uygulamalarında
98-99,5	İnce film altlık, bilgisayar bant rehberi
99,8	Korozyon ortamlarında kullanılan fırın tüpü, laboratuvar gereçleri
99,9	Kesme uçları, nükleer seramikler.

Alümina başlıca; makine ve tezgahlarda aşınmaya dayanıklı malzeme olarak, kimya endüstrisinde korozyona dayanıklı malzeme olarak, elektronik ve elektro-teknikte izolasyon malzemesi olarak, ısıtma sistemlerinde yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca optik ve tıp tekniklerinde özel amaçlı kullanım alanları mevcuttur. [7]

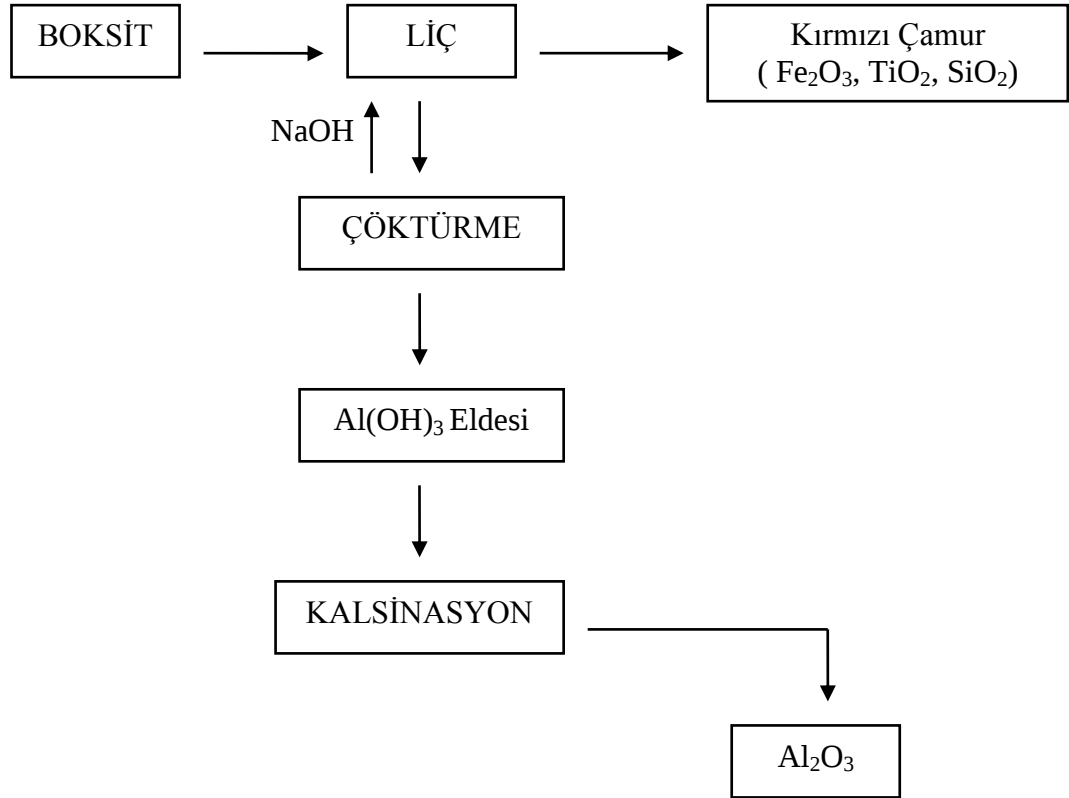
Alüminanın yüksek sertliği ve mekanik dayanımı çalışma esnasında aşınmaya maruz kalan makine elemanları ve mühendislik malzemeleri şeklinde olan kullanımını ön plana çıkarmıştır. Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında pompa

salmastraları, musluk ve vana contaları tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, tarım sektöründe kullanılan basınçlı sulama ve ilaçlama nozülleri, metalleri taşlamada kullanılan seramik taşlama diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanları sayılabilir. Alümina pazarı ABD için 1991 yılında 425 milyon dolardır, 2000 yılı için 720 milyon dolar tahmin edilmektedir. Kullanım alanlarına göre dağılım verilecek olursa; refrakter (%55), buji(%15), aşındırıcı (%15), seramik (%10) ve diğerleri (%5) olarak sıralanabilir.[3]

4.1. Alümina tozunun üretimi

Alümina büyük oranda Bayer prosesi ile üretilmektedir. Bayer prosesine giren hammadde, farklı alüminyum hidratlarının karışımında oluşan ve kısaca “boksit” adı verilen bir maddedir. Boksitte safsızlık olarak demir oksitler, silikatlar, titan bileşikleri her zaman bulunur. Alümina üretimi, daha az olmakla beraber farklı yöntemlerle de yapılabilmektedir.

1 mm'nin altına öğütülmüş ve yaklaşık %55-60 Al_2O_3 içeren boksit cevheri, 250°C'de ve 4 N/mm²'lik basınç altında sodyum çözeltisinde işlenmektedir. Burada çözelti içerisinde tüm hidratlar sodyum, alüminat şekline dönüşmektedir. Demir hidroksitler, silikatlar, titanyum oksitler çözünmeksizin kalmakta ve bu kırmızı şlam şeklindeki posa ayrıştırılmaktadır. Daha sonra, sodyum alüminat çözeltisi alüminat çözeltisinden gelen hidrarjilitten oluşmakta ve trommelin döner filtrelerinde filtre edilmekte, ince dağılımlı alüminyum hidroksit ilavesi ve su ile koyulaştırıldıktan sonra büyük karıştırma tanklarında alınmaktadır. Bundan hemen sonra, 1200-1300 °C civarında döner fırınlarda $\alpha-Al_2O_3$ oluşuncaya kadar kalsine edilmektedir. Daha sonra bu kalsine edilmiş ürün öğütücülere verilmektedir. Şekil 4.1.'de Bayer prosesi verilmektedir. [26,27,28]



Şekil 4.2. Bayer prosesi [26,27,28]

Bu şekilde gerçekleştirilen alümina üretimi sırasında, seramiksel işlemlerle “ su içeren” alüminyum oksit bir kalsinasyon prosesinden geçirilmektedir. Bu kalsinasyon kademelerinde oluşan fazlar, başlangıç maddelerinin kristallografik yapısına ve pişirme sıcaklığına bağlıdır.

Diaspor, ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) yaklaşık 500°C 'de termodinamik olarak kararlı bir şekilde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ü oluşturmaktadır.

Böhmit, ($\text{Al}(\text{OH})_3$) çıkan madde olarak önce kurutularak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formunu alır. Sonra fazla bir $-\text{OH}$ grubuyla kararlı olabilen Al_2O_3 'ün kübik formundaki $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ şekline girmektedir. $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, son olarak 1100°C 'de alüminaya dönüşmektedir. Ancak böhmit, hidrotermal şartlar altında diaspor formunu alabilmektedir. Bu yapıldıktan sonra –diasporda olduğu gibi yaklaşık 500°C 'de direk alumina oluşmaktadır.

Gibsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ve bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) son derece yavaş kurutulursa yaklaşık 300°C 'de suyunu terk etmektedir. Bu yolla işleme giren bu madde, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ü ve bu form da yaklaşık 800°C 'de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ formunu meydana getirir. Daha sonra 1300°C

civarında çok yavaş işlenerek alumina elde edilir. Bu iki form, hidrotermal şartlar altında önce böhmite sonra diaspora dönüştürülebilmektedir.[26]

Erime noktasına kadar en kararlı faz hekzagonal kafes yapısına sahip α - Al_2O_3 olmasına rağmen, çeşitli katı çözeltileriyle ve diğer oksitlerle oluşan tepkimeler neticesinde değişik spinel ve diğer fazlar ve kafes yapıları da olabilmektedir. Bunlar; α -, β -, μ -, θ -, Γ -, κ -, χ - Al_2O_3 şeklinde gösterilmektedir. Ancak α - Al_2O_3 endüstriyel kullanımda en fazla uygulaması olanıdır.

4.2. Alüminanın Mekanik Özellikleri

Seramik malzemelerin yapısının mekanik özelliklerde belirleyici rolü yüksektir. Yüksek latis dirençli seramiklerin en büyük sınırlayıcı özellikleri gevrek oluşlarıdır. Malzemenin en temel mekanik özelliklerinden birisi olan elastisite modülü (E) üzerine hataların ve/veya gözenegin önemli etkileri bulunmaktadır. Bu etki, gözenegin büyüklüğü, geometrisi ve dağılım biçimi şeklinde kendini göstermektedir. Yapıdaki bu hataların oluşması birkaç farklı yoldan gerçekleşmektedir. En yaygını, seramik yapının üretimi sırasında, yapısında mikro boşlukların kalmasıdır. Örneğin; sinterlenmiş ürünler tane sınırlarında küçük gözenek içerirler. Bundan başka soğutma ya da sıcaklık değişimiyle oluşan ısıl gerilmeler de yapıda küçük çatlaklar meydana getirebilmektedir. Çatlaklar, gevrek bir malzemenin yüklenmesi sonucu tanelerin elastik anizotropisinden veya tek bir kayma sisteminde kolay kaymanın gerçekleşmesiyle de oluşabilmektedir. [3]

Seramik malzemelerin kırılma tokluğu metallerin $\sim(1/50)$ K_{IC} oranına sahiptir. Alüminanın K_{IC} değeri alüminanın tek kristal olup olmamasına, tek kristalde ölçüm alınan yüzeyin atomsal düzlemine ve tanelerinin büyüklüğüne göre değişmektedir. Tablo4.2.'de alüminanın kırılma tokluğu değerleri verilmektedir.

Tablo 4.2.Alüminanın kırılma tokluğu (K_{IC}) değerleri [3]

Malzeme	K_{IC} (MN.m ^{-3/2})
Al_2O_3 – tek kristali	2,38 – 4,54
Al_2O_3 – çoklu taneli	3,80 – 5,10

Alüminanın mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kompozisyon, yapı ve üretim sırasında kullanılan yöntemler etkilidir. Kompozisyonun mekanik özelliklere etkisi Tablo 4.3.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3.Alümina esaslı bazı seramiklerde alümina miktarının mekanik özelliklere etkisi [3]

Alümina (%-Ağ.)	85	95	>99,50
E-Modülü (GN/m ²)	210	400	400
Basma mukavemeti (N/mm ²)	2000	3000	4000
Eğme mukavemeti (N/mm ²)	250	300	400
Çekme mukavemeti (N/mm ²)	120	240	360
Vickers sertliği (N/mm ²)	1,5*10 ⁴	1,9*10 ⁴	2,3*10 ⁴

Alüminanın tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden biri de sertliğidir. Alüminanın sertlik değerinin etkileyen birçok parametre vardır. Bunların en önemlileri; yoğunluk, tane boyutu, katkılar, ikinci faz ve uygulanan yükür. Çeşitli çalışmalarda alümina numunelerden alınan sertlik ölçüm değerleri Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı özellikteki alüminalarda ölçülen sertlik değerleri [3]

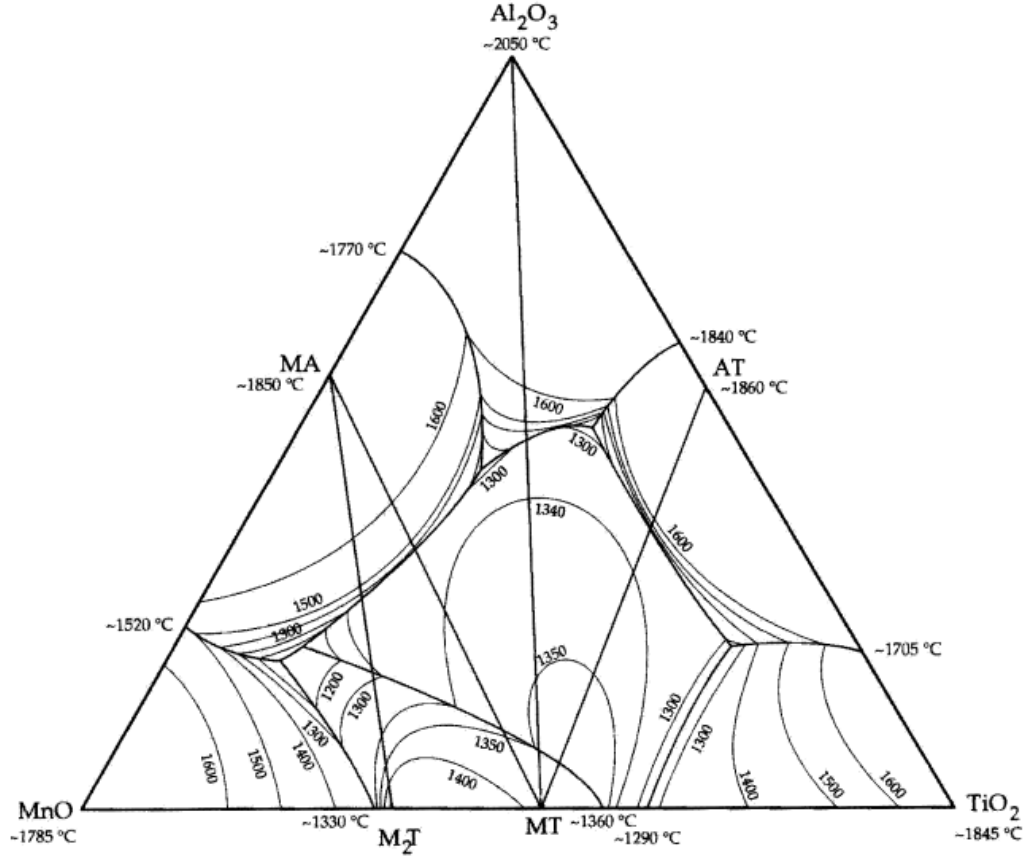
Katkı (%)	Yoğunluk (%)	Tane çapı (µm)	Yük (kg)	Sertlik (kg/mm ²)
Beyaz	-	Mak.200	1	1346-1468
Pembe	-	2-3,1	1	907-1529
Kahverengi	-	10	1	1315-1458
-	100	2	1	1885±129
-	96-97	Orta	1	1202±253

-	93,2-95,6	0,5-5	0,3	2077-2264
TiO ₂ (3)	95-97	7	0,3	2219-2388
MnO ₂ (3) + TiO ₂ (0.5)	98,2-98,5	10-30	0,3	1858-2350
MnO ₂ (0.5-1.5)	88,2-98,1	0,5-50	0,3	1567-2238
Cr ₂ O ₃ (0.5-1.5)	74,1-96,9	0,5-3	0,3	1360-2597
Cr ₂ O ₃ (2-5mol)	>98	5	0,2	1653-1378
-(1,4%göz.)	97,5	3,6	1	1449±59
-(2.2%göz.)	97,5	4,8	1	1388±72
-(1.6%göz.)	97,5	15,5	1	1432±140

Alümina seramikleri hakkında genel bilgileri verdikten sonra MnO-Al₂O₃-TiO₂ üçlü faz sistemi hakkında bilgi verilmesi bu malzemenin sinterleme davranışı başta olmak üzere birtakım özelliklerinin kolay anlaşılması yönünden yararlı olacaktır.

