

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TiO<sub>2</sub> KATKISININ ALÜMİNANIN SİNERLENME  
DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Müh. Ferit ILGAR**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Şenol YILMAZ**

**Ağustos 2008**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**TiO<sub>2</sub> KATKISININ ALÜMİNANIN SİNERLENME  
DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**


**YÜKSEK LİSANS TEZİ**


**Metalurji ve Malzeme Müh. Ferit ILGAR**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 07 / 08 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

  
**Doç. Dr. Şenol YILMAZ**  
**Jüri Başkanı**

  
**Yrd. Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN**  
**Üye**

  
**Yrd. Doç. Dr. Ahmet ATASOY**  
**Üye**

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, TiO<sub>2</sub> ilavesinin alümina üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu konuda bana çalışma olanağı sağlayan ve değerli fikir ve tecrübeleri ile beni yönlendiren danışman hocam sayın Doç. Dr. Şenol YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bölümümüzün göstermiş olduğu ilgiden dolayı bölüm başkanımız başta olmak üzere Prof. Dr. Cuma BİNDAL, fikirlerinden faydalandığımız Doç. Dr. Uğur ŞEN'e ve Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, Sakarya Üniversitesi laboratuvar ve atölyesinde yaptığım çalışmalarda emeği geçen başta Arş. Gör. Ediz ERCENK olmak üzere diğer araştırma görevlileri ve teknikerlerine,

Bu günlere gelmem de emeği geçen bana maddi manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Ferit ILGAR**

# İÇİNDEKİLER

|   |      |
|---|------|
| ÖNSÖZ.....  | ii   |
| İÇİNDEKİLER.....                                      | iii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....                  | viii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....                                 | ix   |
| TABLolar LİSTESİ.....                                 | xiii |
| ÖZET.....   | xiv  |
| SUMMARY.....  | xv   |
| BÖLÜM 1.  |      |
| GİRİŞ VE AMAÇ.....                                    | 1    |
| BÖLÜM 2.  |      |
| SERAMİK MALZEMELER.....                               | 3    |
| 2.1. Giriş.....                                       | 3    |
| 2.2. Geleneksel Seramikler.....                       | 6    |
| 2.2.1. Geleneksel seramiklerin üretimi.....           | 7    |
| 2.2.1.1. Hammadde hazırlama.....                      | 7    |
| 2.3. İleri Teknoloji Seramikler.....                  | 9    |
| 2.3.1. Yapısal yüksek teknoloji seramikler.....       | 9    |
| 2.3.2. Fonksiyonel yüksek teknoloji seramikleri.....  | 10   |
| 2.4. Seramik Malzemelerde Kullanılan Hammaddeler..... | 12   |
| 2.4.1. Kil ve kaolen grubu hammaddeleri.....          | 12   |
| 2.4.2. Kuvars grubu hammaddeleri.....                 | 13   |
| 2.4.3. Feldspat grubu hammaddeleri.....               | 14   |
| 2.4.4. Diğer seramik hammaddeleri.....                | 14   |
| 2.5. Seramiklerin Şekillendirme Yöntemleri.....       | 15   |

|   |    |
|---|----|
| 2.5.1. Kuru şekillendirme.....                                    | 17 |
| 2.5.1.1. Kuru presleme.....                                       | 17 |
| 2.5.1.2. Soğuk izostatik presleme.....                            | 18 |
| 2.5.1.3. Sıcak izostatik presleme.....                            | 18 |
| 2.5.2. Yaş şekillendirme.....                                     | 19 |
| 2.5.3. Yarı yaş şekillendirme.....                                | 20 |
| 2.5.3.1. Serbest şekillendirme.....                               | 20 |
| 2.5.3.2. El tornasında çevirme.....                               | 20 |
| 2.5.3.3. Yarı otomatik tornalar.....                              | 21 |
| 2.5.3.4. Otomatik tornalar.....                                   | 21 |
| 2.5.3.5. Ekstrüzyon.....  | 21 |
| 2.5.3.6. Enjeksiyon.....  | 22 |
| 2.5.3.7. Şerit döküm.....   | 22 |
| 2.5.3.8. Presleme.....  | 23 |
| 2.5.4. Deri sertliğinde şekillendirme.....                        | 23 |
| 2.5.5. Plazma sprej kaplama ile şekillendirme.....                | 23 |
| 2.6. Seramik Malzemelerin Kurutulması ve Pişirilmesi.....         | 24 |
| 2.6.1. Seramik malzemelerden suyun uzaklaştırılma yöntemleri..... | 25 |
| 2.6.2. Seramik malzemelerin kurutma mekanizmaları.....            | 25 |
| 2.6.3. Seramik malzemelerin kurutma yöntemleri.....               | 26 |
| 2.6.4. Seramik malzemelerde pişme reaksiyonları.....              | 27 |
| 2.7. Seramik Malzemelerin Sinterlenme Davranışı.....              | 28 |
| 2.7.1. Sinterleme sıcaklığı.....                                  | 30 |
| 2.7.2. Seramik malzemelerin sinterleme mekanizmaları.....         | 31 |
| 2.7.2.1. Katı hal sinterlemesi.....                               | 31 |
| 2.7.2.2. Sıvı faz sinterlemesi.....                               | 33 |
| 2.7.2.3. Reaktif sıvı sinterlemesi.....                           | 34 |
| 2.7.2.4. Buhar faz sinterlemesi.....                              | 35 |

## BÖLÜM 3.

|   |    |
|---|----|
| KOMPOZİT MALZEMELER.....                                      | 36 |
| 3.1. Kompozit.....  | 36 |
| 3.2. Kompozit Teknolojisinin Gelişimi.....                    | 37 |
| 3.3. Kompozit Malzemelerin Avantajları ve Dezavantajları..... | 40 |
| 3.4. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....             | 42 |
| 3.4.1. Partikül esaslı kompozitler.....                       | 42 |
| 3.4.2. Lamel esaslı kompozitler.....                          | 43 |
| 3.4.3. Fiber esaslı kompozitler .....                         | 43 |
| 3.4.4. Dolgu kompozitler.....                                 | 44 |
| 3.4.5. Tabaka yapılı kompozitler.....                         | 44 |
| 3.5. Kompozit Malzeme Türleri.....                            | 45 |
| 3.5.1. Polimer esaslı kompozitler.....                        | 45 |
| 3.5.2. Metal matrisli kompozitler.....                        | 47 |
| 3.5.3. Seramik kompozitler.....                               | 47 |

## BÖLÜM 4.

|  |    |
|--|----|
| ALÜMİNA VE TİTANYUM DİOKSİT.....                               | 50 |
| 4.1. Alüminyum ve Alümina.....                                 | 50 |
| 4.1.1. Alüminyum mineralleri.....                              | 53 |
| 4.1.2. Alüminanın tanımı ve özellikleri.....                   | 57 |
| 4.1.3. Alümina üretimi.....                                    | 61 |
| 4.1.3.1. Asidik yöntemler.....                                 | 62 |
| 4.1.3.2. Elektrotermik yöntemler.....                          | 63 |
| 4.1.3.3. İndirgeme metodu.....                                 | 63 |
| 4.1.3.4. Kavurma metodu.....                                   | 63 |
| 4.1.3.5. Bazik yöntemler.....                                  | 64 |
| 4.1.4. Ticari alumina sınıfları.....                           | 64 |
| 4.1.4.1. Aktif alumina.....                                    | 65 |
| 4.1.4.2. Kalsine edilmiş ve yüksek saflıkta alumina.....       | 65 |
| 4.1.5. Alümina esaslı seramiklerin kullanım alanları.....      | 66 |
| 4.1.5.1. Aşınmaya karşı alumina seramikler.....                | 69 |
| 4.1.5.2. Alümina seramiklerin savunma amaçlı kullanımları..... | 69 |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.1.5.3. Alümina seramiklerin biyolojik amaçlı kullanımları.....                                | 70        |
| 4.1.5.4. Ticari seramik olarak alümina.....   | 72        |
| 4.2. Titanyum ve Titanyumdioksit.....   | 73        |
| 4.2.1. Titan mineralleri.....   | 74        |
| 4.2.2. Üretim yöntemleri ve teknoloji.....  | 75        |
| 4.2.2.1. Sülfat yöntemi.....  | 76        |
| 4.2.2.2. Klorit prosesi.....  | 77        |
| 4.2.3. TiO <sub>2</sub> ' nin uygulama alanları.....  | 78        |
| <br>  |           |
| <b>BÖLÜM 5.</b>   |           |
| <b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>   | <b>79</b> |
| 5.1. Deney Programı.....  | 79        |
| 5.2. Hammaddeleri Hazırlanması.....   | 80        |
| 5.3. Şekillendirme.....   | 80        |
| 5.4. Sinterleme.....  | 81        |
| 5.5 Sinterlenen Numunelere Uygulanan Deneyler.....  | 81        |
| 5.5.1. Pişme küçülmesi.....   | 81        |
| 5.5.2. Su emme.....   | 81        |
| 5.5.3. Gözenek miktarı, bulk ve relatif yoğunluk.....   | 82        |
| 5.5.4. Üç nokta eğme mukavemeti.....  | 83        |
| 5.5.5. Metalografik çalışma.....  | 83        |
| 5.5.6. Sertlik ölçümü.....  | 83        |
| 5.5.7. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD).....  | 85        |
| 5.5.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) analizi..... | 85        |
| <br>  |           |
| <b>BÖLÜM 6.</b>   |           |
| <b>DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ.....</b>  | <b>87</b> |
| 6.1. Pişme küçülmesi.....   | 87        |
| 6.2. Su Emme.....   | 89        |
| 6.3. Gözenek Miktarı, Bulk ve Relatif Yoğunluk.....   | 90        |
| 6.4. Üç Nokta Eğme Mukavemeti.....  | 95        |
| 6.5. Sertlik.....   | 95        |

|  |     |
|--|-----|
| 6.6. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD).....   | 97  |
| 6.6.1. Hammaddelerin X-ışınları difraksiyon analizi.....   | 97  |
| 6.6.2. Sinterlenmiş numunelerin X-ışınları difraksiyon analizi.....  | 98  |
| 6.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dispersif Spektrometresi (EDS) Analizi.....                            | 103 |
| 6.7.1. Hammaddelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) analizi.....            | 103 |
| 6.7.2. Sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) analizi..... | 106 |
| <br>   |     |
| BÖLÜM 7.   |     |
| SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....  | 124 |
| 7.1. Sonuçlar.....   | 124 |
| 7.2. Öneriler.....   | 126 |
| <br>   |     |
| KAYNAKLAR.....   | 127 |
| ÖZGEÇMİŞ.....  | 132 |
| <br>   |     |



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|                 |   |
|-----------------|---|
| A <sub>0</sub>  | : Katkısız alümina                                |
| A <sub>5</sub>  | : %5 TiO <sub>2</sub> ilaveli alümina             |
| A <sub>10</sub> | : %10 TiO <sub>2</sub> ilaveli alümina            |
| A <sub>15</sub> | : %15 TiO <sub>2</sub> ilaveli alümina            |
| E               | : Malzemenin elastik modülü                       |
| CIP             | : Soğuk izostatik presleme                        |
| HIP             | : Sıcak izostatik presleme                        |
| K <sub>ic</sub> | : Kırılma tokluğu                                 |
| HF              | : Hidroflorik asit                                |
| L <sub>1</sub>  | : Kuru numunenin uzunluğu                         |
| L <sub>2</sub>  | : Sinterlenmiş numune uzunluğu                    |
| MMC             | : Metal matrisli kompozit                         |
| TÜBİTAK         | : Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu |
| Δμ              | : Serbest enerjideki fark                         |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Şekil 2.1.  | Seramiklerin kullanım alanları.....                             | 4  |
| Şekil 2.2.  | Geleneksel seramik üretimi akış şeması.....                     | 8  |
| Şekil 2.3.  | İleri teknoloji seramiklerin kullanım alanları.....             | 9  |
| Şekil 2.4.  | Kuru presleme yöntemi ile şekillendirme.....                    | 17 |
| Şekil 2.5.  | Soğuk izostatik presleme yöntemi ile şekillendirme.....         | 18 |
| Şekil 2.6.  | Sıcak izostatik presleme yöntemi ile şekillendirme.....         | 19 |
| Şekil 2.7.  | Slip döküm yöntemi ile şekillendirme.....                       | 20 |
| Şekil 2.8.  | Ekstrüzyon yöntemi ile şekillendirme.....                       | 21 |
| Şekil 2.9.  | Enjeksiyon yöntemi ile şekillendirme.....                       | 22 |
| Şekil 2.10. | Şerit döküm yöntemi ile şekillendirme.....                      | 23 |
| Şekil 2.11. | Plazma sprey yöntemi ile şekillendirme.....                     | 24 |
| Şekil 2.12. | Seramiklerin kurutma esnasındaki şekilsel görünümleri.....      | 26 |
| Şekil 2.13. | Seramik malzemelerde sinterleme esnasındaki boyun oluşumu.      | 29 |
| Şekil 2.14. | Katı hal sinterlemesinde alternatif akım yolları.....           | 32 |
| Şekil 2.15. | Sıvı faz ile sinterlemede tane ve sıvı faz görünümü.....        | 34 |
| Şekil 2.16. | Reaktif sıvı sinterlemesinin teorik gösterimi.....              | 34 |
| Şekil 2.17. | Buhar fazı sinterlemesinin teorik gösterimi.....                | 35 |
| Şekil 3.1.  | Uydu bileşenlerinde kullanılan kompozit malzemeler.....         | 38 |
| Şekil 3.2.  | Uçaklarda kullanılan kompozit malzemeler.....                   | 39 |
| Şekil 3.3.  | Tanklarda kullanılan kompozit malzemelerin tarihsel gelişimi... | 39 |
| Şekil 3.4.  | Parçacık esaslı kompozit.....                                   | 42 |
| Şekil 3.5.  | Lif ve reçine kullanarak kompozit malzemelerin üretilmesi.....  | 44 |
| Şekil 3.6.  | Dolgusal yapılı kompozit.....                                   | 44 |
| Şekil 3.7.  | Tabaka yapılı kompozit.....                                     | 45 |
| Şekil 4.1.  | Alüminyum üretimi.....  | 57 |

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Şekil 4.2.  | Farklı alümina içerikli seramiklerin sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )-bükülme mukavemeti ilişkileri.....                                       | 61  |
| Şekil 4.3.  | TiO <sub>2</sub> üretiminde kullanılan sülfat prosesi.....  | 76  |
| Şekil 4.4.  | TiO <sub>2</sub> üretiminde kullanılan klorit prosesi.....  | 77  |
| Şekil 5.1.  | Deney akım şeması.....  | 79  |
| Şekil 5.2.  | Vickers sertlik ölçümünde kullanılan uç ve izlerin şematik resmi.....   | 84  |
| Şekil 6.1.  | Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak test numunelerinin makro görüntüleri.....   | 87  |
| Şekil 6.2.  | Farklı bileşimdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak pişme küçülmesi eğrileri.....  | 89  |
| Şekil 6.3.  | Farklı bileşimdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emme eğrileri.....  | 90  |
| Şekil 6.4.  | Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gözenek miktarı (%) değişimi.....                                 | 91  |
| Şekil 6.5.  | Farklı bileşimdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak bulk yoğunluk ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ ) değişimi.....              | 92  |
| Şekil 6.6.  | Farklı bileşimdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak relatif yoğunluk değerleri.....                                      | 93  |
| Şekil 6.7.  | Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti ( $\text{N}/\text{mm}^2$ ) değişimi..... | 95  |
| Şekil 6.8.  | Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sertlik (GPa) değerleri.....                                      | 96  |
| Şekil 6.9.  | Deney çalışmasında kullanılan Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> seramik tozun XRD analizi.....   | 97  |
| Şekil 6.10. | Deney çalışmasında kullanılan TiO <sub>2</sub> seramik tozun XRD analizi  | 98  |
| Şekil 6.11. | 1500 $^{\circ}\text{C}$ ' de sinterlenmiş Alüminanın (A <sub>0</sub> ) XRD analizi.....   | 98  |
| Şekil 6.12. | 1650 $^{\circ}\text{C}$ ' de sinterlenmiş Alüminanın (A <sub>0</sub> ) XRD analizi.....   | 99  |
| Şekil 6.13. | 1500 $^{\circ}\text{C}$ ' de sinterlenmiş %5 TiO <sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A <sub>5</sub> ) XRD analizi.....                           | 99  |
| Şekil 6.14. | 1650 $^{\circ}\text{C}$ ' de sinterlenmiş %5 TiO <sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A <sub>5</sub> ) XRD analizi.....                           | 100 |

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Şekil 6.15. | 1500 °C' de sinterlenmiş %10 TiO <sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A <sub>10</sub> ) XRD analizi.....  | 100 |
| Şekil 6.16. | 1650 °C' de sinterlenmiş %10 TiO <sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A <sub>10</sub> ) XRD analizi.....  | 101 |
| Şekil 6.17. | 1500 °C' de sinterlenmiş %15 TiO <sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A <sub>15</sub> ) XRD analizi.....  | 101 |
| Şekil 6.18. | 1650 °C' de sinterlenmiş %15 TiO <sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A <sub>15</sub> ) XRD analizi.....  | 102 |
| Şekil 6.19. | Deneysel çalışmada kullanılan alümina tozunun farklı büyütmelerdeki SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi.....   | 104 |
| Şekil 6.20. | Deneysel çalışmada kullanılan TiO <sub>2</sub> tozunun farklı büyütmelerdeki SEM mikro yapı görüntüleri ve EDS analizi.....   | 105 |
| Şekil 6.21. | 1500 °C sıcaklıkta sinterlenen a) %100 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>0</sub> ), b) %5 TiO <sub>2</sub> -%95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>5</sub> ), (c) %10 TiO <sub>2</sub> -%90 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>10</sub> ), d) %15 TiO <sub>2</sub> -%85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>15</sub> ), numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri.... | 107 |
| Şekil 6.22. | 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen a) %100 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>0</sub> ), b) %5 TiO <sub>2</sub> -%95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>5</sub> ), (c) %10 TiO <sub>2</sub> -%90 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>10</sub> ), d) %15 TiO <sub>2</sub> -%85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>15</sub> ), numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri.... | 108 |
| Şekil 6.23. | 1600 °C sıcaklıkta sinterlenen a) %100 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>0</sub> ), b) %5 TiO <sub>2</sub> -%95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>5</sub> ), (c) %10 TiO <sub>2</sub> -%90 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>10</sub> ), d) %15 TiO <sub>2</sub> -%85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>15</sub> ), numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri.... | 109 |
| Şekil 6.24. | 1650 °C sıcaklıkta sinterlenen a) %100 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>0</sub> ), b) %5 TiO <sub>2</sub> -%95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>5</sub> ), (c) %10 TiO <sub>2</sub> -%90 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>10</sub> ), d) %15 TiO <sub>2</sub> -%85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>15</sub> ), numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri.... | 110 |
| Şekil 6.25. | Deneysel çalışmada kullanılan %5 TiO <sub>2</sub> - %95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>5</sub> ) karışımının 1500 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi.....   | 112 |
| Şekil 6.26. | Deneysel çalışmada kullanılan %5 TiO <sub>2</sub> - %95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>5</sub> ) karışımının 1650 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi.....   | 113 |
| Şekil 6.27. | Deneysel çalışmada kullanılan %10 TiO <sub>2</sub> - %90 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>10</sub> ) karışımının 1500 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi.....   | 114 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Şekil 6.28. | Deneysel çalışmada kullanılan %10 TiO <sub>2</sub> - %90 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>10</sub> ) karışımının 1650 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi.....                                      | 115 |
| Şekil 6.29. | Deneysel çalışmada kullanılan %15 TiO <sub>2</sub> - %85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>15</sub> ) karışımının 1500 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi.....                                      | 116 |
| Şekil 6.30. | Deneysel çalışmada kullanılan %15 TiO <sub>2</sub> - %85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A <sub>15</sub> ) karışımının 1650 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi.....                                      | 117 |
| Şekil 6.31. | Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve 1400 °C' de 1 saat termal dağlanan katkısız saf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> numunelerin (A <sub>0</sub> ) a) 1500 °C, b) 1550 °C c) 1600 °C, d)1650 °C SEM mikroyapı görüntüleri..... | 119 |
| Şekil 6.32. | Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve 1400 °C' de 1 saat termal dağlanan %5 TiO <sub>2</sub> ilaveli numunelerin (A <sub>5</sub> ) a) 1500 °C, b) 1550 °C c) 1600 °C, d)1650 °C SEM mikroyapı görüntüleri.....                 | 120 |
| Şekil 6.33. | Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve 1400 °C' de 1 saat termal dağlanan %10 TiO <sub>2</sub> ilaveli numunelerin (A <sub>10</sub> ) a) 1500 °C, b) 1550 °C c) 1600 °C, d)1650 °C SEM mikroyapı görüntüleri.....               | 121 |
| Şekil 6.34. | Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve 1400 °C' de 1 saat termal dağlanan %15 TiO <sub>2</sub> ilaveli numunelerin (A <sub>15</sub> ) a) 1500 °C, b) 1550 °C c) 1600 °C, d)1650 °C SEM mikroyapı görüntüleri.....               | 122 |

## TABLolar LİSTESİ

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| Tablo 2.1. | Seramiklerin diğer malzemelerle karşılaştırılması.....  | 5   |
| Tablo 2.2. | Fonksiyonel ileri teknoloji seramiklerin kullanım alanları.....                               | 11  |
| Tablo 2.3. | Katı hal sinterlemesinde alternatif akım yolları.....   | 32  |
| Tablo 4.1. | Alüminyum mineralleri.....  | 54  |
| Tablo 4.2. | %85, 95 ve 99,7 saflıkta aluminaların fiziksel ve mekanik özellikleri.....                    | 59  |
| Tablo 4.3. | Alüminanın endüstriyel kullanım alanları.....   | 68  |
| Tablo 4.4. | Çeşitli bileşimlerdeki alümina örnekleri.....   | 72  |
| Tablo 4.5. | TiO <sub>2</sub> ' nin özellikleri.....   | 74  |
| Tablo 4.6. | Titanyum mineralleri.....   | 75  |
| Tablo 5.1. | Hazırlanan bileşimlerin % ağırlık oranları.....   | 80  |
| Tablo 6.1. | Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % pişme küçülmesi değerleri.                              | 88  |
| Tablo 6.2. | Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % su emme değerleri.....                                  | 90  |
| Tablo 6.3. | Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % gözenek miktarı değerleri..                             | 91  |
| Tablo 6.4. | Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak bulk yoğunluk değerleri.....                              | 92  |
| Tablo 6.5. | Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak relatif yoğunluk değerleri.....                           | 93  |
| Tablo 6.6. | Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti değerleri.....                   | 94  |
| Tablo 6.7. | Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sertlik değerleri.....                                    | 96  |
| Tablo 6.8. | Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin XRD analizlerinde belirlenen kristal fazlar..... | 102 |

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Alümina, TiO<sub>2</sub>, Sinterleme, Seramik, Kompozit.

Yapılan bu çalışmada, alüminaya ilave edilen TiO<sub>2</sub> ile oluşturulan seramik kompozit malzeme karakterize edilerek TiO<sub>2</sub> ilavesinin alüminaya etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda yüksek saflıkta 0,4 µm tane boyutunda Alcoa alümina tozu ile yüksek saflıkta 0,1 µm tane boyutuna sahip TiO<sub>2</sub> seramik tozları kullanılmıştır. Alümina seramiklere TiO<sub>2</sub> katkısının belirlenmesi için alüminaya ağırlıkça %5-10-15 oranlarında TiO<sub>2</sub> ilavesi ile oluşturulan karışımların homojen bir şekilde karışması için bilyalı değirmende sulu ortamda öğütülmüştür. Etüvde kurutularak suyu uzaklaştırılan karışımlar daha sonra toz hale getirilip %5 oranında nemlendirilerek şekillendirilmeye hazır hale getirilmiştir. 500 µm boyutunda elekten geçirilerek granül hale getirilen nemli karışımlar kuru preste 100 MPa basınç altında şekillendirilmiştir. Etüvde kurutulan numuneler 1500-1550-1600-1650 °C sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla pişme küçülmesi, gözenek miktarı, bulk yoğunluk, su emme, relatif yoğunluk, üç nokta eğme mukavemeti ve sertlik deneyleri yapılmıştır. Ayrıca XRD ile sinterleme sonrası oluşan yeni fazlar belirlenmiş SEM ile de başlangıç tozları ile sinterlenen malzemelerin mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Yapılan bu fiziksel ve mekanik testler sonucunda üretilen seramik kompozitlerin özellikleri üzerine sinterleme sıcaklığının ve TiO<sub>2</sub> katkısının etkileri irdelenmiş, sonuçlar verilmiş ve tartışılmıştır.

# **THE INVESTIGATION OF THE EFFECT OF TiO<sub>2</sub> ADDITION ON SINTERING BEHAVIOUR OF ALUMINA**

## **SUMMARY**

Key words: Alumina, TiO<sub>2</sub>, Sintering, Ceramic, Composite

The main aim of this study is to investigate the effect of TiO<sub>2</sub> addition on physical and mechanical properties of alumina based ceramics. In the experiments, Alcoa alumina in 0,4 μm TiO<sub>2</sub> in 0,1 μm that have commercial purity are used. TiO<sub>2</sub> is added to alumina at 5-10-15 wt. % ratios. Powder compositions are wet milled to obtain a homogeneous mixture and then dried in a drying oven. The powdered mixtures were moisturized by 5 wt.% and then grounded under 500 μm to obtain granules. The granules were dry pressed under 100 MPa and dried. The pressed patterns are incubated for obviate the physical water from the patterns. Dried specimens were sintered for 2 hours at 1500–1550–1600–1650 °C. To investigate of the sintered specimens properties firing shrinkage, porosity, bulk density, water absorption, relative density, three point bending strength and hardness tests were done. Furthermore, new phases formed after sintering were detected by XRD analysis. Microstructural analysis of initial powders and sintered specimens were characterized by SEM. With the assistance of physical and mechanical experiments results, the effect of TiO<sub>2</sub> additions and sintering temperature on the sintered samples properties are given and discussed.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüz teknoloji uygulamalarında, özellikle ağır şartlarda gerçekleşen proseslerde daha iyi sonuç elde etmek için çeşitli malzemeler geliştirilmektedir. Gelişen teknolojiler yoğunluğu düşük, fiziksel ve kimyasal ortamlara dayanıklı, yüksek sıcaklıklarda da kullanılacak malzemelere olan ihtiyacı açığa çıkarmıştır. Her malzemenin birbirlerine göre üstün ve zayıf özellikleri mevcuttur. Polimerik malzeme hafif bir yapı oluşturur, fakat yüksek sıcaklık uygulamalarına karşı dayanıksızdır. Metal bazlı malzemeler ise yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmasına karşılık ağır ve korozyona uğrayan bir yapıya sahiptir. Seramik malzemeler, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip, sert ama kırılabilir bir yapıdadır [1].

Geleneksel malzemelerin içerdikleri olumlu ve olumsuz yönler incelendiğinde; kullanılacak en iyi özellikleri bir arada toplamak amacıyla malzemelerin üstün özelliklerini bir arada kullanarak daha iyi ve ileri teknoloji malzemelerin elde edilmesini sağlayan kompozit malzeme bilimi hızla gelişmiştir.

İleri teknoloji seramikleri yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek kimyasal kararlılık gibi üstün özellikleri sayesinde bir çok uygulamaya imkan vermektedir. Ancak yük altında gevrek davranış göstermelerinden dolayı, şekillendirilebilmeleri ve yapılandırılmaları oldukça zordur. Bu zorluğun aşılması amacıyla; seramik matrisli kompozitler üretilmektedir. Kompozit yapı ile amaçlanan, takviye ve matris malzemesi olarak iki ayrı malzemeyi bir araya getirerek seramik matrisin tokluğunu artırmaktır [2].

Seramik malzemeler, yüksek sıcaklığa ve zor çevre koşullarına karşı dayanıklı olduklarından birçok alanda tercih edilirler. Fakat bu malzemelerin yük taşıma kapasitesi, üretim sırasında oluşan çatlak türünde kusurlarla veya kullanımı gereği

içerdiği süreksizliklerle önemli ölçüde azalır. Normal çalışma koşulları altında bu çatlaklar büyüyerek önemli hasarlara yol açarlar. Örneğin alümina seramik malzemesi 1550 °C' ye kadar servis verebildiği halde, bünyesinde bulunan bir çatlağın ilerlemesi için gerekli en büyük gerilme şiddeti çarpanı değeri  $K_C=1-3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ' dir. Metallere göre kusurlara çok hassas olan seramiklerin kırılma tokluğunu iyileştirmek üzere çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [2].

Alümina yüksek sertliği ve aşınma direnci, yüksek korozyon direnci, inertliği ve biyolojik olarak doku dostu olması gibi birçok nedenden dolayı, en çok kullanılan mühendislik seramik malzemelerinden biridir. Alümina seramikler başlıca buji, kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik kılavuzu olarak kullanılmakla beraber ayrıca elektronik endüstrisinde, zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde de kullanılmaktadır. Ancak, alümina orta derecede bir kırılma tokluğuna sahiptir ve iyonik karakteri nedeniyle, saf halde çok hızlı anormal tane büyümesine eğilimlidir. Buna ek olarak, alüminanın eğme mukavemeti düşüktür ve yavaş çatlak ilerlemesine duyarlıdır [3-6].

Bu çalışmanın amacı, alüminaya  $\text{TiO}_2$  ilave ederek  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  kompozit yapısı oluşturarak aşınma direnci, sertliği, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu yüksek malzemeler elde etmektir. Böylece,  $\text{TiO}_2$  ilavesi ile alüminanın sinterlenebilirliğinin artırılarak tane büyümesinin engellenmesi ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada ortalama 0,1  $\mu\text{m}$  boyutlarında  $\text{TiO}_2$  tozlar kullanılmış ve ortalama 0,4  $\mu\text{m}$  boyutlarındaki alüminaya sırasıyla %5-10-15 oranlarında katılarak alümina esaslı seramik kompozit üretmek üzere karışımlar hazırlanmıştır. Böylece alüminanın tane büyümesinin engellenmesi ve özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan karışımlar, kuru presleme tekniği ile şekillendirildikten sonra 1500-1550-1600-1650 °C sıcaklıklarında 2 saat süre ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterlenen numuneler üzerinde çeşitli karakterizasyonlar yapılarak,  $\text{TiO}_2$  ilavesinin ve sinterleme sıcaklığının alümina esaslı seramik kompozitlerin özelliklerine etkileri incelenmiştir.

## **BÖLÜM 2. SERAMİK MALZEMELER**

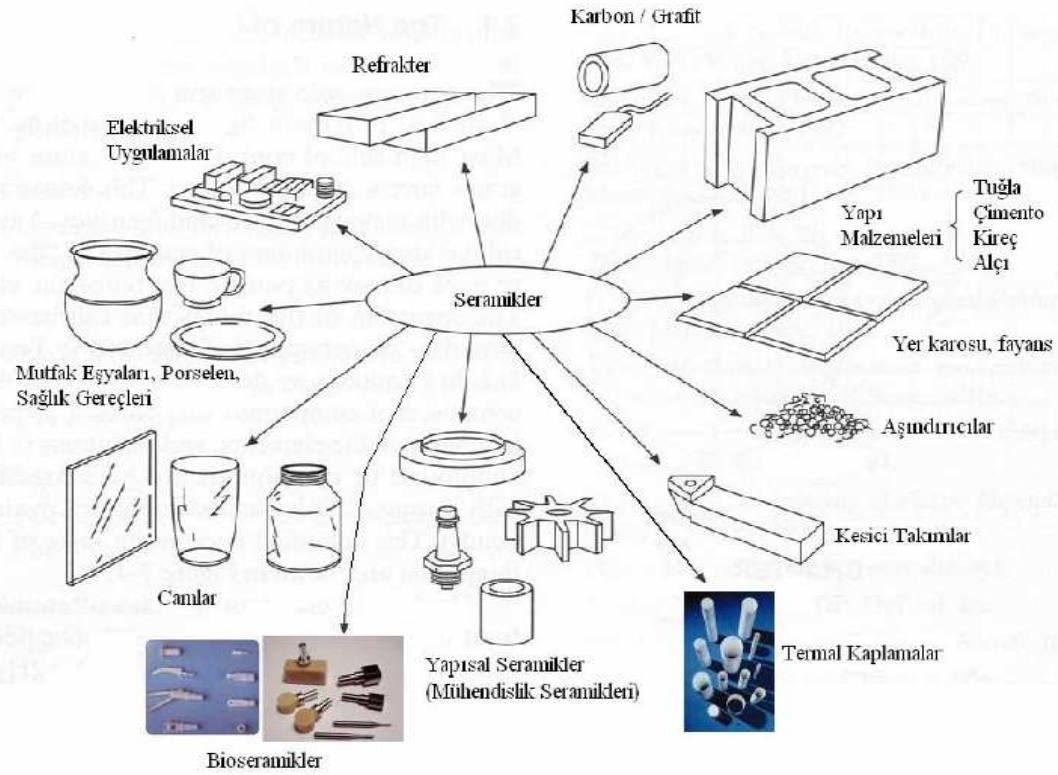
### **2.1. Giriş**

Genel anlamda seramik, inorganik endüstriyel hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılıp şekillendirildikten sonra pişirilerek sertleştirilmesi ile elde edilen malzemelere denilmektedir [7].

Seramiğin ilk hammaddesi, balçık adı ile tanınan çok ince taneli koyuca kıvamlı çamur birikintileridir. İlk seramik kaplar da balçık ile sıvanmış sepetlerdi. Bu balçık ile sıvanmış sepetlerin ateş ile buluşup sertlik kazanmaları sonucu oluşan seramik kaplar, kullanışlı kap-kaçakları oluşturdu. Balçığa karıştırılan daha az özlü toprak ve nehir kumları ile seramik çamurunun özleştirilmesi ve böylelikle ateşten daha başarılı bir sınav ile çıkması da sağlanmıştır [8].

Seramik malzemeler değişik bileşimde kristal ve cam yapılı fazları ile genellikle porozite içermektedir. 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 ya da bunun tersi olabilmektedir. Bugün mikro yapı üzerinde yapılan araştırmalar sonucu “yeni seramikler” ortaya çıkmıştır ve araştırmalar sürmektedir [9].

Günümüzde birçok uygulaması olan seramiklerin kullanım alanları Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Seramiklerin kullanım alanları [10].

Seramik malzemelere olan ilginin artmasının başlıca nedenler şu şekilde sıralanabilir [9];

- Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık,
- Yüksek kimyasal kararlılık,
- Sertlikleri, çok sert olabilmeleri,
- Metallerden hafif olmaları ( %40' a varan hafiflik),
- Hammadde kaynağının bol ve metallere göre ucuz olması,
- Pahalı ve stratejik metallere gerek duyulmaması,
- Erozyon ve aşınmaya dayanıklı olmaları,
- Oksitlenmeye dirençli olmaları,
- Sürtünme katsayısının düşük olması,
- Basma kuvvetinin yüksek olması.

Ancak, en önemli istenmeyen özellikleri “gevrek nitelikli” olmalarıdır. Seramikler metal ve ametal (metal olmayan) elementlerin birbirlerine birinci

derece iyonik, kovalent veya ortaklaşım bağıyla bağlandığı inorganik, metal dışı malzemelerdir. Kimyasal bileşimi, basit bileşiklerden karmaşık fazlara kadar geniş bir aralıkta değişir. Bileşimlerinde doğada bol olarak bulunan metal oksitleri, silikatlar, karbürler, nitrürler, borürler, camlar v.b bulunur. Bu nedenle kristal yapıları çok karmaşıktır. Amorf yapılar yada amorf/kristalin karma yapılar da ortaya çıkabilir. Malzeme özellikleri bağ yapıları ile ilgilidir. Genel olarak, düşük tokluk ve süneklikte, sert ve kırılıgandırılar. İletim elektronları içermediğinden, elektrik ve ısıyı iyi yalıtırılar. Atomik bağ yapıları nedeniyle kimyasal olarak kararlıdırılar ve ergime sıcaklıkları yüksektir. Bu özellikleri nedeniyle kullanımları birçok halde vazgeçilmez olur [9]. Genel olarak metal ve polimerlere göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olan seramiklerin diğer malzemelerle karşılaştırılması Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Seramiklerin diğer malzemelerle karşılaştırılması [11].

|                          | <b>Seramik</b> | <b>Metal</b> | <b>Polimer</b> |
|--------------------------|----------------|--------------|----------------|
| Sertlik                  | ↑↑↑            | ↓            | ↓↓↓            |
| Elastik Modül            | ↑↑↑            | ↑            | ↓              |
| Yüksek Sıcaklık Dayanımı | ↑              | ↓            | ↓↓↓            |
| Termal Genleşme          | ↓              | ↑            | ↑              |
| Yumuşama                 | ↓              | ↑            | ↑              |
| Korozyon Dayanımı        | ↑              | ↓            | ↓              |
| Aşınma Dayanımı          | ↑              | ↓            | ↓              |
| Elektriksel İletkenlik   | ↓              | ↑            | ↓              |
| Yoğunluk                 | ↓              | ↑            | ↓↓↓            |
| Termal İletkenlik        | ↓              | ↑            | ↓              |

Seramikleri genel olarak kullanım alanlarına ve özelliklerine göre iki ana gruba ayrılmak mümkündür [9].

- 1.) Geleneksel Seramikler
- 2.) İleri Teknoloji Seramikleri

## 2.2. Geleneksel Seramikler

Kilden üretilen sıhhi gereçler, fayans, karo, porselen eşya, tuğlalar, kiremit, elektrik yalıtım malzemeleri, refrakterler, camlar ve çimento malzemeleri bu gruba girmektedir. Silikat endüstrisi olarak da bilinir.

Kil, az yada çok safsızlık içeren hidrate alüminyum silikattır. Yeteri kadar incelikte veya yaş iken plastik, kuru olduğunda serttir. Uygun sıcaklıkta sertleşir. Doğada bol miktarda bulunan kil ve killi topraklar çok eski çağlardan beri çanak, çömlek ve benzeri eşyanın yapımında kullanılmaktadır.

Üç temel bileşenden oluşurlar; kil, silika (saf kum) ve feldspat. Killer özsu lu alüminyum silikatlar ( $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ) olup, bileşiminde küçük miktarlarda  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ , ve  $K_2O$  gibi başka tip oksitleri de içerir. Saf kil olan kaolen ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) yapısındadır. Silika (flint) ( $SiO_2$ ), feldspat ( $K_2O$  yada  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) ve diğer minerallerin boraks ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), borik asit ( $H_3BO_3$ ), sodyum nitrat ( $NaNO_3$ ), potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ), flospar ( $CaF_2$ ), kriyolit ( $Na_3AlF_6$ ), demir ve kurşun oksitler kombinasyonu ile değişik seramik ürünler elde edilir. Bu tür karışımlarda, silika pekleştirici (seramik yapıların ateşe direncini sağlar), feldspat ise eritici rolü oynar [9].

Geleneksel seramikler kendi içerisinde de şu şekilde sınıflandırılabilir [8];

a) Gözenekli ürünler;

Kırığı renkli olan ürünler: Genelde empürite olarak yüksek oranda hematit ( $Fe_2O_3$ ) içeren plastik killerden üretilirler. Ayrıca katkı olarak kum ( $SiO_2$ ) ve az miktarda kalker ( $CaCO_3$ ) bulunabilir. Üretim sıcaklığı malzemenin türüne göre 800-1200 °C olup malzeme kırılığandır. Örnek; tuğla, izolasyon tuğlası, drenaj borusu, kiremit, antik eşya ve şömine kapakları v.b.

Kırığı beyaz olan ürünler: Pişmiş çamurun rengi beyaz ve kırılığandır. Daha az empürite içeren hammaddelerden üretilirler. Örnek; ak çini.

b) Gözeneksiz ürünler;

Kırığı renkli olan ürünler: Bu malzemeler çok kırılğan olmayıp 1100-1250 °C' de pişirilirlir. Örnek; kanalizasyon boruları, yer karoları ve bazı fayanslar.

Kırığı beyaz olan ürünler: Açık gri ve beyaz pişen kolay kırılmayan ürünlerdir. Örnek; vitra, sağlık gereçleri, mutfak eşyaları ve aside dayamlıklı tuğlalar.

Porselen, refrakterler, cam-cam seramikler ve çimento geleneksel seramikler içerisindeki bazı ürünlerdir [8].

## **2.2.1. Geleneksel seramiklerin üretimi**

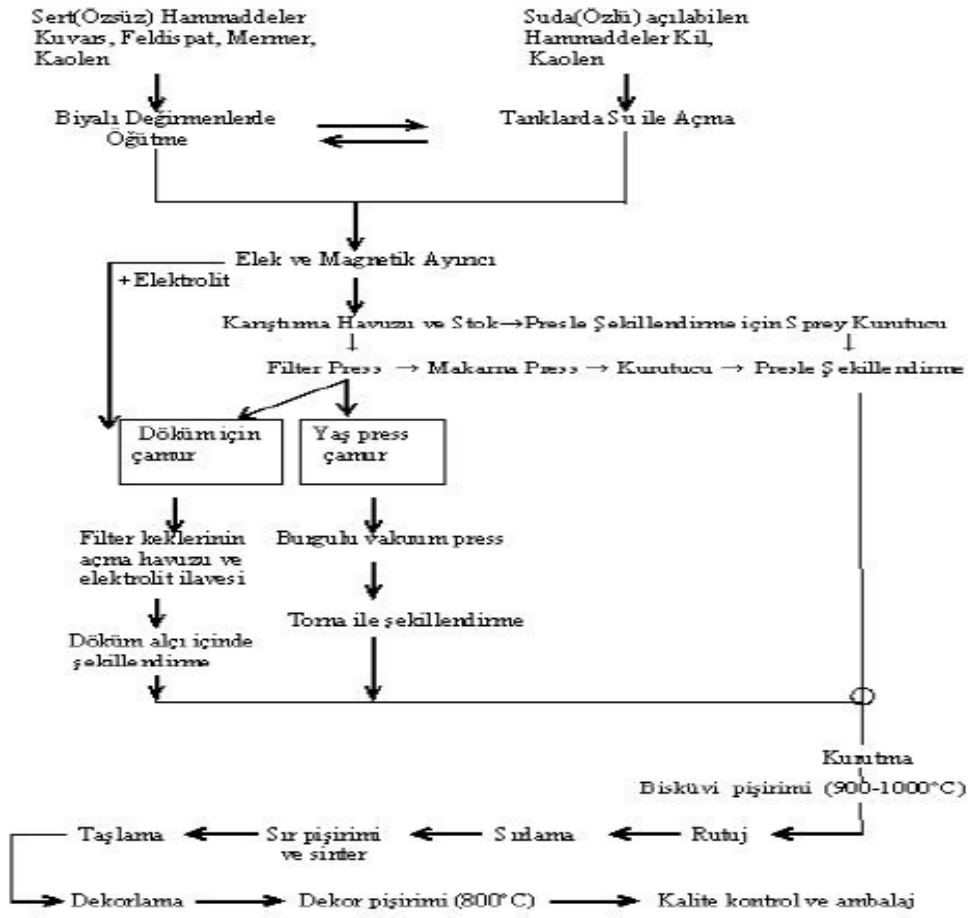
### **2.2.1.1. Hammadde hazırlama**

Öztlü ve özgül seramik hammaddeleri öğütölüp bir araya getirildikten sonra elek ve manyetik ayırıcılardan geçirilir. Böylece FeO' li empüritelere maseye kaçmaları önlenmiş olur. Filter pres havuz içerisindeki kil ile suyu birbirinden ayırmak için kullanılır. Suda bulunan ve suda eriyen empüriteler suyla uzaklaştırılır. Buradan % 25-30 su içeren bir kek elde edilir [8,12].

Filter kekler iki yöntemle şekillendirilir;

Birincisi döküm çamuru hazırlanır. Döküm için çamur hazırlarken tekrar filter prese yollanır ve elektrolit (akışkanlığı arttırmak ve böylece kil mineralini askıda tutmak için) ilave edilir.

İkincisi ise presle şekillendirmede çamurun içinde hava kaldığından direkt olarak kullanılamaz. Ancak vakum ile havası alınan çamur tornaya gönderilir ve şekillendirilir. Pres ile şekillendirmede sulu numunedeki suyun tamamen alınması gereklidir. Bunu için spreylendirici kullanılır ve daha sonra şekillendirme yapılır [8,12]. Geleneksel seramiklerin tipik üretim akış şeması Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Geleneksel seramik üretimi akış şeması [11].

Malzeme ister dökümle ister tornada isterse de presle şekillendirilsin mutlaka kurutulması gereklidir. Kurutma işlemi malzemenin türüne göre 40-80 °C' de iki amaçla yapılır. Birincisi pişirme öncesi malzemeye gerekli mukavemeti kazandırmak, ikincisi ise pişirme sırasında aşırı su buharı çıkışını önlemek ve bünyedeki fiziksel suyun uçmasını sağlamaktır. Kurutma bünyedeki suyun buharlaştırılması ile gerçekleştirilir. Seramik malzemelerde kurutma işlemi ekonomik nedenle çabuk ancak maseyi çatlatmadan yapılmalıdır. Özellikle büyük kütleli maselerde yüzey ile bünye içerisindeki su miktarındaki aşırı fark bünyede gerilimler oluşturur ve mase çatlar. Bunu önlemek için gerekli tedbirler alınmalıdır [8,12].





$Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $B_4C$ ,  $CbN$ ,  $TiC$ ,  $TiB_2$ ,  $TiN$ ,  $AlN$  gibi bileşiklerin ikili, üçlü yada çoklu karışımlarından yararlanılır.

Tekstil makinelerinde aşınmaya dayanıklı yapay iplik kılavuzları, yüksek hızlı torna tezgahlarında kullanılan kesici uçlar, otomobillerde yüksek ivme sağlayan turbo yükleyici parçaları, madencilik ve çimento sektörü, hafif balistik yelek ve zırhlı araç koruyucu katmanları, aç-kapa mekanizmalı musluklar, spor malzemeleri, nozullar, ortopedik protezler, özel lambalar, bilyalar, potalar, kimya sanayi parçaları v.b uygulama alanları vardır [9].

### 2.3.2. Fonksiyonel yüksek teknoloji seramikleri

Malzemelerin dielektrik, elektriksel ve ısı yalıtkanlık, manyetik ve iletkenlik gibi, maddenin elektronik, elektromekanik, optik, opto-elektronik yada manyetik fonksiyonlarını belirleyen elektronik yapısının ortaya koyduğu özelliklerin elde edilmesinde gerekli olan uygulamalara dayanılarak elde edilen seramiklerdir. Fonksiyonel seramikler, tasarım ve proses yönünden cazip malzemelerdir. Ergimiş fazın katılaştırılması, tozların şok dalgaları ile sinterlenmesi, mikro-ışın teknolojisi gibi tekniklerdeki gelişmelere bağlı olarak gelişmeler artmaktadır.