4.3. MnO-Al₂O₃-TiO₂ Üçlü Faz Sistemi

Al₂O₃ (A), MnO (M) ve TiO₂ (T) oksitlerinden oluşan bu üçlü sistemde MA, M₂T, MT ve AT ikili bileşimleri bulunmaktadır. Diyagramdan da görüldüğü gibi MA ~1850°C , M₂T ~1420 °C , MT ~1360 °C ve AT bileşiği ~1860°C’de ergimektedir. Diyagramda en düşük sıvı faz sinterlemesinin 1300 °C civarında oluşacağı görülmüştür. Bu çalışmada %96 Alümina, %2 TiO₂ ve %2 MnO bileşimi seçilmiştir. Bu bileşimin seçilmesinde ki başlıca amaç katkıların alüminanın sinterleme sıcaklığını aşağıya çekebilme yeteneğine sahip olmasıdır.



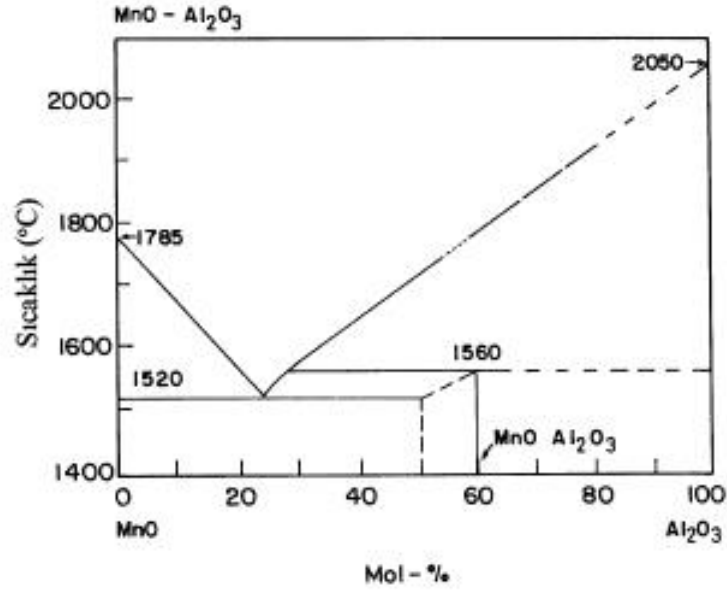
Şekil 4.3. MnO-Al₂O₃-TiO₂ Üçlü Denge Diyagramı [29]

Ağırlıkça %96 Al₂O₃, %2 MnO, %2 TiO₂ içeren bileşimimiz A-AT ve MT alkamed üçgeninin içerisinde bulunmaktadır. Bu alkamed üçgeni yaklaşık 1300°C civarında bir üçlü ötektik noktası içermektedir. Bu üçgen içerisinde ki bileşimde ilk olarak ~2050°C’de Al₂O₃ katılaşır. Daha sonra sırası ile AT ve son olarak ise MT katılaşır. Sıvı faz sinterlenmesinin oluşması ile teorik yoğunluğa yakın bir değerde yoğunlaşma elde edilebilir. Ancak sıvı faz sinterlemesinin nihai malzeme üzerinde kabarma ve/veya çökmeye neden olmaması gerekmektedir.

4.3.1. Mangan Oksit (MnO)

Kübik kristal yapısında olan mangan oksit (MnO), yüzey merkezli kübik Bravais kafes yapısına sahip ve Fm3m uzay grubundadır. Birim kristal kafes parametresi a: 0.4445nm’dir [30]. Alümina bünyesine yoğunluğu arttırması için ilave edilir ancak düşük oranlarda MnO katkısının sinterleme sürecine etkisinin olmadığı bilinmektedir. Buna bağlı olarak MnO katkısının ağırlıkça %0,3’ün üzerinde olması gerekmektedir [31]. Ağırlıkça %1 civarında ki MnO katkısı yayınma mekanizması

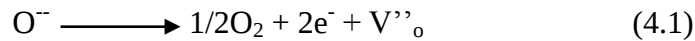
üzerinde etkisi vardır. Şekil 4.4.'de MnO- Al₂O₃ ikili denge diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 4.4. MnO- Al₂O₃ ikili denge diyagramı [31]

4.3.2. Titanyum Oksit (TiO₂)

Titanyum oksit (TiO₂) tetragonal kristal yapısında, basit tetragonal Bravais kafesine sahiptir. Uzay grubu P42/mnm'dir. Kafes parametreleri ise a: 0.45933nm ve c: 0.29592nm'dir [32]. TiO₂ normalden düşük sinterleme sıcaklıklarında alüminanın yoğunlaşmasına yardımcı olan bir katkı malzemesi olarak bilinir. Bunun nedeni titanyum oksitin alüminanın sinterlenmesini sağlayan Ti_{Al} ve V_{Al}'' oluşumunu oksijenin kısmi basıncına bağlı olarak kolaylaştırmasıdır [31]. Sisteme bir TiO₂ molekülü Al₂O₃ molekülü yerine girdiği zaman, aşağıdaki yer değiştirme reaksiyonuna göre 1 Al ve 1 oksijen boşluğu meydana gelir. Reaksiyon sırasında elektriksel yük dengesi 3 pozitif [.] ve 3 negatif ['] yük oluşumu ile sağlanır.



Oksijen boşluğunun oluşması için oksijen iyonunun 2 elektronunu serbest bırakarak yukarıdaki reaksiyona göre gaz molekülüne dönüşmesi gerekir. Bu takdirde meydana gelen ürün n tipi yarı iletken sınıflandırmasına girer.[7]

$$\text{Reaksiyonun denge sabiti, } K_p = \frac{\left[\frac{\bar{V}_o}{V} \right] [2e^-] P_{O_2}^{1/2}}{[O^{2-}]} \quad (4.2)$$

Burada $[O^{\cdot-}]$ katı haldeki oksijen iyon aktivitesi 1 kabul edilir ve oksijen boşluk konsantrasyonun iki misli elektron konsantrasyonu olduğu için denklem 4.3 yazılabilir.

$$2[V^{\cdot-}o] = [e^{\cdot-}] \quad (4.3)$$

Sonuçta denklemin yeni hali ;

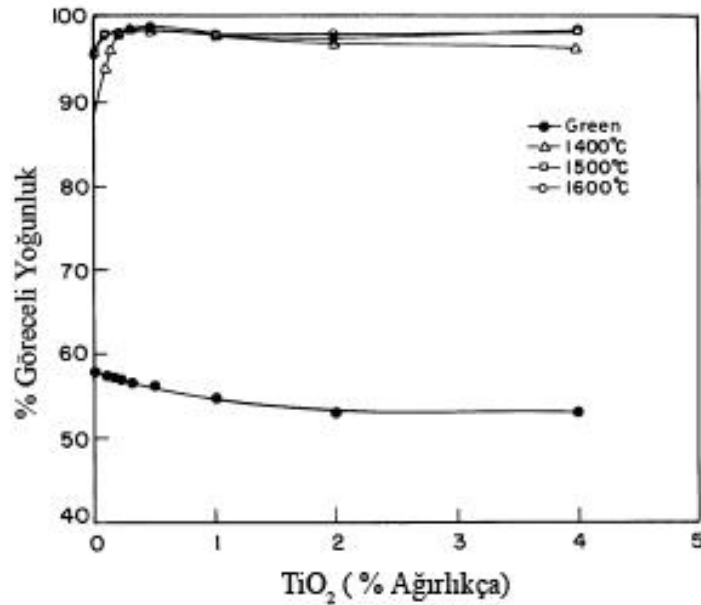
$$K_p = [V^{\cdot-}o] [2V^{\cdot-}o]^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (4.4)$$

Buradan boşluk konsantrasyonu ile kısmi oksijen basıncı arasındaki ilişki;

$$[V^{\cdot-}o] = K_p P_{O_2}^{-1/6} \quad (4.5)$$

bulunur.

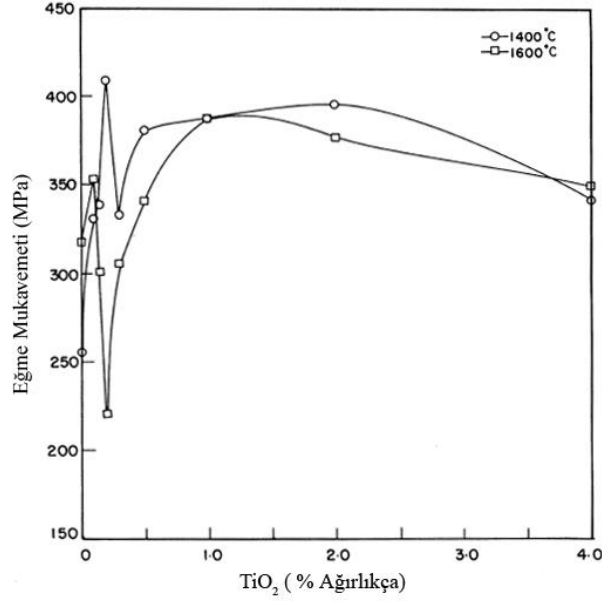
Titanyum oksit havada 1300-1700°C sıcaklık aralığında ağırlıkça % 0,27 olarak alümina içerisinde çözünebilir. Titanyum oksit ilavesinin alüminanın yaş yoğunluğunun teorik yoğunluğuna oranını %58'lerden %53'e düşürdüğü ancak yaş malzemeler 1400°C'de sinterlendiğinde bu oranının %81'den %98'e çıktığı daha önceki araştırmalarda görülmüştür. Şekil 4.5.'de TiO_2 katkılı alüminanın yoğunluğunun sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Sinterleme sıcaklığının TiO_2 katkılı alüminanın yoğunluğuna etkisi [31]

1450°C üzerinde TiO_2 ve Al_2O_3 Al_2TiO_5 bileşiğini oluştururlar. Yapılan araştırmalar 1500°C'nin üzerinde ki sıcaklıklarda TiO_2 ilavesinin alüminanın sinterlenmiş

yoğunluğuna katkıda bulunmadığını göstermiştir. Buna göre Şekil 4.6. 'da gösterildiği gibi yüksek sıcaklıklarda ki sinterlemelerde artan TiO_2 miktarı eğme mukavemetini olumsuz etkilemektedir.



Şekil 4.6. Alümina içerisindeki TiO_2 miktarına bağlı eğme mukavemeti değişimi [31]

4.4. Katkıların, sinterleme sıcaklığının alüminanın özelliklerine etkisi

Alüminanın özelliklerine birçok faktör etkimektedir. Bunlar şekillendirme yöntemi, katkıları ve sinterleme sıcaklığı olarak özetlenebilir. Tablo 4.5. 'de katkıların alüminanın göreceli yoğunluğuna etkisinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi verilmiştir.

Tablo 4.5. Katkılı alüminaların yoğunluk değerleri [3]

Katkılı Alümina	% Göreceli Yoğunluk		
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)		
	1450 °C	1550 °C	1700 °C
Saf	92,1±0,3	97,8±0,3	97,8±0,6
Cr ₂ O ₃ , MgO	92,4±0,3	94,5±0,5	93,8±0,4
MnO ₂ , TiO ₂	93,1±	90,9±1,5	86,3±1,4

%5 ZrO ₂ 'lu	87,2±0,4	95,7±1,1	95,9±0,2
%10 ZrO ₂ 'lu	87,3±0,3	97,8±0,2	96,1±0,3
%15 ZrO ₂ 'lu	88,4±0,2	96,9±1,2	96,0±0,2

Tablo 4.5.'den de anlaşılacağı gibi MnO₂, TiO₂ katkısı alüminanın göreceli yoğunluğunu düşük sıcaklıklarda bile saf alüminanın üzerine çıkarmıştır. Ancak bu artış artan sinterleme sıcaklığı ile doğru orantı göstermemiştir. Artan sıcaklıkla yoğunlukta düşüş gözlenmiştir.

Yapılan araştırmalar katkılarının alüminanın sertliğini saf alüminaya göre düşürdüğünü göstermiştir. Buna göre saf alüminadan sonra en yüksek sertlik %5 ZrO₂'lu 1700 °C'de sinterlenmiş malzemede bulunmuş. Tablo 4.6.'da katkılı alüminaların sertlik değerleri verilmiştir.

Tablo 4.6. Katkılı alüminaların sertlik değerleri [3]

Katkılı Alümina	Sertlik (Vickers, kg/mm ²)		
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)		
	1450 °C	1550 °C	1700 °C
Saf	1874±8	1940±10	2145±15
Cr ₂ O ₃ , MgO	1496±6	1368±4	1186±7
MnO ₂ , TiO ₂	903±4	1196±5	1219±7
%5 ZrO ₂ 'lu	1006±3	2024±10	2097±9
%10 ZrO ₂ 'lu	1073±4	1564±6	1259±6
%15 ZrO ₂ 'lu	992±4	1394±6	1061±6

Katkıların alüminanın eğme mukavemeti üzerinde de etkisi büyüktür. Katkıların hemen hemen hepsinin alüminanın eğme mukavemetini arttırdığı yapılan çalışmalar sonucu bulunmuştur. Mukavemet üzerinde en olumlu etkiye Cr₂O₃, MgO katkısı sahiptir. Tablo 4.7.'de katkılı alüminaların eğme mukavemet değerleri verilmiştir.