$ZnO$  ve  $SiC$  içeren malzemeler enerji nakil hatlarında sistemin aşırı voltajla yüklenmesi halinde bu yüksek voltajları absorbe ederek cihazları korurlar. Termistör denen ve ısı ile direnç değişimini ölçen düzenekler,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Mn$  oksitlerden yapılır ve  $300\text{ }^{\circ}C$ ' ye kadar sıcaklıklarda hassas ölçüm için kullanılırlar. Otomobillerde  $ZrO_2$ ' den yapılmış algılayıcılar egzost gazı sıcaklığını kontrol ederek yakıt yanma oranını denetleyebilmektedir. Fiber optik kablolar silika camından üretilir. Bu kabloların boyutları küçük, aktarma kalitesi ve kapasitesi çok yüksektir. Optik telekomünikasyonda önemli olan lazer ışık kaynaklarında yarı iletken  $AlGaAs$  yada  $InGaAsP$  türü seramiklerden yararlanılmaktadır. Hızlı soğutulmuş  $LiNbO_3$  ve  $PbTiO_3$  çok yüksek dielektrik sabitine sahiptir [9]. Fonksiyonel ileri teknoloji seramiklerin kullanım alanları Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2. Fonksiyonel ileri teknoloji seramiklerin kullanım alanları [9].

| Fonksiyon   | Sınıf   | Bileşim  |
|-------------|---|--|
| Elektriksel | Yalıtkan<br>Ferro-elektrik<br>Piezoelektrik<br>Hızlı iyon iletken<br>Süper iletkenler | $Al_2O_3$ , MgO, Porselen<br>$BaTiO_3$ , $SrTiO_3$<br>$PbZrO_5$ , $TiO_5O_3$<br>b- $Al_2O_3$ , dop $ZrO_2$<br>$Ba_2YCu_3O_{7.x}$         |
| Manyetik    | Yumuşak ferritler<br>Sert ferritler   | $MnO.4ZnO.6Fe_2O_4$<br>$BaFe_{12}O_{19}$ , $SrFe_{12}O_{19}$   |
| Nükleer     | Yakıt<br>Kaplama koruma   | $UO_2$ , $UO_2-PuO_2$<br>$SiC$ , $B_4C$  |
| Optik       | Geçirgen zarf<br>Işık hafızaları<br>Renk  | $Al_2O_3$ , $MgAl_2O_4$<br>dop $PbZrO.5TiO.5O_3$<br>dop $ZrSiO_4$ , dop $ZrO_2$  |
| Mekanik     | Yapısal refrakterler<br>Aşınma direnci<br>Kesme aşındırıcı<br>İnşaat                  | $Al_2O_3$ , MgO, $SiC$ , $Si_3N_4$<br>$Al_2O_3$ , $ZrO_2$ , $SiC$ , $Si_3N_4$<br>$AlO$ , $ZrO$ , $TiC$ , $SiAlON$<br>$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ |
| Isıl        | Yalıtım<br>Radyatör   | $Al_2O_3$ $ZrO_2$ $SiO_2$<br>$ZrO_2$ $TiO_2$   |
| Kimyasal    | Gaz algılayıcı<br>Kataliz taşıyıcı<br>Elektrod<br>Filtre<br>Kaplamlar                 | $ZnO$ $ZrO_2$ $SnO_2$ $Fe_2O_3$<br>Kordiyerit $Al_2O_3$<br>$TiO_2$ $TiB_2$ $SnO_2$ $ZnO$<br>$SiO_2$ $Al_2O_3$<br>$NaO-CaO-Al_2O_3$       |
| Biyolojik   | Yapısal protezler<br>Çimentolar   | Porselen $Al_2O_3$<br>$CaHPO_4.2H_2O$  |
| Estetiksel  | Sanatsal tabakalar<br>Fayans, Beton   | Beyaz ürünler, porselen,<br>$CaO-SiO_2-H_2O$   |

Basınç ölçümünde, seramiklerin piezo-elektrik ve manyetik özelliklerinden yararlanır. Baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) ile  $PbTiO_3-PbZrO_3$  (PZT) bu tür yapılara birer örnektir. Elektronik sanayinde özel öneme sahip seramik kapasitörler baryum titanatın çeşitli aşındırma yada katkı maddeleri ile karıştırılması ve yapıda olan dönüşümlerin denetimi ile yapılmaktadırlar [9].

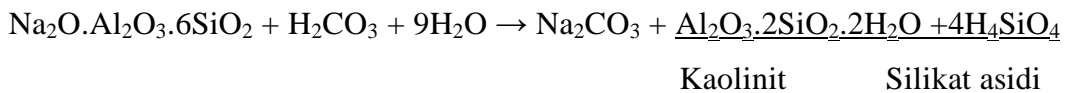
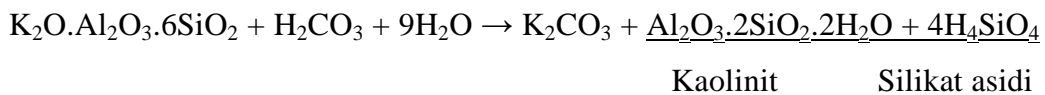
## 2.4. Seramik Malzemelerde Kullanılan Hammaddeler

Seramik malzemelerin üretiminde birçok hammadde çeşidi bulunmaktadır. Genel olarak seramik malzeme üretiminde kullanılan hammaddeleri 4 ana gruba ayırmak mümkündür. Bu gruplar [8,12]:

- a) Kil ve kaolin grubu hammaddeler (Kil cevheri)
- b) Kuvars grubu hammaddeler
- c) Feldspat grubu hammaddeler
- d) Diğer hammaddeler (dolomit, manyezit, talk, boksit, şamot, mermer v.b. )

### 2.4.1. Kil ve kaolin grubu hammaddeleri

Kil ve kaolin, oluşum bakımından birbirlerine benzerler. Feldspatik kayaların tabiat şartlarında kimyasal ve fiziksel tesirlerin etkisi ile bozunmasından meydana gelmişlerdir. Ancak primer yataklar olarak kaolinler, sekonder yataklar olarak da killer teşkil ederler. Granitlerin içersinde veya serbest halde bulunan feldspatlar, kimyasal etkenlerle (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> veya ağaç kökleri ve yapraklarının çürümesi sonucunda oluşan hümin asidi v.b) ayrışarak kaoliniti meydana getirirler [8,12].



Feldspat oluşumları bir ormanın altında bulunuyorsa, orman döküntüleri çürüme sonucu asitlere dönüşeceğiinden ve yağmur suyunda da oluşan bu asitleri (karbonik asit ve hümin asidi gibi) toprağın derinliklerine inerken beraberinde götürmesi sonucu feldspatlarda parçalanma meydana gelir. Meydana gelen bu parçalanmanın en önemli ürünlerinden biri de kaolinittir. Ormanlık bölgede yağışlar sel meydana getirmediğinden, oluşan kaolinit toprak altında kalacaktır.

Bu tür yataklara primer yataklar denilmektedir. Kaolinler genellikle primer yataklarda bulunurlar ve kimyasal yönden saftırlar. Beyaz oldukları gibi pişirilince de beyaz pişerler.

Sel suları toprağı yıkayarak içersindeki kaoliniti derelere, oradan da nehirlere, göllere ve denizlere sürüklerler. Bu taşıma sırasında çökelmeler oluşur. Çökelen bu kaolinitler kil yataklarını meydana getirirler. Bu tür yataklara sekonder yataklar adı verilir. Bu taşıma sırasında kristaller kısmen kırılırlar ve geçtiğı bölgelere göre yabancı maddelerle karışır. Bu yabancı maddelerin cinsine göre pişme renkleri griden esmere kadar değışir. Killer kaolinlerden daha ince taneli olduklarından (0,05-3 mikron) daha plastiktirler. Kaolinlerle killer arasındaki en büyük fark; killerin sekonder yataklarda oluşması ve daha plastik olmaları, kaolinlerin ise primer yataklarda oluşması ve daha az plastik olmalarıdır [8,12].

#### **2.4.2. Kuvars grubu hammaddeler**

Bir seramik yapının kil gibi plastik ve dolgu özelliğı olan hammaddeler yanında kuvars gibi plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak bir hammaddeye de gereksinimi vardır. Kuvars, yapının kuruma küçülmesini azaltır, plastikliğı düzenlemeye yardımcı olur ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir. Kuvarsın tabiatta çeşitli şekilleri vardır. Sadece seramikte kullanılan çeşitleri şunlardır [12];

- a) Kuvars kumu
- b) Kuvarsit
- c) Sileks
- d) Filint taşı
- e) Diatomit veya kizelgur

### 2.4.3. Feldspat grubu hammaddeler

Potasyum, sodyum, kalsiyum ve baryumla birlikte bulunuşuna göre ayrı ayrı adlandırılır. Potasyum feldspat (ortoklas), sodyum feldspat (albit), kalsiyum feldspat (anortit), baryum feldspat (celsian) başlıca feldspat çeşitleridir.

- a) Sodyum feldspat (albit) ..... $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$   
 b) Potasyum feldspat (ortoklas) ..... $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$   
 c) Kalsiyum feldspat (anortit) ..... $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$   
 d) Baryum feldspat (celsian) ..... $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Feldspatların hiçbir çeşidi saf olarak bulunmazlar. Örneğin; potasyum feldspat, demir oksit ve kuvarsla birlikte sodyum feldspat da içerebilir. Feldspat seramik bünyelerde eritici olarak kullanılır. Vitrifikasyon süresi içinde kuvarsla birlikte camsı faz oluşturarak ürünün dayanımını artırır. Feldspat sadece seramik bünyede değil, sır ve cam gibi ürünlerde de büyük ölçüde kullanılır [8,12].

### 2.4.4. Diğer seramik hammaddeleri

Mermer: Küçük kristalli ve basınç altında sağlamlaşmış kalsiyum karbonattır ( $\text{CaCO}_3$ ). Seramik sektöründe kullanılacak mermerde demir ve renk veren yabancı maddeler bulunmamalıdır. Mermer  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtıldığında  $\text{CaO}$  ve  $\text{CO}_2$  olarak ayrışır.

Manyezit:  $\text{MgCO}_3$  bileşiminde olup, tabiatta bol miktarda bulunur. Tek başına ısıtıldığında refrakter özellik gösterir. Bu nedenle refrakter sanayinde erime noktasının yüksekliği ve cürufa dayanıklılık yönünden çok önemli bir hammaddedir. Diğer maddeler ile karıştırıldığında eritken vazifesi görür. Kuvars ile ısıtılırsa magnezyum silikat meydana getirir. Manyezit masenin pişme sırasında sinterleşmesini ve sağlamlaşmasını sağlar.

Dolomit: Bileşimi, kalsiyum magnezyum karbonat ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) olup, magnezyumlu kireçtaşı olarak da bilinir. Demir, silis gibi safsızlıklar içerebilir. Seramik yapıda kireç gibi davranır.

Wollastonit: Bileşimi kalsiyum silikattır ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). elyafı bir yapısı vardır. Fayans maselerinde ve seramik üretiminde çekmeyi azaltmak için mermer yerine kullanılır.

Talk: Magnezyum hidra silikat ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) olup, %31,8 MgO, %62,7  $\text{SiO}_2$  ve %4,7  $\text{H}_2\text{O}$  içerir. Su miktarı kaolinden az olduğundan çekmesi de kaolinden azdır. Bu nedenle çekmesi az olan fayans masesi imalatında ve steatitlerin sentetik olarak yapımında kullanılır.

Steatit:  $4\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  formülünde olup, % 33,5 MgO, % 62,7  $\text{SiO}_2$  ve % 3,8  $\text{H}_2\text{O}$  içerir.

Kordierit:  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  formülünde olup, tabiatta ender bulunur [8,12].

## 2.5. Seramiklerin Şekillendirme Yöntemleri

İleri teknoloji seramiklerinin şekillendirilmesinde, metal parçalarda olduğu gibi değişik yöntemlerden yararlanır. Kullanılacak şekillendirme yönteminin seçiminde, üretilecek parçanın boyutları, miktarı ve fiziksel özellikleri göz önüne alınır. Diğer taraftan, şekillendirme prosesine bağlı olarak seramik tozları, çeşitli katkı maddelerinin hazırlanması ile hazırlanır.

Seramik parçalar çeşitli şekilde biçimlendirilebilmektedir. Bunlardan bazıları; slip ve şerit döküm, kuru ve sıcak presleme, soğuk ve sıcak izostatik presleme, ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplamadır.

Kusursuz bir ürün için üniform olarak tozların hazırlanması gereklidir. Şekillendirme prosesine bağlı olarak tozlara bir takım katkı maddeleri ilave edilir. Bunlar;

- a) Bağlayıcılar (seramik tozları bağlamak için): Su, organikler (PVA : polivinil alkol), reçineler (fenolik reçine v.b), alkaliler (cam suyu:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , v.b), inorganikler (kil v.b).
- b) Plastikleştiriciler (kıvamlştırarak kolay şekil vermek için) : Polietilen glikol v.b
- c) Yağlayıcı malzemeler (kalıp ile seramik toz arasında sürtünmeyi azaltan malzeme) : Alüminyum streat, talk, kil v.b
- d) Deflokülanlar (çekmeyi azaltan malzeme)
- e) Sürfaktanlar (yüzey gerilimini ve topaklanmayı azaltan malzemeler) : Parafin v.b [10].

Bağlayıcının görevleri :

- 1) Tozları bir arada tutarak kolay şekil almayı ve seramik malzemenin yaş mukavemet kazanmasını sağlar.
- 2) Seramik malzemenin, kurutma ve sinterleme prosesi sırasında şeklinin bozulmamasını ve dağılmamasını sağlar [10].

Seramik şekillendirme yöntemleri aşağıda verilmiştir;

- 1) Kuru şekillendirme
  - a) Kuru presleme
  - b) Soğuk izostatik presleme [CIP (Cold Isostatic Pressing)]
  - c) Sıcak izostatik presleme [HIP (Hot Isostatic Pressing)]
- 2) Yaş şekillendirme (slip döküm)
- 3) Yarı yaş şekillendirme
  - a) Serbest şekillendirme
  - b) El tornasında çevirme
  - c) Yarı otomatik tornalar
  - d) Otomatik tornalar
  - e) Ekstrüzyon
  - f) Enjeksiyon
  - g) Şerit döküm (Doktor Blade)

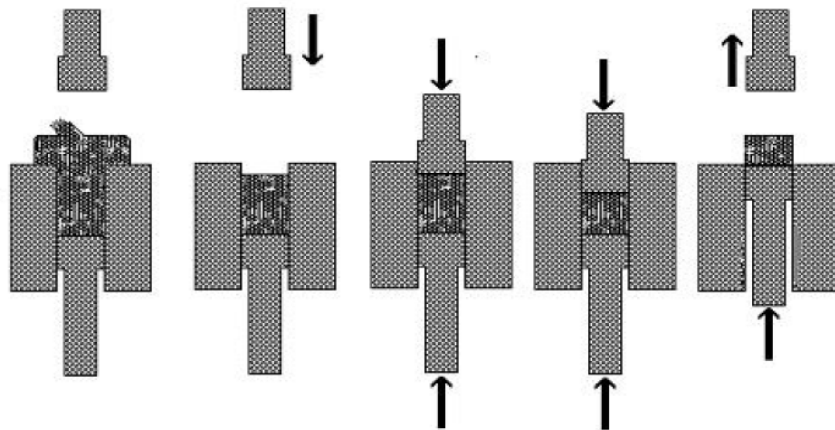


- h) Presleme
- 4) Deri sertliğinde şekillendirme
- 5) Plazma spreyci kaplama ile şekillendirme [9].

### 2.5.1. Kuru şekillendirme

#### 2.5.1.1. Kuru presleme

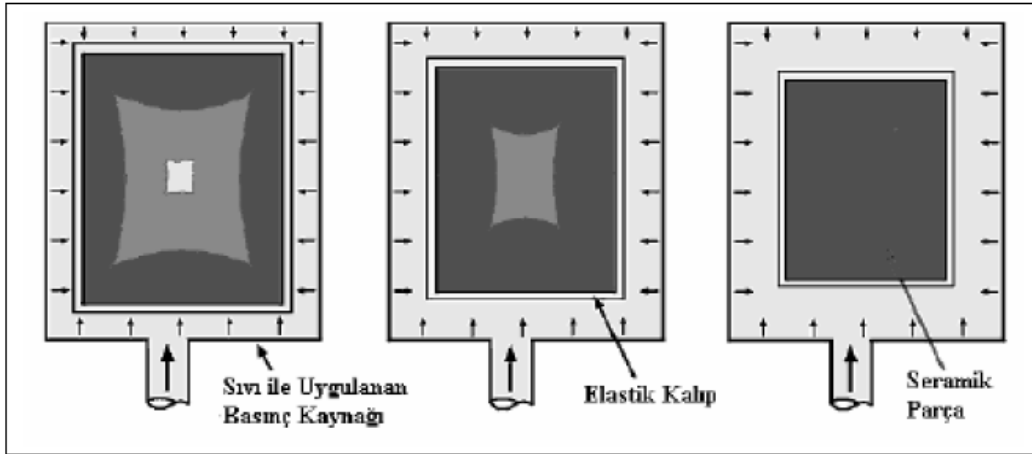
Bu yöntemde seramik tozları, uygun bir bağlayıcı ve yağlayıcı ile karıştırılarak, metal bir kalıp içerisinde tek eksenli yük altında kuru olarak sıkıştırılır (Şekil 2.4). Bu yöntemde toz boyutunun dağılımı önem taşır. Yöntem plaka gibi parçalar üretiminde uygundur. Geleneksel seramiklerden yer ve duvar kaplamaları ile refrakterlerin büyük bir çoğunluğu, ileri teknoloji seramiklerinden elektronik seramikleri bu yöntemle üretilir. Aşağıdaki şekilde kuru preslemenin kademe kademe uygulanışı gösterilmektedir. İlk aşamada %1-8 oranında bağlayıcı ilavesi yapılmış olan toz metal kalıp içerisine boşaltılır. Daha sonra kalıp alt piston sabit olmak şartıyla tek eksenli olarak üst piston tarafından sıkıştırılarak toz partikülleri sıkıştırılır. Sıkışan toz partikülleri alt piston tarafından itilerek kalıp dışına çıkartılır ve kuru pres numunesi üretimi tamamlanır [9,13,14].



Şekil 2.4. Kuru presleme yöntemi ile şekillendirme [9].

### 2.5.1.2. Soğuk izostatik presleme (CIP)

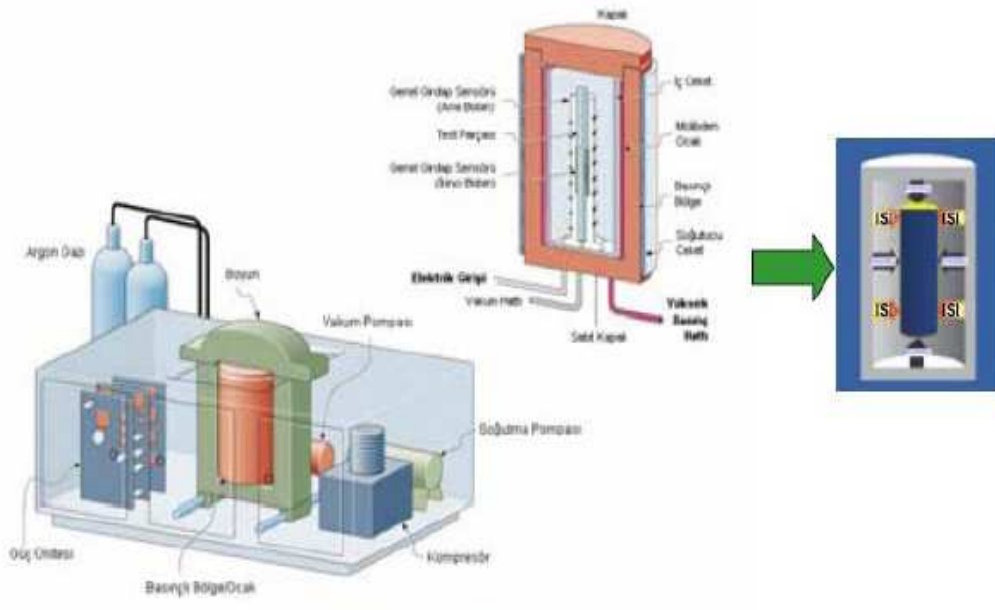
Kullanılan kalıplar dayanıklı esnek kauçuk ve sentetik malzemelerden yapılması sağlanmıştır. Bu şekilde basınç, homojen bir şekilde ürünü meydana getirecek toz üzerine tatbik edilmektedir (Şekil 2.5). Esnek olan kalıp malzemesinin iç yüzeyine hidrolik basınç uygulanmakta ve kalıbın yüzeyinde çok homojen bir basınç sağlanırken preseleme gücüde arttırılmaktadır. Taneler arasındaki temas noktalarını arttırarak reaksiyonun ilerlemesine yardımcı olur. Ek olarak, bu yöntem kalıp iç yüzeyi ile sürtünmeyi azaltır. Böylece, kuru presle presleme imkanı olmayan form ve kalitede şekillendirme yapılabilmektedir. Bu yöntemle üretim yapılmadan önce 30 MPa' dan daha düşük bir basınçta ön şekillendirmenin yapılması gereklidir [10,15].



Şekil 2.5. Soğuk izostatik presleme yöntemi ile şekillendirme [11].

### 2.5.1.3. Sıcak izostatik presleme (HIP)

Sıcak izostatik presleme (HIP) prensip olarak soğuk izostatik preslemeye (CIP) benzer (Şekil 2.6). Tek fark, eş eksenli uygulanan basınçla birlikte basınç kabının ısıtılarak tozların daha az kuvvetle ve daha yüksek yoğunlukta şekillendirilmesidir [13,15].



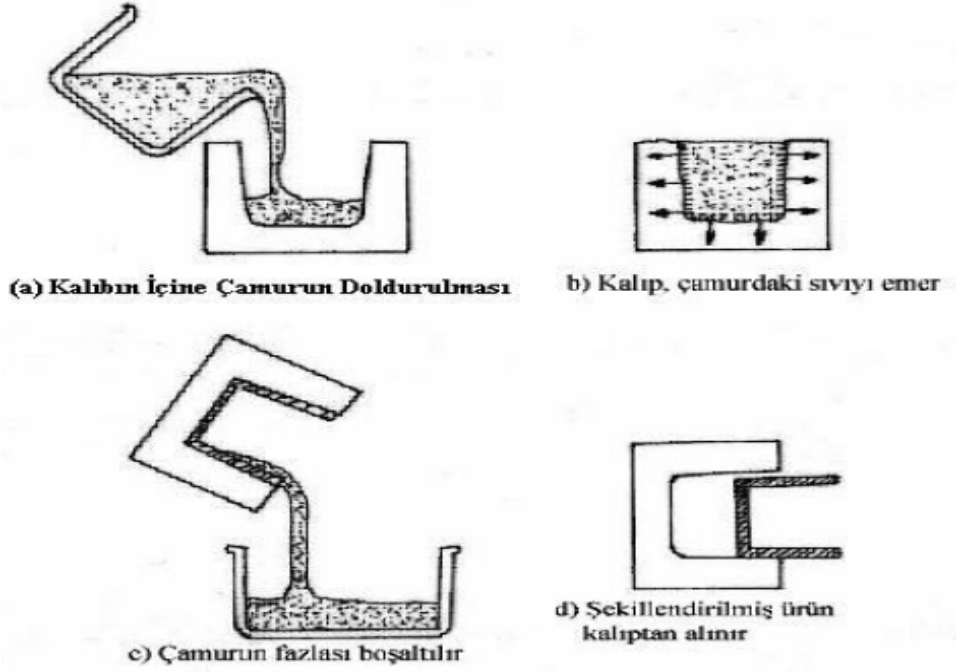
Şekil 2.6. Sıcak izostatik presleme yöntemi ile şekillendirme [10].

### 2.5.2. Yaş şekillendirme (Slip Döküm)

İnce bir seramik tozu % 30 veya daha fazla su veya başka bir çözücü ile bilyalı değirmende sulu çamur (slip) haline getirilir. Sulu çamur bir kalıba doldurulur (genellikle alçı kalıp kullanılır). Belli bir süre geçip alçı kalıp çamurdaki suyu emdikten sonra, fazla slip geriye boşaltılır ve daha sonra şekillendirilmiş malzeme kalıptan alınır (Şekil 2.7). Bu yöntemle belli kalınlıkta malzemeler elde edilir. Slip dökümün önemli özelliği üretilen malzemenin incelik ve istenilen ölçüde oluşu, yüksek çekme hızı, kuruma için oldukça uzun bir zamana gereksinim olmasıdır. Bazen slipe cam suyu ve deflokulant katılır [9].

Diğer şekillendirme yöntemleri ile üretilmeyen her türlü parça dökümle şekillendirebilir. Örneğin, karışık parça ve şekillerden oluşan sağlık gereçleri, tornada şekillendirilemeyen yuvarlak olmayan parçalar, pres kalıplarının yapılması zor ve pahalı olan parçalar, alçı kalıp üzerine şekillendirilemeyen simetrik olmayan tabaklar, bazı özel refrakterler, çaydanlık, kase gibi sofrata takımları parçaları, biblo, vazo ve diğer süs eşyaları, lavabo, klozet, küvet gibi

sağlık gereçleri parçalarının şekillendirilmesinde yaş şekillendirme (slip döküm) yöntemi kullanılır [9,10,15].



Şekil 2.7. Slip döküm yöntemi ile şekillendirme [15].

### 2.5.3. Yarı yaş şekillendirme

#### 2.5.3.1. Serbest şekillendirme

Bu yöntemde, hazırlanan plastik çamur plakalar şeklinde açılarak veya sucuklar şeklinde yuvarlanarak ve bu parçaları ekleyerek şekil verilir. Günümüzde artistik çalışmalarda zaman zaman uygulanmaktadır [8].

#### 2.5.3.2. El tornasında çevirme

Bildiğimiz çömlekçi tablalarıdır. Kısmen havası alınan çamur tornanın döner tablasına konarak merkezlenir ve maharet kazanmış eller ile simetrik şekiller verilebilir. Genellikle çanak çömlek gibi basit seramik ürünlerin üretiminde kullanılır [8].

### 2.5.3.3. Yarı otomatik tornalar

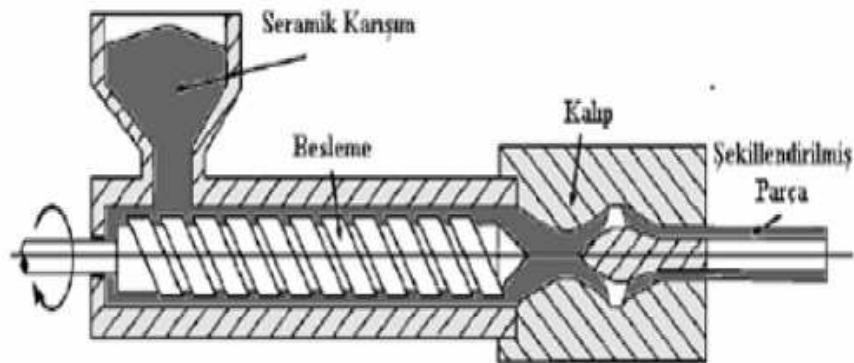
Tamamen havası alınan çamurun kullanıldığı nispeten otomasyon sağlanan bir sistemdir. Üretim; alçı kalıp içine veya üzerine o forma özel hazırlanmış şablonlarla hem ezilip hem de kazınmak suretiyle yapılır. Bu tür şekillendirme genellikle akçini (kaolen, kil kalker, feldspat ve kuvars' dan meydana gelen ve duvar karosu, mutfak eşyası ve süs eşyası yapımında kullanılan malzeme), fincan, kase, tabak gibi çeşitli sofras eşyası üretiminde kullanılır [8].

### 2.5.3.4. Otomatik tornalar

Genellikle imalat sayıları fazla sofras eşyasının şekillendirilmesi için kullanılır. El tornalarına nazaran hem kalıp, hem de üst şablon otomatik olup, çok hızlı üretim yapılabilir [8].

### 2.5.3.5. Ekstrüzyon

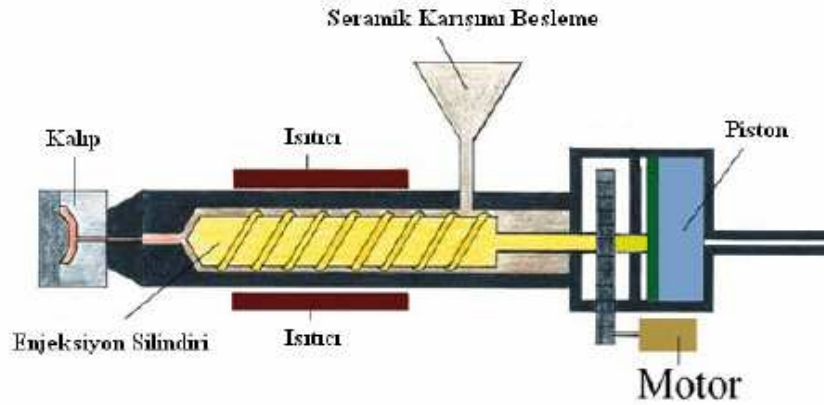
Uzunluğu genişliğinden fazla olan çubuk, profil veya tüp gibi seramik parçaların şekillendirilmesinde kullanılır. Seramik toz karışımına bağlayıcı eklenerek yapışkan bir hale getirilir, karışım iyice karıştırıldıktan sonra uygun şekilde kalıptan ekstrüze edilir (Şekil 2.8). Genellikle bağlayıcı miktarı %10 veya daha fazla olduğu için şekillendirme sonrası bağlayıcı giderme işlemi yapılır [10,15].



Şekil 2.8. Ekstrüzyon yöntemi ile şekillendirme [11].

### 2.5.3.6. Enjeksiyon

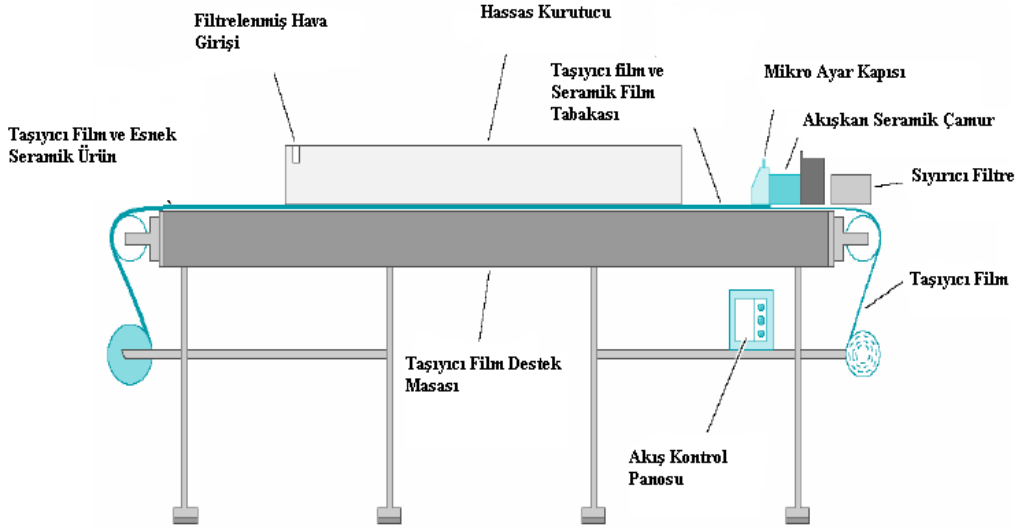
Enjeksiyon kalıplama teknolojisi farklı boyutlarda ve karmaşık şekilli seramik parçaların üretiminde kullanılmaktadır (Şekil 2.9). Bu proseste toz boyutu mikronun altındadır ve çeşitli termoplastik reçine plastiteyi arttırıcı katkı maddeleri ilave edilir. Aşınma direnci yüksek nozullar, ateşleme sistemlerindeki izolasyon parçaları, elektrostatik toz boya sistemlerinde kullanılan seramik parçalar gibi seramikler bu yöntemle üretilmektedir. Ekstrüzyon yönteminde olduğu gibi, seramik toz karışımına bağlayıcı eklenerek hamur haline getirilir. Uygun sıcaklığa ısıtılır ve basınç altında kalıp boşluğuna doldurulur [9].



Şekil 2.9. Enjeksiyon yöntemi ile şekillendirme [9,11].

### 2.5.3.7. Şerit döküm (Doktor blade)

Bu yöntemle, hazırlanmış slipten belirlenmiş kalınlıkta bant elde edilir. Şerit döküm yöntemi, inorganik seramik malzemenin sıvı içerisinde dağıldığı seramik çamurun hazırlanmasıyla başlar. Burada sıvı faz solvent içerisinde seyreltilmiş halde organik bağlayıcılar ile plastiteyi modifiye eden katkı maddeleri içermektedir. Hazırlanan çamur, düz bir yüzeye yayılır ve solventin uçurularak uzaklaşması sağlanır ve seramik katılaşır. Elektronik sanayinde, bilgisayarlarda kullanılan seramik malzemelerin yapımında kullanılan yöntemdir. Seramiğin saç haline dönüşmüş şeklidir, incecik ve düzdür [9,10,15].



Şekil 2.10. Şerit döküm yöntemi ile şekillendirme [10,15].

#### 2.5.3.8. Presleme

Bu yöntem ile vakum pres, filter pres veya mikserlerden elde edilen çamur basit el kalıpları veya otomatik presler ile tuğla, kiremit, yer plakası, şekilli refrakter tuğlalar gibi ürünler şekillendirilebilir [8].

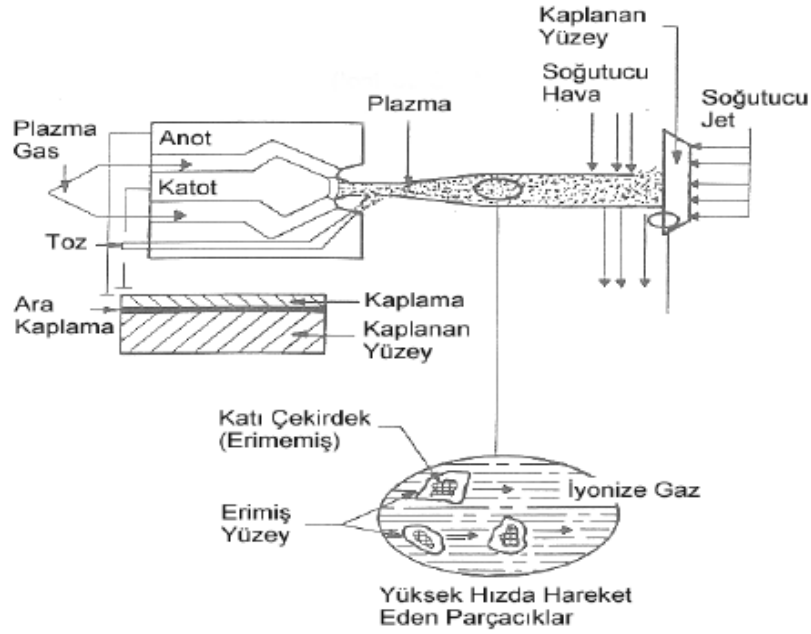
#### 2.5.4. Deri sertliğinde şekillendirme

Havasız alınmış ve çeşitli ölçülerde bloklara ayrılan çamur, döner bir tabla üzerinde kesici bıçaklarla dıştan şekillendirilir. Alçak ve yüksek gerilim izolatörleri bu şekilde üretilir [8].

#### 2.5.5. Plazma sprey kaplama ile şekillendirme

Kaplama malzemesinin plazma gazı içerisinde geçirilerek ergimiş halde kaplanacak malzeme üzerine püskürtülmesi plazma sprey kaplama tekniği adını alır. Bu teknikte, kaplanacak toz bir gaz eşliğinde gönderilmektedir. Aşağıda şekilde görüldüğü gibi oluşturulan plazmaya karıştırılan tozlar ergiyerek kaplanacak yüzeye yüksek bir hızla püskürtülmektedir. Plazma sprey kaplama

teknğinde argon, hidrojen ve azot gibi soy gazlar kullanıldığından kaplanacak malzemenin oksitlenmesi en az seviyede olmaktadır. Bu tekniğin en önemli avantajı yüksek plazma sıcaklığı sayesinde ergime sıcaklığı çok yüksek olan malzemelerin kaplamada kullanılmasına imkan vermesidir. Kaplama sırasında oluşan yüksek sıcaklık yardımıyla kristal oksitlerden camsı kaplamaların üretiminde de plazma sprej tekniği uygulanabilmektedir. Genellikle endüstriyel plazma sprej kaplama uygulamalarında, altlık ile kaplama arasında iyi bir termal genişleme uyumu sağlanması amacı ile bağ tabaka kullanılır. Aksi takdirde, oluşacak büyük termal gerilmeler kaplamada çatlamalara ve üretim sırasında delemantasyona neden olur [16].



Şekil 2.11. Plazma sprej yöntemi ile şekillendirme [16].

## 2.6. Seramik Malzemelerin Kurutulması ve Pişirilmesi

Kurutma olayı seramik teknolojisinde çok önemlidir. Seramik ürünler pişirilmeden önce kurutulurlar. Aksi halde pişme sırasında bünyede bulunan nem ürünün çatlamasına neden olur [9,10].



Kil tanelerinin çoğu hidratlı alumina silikatlar olup OH gruplarını içerirler. Kilin yapısında bulunan su yeterli bir sıcaklıkta bünyeden su buharı olarak çıkar. Seramik malzemelerde fiziksel ve kimyasal olmak üzere 2 çeşit su bulunur [10].

- 1) Fiziksel su (şekillendirme amacıyla ilave edilen su)
- 2) Kimyasal su (kimyasal formülde bulunan kimyasal su,  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ )

### 2.6.1. Seramik malzemelerden suyun uzaklaştırılma yöntemleri

Kurutma: Genellikle ısı verilerek yapılır.

Filtrasyon: Filter presle yapılır.

Sedimentasyon veya çöktürme: Çöken tanelerin dışındaki suyun atılması ile su uzaklaştırılır.

Santrifüj: Seramik malzemenin bir santrifüjden geçirilerek tanelerin kenarda ve suyun merkezde toplanması işlemidir.

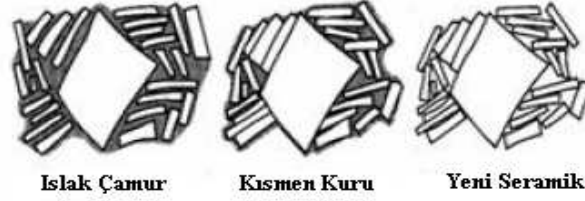
Elektro-osmos: Elektrik akımı uygulayarak su ile asılı malzemenin birbirinden ayrılması işlemidir.

Bu yöntemler arasında sadece kurutma yöntemi ile su tamamen uzaklaştırılır. Diğerlerinde %10 veya daha fazla su içeren pastalar kalır [10,14].

### 2.6.2. Seramik malzemelerin kurutma mekanizmaları

Kurutmada etkili olan olay fiziksel suyun buharlaşmasıdır. Kil tanelerinin çevreleyen su tabakasının etrafındaki elektriksel yük farklılığı kil tanelerini birbirinden uzakta tutmaya yarar. Tane aralarındaki boşluklar su ile doludur ve kurutma işleminin yapılmasıyla başlayan buharlaşma sonucunda bu su yavaş yavaş azalmaya başlar ve kil taneleri birbirine yaklaşır. Böylece hacimsel bir küçülme başlamış olur. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi kil taneleri birbirine dokunana kadar hacimsel küçülme devam eder. Taneleri kaplayan su filmi tamamen yok olur. Daha sonra, taneler arasında kalan su yüzeye doğru kapiler etki ile çıkmaya başlar ve kurutma işlemi daha az bir su seviyesi kalana kadar

devam eder. Kurutma işlemi sonunda taneler arası su tamamen giderilir ve seramik malzemenin kurutulması tamamlanır [9,10,12].



Şekil 2.12. Seramiklerin kurutma esnasındaki şekilsel görünimleri [10].

Kurutma işleminde dikkat edilmesi gereken en önemli adım, ısıtma hızının dengeli bir şekilde ayarlanarak yüzey ile parça içi sıcaklığın dengelenmesidir. İnce taneli bir yapının birim yüzey alanı kaba taneli yapıya göre daha fazladır. Dolayısıyla ince taneli yapıların yüzey alanı daha büyük olduğu için suya ihtiyacı daha fazladır ve daha fazla su ile şekillendirme yapılmaktadır. Kaba taneli bir yapıda yüzey alanı düşük olduğundan su ihtiyacı daha azdır.

Seramik malzemenin hacmi kurutma açısından önemlidir. Küçük parça da kuruma işlemi tamamlandığında büyük parçada halen su bulunmaktadır. Dolayısıyla kurutma işlemi yapılırken parça hacmi de göz önünde bulundurulmalıdır.

Isıtma hızı da kurutma işleminde önemlidir. Hızlı ısıtmada sadece yüzey suyu giderilmiş olur ve büyük hacimli parçalar zarar görür. Hızlı ısıtmada yüzeyden kurutma başlar. Merkez ile yüzey arasında sıcaklık farkı olduğu için termal gerilmeler meydana gelir ve suyun hızlı buharlaşma basıncıyla da parça parçalanır. Kurutma işlemi sırasında ısıtma, parçanın zarar görmemesi için yavaş olmalıdır [9,10,12].

### 2.6.3. Seramik malzemelerin kurutma yöntemleri

Ekonomik faktörlere bağlı olarak değişik kurutma yöntemleri uygulanır. Her üretici kendi şartlarına göre bu kurutma yöntemlerinden bir tanesini seçer ve uygular. Bu yöntemler aşağıda verilmiştir.

a) Doğal kurutma: Yığın şekilde seramik malzemelerin açık havada kurutulması işlemidir. Daha çok küçük atölyelerde, tuğla ve kiremit sanayinde, testi ve çömlek üretiminde çok kullanılır. Hava akımının fazla olması durumunda yüzeyle merkez arasındaki kuruma farklılıkları çatlamaya yol açabilir.

b) Sıcak zemin üzerinde kurutma: Seramik malzemeler genellikle kapalı bir ortamda buldukları zeminin ısıtılması suretiyle kurutulurlar.

c) Tünel kurutma: Uzun tünel şeklindeki fırınlarda vagonlara yüklenmiş seramik malzemeler ters akım prensibi ile kurutulur. Sıcak hava akımı ile vagonun ilerleyişi ters yöndedir. Bu tür tünel fırınlarda bir vagon tünele girerken diğerinin çıkışı sağlanarak sürekli olarak çalışırlar [8,10,14].

#### **2.6.4. Seramik malzemelerde pişme reaksiyonları**

Pişme işlemindeki reaksiyonlar çamur bünyesini oluşturan hammaddelere göre değişiklik gösterir. Reaksiyonlar sonucu genellikle yeni fazlar ve camsı faz oluşur. Kil içeren çamurlar için genel reaksiyonlar şöyledir [11];

Dehidratasyon reaksiyonları: Killi mase kurutulmasına rağmen bir miktar su içerir. Pişme fırınlarında bu su 150 °C' ye kadar buharlaşır. Bu sıcaklığa kadar fırından oldukça çok su buharı çıktığından buna "tütme periyodu" denir.

Oksidasyon reaksiyonları: Bu tür reaksiyonlar kildeki empüritelere kaynaklanır. Killerde genellikle empürite olarak organik kömürleşmiş maddeler, sülfür bileşikleri, prit ve diğer demir bileşikleri bulunur. Oksidasyon periyodu 350-950 °C arasında olup tütme periyodu ile çakışır. Bu sıcaklıklar arasında organik maddeler yanar ve demir bileşikleri okside olur.

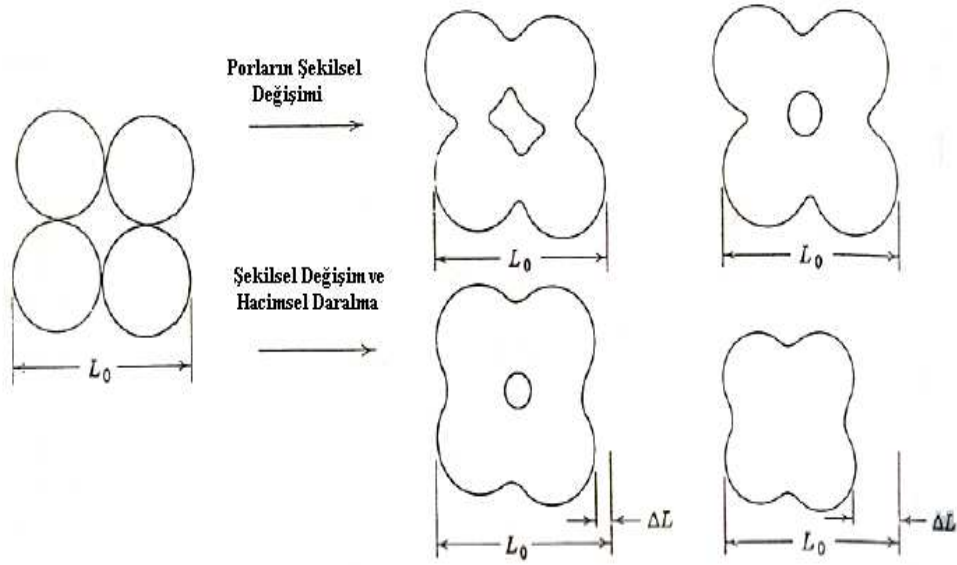
Diğer reaksiyonlar: Killere ayrıca empürite olarak ince dağılmış  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{MgSO}_4$  de bulundurulur. Bu reaksiyonlar 600-800 °C' de gerçekleşirler. Eğer oluşan sülfatlar pişen mase içerisinde ayrılmadan kalırsa "pamuklaşma" denen olay olur.

Şişme reaksiyonları: Bu seramik masenin vitrifikasyon periyodu sırasında, gaz oluşumu sonucu bünyenin şişmesi ve kabarması olayıdır [11].

## **2.7. Seramik Malzemelerin Sinterlenme Davranışı**

Sinterleme; bir seramik bünyede, birbirleri ile temas halinde bulunan tanelerin, yüksek sıcaklıklarda birbirine kaynarak yapışması prosesi ve böylece bünyenin yoğunluk ile boyutlarında meydana gelen değişimdir. Sinterleme işlemi kurutma işleminden sonra yapılan bir işlemdir.