Tablo 4.7. Katkılı alüminaların eğme mukavemet değerleri [3]

Katkılı Alümina	Mukavemet (MPa)		
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)		
	1450 °C	1550 °C	1700 °C
Saf	213±21	245±16	228±14
Cr ₂ O ₃ , MgO	446±38	649±46	261±14
MnO ₂ , TiO ₂	304±23	196±32	193±49
%5 ZrO ₂ 'lu	210±21	395±24	268±15
%10 ZrO ₂ 'lu	222±16	289±21	160±5
%15 ZrO ₂ 'lu	291±24	281±28	202±11

4.5. MnO ve TiO₂ katkılı alümina ile ilgili yapılmış çalışmalar

Günümüze kadar alüminanın sinterleme sıcaklığını düşürerek yoğunluğunu arttırmak için çeşitli katkıların etkileri incelenmesine karşın MnO ve TiO₂ ilavelerinin alüminanın özellikleri üzerindeki etkisi derinlemesine incelenmemiştir. Bu konuda çok fazla araştırma yoktur.

H.Erkalfa, Z.Mısırlı ve T.Baykara [33] çeşitli oranlarda ilave edilmiş MnO₂ ve TiO₂'in 1250 ile 1550°C arasında sinterleme, yoğunluk, tane büyümesi, sertlik ve mikroyapı gibi özelliklere etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça %3 MnO₂ ilavesinin yine ağırlıkça %0,5–3 aralığında TiO₂ ilavesi ile sinterleme sıcaklığını 1250°C'ye düşürdüğünü ortaya koymuşlardır. Teorik yoğunluğa en yakın değeri ağırlıkça %3'er MnO₂ ve TiO₂ içeren 1350°C'de sinterlenmiş numunede % 98,5 olarak bulmuşlardır. Aynı kompozisyonu 1550°C'de sinterlemeleri sonucu ise en yüksek sertlik değeri olan 2730±211 kg/mm²'yi bulmuşlardır. [33]

M.Sathiyakumar ve F.D.Gnanam [31] MnO ve TiO₂ ilavesinin alüminanın yoğunluğuna, mikroyapısına ve mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Çözünürlük değerinin üzerindeki TiO₂ ilavesinin artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte yoğunluğu etkilemediğini ortaya koymuşlardır. Çözünürlük değerinin üzerinde ki TiO₂ katkılı alüminanın yüksek sıcaklıkta sinterlendiğinde mukavemetinde ve mekanik özelliklerinde düşüş olduğunu gözlemlediler. MnO ilavesinin artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte sertliği arttırdığını ortaya koymuşlardır. 1550°C'de sinterlenmiş ağırlıkça %3 MnO katkılı alüminanın sertliğini 2 kg yük altında 23,2 GPa bulmuşlardır. [31]

Y. Palacı [3] çalışmalarında alüminanın özelliklerine üretim yönteminin, katkıların, sinterleme sıcaklığının etkilerini incelemiştir. Bu çalışmada numuneler sertlik, eğme mukavemeti, mikroyapı ve servis koşullarında aşınma dayanımı açısından karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda ise MnO_2 ve TiO_2 katkılı alüminanın diğerlerine nazaran yoğunluk, mukavemet ve sertlik değerleri düşük olmasına rağmen, saf alüminaya yakın aşınma direncine sahip olması, mikroyapının bu uygulama için en etkili parametre olduğunu bulmuştur. [3]

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tezin deneysel çalışmaları iki kısımdan oluşmaktadır. Bunlar:

1. Deneysel çalışmalarda kullanılacak numunelerin üretilmesi ve sinterlenmesi,
2. Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyon çalışmaları,

5.1. Deney Numunelerinin Üretilmesi ve Sinterlenmesi

Deneysel numunelerinin üretilmesinde kullanılacak malzeme için başlangıç olarak ağırlıkça %96 Alcoa WRA Alümina (%99 Alümina ve eser miktarlarda demir, kurşun ve silika içermekte), %2 TiO₂ (%99 TiO₂ ve eser miktarda demir) ve %2 MnO (%97 MnO ve %3 SiO₂ içeren) kullanılmıştır. Ortalama tane boyutları ise sırasıyla alümina 67,423µm, TiO₂ 0,971µm ve MnO 6,759µm'dur. MnO ve TiO₂ su içerisinde 2 saat ayrı ayrı sonra da 2 saat birlikte alümina ve iki bakır bilyalı değirmende öğütülmüştür. Bu aşamadan sonra çamura WRA Alümina kademeli olarak ilave edilmiş ve pH düzenleyici olarak sitrik asit kullanılmış ve pH 3 'de tutulmuştur.

Öğütme ve karıştırma aşamalarından sonra çamurun fiziksel suyu 80°C'de 24 saat fırında tutularak uzaklaştırılmıştır.

Yukarıda ki oranlarda karıştırılarak hazırlanan Alümina tozları %4 seyreltik PVA ile nemlendirilerek granül hale getirilmiş ve daha sonra peletlenmiştir. Daha sonra bu peletler granül hale getirilerek 200µm'luk elekten geçirilmiştir.

Son olarak tozlar tek eksenli preste 2,5–2,4 gr/cm³ yaş yoğunlukta olacak şekilde 400kg/cm² kuvvet altında preslenmiştir.

Şekillendirilen malzemeler 5°C/dk'lık ısıtma rejimi ile sırasıyla 1300, 1350, 1400, 1450, 1500, 1550 °C iki saat sinterlenmişlerdir.

5.2. Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları

5.2.1. Numunelerin Karakterizasyon İçin Hazır Hale Getirilmesi

Peletlenmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numuneler sırasıyla 180, 220, 360, 600, 800, 1000'lik zımparalarda aşındırılmış daha sonra elmas pasta ile parlatılmıştır.

Parlatılan numuneler sinterlenme sıcaklıklarının 50-75°C altına 5°C/dk'lık bir ısıtma rejime ile ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 15dk. bekletildikten sonra fırın içerisinde soğumaya bırakılarak termal olarak dağlanmışır.

5.2.2. X-Işını Difraksiyon Analizi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde, değişik sinterleme sıcaklıklarında Al_2TiO_5 fazı oluşup oluşmadığı, bununla birlikte yapıda oluşan diğer kristalin fazların olup olmadığını belirlemek için X-ışını difraksiyon analizleri yapılmıştır. Bu deneyler için X ışını difraksiyonu, PHILIPS D8 X-ray difraksiyon cihazı ve $Cu_{K\alpha}$ radyasyonu kullanılmış olup tüp voltajı 40 kV ve akım değeri 35 mA olarak seçilmiştir. Deney sonucunda elde edilen d mesafesi değeri hesaplanmış ve bu değerler standart J.C.P.D.S. kartları ile karşılaştırılarak içerdiği kristal fazlar tesbit edilmiştir.

5.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları

Joel 5410 taramalı elektron mikroskobunda her bir numunelerin x2000 ve x3500 büyütmede 5 KV da görüntüleri alınmıştır. Böylece numunelerin mikroyapıları hakkında bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca 1400°C'de sinterlenmiş numunenin EDS analizi yapılmıştır.

5.2.4. Sertlik Deneyleri

Numunelerin sertlikleri Shimadzu marka mikro-vickers cihazında 1kg yük 10sn. süre ile uygulanarak ölçülmüştür. Her bir sinterleme sıcaklığı numunesinden 15 ölçüm alınarak standart sapmaları hesaplanmıştır.

5.2.5. Suda Kaynatma Metodu

Suda kaynatma metodu, sinterlenmiş seramik numunelerin Arşimet prensibi ile su emme ve gözeneklilik değerlerinin hesaplanmasında ilk safhayı teşkil etmektedir. Deiyonize su dolu kaba her iki kompozisyondan tüm çalışılan sıcaklıklar için beşer

tane pelet numune konulmuş ve numuneler elektrikli ısıtıcı üzerine konularak 4 saat süreyle suda kaynaması sağlanmıştır. Bu deney TSE 4633 standardına göre yapılmıştır [34].

5.2.6. Su Absorpsiyon Deneyi (su emme)

Suda kaynatılmış ve soğutularak bekletilmiş numuneler, su dolu kaptan çıkarılıp, Arşimet prensibine göre suda dengeli olan hassas terazide tartılmış, sonra bu numuneler bir kâğıt havlu ile silinip, tekrar hassas terazide tartılmıştır. Buradan elde edilen değerler aşağıdaki formülde yerine konularak % su emme değerleri bulunmuştur. Her bir sinterleme sıcaklığı için üç numune kullanılmış ve standart sapma hesaplanmıştır.

A = % su absorpsiyonu

$$M_3 = \text{kaynatma sonrası ağırlık} \quad \% A = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_1)} * 100 \quad [60] \quad (5.1)$$

M_1 = kaynatma öncesi ağırlık

Bu deneydeki amaç su absorpsiyonunun % kaç mertebesinde olduğudur.

5.2.7. Gözeneklilik Ölçüm Deneyi

Suda kaynatılmış ve soğutularak bekletilmiş numuneler, su dolu kaptan çıkarılıp, Arşimet prensibine göre suda dengeli olan hassas terazide tartılmış, sonra bu numuneler bir kâğıt havlu ile silinip, tekrar hassas terazide tartılmıştır. Daha sonra bulunan değerler aşağıdaki formülde yerine konulmuş ve % gözeneklilik değerleri bulunmuştur. Her bir sinterleme sıcaklığı için üç numune kullanılmış ve standart sapma hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Gözeneklilik} = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_3 - M_2)} * 100 \quad [60] \quad (5.2)$$

M_1 = kuru haldeki (sinterlenmiş) numune ağırlığı

M_2 = su içindeki numune ağırlığı

M_3 = yaş haldeki (silinmiş) numune ağırlığı

5.2.8. Piknometre ile Yoğunluk Ölçümleri

Ölçümlere başlamadan önce numuneler 100°C'deki etüvde 4 saat tutularak ortamdan aldıkları nemin atılması sağlanmıştır. Daha sonra numunelerin ağırlıkları Shimadzu

marka hassas terazide ölçülmüştür. Piknometre ile yoğunluk ölçümlerinde Quantachrome Ultrapycnometer kullanılmış, her bir sinterleme sıcaklığı için beş numunenin ölçümü ikişer kez yapılmış ve buna bağlı olarak standart sapma hesaplanmıştır. Deney sırasında ortam sıcaklığı $25,5^{\pm 0,5}$ derece olarak tutulmuştur.

5.2.9. Termal Genleşme Deneyi

Her bir numune kendi sinterleme sıcaklığına $8^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma rejiminde azot atmosferinde çıkarılmış ve boyutsal değişimleri gözlenmiştir. Bu çalışma ile sinterleme sıcaklığına bağlı olarak termal genleşme katsayısının değişimi hakkında bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Termal genleşme deneyi Anter Dilatometer 1700 cihazında yapılmıştır. Termal genleşme deneyinde, her sinterleme sıcaklığından iki numune kullanıldığı için standart sapma hesaplanmamıştır.

5.2.10. Sürtünme Katsayısı Tayini ve Aşınma Deneyi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin aşınma davranışları Plint&Partner PE70 cihazında incelenmiştir. Deneyde aşındırıcı alümina bilya 5N yük, 20Hz frekans ve 1mm genlik ile 15 dk boyunca çalışmıştır. Deney sırasında nem %45 ortam sıcaklığı ise 24°C olarak ölçülmüştür.

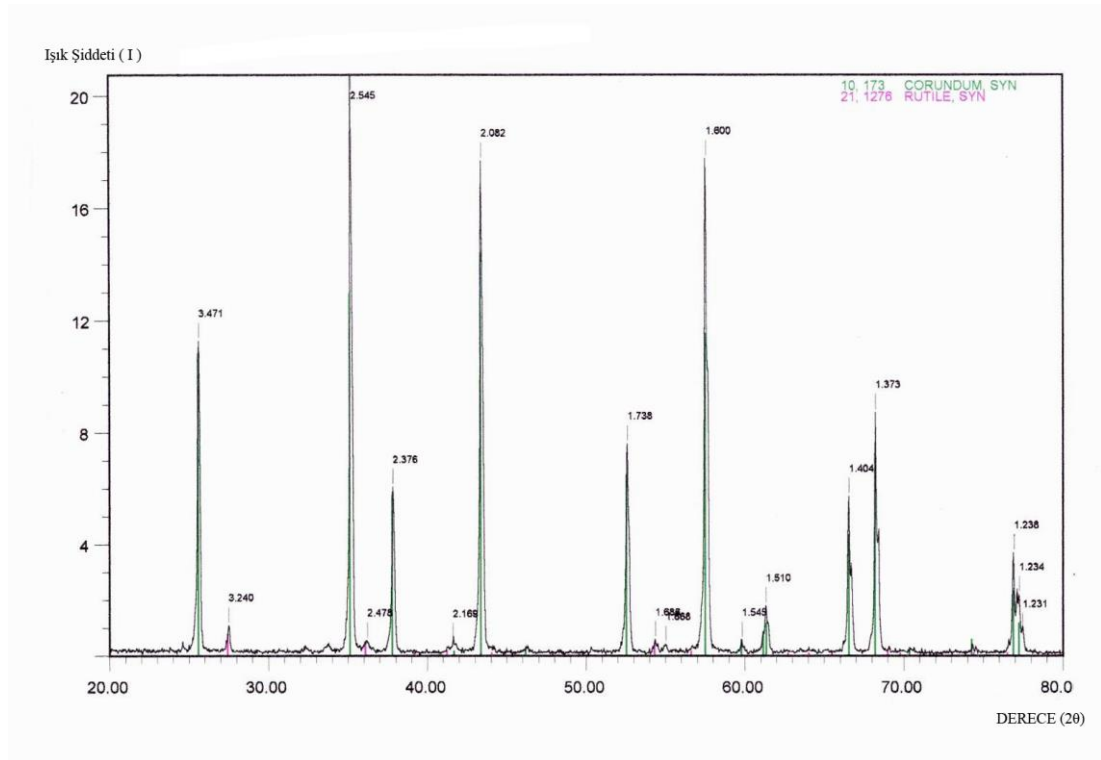
5.2.11. Optik Mikroskop ile Makroyapı ve Aşınma Görüntülerinin Alınması