Seramik tozları, şekillendirme sırasında sıkışarak malzemedeki porozite miktarı bir miktar azalır. Kuruma ile tozlar tamamen birbiri ile temas haline gelir. Ancak, malzeme henüz kompakt hale gelmemiştir. Tozlar arasında boşluklar mevcuttur. Seramik malzemenin cinsine, tane boyutuna ve şekillendirme prosesine bağlı olarak %25-60 mertebesinde porozite içerir. Mukavemet, saydamlık, ısıl iletkenlik gibi özellikler için yapıdaki mevcut porozitenin elimine edilmesi gerekir. Pişme sırasında, difüzyon hızlandığı için birbiri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucu tozlar birbirine aralarında boyun oluşturarak kenetlenir. Böylece, porozite miktarı azalır ve yoğunlaşma sağlanır. Bu sırada porların şekilleri de küreleşir. İdeal bir sinterleme sonunda porozite tamamen ortadan kalkar ve malzeme kompakt bir kütle haline gelir. Şekil 2.13' de, sinterleme sırasında tozların birbirine kenetlenmesi ve porozite miktarı ile por morfolojisinin değişimi görülmektedir.



Şekil 2.13. Seramik malzemelerde sinterlenmesi esnasındaki boyun oluşumu [9].

İlk aşamada birbirine değen taneler boyun oluşturur. Oluşan boyunun çapının tane çapına oranı  $1/5$ ' tir. İkinci aşamada malzemenin yoğunluğu teorik yoğunluğun %90-95' ine ulaşır. Bu aşamada gözenekler hala birbirleri ile bağıntılıdır. Eğer tane büyümesi yoksa gözenek miktarının azalması zamanla doğru orantılıdır. Son aşama taneler arasında kapalı olarak kalan gözeneklerin tane sınırlarından difüzyon yolu ile uzaklaştırılmasıdır. Bu proses oldukça yavaştır. Bu nedenle klasik sinterlemede %100 teorik yoğunluğa ulaşmak zordur. Eğer sinterlemede hızlı tane büyümesi görülürse gözenekler tane içerisinde kalabilir. Bu durumda seramiği gözeneklerden arındırmak hemen hemen imkansızdır [9].

Sinterleme sırasında;

- Bünye pekişir, yoğunlaşma meydana gelir ve mukavemet artar,
- Küçülme meydana gelir,
- Porların şekli değişir, küçülür veya tamamen kaybolur,
- Ortalama tane boyutu büyür.
- Birden fazla oksitten meydana gelen sistemlerde yeni fazlar oluşur.

Sinterleme prosesini etkileyen faktörler;

- a) Hammaddenin nitelikleri,
- b) Şekillendirme koşulları,
- c) Safsızlık veya katkı maddeleri,
- d) Sinterleme süresi
- e) Sinterleme sıcaklığı,
- f) Sinterleme atmosferi.

Sıcaklık ve sürenin sinterleme prosesi üzerine etkileri;

- a) Küçülme hızı geçen süreyle birlikte azalır.
- b) Yoğunluk, limit değerine doğru yaklaşır.
- c) Sinterleme hızı sıcaklıkla beraber artar.
- d) Ulaşılan yoğunluk sıcaklıkla beraber yükselir [10].

### 2.7.1. Sinterleme sıcaklığı

Farklı bileşimler farklı sıcaklıklarda sinterlenir. Örneğin porselen seramik malzemeler, 1200 -1450 °C arasında sinterlenebilir. Sinterleme sıcaklığı, ergime sıcaklığından daha düşüktür [10].

$$T_{\text{sinter}} < T_{\text{ergime}}$$

Tek bir malzemedan oluşan tek bileşenli sistemlerde sinterleme sıcaklığı malzemenin ergime sıcaklığının yaklaşık 0,8 katıdır. Çok bileşenli sistemlerde ise ergime sıcaklığı, bileşimdeki en düşük ergime sıcaklığına sahip malzemenin ergime sıcaklığının hemen altındadır. Tamman sıcaklığı, ilk sinterlemenin başladığı sıcaklıktır. Tamman sıcaklığında atomlar harekete geçer ve difüzyon başlar. Kristal yapıda bozunmanın meydana gelmesiyle beraber ilk sıvılaşıma da tamman sıcaklığında başlar.

$$\text{Tamman sıcaklığı} = T_{\text{ergime}} \times 0,53$$

Sinterleme, tamman sıcaklığı ile başlar ve sinterleme sıcaklığı bu noktanın üzerinde seçilmelidir. Örneğin alüminanın ( $Al_2O_3$ ) ergime sıcaklığı 2050 °C, tamman sıcaklığı 1086 °C ve sinterleme sıcaklığı da 1400 °C' dir [11].

$$T_{ergime} > T_{sinter} > T_{Tamman}$$

### 2.7.2. Seramik malzemelerin sinterleme mekanizmaları

Sinterleme mekanizmaları tamamen malzemenin taşınımına bağlıdır. Başlıca atomların yayınması (yüzeysel ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Sinterlemeyi sağlayan itici güç serbest yüzey enerjisindeki azalmadır. Sinterleme ile yoğunlaşmanın sağlanması çeşitli şekillerde yapılabilir [9].

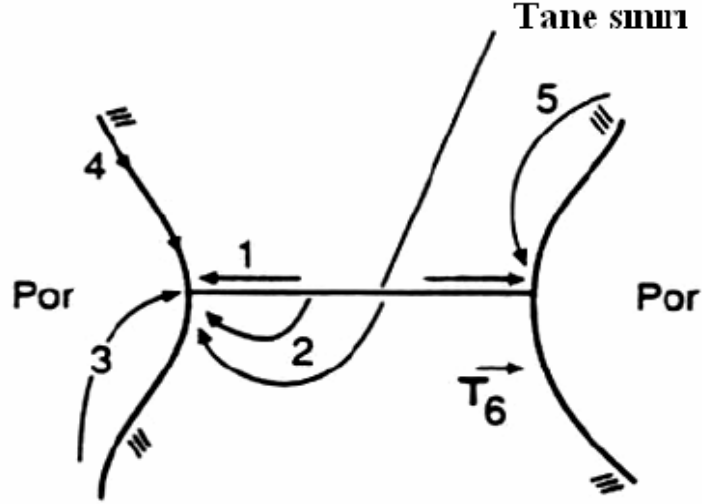
- 1) Katı hal sinterlemesi
- 2) Sıvı faz sinterlemesi
- 3) Reaktif sıvı sinterlemesi
- 4) Buhar faz sinterlemesi.

#### 2.7.2.1. Katı hal sinterlemesi

Katı hal sinterlemesi, yayınma (difüzyon) ile malzeme taşınımını içerir. Bu proses için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. Atomların yayınması ile atom boşluklarının yayınması zıt yöndedir. Boyun bölgesi, atom boşlukları için kaynak ve tozların yüzeyleri de göç bölgesidir (Şekil 2.14) [9].

Yüzey alanındaki azalma ve dolayısıyla yüzey serbest enerjisindeki düşüş, yoğunlaşma ile sonuçlanan serbest enerji değişimini meydana getirir. Bu aynı zamanda, yeni fakat daha düşük enerjili katı-katı ara yüzeyinin oluşumu ile birlikte meydana gelir. Malzeme transferi, kavisli bir yüzeyin iki tarafındaki basınç ve enerji farklılığından meydana gelir. Tane boyutu ve kavis çapı küçüldükçe, bu

etkiler daha kuvvetlenir. Bu da, seramik teknolojisinin niye ince tane kullanımına dayandığını açıklayan bir olgudur [9,10]. Katı hal sinterlemede alternatif akım yolları Tablo 2.3' de verilmiştir.



Şekil 2.14. Katı hal sinterlemede alternatif akım yolları [10].

Tablo 2.3. Katı hal sinterlemede alternatif akım yolları [10].

| Mekanizma | Akım Yolu             | Malzeme Kaynağı | Hedef | Açıklama       |
|-----------|-----------------------|-----------------|-------|----------------|
| 1         | Tane Sınırı Sifüzyonu | Tane Sınırı     | Boyun | Yoğunlaşma Var |
| 2         | Kütle Difüzyonu       | Tane Sınırı     | Boyun | Yoğunlaşma Var |
| 3         | Buharlaşma Yoğunlaşma | Yüzey           | Boyun | Yoğunlaşma Yok |
| 4         | Yüzey Difüzyonu       | Yüzey           | Boyun | Yoğunlaşma Yok |
| 5         | Kütle Difüzyonu       | Yüzey           | Boyun | Yoğunlaşma Yok |
| 6         | Kütle Difüzyonu       | Dislokasyon     | Boyun | Yoğunlaşma Var |



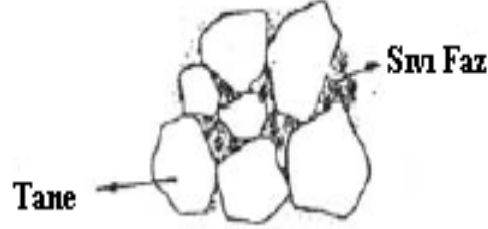
### 2.7.2.2. Sıvı faz sinterlemesi

Bu proste sinterleme sıcaklığında, fazlardan biri sıvı haldedir. Bu durum özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterlenmesinde görülür. Sıvı faz katı haldeki tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda 1000 psi' ye varan yüksek kapiler basınç meydana gelir. İnce tozlarda, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleme kolaylaşır. Sıvı faz sinterlemesi, silikat sistemlerinde geniş ölçüde uygulanır. Bu sistemde sıvı fazın miktarı minimum tutulur ve miktarı hiçbir zaman %20' yi geçmez. Sıvı fazın ıslatma açısı sinterlemeye etki eden önemli bir parametre olup, bu proste ıslatma açısının mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir. Sıvı faz sinterlemesinde seramik tozları düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenebilir. Sıvı faz sinterlemesi ile üretilen malzemeler düşük sıcaklıkta kullanılabilirler. Örneğin elektronik seramiklerin üretimi için uygun bir yöntemdir.

Sıvı faz sinterlemesi, düşük sıcaklıklarda cam faz oluşturan silikatlarla teşvik edilen veya gerçekleştirilen sinterleme mekanizmasıdır ve silikat sistemlerinin çoğunda geçerli olan pişirme oluşumudur. Sinterleme sıcaklığında meydana gelen yüksek viskoziteli sıvı silikat bünyede bir bağlayıcı görevi görür (Şekil 2.15). Camsı fazın oluşması için mutlaka  $SiO_2$  veya alkaliler olmalıdır. Alkaliler ergime sıcaklığını düşürerek flaks etkisi yaparlar ve böylece cam faz oluştururlar. Oluşturulan camsı faz katı taneler arasında ederek taneleri sarar ve tıpkı bir yapışkanın yapıştırması gibi seramik taneleri birbirine bağlar. Camsı faz, bünyedeki silikatlardan kaynaklanır. İyi bir pişirme ve sinterleme için sıvı fazın viskozite ve miktarının bünyede deformasyon meydana getirmeden yeterli süre içinde sinterlenmeyi sağlayabilmesi gerekir. Sıvı fazın ıslatma açısı önemli bir parametredir ve mümkün olduğu kadar düşük olması gerekir.

Sıvı faz sinterlemesinin oluşabilmesi için; sıvı faz oluşturması için ilave edilen malzemenin ergime sıcaklığı sinterlenecek malzemenin daha düşük olmalıdır. İlave edilen malzeme, sinterlenecek ana yüzeyi ıslatabilmelidir. Ayrıca, ilave edilen malzeme, katı tane ile reaksiyona girip, çözelti oluşturabilmelidir. Sıvı faz ile sinterlemede, katı fazın sıvı içerisinde bir miktar çözünürlüğü vardır. Bu

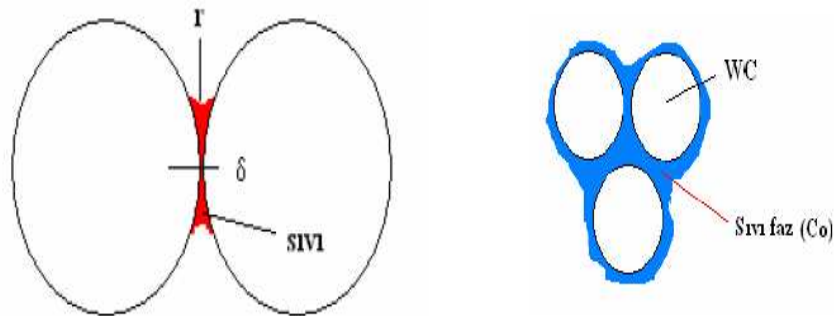
prosesin bir başka yönü de, çözültiden çökelen yeni katı faz ile yoğunlukta artış sağlanmasıdır [9].



Şekil 2.15. Sıvı faz ile sinterlemede tane ve sıvı faz görünümü [10].

### 2.7.2.3. Reaktif sıvı sinterlemesi

Ergime sıcaklıkları yüksek olan seramik malzemelerin veya oksitlerin sinterlenmelerini kolaylaştırmak amacıyla ilave edilen ve düşük sıcaklıkta ergiyen reaktif bir malzeme ile yapılan sinterleme işlemidir. Sıvı faz sinterlenmesine benzerdir. Fakat sıvı ya bileşimini değiştirir veya ayrışarak kaybolur. Bu işlem, sinterleme sıcaklığında, katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarda çözünebildiği sistemlere uygulanabilir. Örnek olarak sermetler, bağlanmış karbürler, ( $MgO + \%2 Al_2O_3 +$  alkali toprak silikatları) verilebilir. Bu işlemde, sıvı fazdaki negatif eğrilik yarıçapı, katı tozlara kıyasla negatif basınç oluşturur ve tozları bir arada tutar. Bu arada  $\delta$  bölgesinde oluşan basma kuvvetleri sıvı içerisinde katının çözünürlülüğünü artırır (Şekil 2.16). Böylece tozlar arasındaki malzeme çözünerek birbirine kenetlenir [9,10].



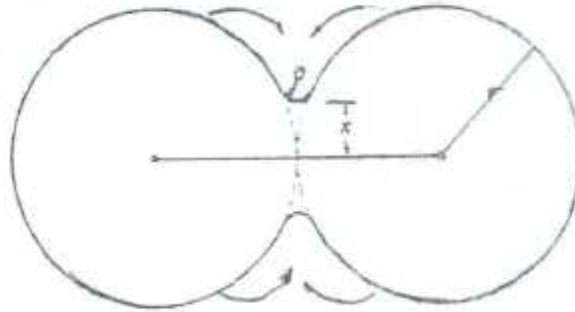
Şekil 2.16. Reaktif sıvı sinterlemesinin teorik gösterimi [10].

WC' ün ergime sıcaklığı 2775 °C' dir ve sinterlenmesi için çok yüksek sıcaklıklara çıkılması gereklidir. Bu yüzden WC' ün sinterlenmesi için %1-5 arasında kobalt ilave edilir. Kobalt ilavesiyle reaktif sıvı sinterlemesi yapılır [10].

#### 2.7.2.4. Buhar faz sinterlemesi

Buhar fazı sinterlenmesi sadece birkaç sistemde önem taşır. Bu prosesin itici gücü, yüzey eğriliği nedeniyle buhar basıncında meydana gelen farktır. Tozların yüzeyi, pozitif eğrilik yarıçapına sahip olup buhar basıncı yüksektir. Diğer taraftan, iki tozun birbirine temas ettiği boyun bölgesinde eğrilik çapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür. Böylece yüksek buhar basıncından yani yüzeyden düşük buhar basıncına yani boyuna malzeme taşınımı olur. Böylece, porların morfolojisi (şekli) değişebilirken densifikasyon (yoğunlaşma) sağlanmaz (Şekil 2.17) [9].

#### Malzeme Transferi



Şekil 2.17. Buhar fazı sinterlenmesinin teorik gösterimi [9].

## **BÖLÜM 3. KOMPOZİT MALZEMELER**

### **3.1. Kompozit**

İstenen amaç için tek başlarına uygun olmayan farklı iki veya daha fazla malzemeyi istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirilerek elde edilen malzemeye kompozit malzeme denir [17].

İç yapıları çıplak gözle incelendiğinde (makroskobik muayene) yapı bileşenlerinin seçilip ayırt edilmesi mümkündür. Yapılarında birden fazla sayıda fazın yer aldığı klasik alaşımlar ise makro ölçüde homojen olmalarına rağmen mikro ölçüde (mikroskobik muayene ile seçilebilen) heterojen malzemelerdir.

Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içinde çözünmezler, kimyasal olarak inert davranırlar. Ancak özellikle metalik sistemlerde düşük oranlarda bile olsa, bir miktar çözünme bileşenler arasında kompozit özelliklerini etkileyebilen ara yüzey reaksiyonları görülebilir.

Kompozit malzemelerde çekirdek olarak kullanılan bir fiber malzeme bulunmakta, bu malzemenin çevresinde hacimsel olarak çoğunluğu oluşturan bir matris malzeme bulunmaktadır. Bu iki malzeme grubundan, fiber malzeme kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğini, matris malzeme ise plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rol oynamakta ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir. Matris olarak kullanılan malzemenin bir amacı da fiber malzemeleri yük altında bir arada tutabilmek ve yükü lifler arasında homojen olarak dağıtmaktır. Böylece fiber malzemelerde plastik deformasyon gerçekleştiğinde ortaya çıkacak çatlak ilerlemesi olayının önüne geçilmiş olur [17].

Bir malzemenin kompozit malzeme olarak kabul edilebilmesi için aşağıda sayılan şartları sağlamış olması gerekmektedir [17];

- 1) İnsan tarafından üretilmelidir.
- 2) Farklı bileşenlerle beraber kimyasal olarak birbirinden farklı en azından iki malzeme kombinasyonundan oluşmalıdır.
- 3) Kompozit malzemeyi oluşturan ayrı malzemeler üç boyutlu olarak birleşmelidirler.
- 4) Kompozit kendisini meydana getiren bileşenlerin tek başlarına sahip olamayacakları özellikleri göstermelidir.

### **3.2. Kompozit Teknolojisinin Gelişimi**

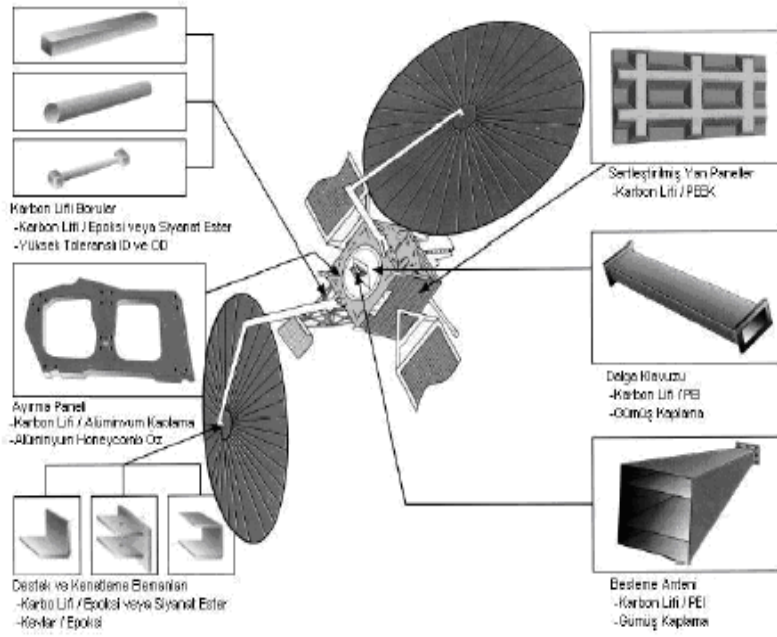
Kompozit malzemelerin bilinen en eski ve en geniş kullanım alanı inşaat sektörüdür. Saman ile liflendirilmiş çamurdan yapılan duvarlar ilk kompozit malzeme örneklerindedir. Bugün taş, kum, kireç, demir, ve çimento ile oluşturulan kompozit malzeme evlerimizi oluşturmaktadır. Kompozit malzemeye en güncel örneklerden biri de kağıttır. Selüloz ve reçineden oluşan kağıt, günümüzde yaşamımızın her alanında eşsiz bir kullanım aracı olarak insanlığın hizmetine sunulmuştur. Günümüzde kompozit malzemelerin kullanım alanı çok geniş boyutlara ulaşmıştır. Kompozit malzemelerin başlıca kullanım alanları ve bu alanlarda sağlanan avantajlar şu şekilde sıralanabilir;

**Şehircilik :** Bu alanda kompozitler, toplu konut yapımında, çevre güzelleştirme çalışmalarında (heykel, banklar, elektrik direkleri v.b) kullanılmaktadır. Üreticinin çok sayıda standart ürünü kısa zamanda imal edebilmesi, montajdan tasarruf ve ucuz maliyet imkanları, kullanıcıya da yüksek izolasyon kapasitesi, hafiflik ve yüksek mekanik dayanım imkanları sağlamaktadır.

**Ev aletleri :** Masa, sandalye, televizyon kabinleri, dikiş makinesi parçaları, saç kurutma makinesi gibi çok kullanılan ev aletlerinde ve dekoratif ev eşyalarında kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Bu şekilde komple ve karışık parça

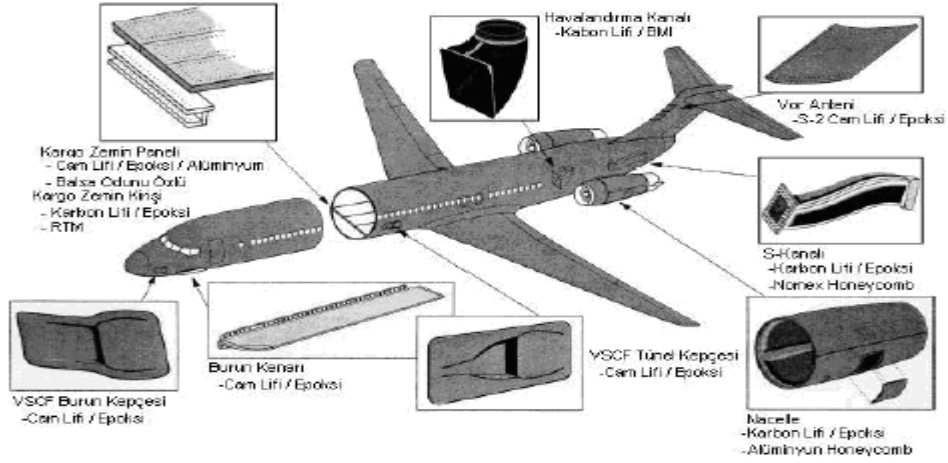
üretimi, montaj kolaylığı, elektriksel etkilerden korunum ve hafiflik gibi avantajlar sağlamaktadır.

Elektrik ve elektronik sanayi : Kompozitler, başta elektriksel izolasyon olmak üzere her tür elektrik ve elektronik malzemenin yapımında kullanılmaktadır. Uydularda kullanılan bazı kompozit malzemeler aşağıda Şekil 3.1’de verilmiştir [17,18,19].



Şekil 3.1. Uydu bileşenlerinde kullanılan kompozit malzemeler [20].

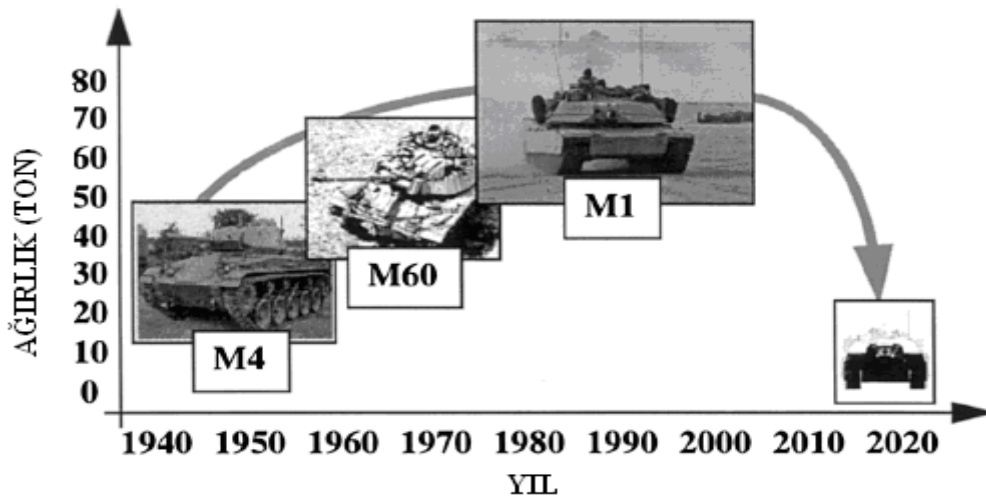
Havacılık sanayi : Havacılık sanayisinde kompozitler, gün geçtikçe daha geniş bir uygulama alanına sahip olmaktadır. Planör gövdesi, uçak modelleri, uçak gövde ve iç dekorasyonu, helikopter parçaları ve uzay araçlarında başarıyla kullanılmaktadır (Şekil 3.2). Daha hafif malzemeyle atmosfer şartlarına dayanım ve yüksek mukavemet sağlanmaktadır [17,18].



Şekil 3.2. Uçaklarda kullanılan kompozit malzemeler [21].

Otomotiv sanayi : Bu alanda kompozitlerden oluşan başlıca ürünler; otomobil kaportası parçaları, iç donanımı, bazı motor parçaları, tamponlar ve otomobil lastikleridir [17,18].

Savunma sanayi : Tankların kapakları ve çalışma kabinleri yapımında da kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Bu şekilde üretimde kullanılan parça sayısı azaltılabilmekte, tek parça üretim mümkün olmaktadır. Ayrıca elektrik izolasyon malzemelerinden de tasarruf sağlanmaktadır.



Şekil 3.3. Tanklarda kullanılan kompozit malzemelerin tarihsel gelişimi [19].

İnşaat sektörü : Cephe korumaları, tatil evleri, büfeler, otobüs durakları, soğuk hava depoları, inşaat kalıpları birer kompozit malzeme uygulamalarıdır. Tasarım esnek ve kolay olmakta, nakliye ve montajda büyük avantajlar sağlanmaktadır. İzolasyon problemi çözülmekte ve bakım giderleri azalmaktadır.

Tarım sektörü : Seralar, tahıl toplama siloları, su boruları ve sulama kanalları yapımında kompozitler özel bir öneme sahiptirler. Kompozit malzemelerden yapılan bu örnekler ışık geçirgenliği, tabiat şartlarına ve korozyona dayanıklılık, düşük yatırım ve kolay montaj gibi avantajlar sağlamaktadır [17,18].

### **3.3. Kompozit Malzemelerin Avantajları ve Dezavantajları**

Kompozit malzemelerin birçok özelliklerinin metallerinkine göre çok farklılıklar göstermesinden dolayı, metal malzemelere göre önem kazanmışlardır. Kompozitlerin özgül ağırlıklarının düşük oluşu hafif konstrüksiyonlarda kullanımda büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bunun yanında, fiber takviyeli kompozit malzemelerin korozyona dayanımları, ısı, ses ve elektrik izolasyonu sağlamaları da ilgili kullanım alanları için bir üstünlük sağlamaktadır. Aşağıda bu malzemelerin avantajlı olan ve olmayan yanları kısaca ele alınmıştır. Kompozit malzemelerin dezavantajlı yanlarını ortadan kaldırmaya yönelik teorik çalışmalar yapılmakta olup, bu çalışmaların olumlu sonuçlanması halinde kompozit malzemeler metalik malzemelerin yerini alabilecektir.

**Yüksek mukavemet :** Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemeti birçok metalik malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca kalıplama özelliklerinden dolayı kompozitlere istenen yönde ve bölgede gerekli mukavemet verilebilir. Böylece malzemedeki tasarruf yapılarak, daha hafif ve ucuz ürünler elde edilir.

**Kolay şekillendirebilme :** Büyük ve kompleks parçalar tek işlemlerle bir parça halinde kalıplanabilir. Bu da malzeme ve işçilikten kazanç sağlar.

**Elektriksel özellikler :** Uygun malzemelerin seçilmesiyle çok üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit ürünler elde edilebilir. Bugün büyük enerji nakil



hatlarında kompozitler iyi bir iletken ve gerektiğinde de başka bir yapıda, iyi bir yalıtkan malzemesi olarak kullanılabilirler.

Korozyona ve kimyasal etkilere karşı mukavemet : Kompozitler, hava etkilerinden, korozyondan ve çoğu kimyasal etkilerden zarar görmezler. Bu özellikleri nedeniyle kompozit malzemeler kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörler, tekne ve diğer deniz araçları yapımında güvenle kullanılmaktadır. Özellikle korozyona karşı mukavemetli olması, endüstride birçok alanda avantaj sağlamaktadır.

Isıya ve ateşe dayanıklılığı : Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bazı özel katkı maddeleri ile kompozitlerin ısıya dayanımı artırılabilir.

Kalıcı renklendirme : Kompozit malzemeye, kalıplama esnasında reçineye ilave edilen pigmentler sayesinde istenen renk verilebilir. Bu işlem ek bir masraf ve işçilik gerektirmez.

Titreşim sönümlendirme : Kompozit malzemelerde süneklik nedeniyle doğal bir titreşim sönümleme ve şok yutabilme özelliği vardır. Çatlak yürümesi olayı da böylece minimize edilmiş olmaktadır.

Bütün bu olumlu yanların dışında kompozit malzemelerin uygun olmayan yanları da şu şekilde sıralanabilir;

- a) Kompozit malzemelerdeki hava zerrecikleri malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz etkilemektedir.
- b) Kompozit malzemeler değişik doğrultularda farklı mekanik özellikler gösterirler.
- c) Aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerleri farklılıklar gösterir.

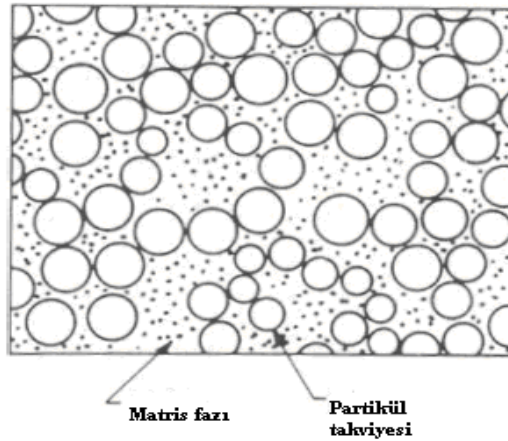
d) Kompozit malzemelerin delik delme, kesme türü operasyonları liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilemez.

Görüldüğü gibi kompozit malzemeler, bazı dezavantajlarına rağmen çelik ve alüminyuma göre birçok avantaja sahiptir. Bu özellikleri ile kompozitler otomobil gövde ve tamponlarından deniz teknelerine, bina cephe ve panolarından komple banyo ünitelerine, ev eşyalarından tarım araçlarına kadar bir çok sanayi kolunda problemleri çözümlenecek bir malzemedir [17].

### 3.4. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

#### 3.4.1. Partikül (parçacık) esaslı kompozitler

Rijitlik ve mukavemette artış sağlayan küçük granül dolgu maddesi ilavesi ile şekillendirilirler. Partikül kompozitler, bir veya iki boyutlu makroskobik partiküllerin veya sıfır boyutlu olarak kabul edilen çok küçük mikroskobik partiküllerin matris fazı ile oluşturdukları malzemelerdir (Şekil 3.4). Makroskobik veya mikroskobik boyutlu partiküller kompozit malzeme özelliklerini farklı şekilde etkilerler. Partikül takviyeli kompozitleri fiber ve pul kompozitlerden ayırt eden karakteristik özellikleri, partiküllerin matris içinde tamamen rasgele dağılması ve bu nedenle malzemenin izotropik özellik göstermemesidir. Partikül esaslı kompozitlerin maliyeti düşük ve rijitliği de oldukça iyidir [18].



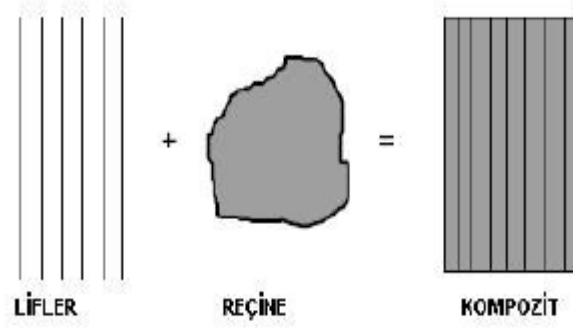
Şekil 3.4. Parçacık esaslı kompozit [20].

### 3.4.2. Lamel esash kompozitler

Yüksek yük taşıma kabiliyeti olan büyük uzunluk/çap oranında dolgu maddesi ilave edilerek üretilir. Matris içinde yer alan lamellerin konsantrasyonu düşük olabileceği gibi birbiri ile temas etmelerini sağlayacak derecede yüksek değerlerde olabilir. Lamel asalsı sistemin maliyeti biraz daha fazla, ancak mukavemet özellikleri iyidir [18].

### 3.4.3. Fiber esash kompozitler

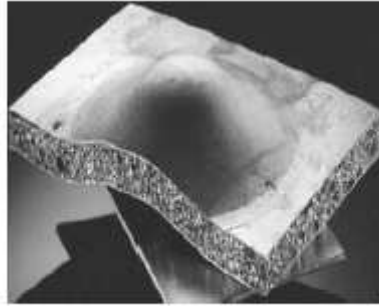
Birçok özelliğe artış sağlayan, yüksek etkinliği olan liflerin ilavesiyle elde edilir. Mühendislikte kullanılan malzemelerin pek çoğu fiber şeklinde üretildiklerinde mukavemet ve rijitlikleri kütle hallerindeki değerlerinden çok üstünde olabilmektedirler. Örneğin karbon fiberlerin çekme mukavemeti kütle halindeki grafitten elli kat rijitliği üç kat daha yüksektir. Fiberlerin bu özelliğinin fark edilmesi ile fiber kompozitlerin üretilmesi süreci başlamıştır. Günümüzdeki düşük performanslı ev eşyalarından roket motorlarına kadar kullanım alanı bulan malzemeler olmuşlardır. Fiberler, yapı içerisinde kesintisiz uzayan sürekli fiberler veya uzun fiberlerin kesilmesiyle elde edilen süreksiz fiberler veya elyaflar şeklinde olabilirler. Fiber matris kompozitlerinin mühendislik performansını etkileyen en önemli faktörler; fiberlerin şekli, uzunluğu, yönlendirilmesi, matrisin mekanik özellikleri ve fiber-matris ara yüzey özellikleridir. Fiberler dairesel olduğu gibi nadiren dikdörtgen, heksagonal, poligonal ve içi boş dairesel kesitli olabilir. Bu kesitlerin bazı artı özellikleri olmaları birlikte (paketleme, yüksek mukavemet v.b) dairesel kesitler maliyeti ve kullanım kolaylığı ile üstünlük sağlar. Sürekli fiberlerle çalışmak genelde daha kolay olmakla beraber tasarım serbestliği süreksizlere göre çok daha sınırlıdır. Sürekli fiberler süreksizlerden daha iyi yönlendirme göstermelerine karşılık, süreksiz fiberlerin kullanılması daha pratik sonuçlar vermektedir [18]. Aşağıdaki şekilde şematik olarak lifler kullanılarak kompozit malzeme üretimi gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Lif ve reçine kullanarak kompozit malzemenin üretilmesi [19].

#### 3.4.4. Dolgu kompozitler

Üç boyutlu sürekli bir matris malzemesinin yine üç boyutlu dolgu maddesi ile doldurulması ile oluşan malzemelerdir. Matris çeşitli geometrik şekillere sahip bir iskelet veya şebeke yapısındadır (Şekil 3.6). Düzgün petekler, hücreler veya süngere benzeyen gözenekli yapılar arasında metalik, organik veya seramik esaslı dolgu maddeleri yer alabilir. Optimum özelliklere sahip kompozitlerin üretimi için birbiri içinde çözünmeyen, kimyasal reaksiyon vermeyen bileşenlerin seçilmesi gerekir [18].

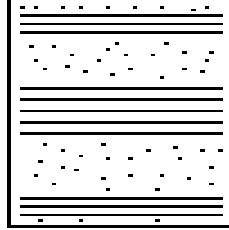


Şekil 3.6. Dolgusal yapılı kompozit [19].

#### 3.4.5. Tabaka yapılı kompozitler

Farklı özelliklere sahip en az iki tabakanın kombinasyonundan oluşur (Şekil 3.7). Çok değişik kombinasyonlarla tabakalanmış kompozitlerin üretimi mümkündür. Korozyon direnci zayıf metaller üzerine, daha yüksek dirençli metallerin veya

plastiklerin kaplanmasıyla korozyon özelliğinin, yumuşak malzemelerin sert malzemelerle birleştirilmesiyle sertlik ve aşınma direncinin, farklı fiber yönelmesine sahip tek tabakaların birleştirilmesiyle çok yönlü yük taşıma özelliğinin geliştirilmesi mümkün olmuştur [18].



Şekil 3.7. Tabaka yapılı kompozit [19].

### 3.5. Kompozit Malzeme Türleri

#### 3.5.1. Polimer esaslı kompozitler

Burada fiber olarak kullanılan plastik, yük taşıyıcı bir özelliğe sahip iken, matris olarak kullanılan plastik, esneklik verici, darbe emici yada istenen amaca göre kullanılan plastiğin özelliğine sahip olmaktadır. Kullanılabilecek plastik türleri de iki ayrı sınıfta incelenebilir.

**Termo-plastikler:** Bu plastikler, ısıtıldığında yumuşar ve şekillendirildikten sonra soğutulduğunda sertleşir. Bu işlem sırasında plastiğin mikro yapısında herhangi bir değişiklik söz konusu değildir. Genellikle 5-50 °C arasındaki sıcaklıklarda kullanılabilirler. Bu gruba giren plastikler olarak; naylon, polietilen, karbon florür, akrilikler, selülozikler, viniller sayılabilir.

**Termoset-plastikler:** Bu plastikler, ısıtılıp şekillendirildikten sonra soğutulduklarında artık mikro yapıda oluşan değişim nedeniyle eski yapıya dönüşüm mümkün olmamaktadır. Bu grubun belli başlı plastikleri ise; polyesterler, epoksiler, alkitler, aminler olarak verilebilir [17].

Polimer matriksli kompozitler kendi içinde üç gruba ayrılabilir;

### 1) Plastik - metal fiber kompozitler

Bu tür kompozitler, endüstride çok kullanılan bir tür olan metal fiber takviyeli plastikten oluşurlar ve oldukça mukavemetli ve hafiftirler. Bu kompozitler, metal fiberlerin (bakır, bronz, alüminyum, çelik v.b) polietilen ve polipropilen plastiklerini takviyelendirilmesi amacıyla elde edilmekte ve kullanılmaktadır. Özellikle deformasyon yönünden takviyelendirilme yaygın olarak kullanılmakta ve iyi bir verim alınmaktadır.

### 2) Plastik-cam elyaf kompozitler

Bu kompozitler isteğe göre termoplastiklerin veya termoset plastikten oluşan matris ve cam liflerin uygun kompozisyonlarından üretilmektedir. Mekanik ve fiziksel özellikleri nedeniyle cam lifler birçok durumda metal, asbest, sentetik elyaf ve pamuk ipliği gibi liflere tercih edilebilirler. Ancak cam elyafı kompozitler, büyük kuvvetleri iletmelerine rağmen camın kırılğan olmasından dolayı çok küçük dirençlidirler. Bu tür malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kullanılan plastik reçineler uygun seçilerek istenilen şekle sokulabilir. Plastik reçineler de, daha önce belirtildiği gibi termoplastik ve termoset türündedir. Termoset plastikler, fiberlerin düzgün oryantasyonu ile yüksek mukavemete ulaşabilirler. Cam elyaf takviyeleri ile en çok kullanılan plastik reçineler, polyesterlerdir.

### 3) Plastik - köpük kompozitler

Bu kompozitlerde plastik, fiber konumunda, köpük ise matris konumundadır. Köpükler, hücreli yapıya sahip, düşük yoğunlukta, gözenekli ve doğal halde bulunduğu gibi, büyük bir kısmı sentetik olarak imal edilmiş hafif maddelerdir. Köpük, hücre yapısına göre sert, kırılğan, yumuşak yada elastik olabilmektedir [17].

### 3.5.2. Metal matrisli kompozitler

Üretimleri zor olup maliyeti yüksek olmasına karşın, metal matris malzemesi kompozitin tokluğunu önemli ölçüde arttırmakta ve yüksek sıcaklık etkisindeki uygulamalara olanak vermektedir. Metalik fiberler ile takviye edilmiş metal matrisli kompozitler, her iki fazın uyumlu çalışması ile yüksek sıcaklıkta, yüksek mukavemet özelliklerini vermektedirler. Bakır ve alüminyum matrisli, wolfram veya molibden fiberli kompozitler ve Al-Cu kompoziti, bize bu kompozisyonu veren en iyi örneklerdir. Bu tip kompozitler, matrisin özelliklerini iyileştirdiği gibi bu özelliklere daha ekonomik olarak ulaşılmasını sağlamaktadır. Bu kompozitlerde metal matris içine gömülen ikinci faz, sürekli lifler şeklinde olabildiği gibi, geliş güzel olarak dağıtılmış küçük parçalar halinde de olabilmektedir [22].

### 3.5.3. Seramik kompozitler

Bu kompozitler, metal veya metal olmayan malzemelerin birleşimlerinden oluşurlar. Yüksek sıcaklıklara karşı çok iyi dayanım gösterirler. Aynı zamanda rijit ve gevrek bir yapıya sahiptirler. Ayrıca elektriksel olarak da çok iyi bir yalıtkanlık özelliği gösterirler. Seramik malzemeler, yüksek sıcaklığa ve zor çevre koşullarına karşı dayanıklı olduklarından birçok alanda tercih edilirler. Fakat bu malzemelerin yük taşıma kapasitesi, üretim sırasında oluşan çatlak türünde kusurlarla veya kullanımı gereği içerdiği süreksizliklerle önemli ölçüde azalır. Metallerle göre kusurlara çok hassas olan seramiklerin kırılma tokluğunu iyileştirmek üzere çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Bunun için seramik matris, tek doğrultulu sürekli lifler, kısa lifler veya parçacıklar ile kuvvetlendirilerek tokluk davranışı iyileştirilmiştir [23].

Bu amaçla yapısal ve fonksiyonel nitelikli yüksek teknoloji seramikleri kullanılmaktadır. Başlıcaları  $Al_2O_3$ , SiC,  $Si_3N_4$ ,  $B_4C$ , CbN, TiC, TiB, TiN, AlN' dir [24]. Bor karbür, silikon karbür, alüminyum nitrat ve alumina en yaygın kullanılan seramik zırh malzemeleridir [25]. Bu bileşikler değişik yapılarda olup amaca göre bir yada bir kaçını beraber kullanılarak seramik matrisli kompozitler

elde edilir. Sandviç zırhlar, çeşitli askeri amaçlı parçalar imali ile uzay araçları bu ürünlerin başlıca kullanım yerleridir [18]. Seramik kompozitlerdeki liflerin varlığı çatlak açılması, lif-matris ara yüzeyinin kayması, sıyrılmaya gibi enerji sarf edilmesini sağlayan olayları da birlikte getirmekte ve bileşenlerine göre kompozitin tokluğunu artırmaktadır [23].

Genelde işleme, kesme ve düzeltmeleri hayli zor oldukları için yüksek teknolojik seramiklerin üretimleri seramik tozların ön şekillendirilmesinden başlayarak son şekilli ürünün oluşturulmasına kadar bir dizi süreçle yapılabilmektedir. Seramik malzemelerin iç yapıları incelendiğinde, atomları birbirine tutan bağları doğaları gereği bir hayli güçlü olmasına karşın, uygulanan bir gerilim altında plastik bozunumdan ziyade boşluk ve hataların oldukları yerde kolayca kırıldıkları bilinmektedir. Bu “kırılganlık” özelliklerinin iyileştirilmesi için yoğun bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Seramik bilim ve mühendisliği, hatasız ve boşluksuz yapılar ortaya çıkarabilecek üretim tekniklerinin geliştirilmesi üzerinde çalışmaktadır [24].

Seramik kompozitleri iki grupta düşünülebilir;

- 1) İkinci faz takviyeli seramik matris; Bilhassa stabilize zirkonyanın ilavesi mekanik özelliklere artırmaktadır.
- 2) Fiber yada whiskers takviyeli seramik matris.

Çağdaş teknolojinin eriştiği bu aşamada, malzemede katman katman, bölge bölge tasarlanarak kullanımda istenen özelliklere uygun malzemeler geliştirilmektedir [24].

Yapısal uygulamalarda seramik malzemelerin monolitik ve kompozit formları kullanılmaktadır. Bu malzemeler kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı yüksek dayanım gösterirler. Seramik proseslerde başlıca amaç yüksek kırılma tokluğu elde etmek, mikro çatlakları azaltmak, mekanik özellik değerlerinin dağılımını azaltmaktır. Birçok özellik yüksek mekanik özellik yüksek mekanik özelliklerin gerektiği uygulamalarda malzemelerin güvenilirliklerini direkt etkilemektedir.



Seramikler plastik deformasyon esnasında düşük kırılma tokluklarından dolayı çabuk kırılırlar. Düşük termal genleşme katsayısı yorulma ömrünü azaltmaktadır. Üstün özellikleri seramik matriksli kompozitlere pek çok araştırmaya konu olmuştur [13].

## **BÖLÜM 4. ALÜMİNA VE TİTANYUMDİOKSİT**

### **4.1. Alüminyum ve Alümina**

Yerkabuğunun %8' ini oluşturan alüminyum, günümüzde demirden sonra en çok kullanılan metal olarak bilinmektedir. Alüminyum boya tespit edici, ateşe karşı koruyucu anlamına gelen “alüm” kelimesinden türemiştir. Alüminyum bileşiklerinin milattan önce dahi kullanıldığı ve bir çok maddenin bileşimine girdiği bilinmektedir.

Hafif metaller sınıfından olan alüminyum, yumuşak ve demirden 3 kat daha hafif bir metaldir. Diğer metallerin katılması ile yoğunluğu önemli ölçüde değişmemekle birlikte, mukavemeti önemli ölçüde artmaktadır. Bu özelliklerinden ötürü alüminyumun mukavemetinin ağırlığına oranı çok yüksek olup, bu onun en önemli özelliğidir. Ayrıca yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olması, kolay işlenebilirlik, korozyona dayanım, soğuk ve sıcak şekillendirilebilirlik gibi özellikleri nedeniyle kullanım alanı çok geniştir [26].