Elektron mikroskopunda mikro yapıları incelenen numunelerin, makro olarak incelenebilmesi ve aşınma deneyi sonrası oluşan aşınma izlerinin gözlemlenebilmesi için Nikon marka ışık mikroskopunda numunelerin X50, X100 ve X150 büyütme altında fotoğrafları çekilmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. X-Işını Difraksiyon Analizi Sonuçları

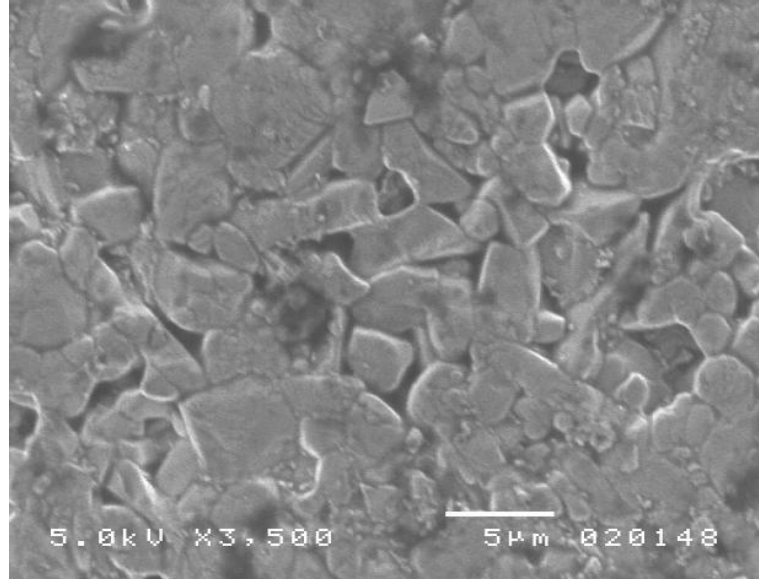
Şekil 6.1.'de 1300°C'de 2 saat sinterlenmiş numunenin X-ışını (XRD) diyagramı verilmiştir. Bu diyagram incelendiğinde oluşan piklerin hesaplanan d değerleri yardımıyla JCPDS kartlarından yapıda korundum (Al_2O_3) ve rutil (TiO_2) olduğu tespit edilmiştir. X-ışını sonuçlarında başka bir faza rastlanmamıştır. Diğer sinterleme sıcaklıklarına ait XRD grafikleri EkA1, A2, A3, A4 ve A5 'de verilmiştir.



Şekil 6.1. 1300°C'de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı

6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları

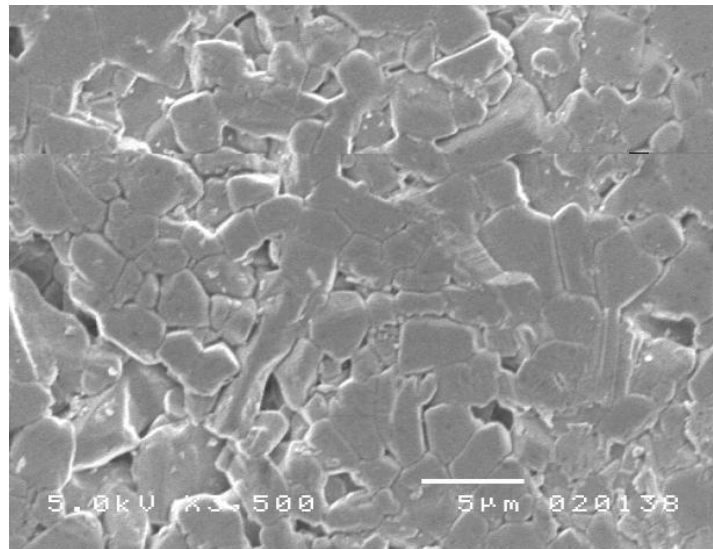
1300°C'de sinterlenmiş numunenin taramalı elektron mikroskobunda (SEM) çekilen mikroyapı görüntüleri Şekil 6.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. 1300⁰C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü

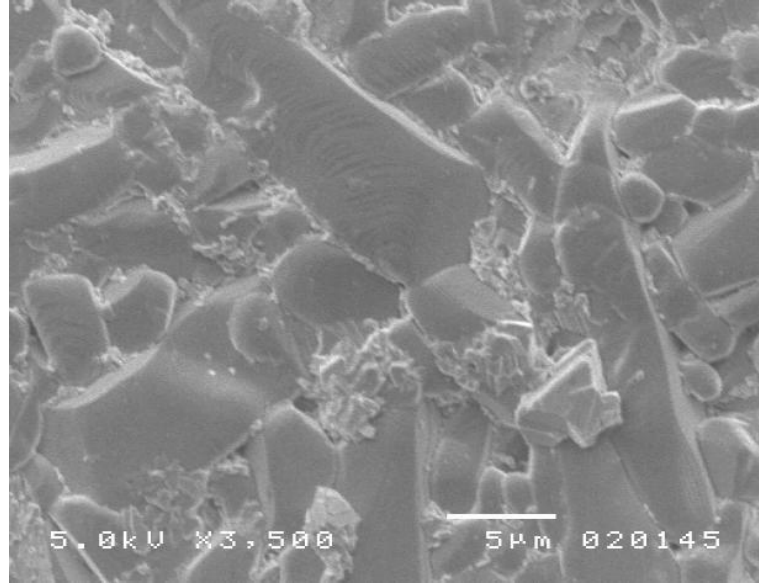
1300⁰C’de sinterlenmiş numunenin mikroyapı fotoğrafında sinterlemenin tamamlanamadığı, homojen olmayan bir yapının oluştuğu görülmektedir. Yapıda taneler arası porlar mevcuttur. Bazı bölgelerde küçük taneler büyük taneler tarafından çevrelenmiştir. Bu yapıda taneler ana faz olan Alümina-Korundumu göstermektedir.

1350⁰C’de sinterlenen numunede, Şekil 6.3.’de görüldüğü gibi, bazı tanelerde tane büyümesi vardır. Ancak büyüme etkisi yapının tamamında gözlemlenmemektedir. Tane büyümesi boyuna büyüme şeklinde oluşmuş ama yapının tamamına yayılmamıştır. Sadece bazı taneler lokal olarak boyuna uzamışlardır. Yapıda taneler arası porlarında bulunduğu görülmektedir.



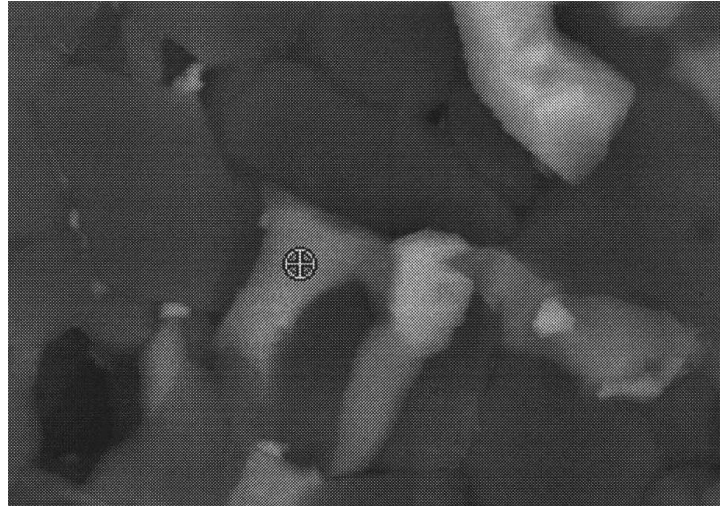
Şekil 6.3. 1350⁰C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü

Şekil 6.4.'de artan sinterleme sıcaklığının 1400°C'de sinterlenmiş mikroyapıya etkisi açıkça belli olmaktadır. Bu mikroyapı fotoğrafında porlar bir önceki yapıya göre oldukça küçülmüş, taneler daha homojen bir şekilde boyuna uzamışlardır.

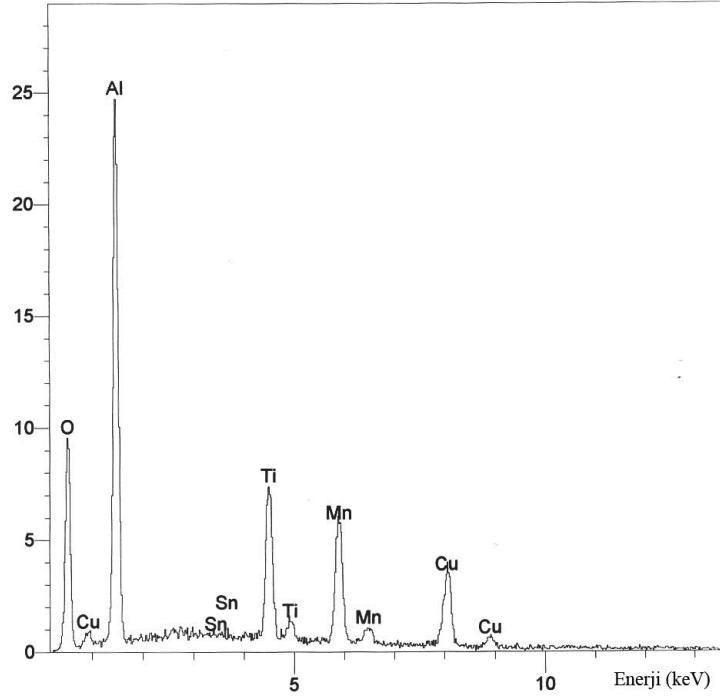


Şekil 6.4. 1400°C'de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü

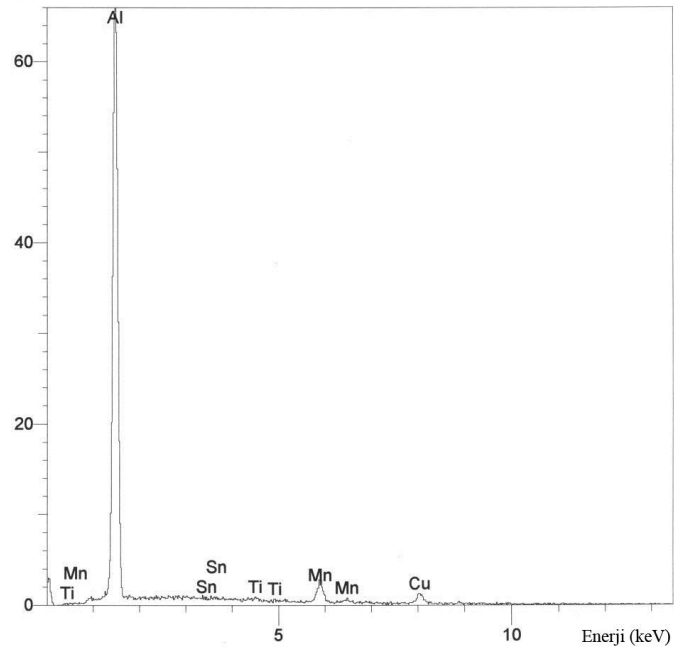
Şekil 6.5'de yine 1400°C'de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü verilmiştir. Bu mikroyapıda tane sınırlarında bulunan açık renkli bölgeden EDS alınmıştır. EDS sonuçları Şekil 6.6.'da gösterilmiştir. Önceki literatür çalışmaları ve EDS sonuçları göz önünde bulundurulduğunda ikinci faz olarak Al_2TiO_5 fazı olduğu düşünülmelidir. Öğütme esnasında konulan bakır (Cu) bilyalardan gelen eser miktarda ki Cu'da tane sınırlarında yer almıştır.



Şekil 6.5. 1400°C'de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü (EDS için)

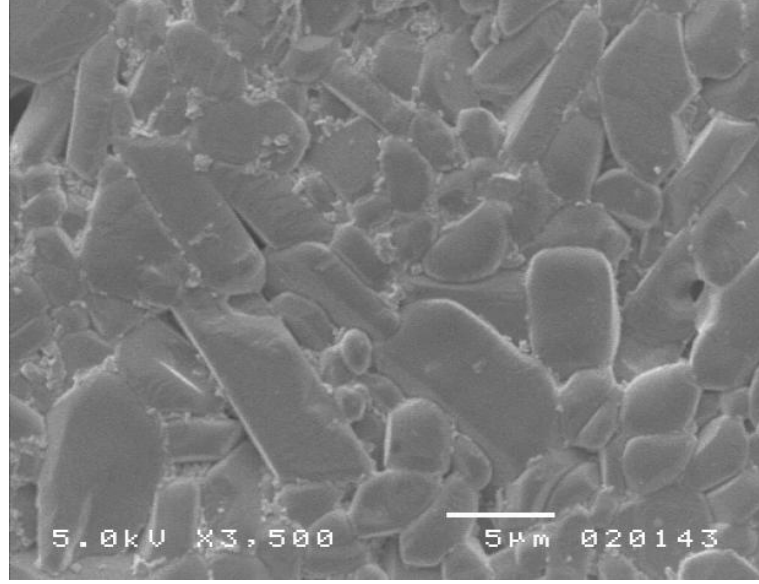


Şekil 6.6. 1400°C’de sinterlenmiş numunenin açık renkli bölgesinden alınmış EDS
1400°C’de sinterlenmiş numunede koyu renkli bölgeden alınmış EDS sonucu Şekil
6.7.’de gösterilmiştir. Koyu renkli taneler büyük oranda Al_2O_3 içermektedir.