Alüminyum, yeryüzünde oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan üçüncü element olup, doğada bileşikler halinde bulunur. Toprak içindeki oksit ve silikat bileşikleri, pişmiş eşya olarak (çömlek, testi) binlerce yıldır insanoğlunun kullanımındadır. Bu kadar çok bulunmasına rağmen varlığı 1808 yılında İngiliz Sir Humprey Davy tarafından tespit edilen bu metalin ticari anlamda üretim teknolojisi ancak 1886 yılında ABD' de Charles Martin Hall ve Fransa' da Paul T. Heroult' un birbirlerinden habersiz olarak yaptıkları elektroliz yöntemi ile başlamıştır. Bu günümüzde en çok kullanılan yöntem olduğundan, 1886 yılı alüminyum endüstrisinin başlangıç yılı olarak kabul edilir. 1886 yılında Werner von Siemens' in dinamoyu keşfi ve 1892 yılında K. J. Bayer' in, boksitten alümina eldesini sağlayan Bayer prosesini bulması ile alüminyumun endüstriyel

çapta üretimi çok kolaylaşmış ve bu en genç metal, demir çelikten sonra dünyada en çok kullanılan ikinci metal olmuştur [27,28].

Alüminyum doğada silikat ve oksit mineralleri halinde bulunmaktadır. Günümüzde üretilen alüminyumun %90' dan fazlası bir oksit minerali olan boksit cevherine dayanmaktadır. Dünya boksit üretim kapasitesinin %46' sı, alümina üretim kapasitesinin %68' i, alüminyum üretiminin ise %49' u aşağıda belirtilen altı firma ve yan kuruluşlarına ait olup, bu şirketlerin işletme yüzdelerinin yaklaşık %11,5-15,5' i devlet kuruluşlarına, geri kalanı ise özel firmalara ait olduğu belirtilmiştir [29,30].

- a) ALCAN Aluminium Ltd. - Kanada
- b) ALCOA Aluminium Co. of America - ABD
- c) REYNOLDS Metals Company - ABD
- d) KAISER Aluminium and Chemical Corp. - ABD
- e) PECHINEY Ugine Kuhlmann Group - Fransa
- f) SWISS Aluminium Ltd. (ALUSUISSE) – İsviçre [29,30].

Alüminyumun elde edildiği "boksit" cevherinin Türkiye yeraltı zenginlikleri içinde olduğu 1938 yılından önce bilinmiyordu. MTA' nın 1935 yılında kuruluşundan sonra, 1938 yılında Antalya Akseki bölgesinden alınan numuneler incelenmiştir. 1962 yılında Seydişehir' in Mortas ve Doğankuzu mevkieinde yapılan ayrıntılı jeolojik, sondaj, galeri, kuyu ve yarma çalışmaları sonucu sanayi için uygun kalitede 25 milyon ton işletilebilir boksit rezervi tespit edilmiştir. 1965 yılından itibaren bu bölgelerdeki arama ve işletme faaliyetlerine Etibank tarafından devam edilmiş ve rezerv miktarı 44 milyon ton' a yükselmiştir [28].

Alüminyum, kendisine has özellikleri ve hafifliği nedeni ile çok geniş bir uygulama alanına (uzay, uçak, taşıt, elektrik, inşaat, ambalaj, elektronik, ev gereçleri v.b) sahiptir ve "Çağın Metali" olarak adlandırılmaktadır.

Alüminyum kullanımının en yaygın olduğu sektörlerden biri olan ulaşım sektöründe en temel yarar düşük özgül ağırlığından dolayı hafifliği ile birlikte

görünüm, korozyon dayanımı ve mekanik dayanım özellikleridir. İnşaat sektöründe ise korozyon dayanımı ve görünüm ile birlikte düşük özgül ağırlık ve kısmen mekanik dayanım özellikleri önem taşır. Ambalaj sektöründe ise antitoksit oluşu ile birlikte görünüm ve korozyon dayanımı kısmen de ısıl ve elektriksel iletkenliği tercih nedenlerindedir.

Makine elemanları uygulamalarında, yüksek mukavemet/ağırlık oranı, korozyona dayanımı ve işleme kolaylığı, alüminyumun üstün özellikleridir. Hafifliği nedeniyle, büyük ve tek parçaların üretimi gerçekleştirilebilir. Hassas toleranslarda işleme kolaylığı sayesinde, standart birimlerden büyük parçaların yapılması mümkün olur. Karmaşık kesitli parçaların üretiminde, alüminyum ekstrüzyonu büyük avantajlar sağlar.

Elektrik ve mekanik mühendisliği uygulamalarında da alüminyumun yaygın kullanımı vardır. Elektrik mühendisliği uygulamalarında elektriksel ve ısıl iletkenlik yanında başta korozyon dayanımı olmak üzere mekanik dayanım ve düşük özgül ağırlık, makine mühendisliği uygulamalarında ise mekanik dayanım, korozyon dayanımı ve düşük özgül ağırlık özellikleri geniş kullanım alanları oluşturur [28].

Endüstri ve teknoloji geliştikçe, alüminyum kullanımı artmaktadır. Daha hafif, daha sağlam, daha verimli, daha uzun ömürlü ve sonuçta daha ekonomik ürünler için, alüminyum tercih edilmektedir. Uzay araçları dahil olmak üzere hava taşıtları, daha iyi binalar ve köprüler, elektrik nakil hatları, diğer mühendislik uygulamaları için alüminyum vazgeçilmez malzemedir. Alüminyum endüstrisi; yeni alaşımlar, teknolojik gelişmeler, üretim metotları, ürün tasarımı ve kalite kontrol için araştırma-geliştirme çalışmalarına devam etmektedir .

Üretim, kullanım ve geri kazanılması ekolojik açıdan irdelendiğinde, alüminyumu bekleyen geleceğin parlak olduğu görülmekte, ekolojik ağırlıklı bir dünyada alüminyum avantajlı hale gelmektedir. Özellikle kullanım ömrü dolan uç ürünlerin defalarca yeniden kazanılabilmesi dikkate alındığında, sadece çevre yönüyle değil enerji balansı yönüyle de alüminyum üretim ve kullanımının

avantajları açıkça ortaya çıkmaktadır. Günümüzde işlem hurdalarının %100' ü, inşaat, elektrik ve elektronik, makine ve otomotiv hurdalarının %90' ı geri kazanılmaktadır. Halen dünya alüminyum üretiminin %35' i ikincil üretim (hurda kullanımı) ile karşılanmaktadır. Gerçekten, yeniden kullanımda birincil elektrik üretiminin sadece %5' i kadar enerji kullanılan alüminyumu, her yeniden değerlendirildiğinde bu oranda bir enerji tüketilen tam şarjlı bir akümülatör veya enerji bankası şeklinde, hatta enerjiyi kendisinde depo etmesi nedeniyle “enerji metali” olarak tanımlayan, yaklaşımlar da bulunmaktadır. Bu nedenle, alüminyum tesislerinin çok enerji tüketmesi nedeniyle ekonomik olmayan bir yatırım olduğu, hatta kapatılması gerektiği şeklinde görüşlerin var olduğu ülkemizde, bu savların geçerli olmadığı, aksine alüminyum üretimine yapılacak yatırımın üretilen alüminyumun bünyesinde kalacağı açıkça görülmektedir. Bu bağlamda, alüminyumun defalarca yeniden kullanılabilirliği dikkate alındığında, tasarruf yanında çevre atıklarının azalması yönüyle de üstünlüğü tartışmasızdır. Bugün çöp atıklarının daha çok gıda malzeme ambalajlarından oluştuğu gerçeği dikkate alındığında, son yıllarda iklim şartları, rutubet, mor ve kızıl ötesi ısınlar ile fiziki darbelere karşı dayanıklılığı yönüyle rakipsiz olan alüminyum folyonun ambalaj malzemesi olarak kullanımının artmasıyla, çöp miktarı da önemli ölçüde azalacaktır. Bu niteliğe sahip başka bir metal yoktur [31].

#### **4.1.1. Alüminyum mineralleri**

Bugün için tabiatta yaklaşık 250 cins alüminyum minerali bilinmektedir. Bunların %40' ını alüminyum silikatlar teşkil etmektedir. Daha çok silikat ve oksit karışımları halinde ortaya çıkan silikat mineralleri ve korund çok sağlam yapılı bileşikler oldukları için alüminyum üretiminde kullanılamazlar. Birincil oluşumlar olarak tanımlanan silikat bileşimli kayalar meydana getiren minerallerin yüzey etkileri ile değişimleri sırasında alüminyum üretimi için uygun olan ikincil mineraller oluşmaktadır. Çeşitli alüminyum mineralleri ve bunların özellikleri Tablo 4.1' de verilmiştir [32].

Tablo 4.1. Alüminyum mineralleri [32].

|    | Adı               | Formül  | %Al  | %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----|-------------------|---|------|---------------------------------|
| a) | Boksit minareleri |   |      |                                 |
|    | Korund            | $\alpha - Al_2O_3$                            | 52,9 | 100,0                           |
|    | Gibsit            | $\gamma - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$                | 34,6 | 65,4                            |
|    | Diasporit         | $\alpha - Al_2O_3 \cdot H_2O$                 | 45,0 | 85,0                            |
|    | Böhmit            | $\gamma - Al_2O_3 \cdot H_2O$                 | 45,0 | 85,0                            |
| b) | Alunit            | $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ | 19,6 | 85,0                            |
| c) | Alum Mineralleri  |   |      |                                 |
|    | Alumojel          | $Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$             | 15,8 | 29,8                            |
|    | Aluminit          | $Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$              | 15,7 | 29,7                            |
|    | Kalinit           | $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$     | 5,7  | 10,8                            |
|    | Halotrikrit       | $FeSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$      | 5,8  | 11,0                            |
| d) | Diğer Mineraller  |   |      |                                 |
|    | Andaluzit         | $Al_2SiO_5$                                   | 33,3 | 62,9                            |
|    | Kiyanit           | $Al_2SiO_5$                                   | 33,3 | 62,9                            |
|    | Silimanit         | $Al_2SiO_5$                                   | 33,3 | 62,9                            |
|    | Kaolinit          | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$             | 20,9 | 39,5                            |
|    | Spinel            | $MgO \cdot Al_2O_3$                           | 38,0 | 71,8                            |
|    | Ortoklaz          | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$             | 9,7  | 18,3                            |
|    | Kriyolit          | $3NaF \cdot AlF_3$                            | 12,9 | 24,3                            |
|    | Topaz             | $Al_2[Fe(OH)_2]SiO_4$                         | 22,7 | 42,9                            |
|    | Beril             | $BeAl_2(SiO_3)_6$                             | 10,4 | 19,7                            |
|    | Staurilit         | $2 Al_2SiO_5 \cdot Fe(OH)_2$                  | 26,0 | 49,0                            |

Endüstriyel öneme sahip bazı alüminyum mineralleri hakkında kısa ve genel bilgiler aşağıda belirtilmiştir [32].

#### a) Korund

Birçok değişik morfolojik tipte bulunabilen ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiminde olan korund, kristalografik özellikleri kısmen hala bilinmemekle birlikte, kararlı bir yapıda daima  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklindedir. Yeşilimsi, kahverengimsi, kırmızı, kahverengi ve beyaz renklerde bulunabilen bu mineral şeffaf ve yarı şeffaf olarak hegzagonal sistemde kristalleşmektedir. Elmaştan sonra en sert mineral olan korundun yoğunluğu 4,0-4,1 g/cm<sup>3</sup> olarak verilmekte ve kırmızı olana yakut, mavi renkli olanına da safir denilmektedir. Korundun manyetit, hematit ve kuvarsla beraber bulunduğu minerale zımpara adı verilmektedir. Opak ve granüler yapıda olan zımpara genellikle koyu gri, siyah renklerde bulunmaktadır.

#### b) Gibsit

Toprağımsı beyaz, grimsi, yeşilimsi renkli ve yarı şeffaf olan gibsit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bileşiminde olan bir  $\gamma$ -alümin trihidrat olup, monoklinik sistemde kristalleşmekte ve her doğrultuda iyi dilinim vermektedir. Özgül ağırlığı  $2,3-3,4 \text{ g/cm}^3$  arasında değişen gibsit minerali korund, nefelin veya feldspat gibi alüminyumca zengin oluşumların hidrotermal alterasyonu ile meydana gelmiş ikincil bir mineraldir. Sertlik derecesi  $3,0-3,5$  mohs olan gibsitin monoklinik sistem ile birlikte triklinik kristal yapılarında da olduğu literatürde belirtilmiştir.

#### c) Böhmit

Kahverengimsi kırmızıdan grimsi kahverengiye kadar değişen renklerde bulunan böhmit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bileşiminde olan bir  $\gamma$ -alümin monohidrat olup, özgül ağırlığı  $3,0-3,2 \text{ g/cm}^3$  ve sertliği  $3,5-4,0$  mohs olarak verilmiştir. Karstik boksitlerin önemli bir minerali olan böhmit Akdeniz çevresinde yaygın olarak bulunmaktadır. Gibsitin dehidratasyonu sırasında bir ara ürün olarak meydana gelen ve genellikle demir mineralleri ile karışık küçük kristaller oluşturan böhmit, ortorombik sistemde kristallenmektedir. Böhmit birçok boksit yatağının başlıca minerallerinden birisi olup, değişik miktarlarda olmak üzere hemen bütün boksit yataklarında, genellikle amorf kümeler halinde bulunabilmektedir.

#### d) Diasporit

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bileşiminde  $\alpha$ -monohidrat olan diasporitin kristal şebekesinin böhmitten farklı olduğu optik incelemelerle ortaya konmuştur. Diasporit böhmitten diyajenez ve hafif metamorfizma ile değişmesinden meydana gelmiştir. Toprak renginden gri, beyaz ve sarıya kadar değişik renklerde bulunabilen diasporit şeffaf veya yarı şeffaf olabilmektedir. Prizmatik veya ince levhalar halinde ortorombik kristallerden oluşmakta olan diasporitin sertliği  $6,5-7,0$  mohs ve özgül ağırlığı  $3,3-3,5 \text{ g/cm}^3$  olarak verilmiştir. Genellikle korund ve zımpara taşı ile birlikte dolomit ve granüler kil taşları veya kristalize şistler içinde bulunabilen diasporite, ticari yataklarda toprağımsı, granüler ve pisolitik yumrular halinde rastlanılmaktadır.

Kalsine edilerek aşındırıcı olarak kullanılabilirdiği gibi, refrakter tuğla üretiminde de kullanılmaktadır.

#### e) Alunit

Beyaz, gri ve kırmızıya kadar değişik renklerde bulunan alunit bir potasyum alüminyum hidro sülfat olup  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$  bileşimindedir. Masif cevher opak, kristalin cevher ise şeffaf veya yarı şeffaf bir yapıdadır. Alunit minerali hidrotermal çözeltilerin volkanik kayalara etki etmesi ile oluşmaktadır. Bu mineral başlıca alüminyum sülfat, alümina, potasyum sülfat, potasyum sapı, refrakter, çimento, gübre ve seramik gibi çok değişik üretim alanlarında kullanılmaktadır.

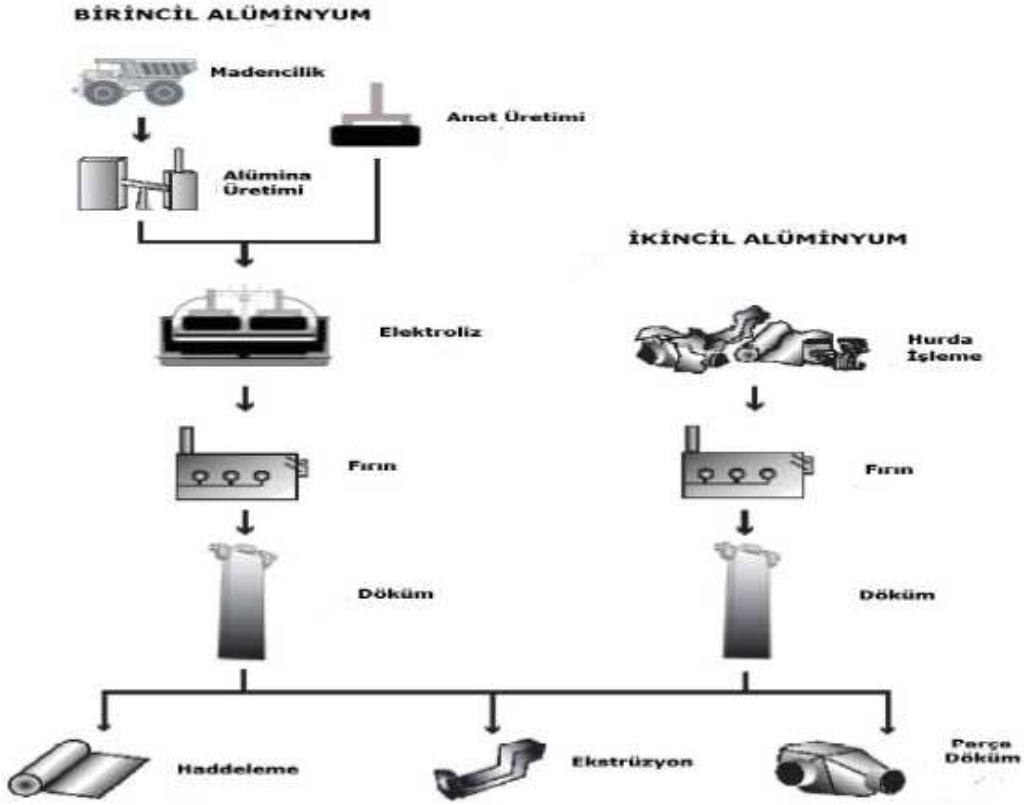
#### f) Alüm mineralleri

Bunlar potasyum, sodyum, demir, alüminyum, krom ve diğer metallerin sülfatlarını içeren minerallerdir. Suda kolay çözünebilen alüm mineralleri ağız buruşturan bir tada sahiptir. Tabiatta çok çeşidi bulunan bu minerallerden alümojel, alüminit, kalinit ve halotrikitin kimyasal bileşimi ve alüminyum içerikleri Tablo 4.1' de gösterilmiştir.

#### g) Diğer mineraller

Tabiatta en çok silikatlar halinde bulunan alüminyum minerallerinden bazılarının bileşimleri ve alüminyum içerikleri Tablo 4.1' de verilmiştir. Bunlardan kili oluşturan mineraller çoğunlukla silisyum dioksit ( $SiO_2$ ), alümina ( $Al_2O_3$ ) ve sudan oluşan sulu silikatlardır. Kil mineralleri yaklaşık %16-38  $Al_2O_3$  içermektedir. Alüminyum üretiminde kullanılabilmesi için araştırmalar yapılmakta olan bu mineraller saf iken beyaz renkte ve pul pul bir yapıdadır. Özellikle seramik yapımında ana madde olarak kullanılan bu mineraller boya, plastik, kauçuk ve portland çimentosu gibi değişik üretim alanlarında tüketilmektedir [32].





Şekil 4.1. Alüminyum üretim [27].

#### 4.1.2. Alüminanın tanımı ve özellikleri

Doğada saf kristal olarak bulunan alümina, korundum halinde fakat feldspat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte bulunur. Sentetik olarak hazırlanan alümina kristalleri ise alüminyum oksit olarak adlandırılmakta, ancak çoğu kez her ikisi için de alümina ismi kullanılmaktadır. Saf alümina beyaz renklidir, fakat farklı renklerde ortaya çıkması eser miktarlarda dahi olsa içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Kırmızı renkli doğal alümina halk arasında yakut, mavi renkli olanı ise safir olarak bilinmekte olup, değerli taşlardır [33]. Mühendislik seramikleri arasında, günümüzde en çok kullanım payı, %85 ile alüminaya aittir. Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretim imkanlarının gelişmesi ve araştırmalardan oluşan bilgi birikimi sonucu günümüzde alüminanın kullanım alanı önemli miktarda artmıştır.

Alümina, mukavemet ve ergime sıcaklığının yüksek, elektrik iletkenliğinin düşük olması nedeni ile kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden biridir. Bunun yanı sıra elektrik yalıtkanları, elektronik çevrelerde altlık olarak, kesici uçlarda, ısı motorlarında ve enerji santrallerinde, aşınmaya maruz parçalarda, aşındırıcılarda ve kompozit malzemeler gibi çok geniş bir alanda kullanılır.

Alüminanın belli başlı özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- a) Yüksek basma mukavemeti
- b) Yüksek sertlik
- c) Abrasif aşınmaya direnç
- d) Çok geniş bir aralıktaki kimyasallar ile etkileşime karşı direnç (hatta yüksek sıcaklıklarda)
- e) Biouyumluluk
- f) Termal şoka direnç
- g) Yüksek sıcaklıklarda refrakterlik
- h) Yüksek dielektrik mukavemeti
- i) Yüksek sıcaklıklarda yüksek elektrik direnci
- j) Mikrodalga radyo frekanslarını geçirgenliği
- k) Kolay hammadde üretimi

Alümina, gözenekliliği fazla oluşu nedeniyle iç yüzü büyük, çok saf, amorf ve anfoter bir alüminyum oksittir. Asitlerle alüminyum tozlarını bazlarla alüminatları oluşturur. Alümina yoğunluğu  $3,8-4,0 \text{ gr/cm}^3$  arasında değişmektedir. Sertliği ise elmasınkinden biraz düşüktür (9 Mohs). Saydam halde veya metal oksitlerle renklendirildiğinde kıymetli taşları meydana getirir. Susuz alümina yüksek ergime ve kaynama noktasına sahiptir. Kullanımındaki sınırlama diğer oksitlere nazaran düşük ergime sıcaklığından kaynaklanmaktadır. Alümina suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde hem de bazlarda çözünmez.  $1700-1800 \text{ }^\circ\text{C}$  gibi yüksek sıcaklıklarda, flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. Alümina, oksitleyici ve redükleyici atmosferde  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar kullanılabilir

[34]. Alüminanın saflık derecesine göre bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 4.2' de verilmiştir [35].

Tablo 4.2. %85, 95 ve 99,7 saflıkta alüminaların fiziksel ve mekanik özellikleri [35].