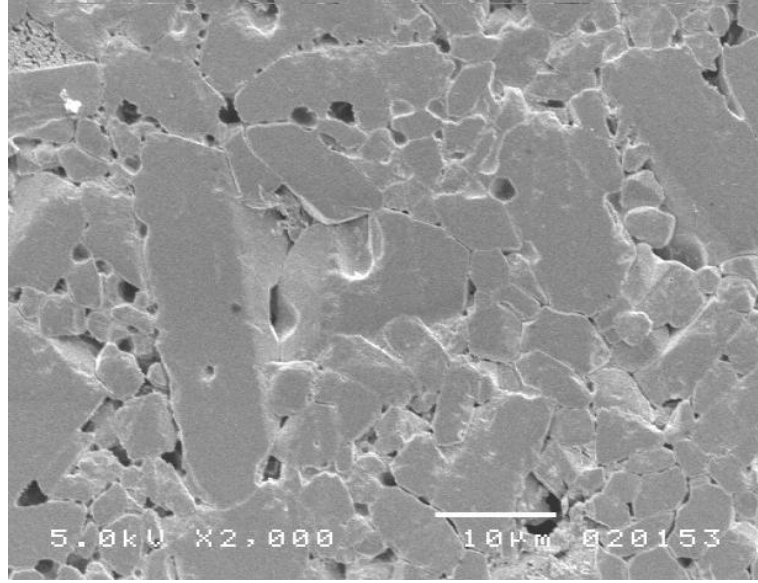
Şekil 6.7. 1400°C’de sinterlenmiş numunede koyu renkli bölgeden alınmış EDS
analizi

Şekil 6.8.'de 1450⁰C'de sinterleme ile Al₂TiO₅ ikinci fazı oluştuğu ve tane sınırlarında bulunarak yapının gözenekliliğini minimuma indirdiği düşünülmektedir. Bu yapıda sinterleme sıvı faz sinterlemesi olarak gelişmiştir. Mikroyapının az sayıda gözenek içermesinden dolayı diğer özelliklerde iyi sonuçlar beklenmelidir.



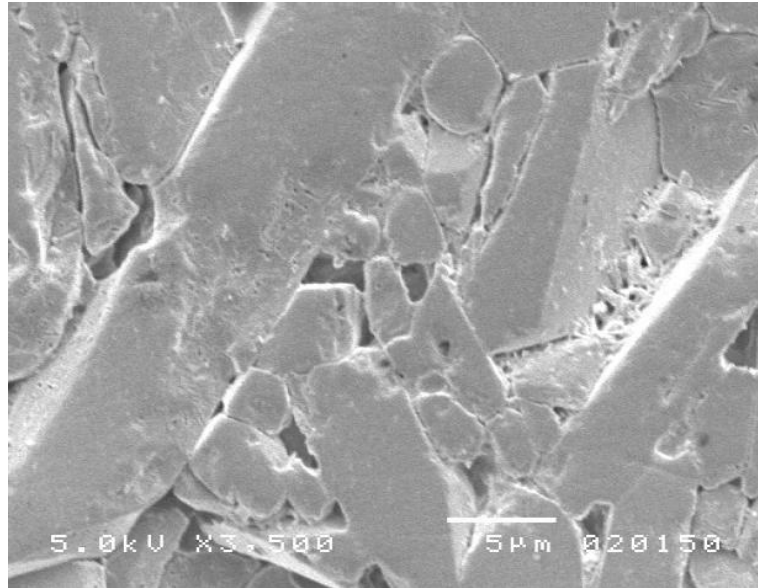
Şekil 6.8. 1450⁰C'de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü

TiO₂ ilavesinin çözünürlük limitinin üzerinde olmasından dolayı TiO₂ katkısı yüksek sıcaklıklarda oluşan ikinci fazında etkisi ile 1500⁰C'de sinterleme sonucu yapı aşırı sinterlenmiş ve buna bağlı olarak yapıda porlar yeniden oluşmuştur. Bu mikroyapıya bağlı olarak yoğunluk, sertlik ve diğer özelliklerde bir düşüş beklenmelidir. Taneler boyuna keskin köşeli olarak uzamışlardır. Tanelerin çoğu ikinci faz tarafından çevrelenerek büyümeleri engellenmiştir. Şekil 6.9.'da 1500⁰C'de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.9.1500⁰C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü

Şekil 6.10’da 1550⁰C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi 1550⁰C’de sinterlenmiş numunede düzensiz tane büyümesi devam etmiş ancak bu büyüme homojen olarak yapıya dağılmadığı için mekanik özelliklere olumlu etki edebilecek mikroyapı oluşmamıştır.



Şekil 6.10.1550⁰C’de sinterlenmiş numunenin SEM görüntüsü

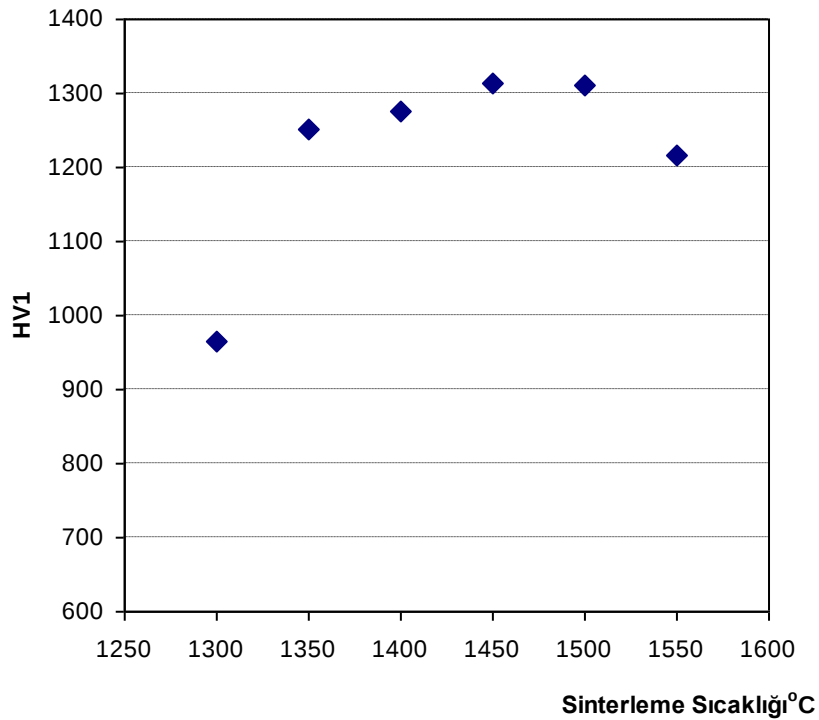
6.3. Sertlik Deney Sonuçları

Numunelerin sertlik deneyi sonuçları Tablo 6.1.’de verilmiştir. Sonuçlar Şekil 6.11.’de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Buna göre yapılan sertlik ölçümleri sonucunda 1450⁰C ‘ye kadar artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte sertliğinde arttığı görülmektedir. En yüksek sertlik değeri 1450⁰C’de 1314±154 HV bulunmuş ve bundan sonraki iki sinterleme sıcaklığında sertliğin bir miktar düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir. En düşük sertlik değeri ise sinterlemenin tam anlamı ile gerçekleşemediği 1300⁰C’de sinterlenmiş numunede bulunmuştur. Deney sonuçlarına göre MnO ve TiO₂ katkısının Al₂O₃’nın sertliğine olumlu bir katkısı olmadığı görülmektedir.

Tablo 6.1. Sertlik Değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sertlik (HV)
1300	965±77
1350	1251±114
1400	1277±103
1450	1314±154
1500	1310±122
1550	1217±148



Şekil 6.11. Sertliğin Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi Grafiği

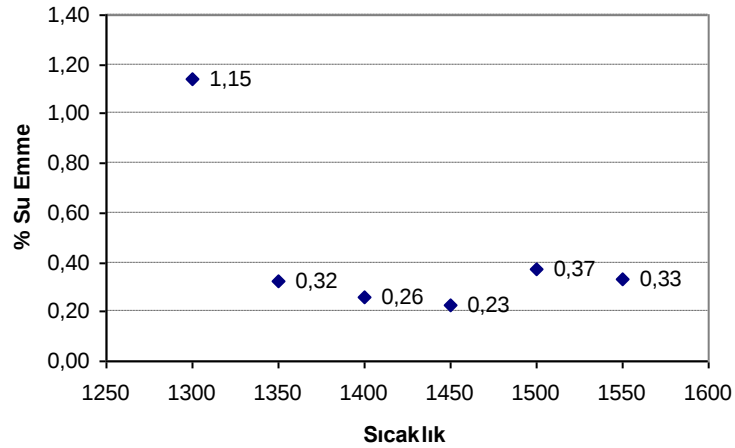
6.3. Su Absorbsiyon (su emme) Değerleri

Suda kaynatma metodu ile hazırlanmış ve Arşimet prensibi ile hesaplanmış su emme değerleri Tablo 6.2.'de verilmiştir. Buna göre en yüksek su emme değeri $1,15 \pm 0,5$ olarak 1300°C 'de sinterlenmiş numunede en düşük su emme değeri ise $0,23 \pm 0,4$ olarak 1450°C 'de sinterlenmiş numunede ölçülmüştür. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emmenin değişimi Şekil 6.8.'de gösterilmiştir.

Tablo 6.2. Su Emme Değerleri

Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Su Emme (%)
1300	$1,15 \pm 0,05$
1350	$0,32 \pm 0,06$
1400	$0,26 \pm 0,04$
1450	$0,23 \pm 0,04$
1500	$0,37 \pm 0,06$
1550	$0,33 \pm 0,05$

Şekil 6.12.'de görüldüğü gibi su emme değeri 1450°C 'nin üzerinde ki iki sinterleme sıcaklığında da bir düşüş göstermiştir.



Şekil 6.12. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emme değerinin değişimi grafiği

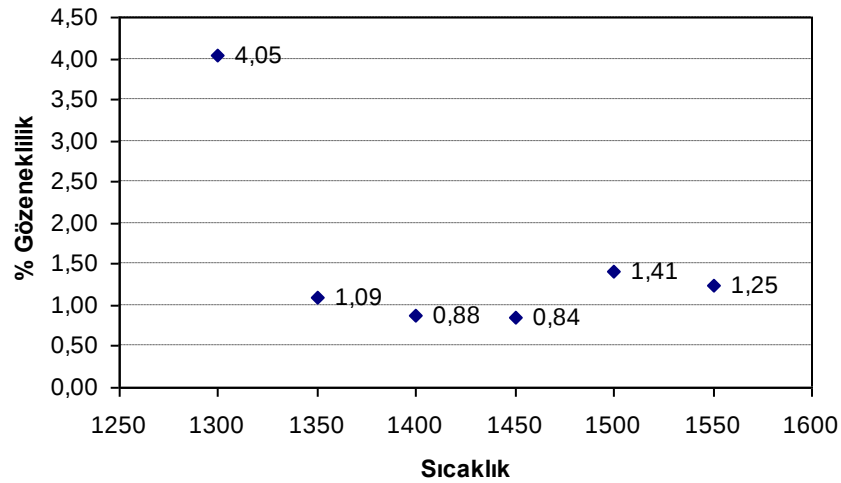
6.4.Porozite (Gözeneklilik) Değerleri

Değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin suda kaynatma metodu ile hazırlanmış ve Arşimet prensibi ile hesaplanmış gözeneklilik değerleri Tablo 6.3.'de

verilmiştir. Buna göre en düşük gözeneklilik değeri 1450⁰C’de sinterlenen numunede %0,84±0,4 olarak en yüksek değer ise %4,05±0,5 olarak 1300⁰C’de sinterlenmiş numunede bulunmuştur. Şekil 6.13.’de sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % gözenekliliğin değişimi verilmiştir.

Tablo 6.3. Gözeneklilik Değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (⁰ C)	Gözeneklilik (%)
1300	4,05±0,05
1350	1,09±0,06
1400	0,88±0,04
1450	0,84±0,04
1500	1,41±0,06
1550	1,25±0,05



Şekil 6.13. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % gözenekliliğin değişimi

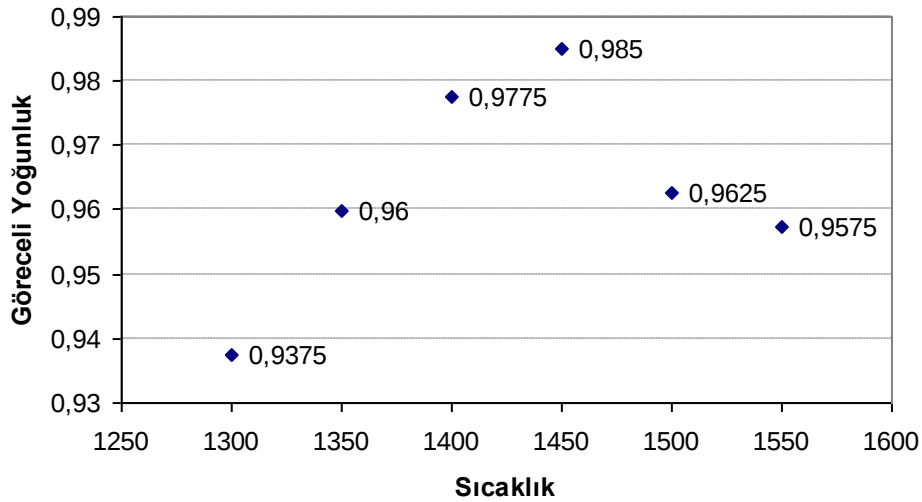
6.6. Yoğunluk Değerleri

Ölçülen yoğunluk değerleri hesaplanarak bulunan %2 MnO ve %2 TiO₂ katkılı alüminanın teorik yoğunluğuna bölünmüştür. Göreceli yoğunluk değerleri Tablo 6.4.’de verilmiştir. Göreceli yoğunluğun sinterleme sıcaklığı ile değişimi ise Şekil 6.14’dedir.

Tablo 6.4. Göreceli Yoğunluk Değerleri

Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Göreceli yoğunluk (%)
1300	93,75 $\pm$ 0,06
1350	96,00 $\pm$ 0,07
1400	97,75 $\pm$ 0,07
1450	98,50 $\pm$ 0,05
1500	96,25 $\pm$ 0,09
1550	95,75 $\pm$ 0,07

Katkıların alüminanın sinterleme sıcaklığını etkilediği ve buna bağlı olarak düşük sinterleme sıcaklıklarında bile yüksek göreceli yoğunluğa ulaşıldığı yoğunluk değerlerinden görülmektedir. 1450 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar artan sinterleme sıcaklığı ile göreceli yoğunluk artış göstermiş ancak 1450 $^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde ise sinterleme sıcaklığının artmasına rağmen yoğunluk düşmüştür.

**Şekil 6.14.** Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunlaşmanın değişimi

6.7. Termal Genleşme Sonuçları

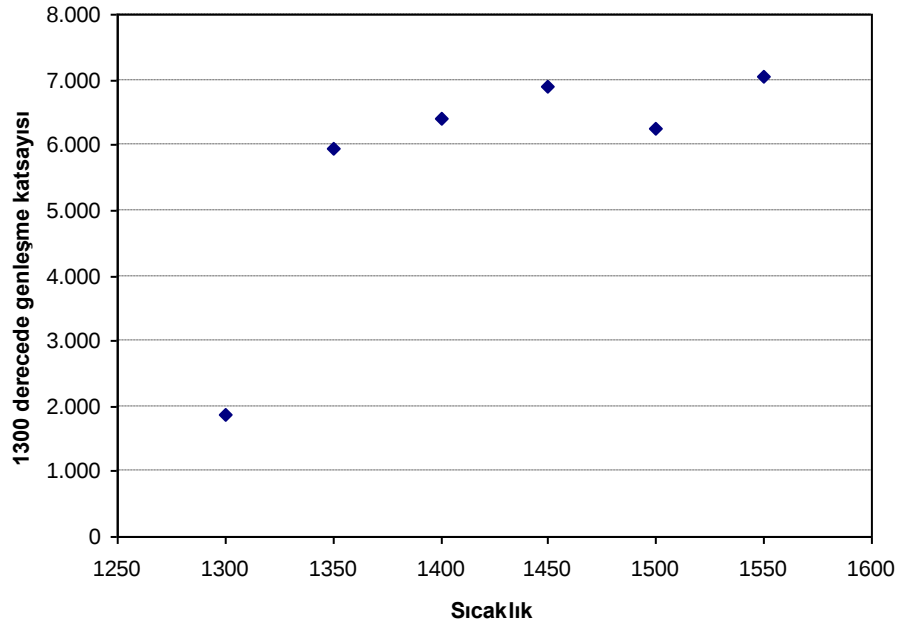
Numunelerin 1300 $^{\circ}\text{C}$ 'deki termal genleşme katsayıları ölçülmüştür. Buna göre en düşük termal genleşme katsayısı 1300 $^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen numunede bulunmuştur. En yüksek değer ise 1550 $^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen numuneye aittir. Artan sinterleme sıcaklığı ile termal genleşme katsayısının artması mikroyapı fotoğraflarında görülen tane büyümesi ile doğru orantılıdır. 1300 $^{\circ}\text{C}$ 'de ise termal genleşme katsayısının diğer sinterleme sıcaklıklarına nazaran düşük gelmesinin nedeni sinterlemenin tam

anlamıyla başlamamış olmasıdır. Tablo 6.5.'de Termal genleşme katsayıları verilmemiştir. Bu deneyde her bir sinterleme sıcaklığı için iki numune kullanıldığından standart sapma hesaplanmamıştır.

Tablo 6.5. Termal genleşme katsayısı değerleri

Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Termal Genleşme katsayısı $\times 10^{-6}/\text{C}$
1300	1,855
1350	5,956
1400	6,419
1450	6,886
1500	6,252
1550	7,047

Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak termal genleşme katsayısının değişimi Şekil 6.15.'de verilmiştir.

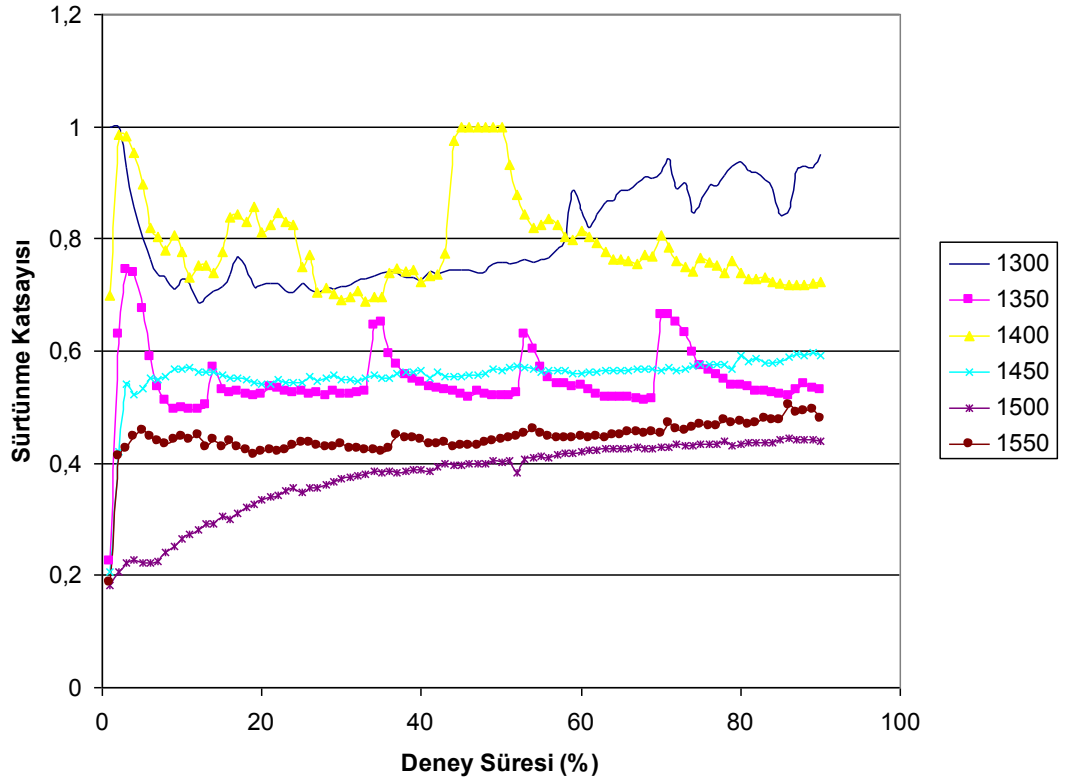


Şekil 6.15. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak termal genleşme katsayısının değişimi

6.7. Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Deneyi Sonuçları

Numunelerin sürtünme katsayıları ile sinterleme sıcaklığı ile bir korelasyon bulunamamıştır. Şekil 6.16.'da farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numuneler için

sürtünme katsayısının değişimi verilmiştir. Buna göre 1300 ve 1400°C’de sinterlenmiş numunelerin sürtünme katsayıları 0,6’nın üzerinde kalmıştır.



Şekil 6.16. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler için sürtünme katsayısının değişimi

Tablo 6.6.’da Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin ortalama sürtünme katsayıları verilmiştir. Deney sonunda en düşük ortalama sürtünme katsayısı 1500°C’de sinterlenmiş numunede $0,37 \pm 0,03$ olarak ölçülmüştür.

Tablo 6.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin ortalama sürtünme katsayıları

Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Sürtünme Katsayısı
1300	$0,80 \pm 0,08$
1350	$0,54 \pm 0,06$
1400	$0,79 \pm 0,08$
1450	$0,55 \pm 0,04$
1500	$0,37 \pm 0,06$
1550	$0,44 \pm 0,03$

6.8. Optik Mikroskop ile Makroyapı ve Aşınma Görüntüleri

Elektron mikroskobu ile mikroyapı özellikleri belirlenen numunelerin, optik mikroskop ile makroyapıları ve aşınma izleri görüntülenmiştir. Makro yapılarda sinterleme sıcaklığına bağlı olarak bir değişim görülmemiştir. Düşük sıcaklıklarda gözenekli yapı açıkça fark edilmektedir.

Şekil 6.17’de 1300 °C’de sinterlenmiş numuneye uygulanan aşınma deneyi sonrasında çekilen makroyapı fotoğrafı görülmektedir. Fotoğrafta aşındırıcı olarak kullanılan alümina bilyanın numune üzerinde oluşturduğu iz görülmektedir.



Şekil 6.17. 1300 °C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi

Şekil 6.18.’de 0,54±0,06’lık sürtünme katsayısına sahip 1400°C’de sinterlenmiş numunenin aşınma izi görülmektedir. Aşınma izinden aşınmanın 1300°C’de sinterlenen numuneye oranla daha az olduğu görülmektedir.



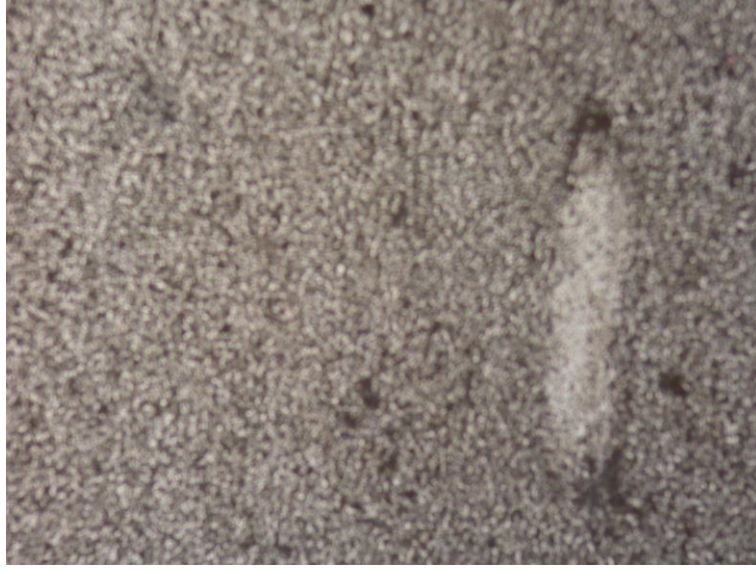
Şekil 6.18. 1350⁰C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme)

Şekil 6.19’de 1400⁰C’de sinterlenmiş numunenin aşınma izi verilmiştir. Aşınma izi 0,79±0,08’lik sürtünme katsayısı ile doğru orantılı olarak derindir.



Şekil 6.19. 1400⁰C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme)

Şekil 6.20.’da 0,55±0,04 sürtünme katsayısı olan 1450⁰C’de sinterlenmiş numunenin aşınma izi gösterilmiştir. Aşınmanın 1400⁰C’de sinterlenmiş numunedeki kadar fazla olmadığı açıkça fark edilmektedir.



Şekil 6.20. 1450⁰C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme)

Şekil 6.21’de 1500⁰C’de sinterlenmiş numunenin aşınma izi verilmiştir. Sürtünme katsayısının düşük olmasına bağlı olarak aşınma izi çok azdır.



Şekil 6.21. 1500⁰C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme)

Artan sinterleme sıcaklığının tane büyümesine etkisi makroyapı fotoğraflarında da belirgin bir şekilde gözükmemektedir. Şekil 6.22 ‘de en düşük sürtünme katsayısına sahip 1550⁰C’de sinterlenmiş numunenin aşınma izi verilmiştir. Buna göre en düşük sürtünme katsayısına sahip 1550⁰C’de sinterlenmiş numunenin aşınma izi diğerlerine göre daha azdır.



Şekil 6.22. 1550⁰C’de sinterlenmiş numunedeki aşınma izi (X50 büyütme)

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında bünyesine ağırlıkça %2 MnO ve %2 TiO₂ ilave edilmiş Al₂O₃ 'ün mekanik ve fiziksel özelliklerindeki değişimin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak belirlenmesi için malzemelerin karakterizasyonunun yapılması hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Ağırlıkça %2 MnO ve %2 TiO₂ katkısı alüminanın sinterleme sıcaklığını yaklaşık 250°C aşağıya çekmiştir. Laboratuardaki çalışmalar sırasında sinterleme sıcaklığındaki bu düşüş yaklaşık %20 enerji tasarrufu sağlamıştır. 1300°C'deki düşük sinterleme sıcaklığında bile % 93,75 ±0,7 'lik bir göreceli yoğunluğa ulaşılmıştır. Bu değer daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiş saf alüminadan yüksektir. 1450°C'ye kadar artan sinterleme sıcaklığı yoğunluğa olumlu katkıda bulunmuştur. 1450°C'de %98,5 ±0,9'luk göreceli yoğunluk ölçülmüştür.
- Numunelerin ölçülen yoğunluk değerlerinde % 0,9 'luk sapma olduğu görülmektedir. Sapmanın bu derece yüksek olması şekillendirme aşamasında oluşan hava kabarcıklarının giderilemeyip kontrolsüz bir şekilde parça içine taşınmasından kaynaklanmaktadır. Numunelerdeki bu hava kabarcıkları, sinterleme sırasında yumuşayan malzemede genleşme yaparak hacmini genişletip, yoğunluğun düşmesine sebep olmaktadır.
- 1550°C gibi yüksek sıcaklıkta sıvı faz oluşturan numunelerin yoğunluklarının düşmesi gözenek genişlemesinden kaynaklanmaktadır.
- Malzemelerin yoğunluğu 1450°C'in üzerindeki sinterlenme sıcaklığındaki artışla devamlı olarak düşmüştür. Malzemeler 1450°C'de en yüksek yoğunluk değerine ulaşması ve bu sıcaklığın üzerindeki sinterlemelerde, artan sıcaklıkla sıvı faz viskozitesindeki düşüş ve üretim hatası olan gözenekteki gaz

basıncının artmasının yol açtığı sürekli gözenek büyümesi ile yoğunlukta azalma olmuştur.

- Daha önce yapılmış çalışmalara paralel şekilde MnO ve TiO₂ katkısının alüminanın sertliğini azalttığı görülmüştür. Bulunan en yüksek sertlik değeri 1450 °C’de sinterlenmiş malzemede 1314±154 HV ‘dir. Bu değer saf alüminanın sertlik değerinin altında kalmıştır.
- Sertliğin malzemelerin sinter yoğunluğu ile doğru orantı gösterdiği görülmüştür. Buna göre 1450°C’nin üzerinde sertlikte de bir miktar düşüş olmuştur.
- Bulunan su emme, porozite ve yoğunluk değerleri 1300°C’de sinterlenen numunelerdeki sıvı faz sinterlemesinin yüksek sıcaklıklardakilere nazaran daha az olduğunu göstermektedir.
- Termal genleşme katsayıları incelendiğinde de sıvı faz sinterlemesinin yüksek sıcaklıklarda daha güçlü olduğu görülmektedir. Termal genleşme katsayısı sinterleme sıcaklığındaki artışla birlikte devamlı yükselmiştir. Buna göre en yüksek termal genleşme katsayısına 1550°C’de sinterlenmiş numuneler sahiptir. En düşük katsayılar ise 1300°C’dedir.
- Yapılan sürtünme katsayısı ölçümlerinde sinterleme sıcaklığı ile sürtünme katsayısı arasında devamlı bir korelasyon bulunamamıştır.
- Çekilen mikro yapı fotoğraflarına göre 1400°C ve 1450°C’de sinterlenen numunelerde homojene yakın bir yapı oluşumu görülmüştür. 1300°C ve 1350°C’de ise yapının homojen olmadığı bazı tanelerin boyuna uzadıkları bazılarının ise değişim göstermediği görülmüştür.

7.2. Öneriler

- Mikroyapı başta olmak üzere yoğunluk, su emme, sertlik ve porozite gibi özelliklerin en iyi olduğu sıcaklık olan 1450 °C en uygun sinterleme sıcaklığı olarak tercih edilebilir.

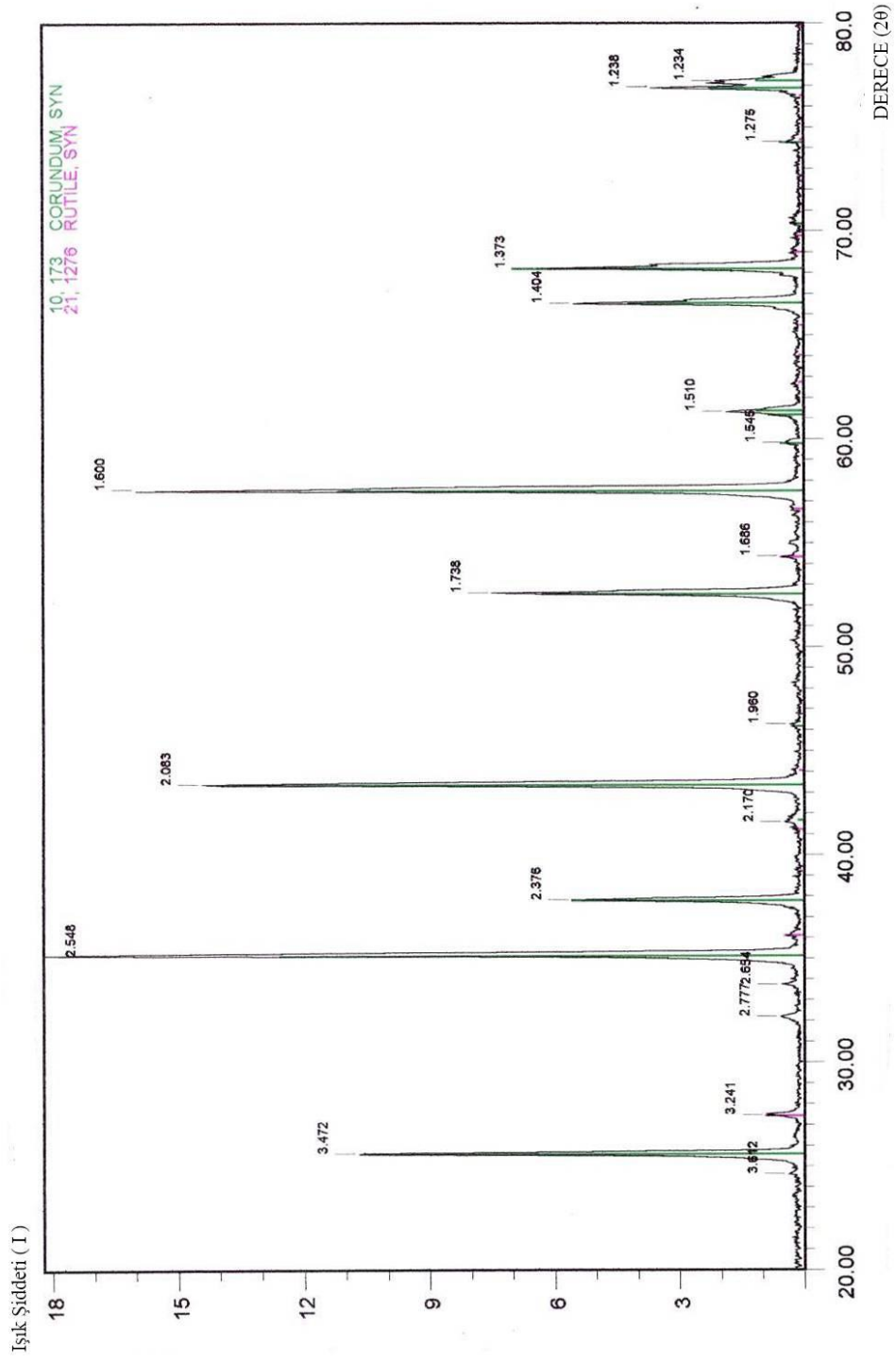
- Yüksek sıcaklıklarda sinterleme sıvı faz sinterlemesini arttıracığı için tercih edilmemelidir.
- Sonraki çalışmalarda malzemenin homojenliğini bozabilecek nitelikteki hava kabarcıklarının üretim esnasında bünyeye girmesine karşı önlem alınmalıdır.
- Farklı üretim metodları ile üretilmiş aynı katkıları içeren malzemelerin özellikleri de incelenmelidir.

KAYNAKLAR

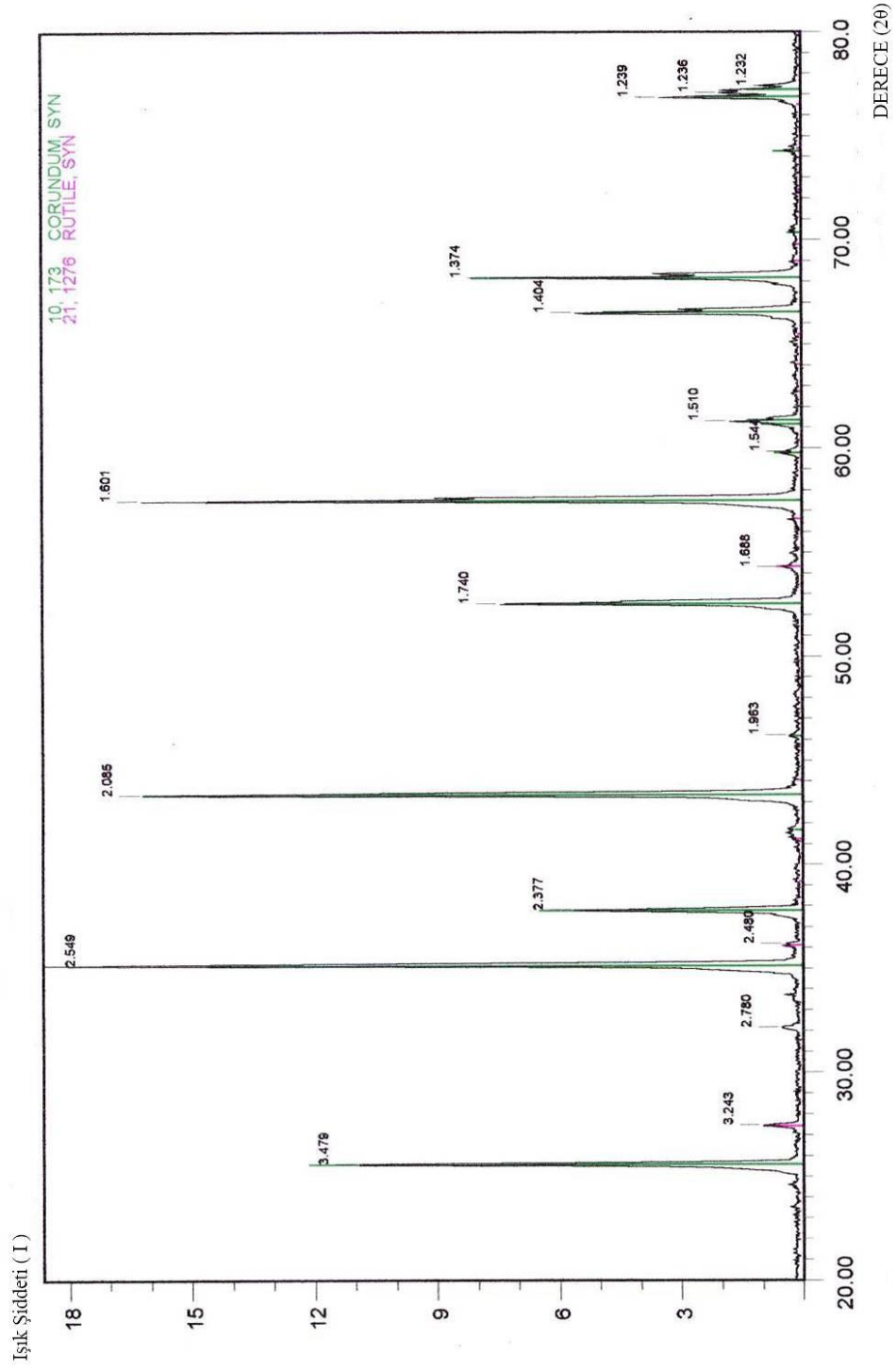
- [1] **Saito, S.** 1988. Advanced Ceramics, Oxford University Pres
- [2] **Barsoum, M.** 1997. Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, Singapur
- [3] **Palacı, Y.**, 2001. Alüminanın özelliklerine şekillendirme yönteminin, katkıların ve sinterleme sıcaklığının etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Geçkinli, E.** 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri (1.Baskı), İstanbul Teknik Üniversitesi Basımevi, 288s, İstanbul
- [5] **Reed, J.** 1995. Principles of Ceramic Processing, Wiley, Newyork
- [6] **Richerson, D.** 1992. Modern Ceramic Engineering, Newcastle Library, Newyork.
- [7] **Kingery, D.,** 1960. Introduction to Ceramics, Wiley-Sons, Newyork.
- [8] **Gökçe H.** 2002. Doğal hammaddelerden sentetik kordiyerit seramiklerinin geliştirilmesi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] **Erdoğan, M.** 2001. Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Nobel, C.2, Ankara
- [10] **Phil W., Rainfort M.** 1994, Ceramic Microstructures, Chapman-Hill,London
- [11] **Erdoğan, N. ve Yıldız, R.** 1995. Magnezit ve Bazik REfrakter Malzeme Teknolojisi, Kütahya
- [12] **Ichinose, N.** 1987, Introduction to Fine Ceramics
- [13] **Mostaghaci, H.** 1996. Advanced Ceramic Materials, Transtech, Key Engineering
- [14] **Toy, Ç. ve Baykara, T.** 1994. 21. Yüzyılın Malzemesi Seramikler : Bilim ve Teknik Dergisi, Sayı 317, N:4 S.6-13
- [15] **Moscovite, P.** 1988. Ballistic Armor with Spall Shield Containing and Outer layer of plasticized resin, US, Patent, 4.719.690

- [16] **Garvie, R.C. and Hannik, R.H.** 1975. Ceramic Steel, Nature, London
- [17] **Kisi, E.** 1998. Zirconia Engineering Ceramics, Transtech
- [18] www.catalliticconvector.com
- [19] **Kingery, D. And Chiang, Y.** 1997. Physical Ceramics, Priciples for Ceramic Science and Engineering, Wiley-Sons, Newyork.
- [20] **Vincezini, P.** 1988. Fundamentals of Ceramic Engineering, Elsevier, London
- [21] **Baykara, T.,** 1998. İleri Seramikler; Ulusal bir değerlendirme: Seramik Dergisi, cilt1, N:1, S.28-32, İstanbul
- [22] **German, R.M.,** 1989. Liquid Phase Sintering, Plenium, NewYork
- [23] **ASM Handbook,** Volume 6 Welding, Brazing and Soldering
- [24] **JCPDS Dosyaları** No: 42-1468
- [25] www.webelements.com
- [26] **Yılmaz, S.,** 1992. Alümina içeren seramik kompozitlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [27] www.world-aluminium.org
- [28] **Smith W.F.,** 2001. Structure and Properties of Engineering Alloys
- [29] **Acchar, W. and Schwarze D. and Greil P.,** 2002. Sintering of Al_2O_3 -NbC composite using TiO_2 and MnO additives, *Materials Science and Engineering*, **A351** (2003) 299-303.
- [30] **JCPDS Dosyaları** No: 4-326
- [31] **Sathiyakumar, M. and Gnanam, F.D.,** 2001. Influence of MnO and TiO_2 additives on density, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 , *Ceramics International* **28** (2002) 195-200.
- [32] **JCPDS Dosyaları** No: 21-1276
- [33] **Erkalfa H. and Mısırlı Z. and Baykara T.,**1996. The effect of TiO_2 and MnO_2 on densification and microstructural development of alumina, *Ceramics International* **24** (1998) 91-90.
- [34] **TS-4633,** Pişmiş şekilli refrakter mamullerin porozite, su emme, görünür porozite, katı yoğunluk, hacim ağırlığı-suda kaynatma yöntemi, *Türk Standartları Enstitüsü*,

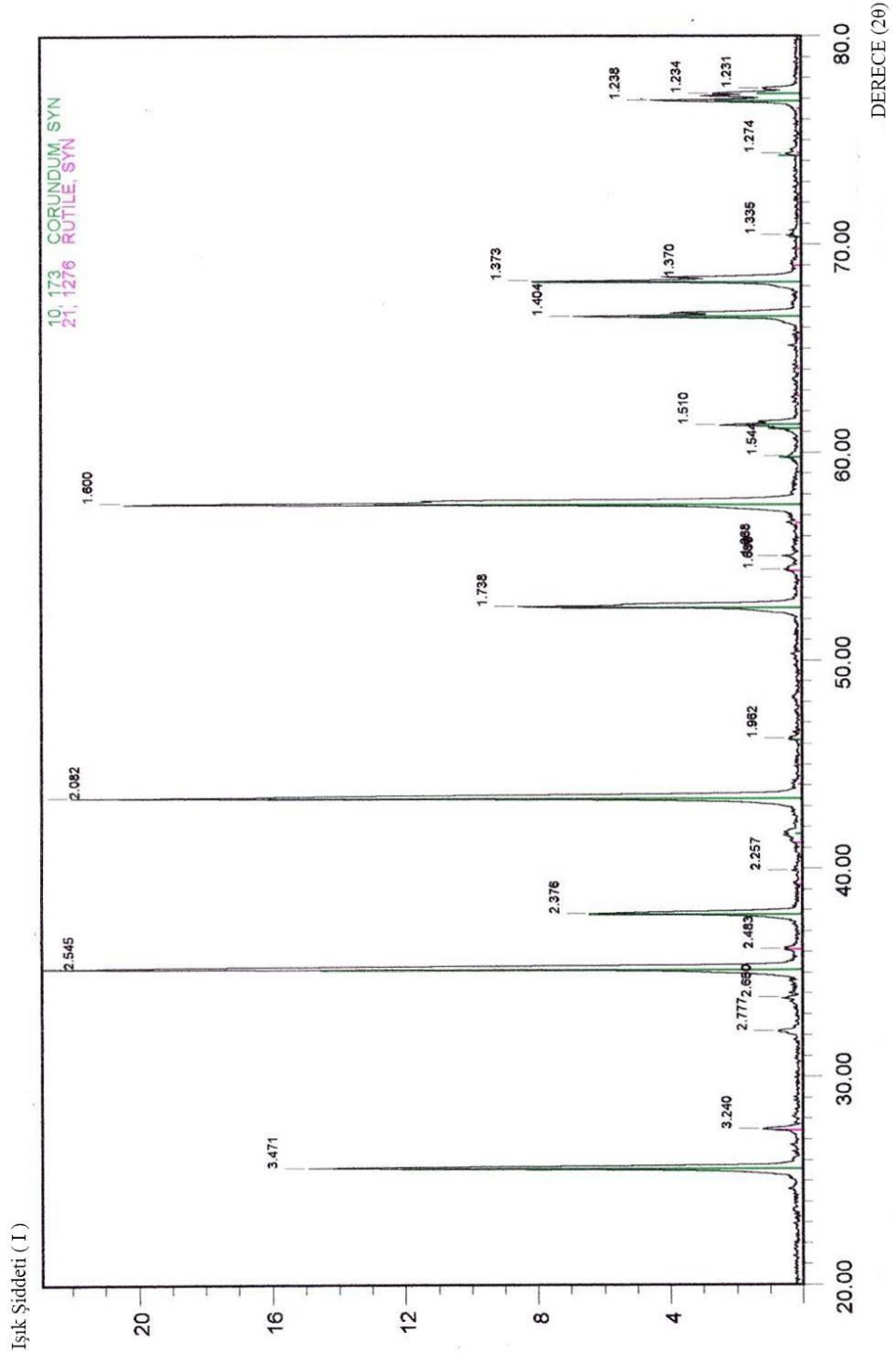
EK A



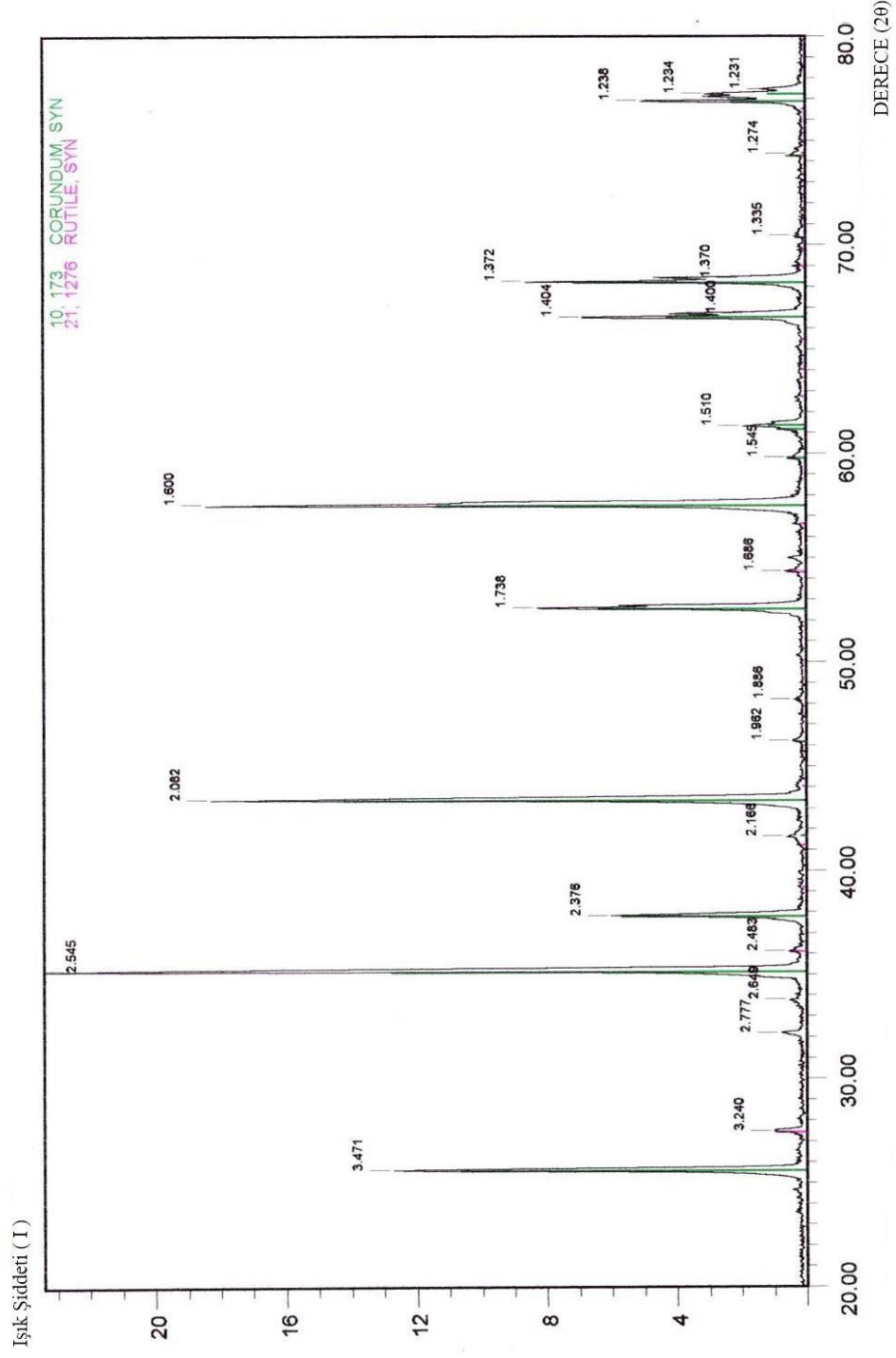
Şekil. A1. 1350°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı



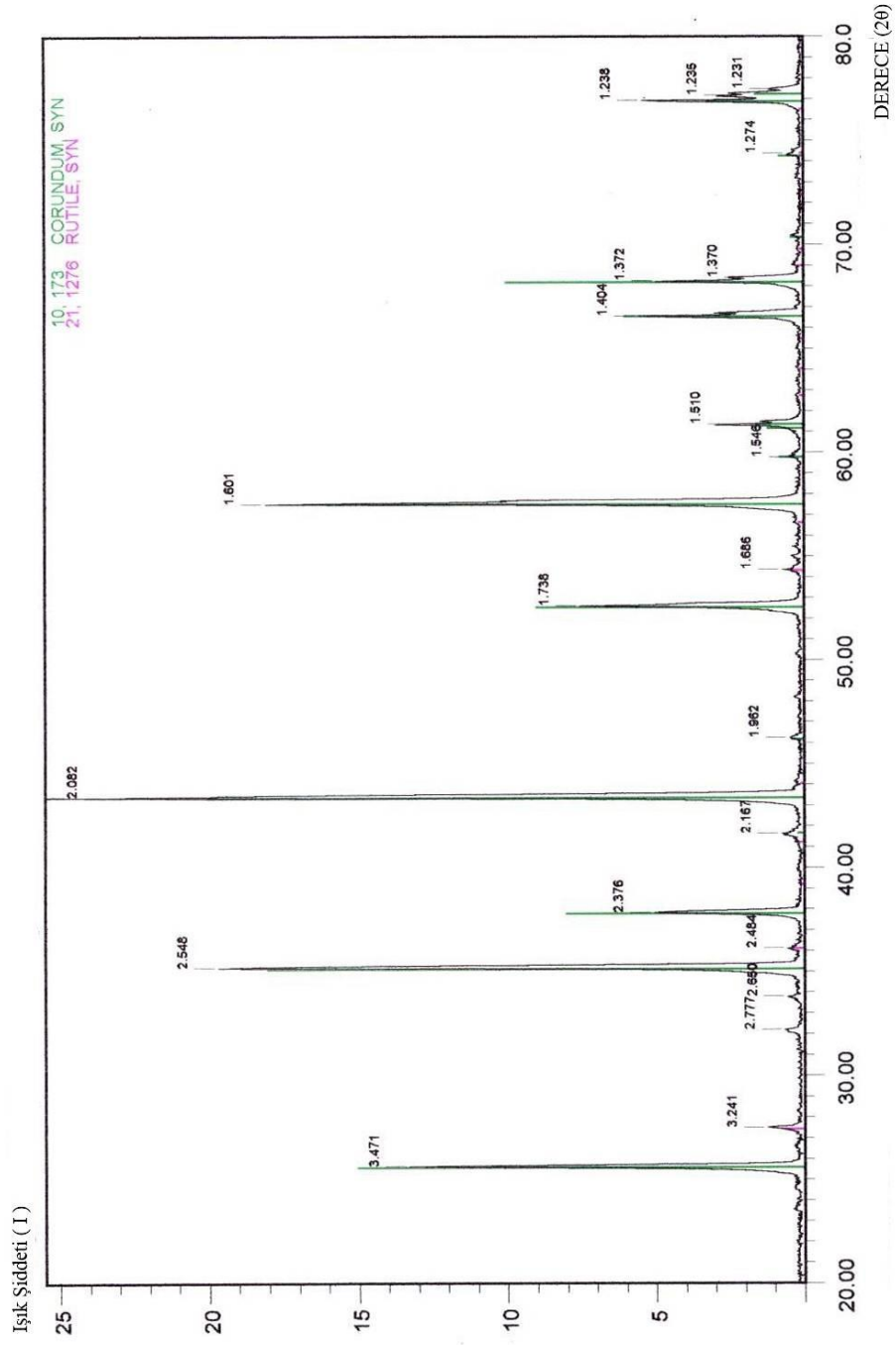
Şekil. A2. 1400°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı



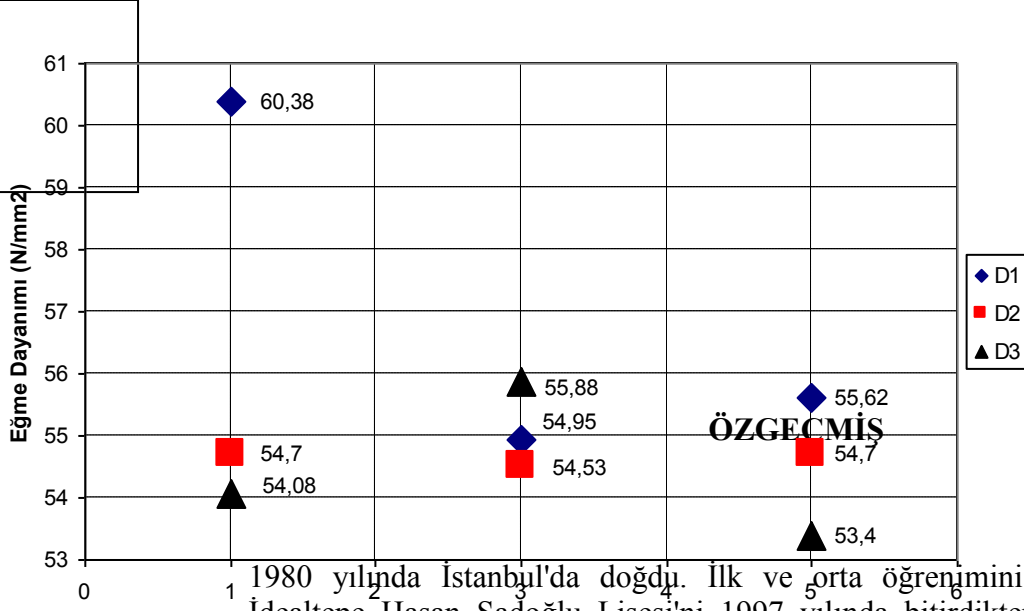
Şekil. A3. 1450°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı



Şekil. A4. 1500°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı



Şekil. A5. 1550°C’de sinterlenmiş numunenin XRD diyagramı



1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. İdealtepe Hasan Şadoğlu Lisesi'ni 1997 yılında bitirdikten sonra aynı yıl girdiği üniversite seçme ve yerleştirme sınavında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. Lisans eğitimini Temmuz-2001 itibarıyla bitirerek; aynı yılın ağustos ayında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Seramik yüksek lisans programını kazandı. 2002 yılında başladığı Tamçelik Isıl İşlem A.Ş. Kalite Yöneticiliği görevini halen sürdürmektedir. Aletli dalış, sualtı fotoğrafçılığı ve akvaryum hobileri arasındadır.