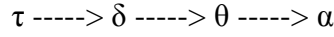
| Alumina içeriği, %   | 85,0            | 95,0            | 99,7               |
|--|-----------------|-----------------|--------------------|
| Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>  | 3,5             | 3,7             | 3,9                |
| Dielektrik sabiti  | 8,5             | 9,2             | 9,0-10,1           |
| Dielektrik mukavemeti, kV/mm                                       | 28              | ---             | 10-35              |
| Hacim direnci, $\Omega$ .cm(600 °C'de)                             | $4 \times 10^6$ | $5 \times 10^9$ | $4 \times 10^{10}$ |
| Termal iletkenlik, W/m °C  | 15              | 20              | 28-35              |
| Termal genleşme katsayısı. $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (20-1000 °C) | 7               | 7,6             | 8                  |
| Maksimum kullanım sıcaklığı, °C                                    | 1300            | 1500            | 1700               |
| Spesifik ısı, J/K kg   | 920             | 900             | ---                |
| Eğme mukavemeti, MPa (20 °C'de)                                    | 300             | 350             | 350                |
| Basma mukavemeti, MPa (20 °C'de)                                   | 1800            | 2000            | 2200-2600          |
| Elastik modül, GPa   | 260-330         | 340-375         | 380-410            |
| Poisson oranı  | 0,22-0,25       | 0,23-0,26       | 0,24-0,27          |
| Sertlik, HV1,0   | 800-1000        | 1200-1600       | 1500-2000          |

Alüminanın farklı polimorfik şekilleri mevcuttur. Bunlar;

- a)  $\alpha$  (hekzagonal)
- b)  $\delta$  (tetragonal)
- c)  $\Sigma$  (hekzagonal)
- d)  $\tau$  (kübik)
- e)  $K'$  (hekzagonal)
- f)  $\theta$  (monoklinik)
- g)  $x$  (hekzagonal)

Yukarıda verilen farklı poliformik şekillerin  $\alpha$ -alüminaya göre termodinamik açıdan stabil oldukları hakkında sağlam bir kanıt yoktur. Bu yapıların çoğu sıkı

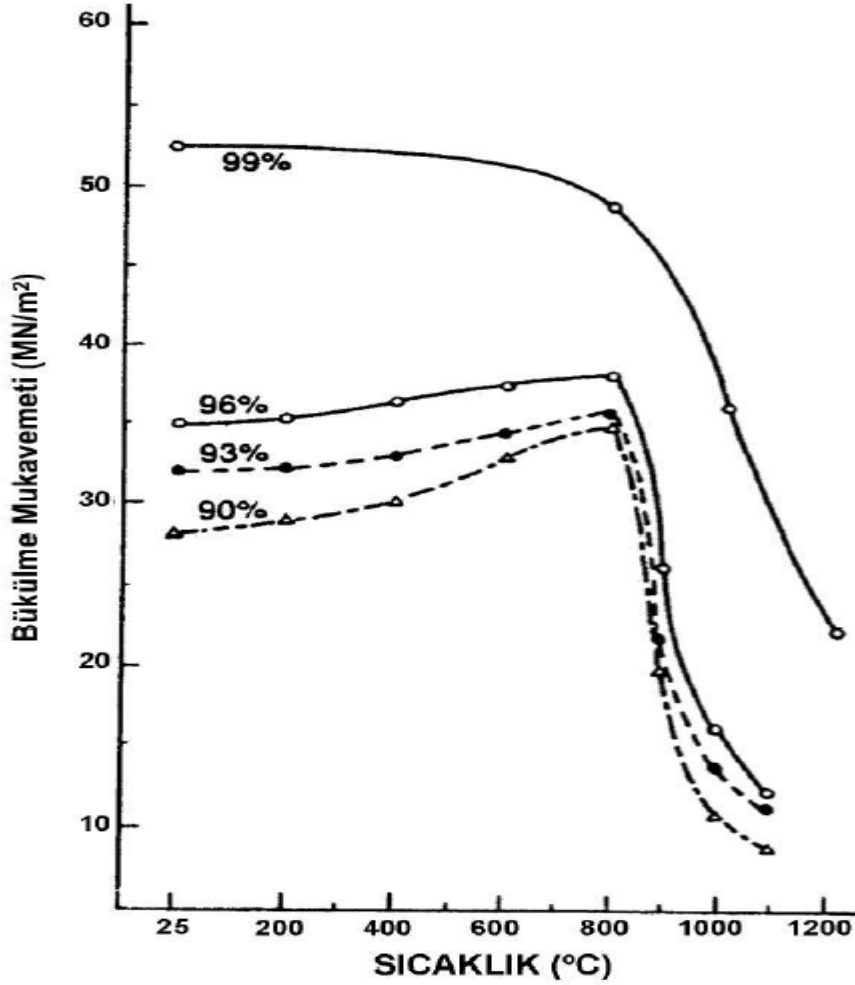
paketli kübik kafes yapısına sahiptir. Oysa korundum ( $\alpha$ -alümina) hekzagonal sıkı paketlidir. Yapılan araştırmalar sonucunda bütün bu formlar, zaman, kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak 750-1200 °C arasında  $\alpha$ -alüminaya dönüşür.



Dönüşümün yukarıdaki şeklide olduğu öne sürülmüştür. Bu reaksiyon tersinir değildir [34].

Genelde alüminanın mukavemeti, genişçe bir kompozisyon aralığında;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeriğine, porozite miktarına, tane boyutuna ve sonuç şartlarına bağlı olmaktadır. Şekil 4.2, alümina içeriği ve mukavemet arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bükülme mukavemeti, daha yüksek alümina içeriği için daha yüksek olarak görülmektedir. 800 °C' nin üzerinde %90, %93 ve %96 alümina için mukavemetteki bu azalma %99 alümina için de geçerlidir. Ancak azalış ani değildir. Sıcaklık artışıyla mukavemetteki bu azalma başlıca iki faktör sebebiyle meydana gelmektedir. Birincisi; kristal ve camsı fazlar arasındaki, termal genişleme farklılığından meydana gelen iç gerilme, daha yüksek sıcaklıklarda azalmakta ve etkisini kaybetmektedir. İkincisi; daha yüksek sıcaklıklarda sivri çatlaklar körelmektedir [36].

Alümina ürünler; slip dökümle, ekstrüzyonla, enjeksiyon kalıbı, soğuk ve sıcak presle şekillendirilmektedir. Şekillendirmede, un, polivinil alkol, mum, lastik lateks, doğal reçine gibi organik bağlayıcılar ve yağlayıcılar kullanılmaktadır. Şekillendirmede;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gibi inorganik bağlayıcılar da kullanılmaktadır. Alümina, ısıtılmış termoplastik reçine ile karıştırılarak enjeksiyonla şekillendirildiğinde, yüzeyi çok düzgün, hassas ölçülerde parçalar üretmek mümkündür. Alümina asit veya baz ilavesi ile süspansiyon halinde slip dökümle şekillendirilebilir. Ergimiş alümina, öncelikle öğütülerek 0,5-1,0  $\mu\text{m}$  toz boyutuna getirilir. Daha sonra, empüritelere temizlenir ve gerekiyorsa HCl, NaOH veya  $\text{NH}_4\text{OH}$  ile defloküle edilir. Asidik çamur, oldukça sabit döküm özellikleri gösterir. Fakat, alçı kalıbı tahrip eder. Çok ince toz boyutuna sahip, tamamen saf alümina, ancak sol-jel yöntemi ile üretilmektedir [37].



Şekil 4.2. Farklı alümina içerikli seramiklerin sıcaklık (°C)-bükülme mukavemeti ilişkileri [37].

#### 4.1.3. Alümina üretimi

İstenilen özelliklerde ve çok küçük tane boyutlarında alümina tozlarının üretilmesi yönünde pek çok araştırma yapılmış olup, bu çalışmaların sonunda aranılan özellikleri verebilecek seramik tozlarının hazırlanması için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Halen dünyanın ticari alümina ihtiyacının çoğu hammadde olarak boksitin kullanıldığı Bayer prosesi ile üretilen alüminadan karşılanmaktadır. Boksit rezervi bakımından farklı olan bazı ülkeler alümina ekstraksiyonu için alternatif metotlar geliştirmişlerdir. Alümina üretim yöntemlerini; asidik yöntemler, elektrotermik yöntemler, indirgeme metodu, kavurma metodu, bazik yöntemler ve sinter metodu şeklinde sınıflandırmak mümkündür [32].

#### 4.1.3.1. Asidik yöntemler

Asidik metotlarla üretilen alümina Bayer ve diğer proseslerden elde edilen ürüne yakın kalitede olmaktadır. Bu metotlarla genellikle alüminalı cevher kalsinasyon sonrası asidik ortamda liç edilmektedir [32].

Boksit cevherlerinde silisyum bileşenlerinin yüksek olmasının fazlaca alüminyum kaybına neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle boksit cevherlerinin düşük silisli olması istenmektedir. Ancak yüksek silisli boksit cevherlerinin de alümina eldesin de daha verimli kullanılması amacıyla asidik çözeltilerle çözündürme prosesleri geliştirmek üzere çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle büyük miktarlarda yüksek silisli boksit cevherlerine sahip olan ülkeler, asidik yöntemlerle boksit cevherlerini değerlendirmeye çalışmaktadırlar [30].

Asidik yöntemlerle boksit cevherlerinden doğrudan yada kalsinasyon sonrasında HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri içinde liç işlemleri uygulanmaktadır. Kullanılan aside bağlı olarak AlCl<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> veya Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> çözeltileri elde edilirken demir oksitler de bu çözeltilerde çözüldüğünden çözeltilerde demir iyonları da bulunmaktadır. Bazik yöntemlerden farklı olarak demir bileşenlerinin de çözelti fazında bulunması, yan bileşen olarak demir bileşenlerinin de değerlendirilebilmesi söz konusu olmuştur. Demir bileşenlerinin kristalizasyon v.b yöntemlerle ayrılmasından sonra geriye kalan AlCl<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> veya Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> çözeltilerinin önce buharlaştırılması ve ardından kalsinasyonu ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde edilebilmektedir. Buharlaştırma esnasında asit çözeltileri geri kazanılabilmektedir. Asidik proseslerin zorlukları ise; çözünme esnasında kullanılan asidin korozyona sebep olması ve çözelti fazındaki alüminyum ve demir bileşenlerinin ayrılmasında ortaya çıkmaktadır [33].

Asidik prosesler, çözündürme işleminde kullanılan çözeltinin türüne ve prosesin uygulanması biçimine bağlı olarak değişik isimler almaktadır [32]. Bunlar;

- a) Amonyum sülfat prosesi,
- b) Hidroklorik asit prosesi,

- c) Nitrik asit prosesi,
- d) Sülfürik asit prosesi,
- e) Hidroflorik asit prosesi.

#### 4.1.3.2. Elektrotermik yöntemler

Bu yöntemlerde cevher ve indirgeyici bir madde karışımına bazen  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{BaCO}_3$  gibi katkıları yapılarak bir elektrik fırınında beraberce eritilmektedir. Sıvı bir faz olarak ve katkı maddesine bağlı olarak kalsiyum alüminat ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) yahut baryum alüminat ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) şeklinde ayrılan alümina alkalizasyon işlemine tabi tutularak çözündürülmektedir. Ayrılan çözüldüden daha sonra alümina trihidrat şeklinde kristallendirilmektedir. Bu prosesler çok fazla elektrik enerjisi gerektirdiğinden ekonomik olmayıp, sadece enerjinin çok ucuz olduğu yerlerde uygulanabilmektedir. Bunun yanında üretilen alümina elektroliz yoluyla alüminyum üretimi için gereken özellikleri tam olarak karşılayamamaktadır. Bazı elektrotermik yöntemler aşağıda verilmiştir [38].

- a) Serpek prosesi,
- b) Hanglund prosesi,
- c) Hall prosesi.

#### 4.1.3.3. İndirgeme metodu

Bu yöntemle endüstrideki yan ürünler değerlendirilebilmektedir. Çok çeşitli indirgeme yöntemleri vardır. Bunlar [38];

- a) Pedersen prosesi,
- b) Baryum prosesi.

#### 4.1.3.4. Kavurma metodu

Bayer metodunun geliştirilmesinden önce alümina, boksit, anhidrit, kostik karışımının fırınlarda kavrulması ile elde edilmekteydi. Prensip olarak boksit,

kireç taşı, baryum karbonat, sodyum sülfat ve benzeri maddelerden birisi ile karıştırılır. Bu karışım fırınlarda kavrularak suda çözünebilen alkali alüminat oluşturduktan sonra trihidroksit alümina çöktürülür. Bazı kavurma metotları aşağıda verilmiştir [39];

- a) Kireç-soda prosesi,
- b) Sülfat-soda prosesi.

#### **4.1.3.5. Bazik yöntemler**

Bazik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan en önemli alümina üretim prosesleridir. Bu yöntemlerde temel prensip; alüminanın basınç ve sıcaklık yardımıyla boksitten bir alkali eriyiği kullanılarak çözülüp alınması, daha sonra doymuş çözeltilerden kristallendirmek suretiyle tekrar elde edilmesine dayanır. Bu yöntemlerde değişik şartlarda NaOH ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltilerinde çözündürme yapılır. Boksit cevheri doğrudan kullanıldığı gibi bazen CaO veya CaCO<sub>3</sub> ile kalsine edilmiş olarak kullanılmaktadır. Bazik yöntemlerle çözündürme esnasında cevherdeki alüminyum miktarı şartlara bağlı olarak çözeltilere geçmektedir. Diğer bileşenlerden silis ise kısmen çözeltilere geçmekte ve bu kısım aktif silis olarak bilinmektedir. Çözünmeyen SiO<sub>2</sub>' e ise serbest silis adı verilmektedir. Aktif silis, silikat halinde bağlı bulunan silisyum ve serbest silis ise kuvars halindeki silisyum bileşiklerini temsil etmektedir. Kuvars bazik çözeltilerinde değil ancak yüksek sıcaklıklarda bazik eritiş ile çözeltilere alınabilmektedir [38].

#### **4.1.4. Ticari alümina sınıfları**

Alüminaya, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklere veya uygulanan endüstriyel işlemlere bağlı olarak değişik isimler verilebilmektedir. Bunlar; aktif alümina, kalsine alümina, yüksek saflıkta alümina ve tabular alüminadır [40].



#### 4.1.4.1. Aktif alümina

Alüminyum hidroksitlerin termal dehidrasyonu (250-1150 °C) ile aktif alümina oluşur. Önceleri aktif alümina gama alümina olarak tanımlanmış, ancak teknik literatürde bu karışıklığa sebep olmuştur. Bugün aktif alümina deyimi, yapısında porozite bulunan ve termal dehidrasyonla kimyasal olarak hidroksil şeklinde bağlı suyun çoğunun bünyeden uzaklaştırıldığı herhangi bir alümina kristal morfolojisi için kullanılır. Düşük sıcaklık aralığında (250-900 °C) yapılan ısıtmada kristal yapıları chi, eta ve gama, yüksek sıcaklıkta ise (900-1150 °C) delta, kapa ve teta alüminadır.

Aktive edilmiş alüminalar, geniş yüzey alanı, poroziteli yapı ve mükemmel bir yüzey kimyası gerektiren adsorbsiyon ve katalitik uygulamalarda artan bir şekilde kullanılmaktadır.

Adsorban olarak aktif alüminanın ilk ve en önemli kullanımı 1932 yılında desikantlardı (kurutucu). Bugün aktif alümina ve modifikasyonları petrokimya endüstrisinde ve su işlemlerinde seçici adsorbanlar olarak kullanılmaktadır.

Aktif alüminanın katalitik uygulamaları ise genel olarak benzin içindeki oktan sayısını arttırma amaçlı katalitik düzeltici (reforming), otomobillerde egzoz katalizörü (katalitik konvertör) ve kimyasal reaksiyonlarda katalist altlık olarak kullanımındır [40].

#### 4.1.4.2. Kalsine edilmiş ve yüksek saflıkta alümina

Alüminyum hidroksit 1100 °C' yi aşan sıcaklıklara ısıtılırsa alüminanın geçiş fazları aşılır ve  $\alpha$  alümina oluşur. Isıtma işlemi; kalsinasyon ve elde edilen ürün; kalsine alümina olarak tanımlanır. Kalsine alüminalar soda içeriği ve toplam empürite miktarına bağlı olarak üç ana gruba ayrılır:

Normal, %0,1' den daha fazla soda, %99-99,5 alümina düşük soda ve/veya termal olarak reaktif, %0,1' den daha az soda, ~ %99,7 alümina ve yüksek saflıkta,

%99,9 alümina içeren bayer prosesi ile üretilen kalsine alüminallerdir. Üçüncü grup kalsine alüminallara Bayer prosesi ile değil alüminyum bazlı tuzların dekompozisyonu ile elde edilen %99,99 çok yüksek saflıkta alümina da dahil edilir [40].

#### 4.1.5. Alümina esaslı seramiklerin kullanım alanları

Alümina, 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 artırmaktadır [41].

Alümina, yer kürede doğal olarak en fazla bulunan minerallerden boksit içinde bulunur. Dünya alümina üretiminin yaklaşık %90' ı alüminyum metal üretiminde 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 4 milyon ton civarındadır. Bayer yöntemi neticesinde oluşan alüminyum hidroksitler yapıdaki kristal suyunu uçurmak için yapılan kalsinasyon işlemleri sırasında birçok ara fazdan geçtikten sonra alfa veya gama formu olmak üzere iki kararlı nihai kristal yapısına ulaşılır. Kristal yapısı sıkı paketlenmiş hegzagonal sistem olan alfa alüminanın ergime sıcaklığı 2053 °C' dir. Kristal yapı içerisinde Al iyonlarının bulunduğu koordinasyon sayısı 6 olan sıkı paket pozisyonlarının 2/3' ü alüminyum iyonlarınca doldurulmuş, 1/3' ü ise boş bulunmaktadır.

Bayer yönteminden gelen ve az miktarda kalsinasyon işlemi gören alfa alümina yüksek miktarda ara geçiş fazları gösterdiklerinden seramik sektöründe doğrudan kullanılamaz. Ülkemizde Seydişehir Alüminyum İşletmelerinden 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 kullanılabilceği çeşitli araştırmalar sonucunda uygun bulunmuştur [41] .

Alümina seramikleri içerisindeki alüminanın saflık derecesi istenilen kompozisyon ve mikroyapıya göre değişmektedir. Örneğin, %99 yüksek saflığındaki alümina için safsızlıkların toplamı %0,2' yi geçmemektedir. Bunun içinde çok az miktarda oksitler ilave edilerek uygun proses koşulları ve son özellikler kazandırılır [41] .

Alümina seramiklerin özelliği içerdikleri alümina miktarının artmasıyla iyileşir. En arzu edilen kullanım %90 ve yukarısı alümina içeriğidir. Yüksek saflılıkta alüminalar genelde implant seramikler ve sodyum buhar lambaları için kullanılır. %2 katkılı alüminalar için %99,5 ve daha düşükleri kullanılabilir. Alüminanın endüstriyel kullanım alanları aşağıda Tablo 4.3' de gösterilmektedir.

Alümina esaslı seramikler, belki mühendislik seramiklerinin en iyi bilinen grubudur. Malzemeler önemli uygulamalar için uygun tipte, çok geniş bir aralıkta üretilmiştir. Bu nedenle kompozisyonların ve mikro yapıların çok geniş bir aralığı mevcuttur. Alüminadan poroz ve yoğun ürünler yapılır. Poroz ürünler genellikle ergimiş alüminadan yapılır. Yeniden kristallenmiş poroz olmayan alümina, ergimiş alüminadan daha saftır. Saf alümina, tamamen saydam olarak bazı cihazlarda kullanılmaktadır. Yoğun alümina buji üretiminde kullanılır. Alümina yoğun olarak seramik kesici takımlarında, sert metal kaplamalarda ve hafif zırh yapımında da kullanılır. Bu alanlardaki çalışmalar hala devam etmektedir [39].

Tablo 4.3. Alüminanın endüstriyel kullanım alanları [39]

| Uygulama                                | Maliyet     | Avantajlı Özellik                             |
|---|-------------|---|
| <b>1.Elektriksel izolasyon</b>          |             |   |
| Buji izolatörleri                       | Düşük-orta  | Yüksek mukavemet termal genişleme direnci     |
| Gözler.kablo askıları                   | Orta        | Yüksek mukavemet                              |
| Kovanlar                                | Düşük -orta | Termal şok.yüksek elektrik.iletkenli          |
| Anten izolatörleri                      | Orta        | Yüksek mukavemet düşük kayıp                  |
| Yüksek güç elektrik sigortaları         | Orta        | Yüksek termal öz iletken yüksek mukavemet     |
| Vakum makinesi izolasyon bileşenleri    | Orta        | İyi yüksek sıcaklık özellikleri               |
| Tabanlar (altlıklar)                    | Orta        | Yüksek termal öziletken, yüksek mukavemet     |
| <b>2.Elektrik iletkenliği</b>           |             |   |
| İyonik iletkenler                       | Yüksek      | 300-500 °C                                    |
| <b>3.Mekanik uygulamalar</b>            |             |   |
| Değirmen astarlan                       | Orta        |   |
| Zirai aletler                           | Orta        | İyi aşınma direnci                            |
| Aşındırıcı toz                          | Orta        | Sertlik ve aşınma direnci                     |
| Sıkıştırıcı rulolar                     | Orta        | Sertlik ve aşınma direnci                     |
| Mermi patlama nozulları                 | Orta        | Aşınma direnci ve mukavemet                   |
| Aşınmaya dirençli yataklar              | Orta        | Sertlik                                       |
| <b>4.Termomekanik uygulamalar</b>       |             |   |
| Termokupl izolatörleri                  | Orta        |   |
| Lamba elementleri izolatörleri          | Orta        | Sert, refrakter                               |
| Kaynak jigleri                          | Orta        | Daha iyi termal şok                           |
| Döküm tüpleri, uçları                   | Orta        | Refrakter                                     |
| Sıcak baskı kalıpları                   | Orta-yüksek | Güçlü refrakter                               |
| Katalizör destekleri                    | Orta        | Genellikle poroz                              |
| Laboratuvar cihazları                   | Orta        | Saf refrakter, kolay işlenebilir              |
| Nükleer reaktör element ayırıcı         | Orta-yüksek |   |
| <b>5.Kimyasal uygulamalar</b>           |             |   |
| Kimyasal tesis bileştirme tüp yatakları | Orta        | Aside karşı dirençli, korozyon direnci yüksek |

#### **4.1.5.1. Aşınmaya karşı alümina seramikler**

Alüminanın yüksek sertliği ve mekaniksel dayanımı çalışma esnasında aşınmaya maruz kalan makine elemanları ve mühendislik malzemeleri şeklinde olan kullanımı ön plana çıkarmıştır. Yapısal amaçla mühendislik uygulamalarının başında korozif olan ve olmayan 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 seramik taşlama elemanları sayılabilir. Enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyonla çekme, kuru presleme ve asıltı döküm gibi silikat esaslı geleneksel seramiklerde uygulanan üretim yöntemlerinin, alümina seramiklerinde uygulanması karmaşık şekilli parçaların başarılı olarak üretilmesini mümkün kılmıştır. Ülkemizde tekstil iplik kılavuzları gibi aşınmaya dirençleri seramik parçalar üretilmekte ve pazar bulmakla birlikte son yıllarda alüminadan iplik rehberlerinin üretimi de pazar gündemine girmiştir [41].

#### **4.1.5.2. Alümina seramiklerin savunma amaçlı kullanımları**

Alümina seramiklerinin en iyi bilinen askeri uygulaması hafif balistik dayanımı artırmak için seramik plakalarla kaplanmasıdır. 1960' lı yıllardan beri uygulanan bu yöntem özellikle Amerika Birleşik Devletleri – Vietnam savaşı sırasında geliştirilmiştir. Balistik amaçlı kullanımlar için değişik seramik malzemeler önerilmekle birlikte alümina, fiyatının uygunluğu nedeni ile 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 sonrada ufalanmış bu parçacıkların polimer esaslı balistik altlık ile durdurulması esasına dayanır. Farklı tehdit seviyelerine göre seramik altlık malzeme kalınlıklarının kombinasyonu çeşidi durdurulabilir [41].

$Al_2O_3$ ' nin diğeri bir askeri uygulaması roket ve uçak uç kısımlarında kullanılan radar dalgalarına geçirgen Radome' lar şeklinde kendisini gösterir. Radome' lar alt çapları 35 cm ve yükseklikleri 100 cm kadar olabilen içi boş konik seramik parçalarıdır. Özellikler süpersonik hızlar ile uçan roket ve uçakların radar sistemlerinin muhafazasında rol oynarlar.

Tipik bir yüzeyden–yüze ve havaya atılabilecek rokette kullanılması gereken Radome' da aranması gereken malzeme özellikleri; sıcaklıkla kararlı kalabilen düşük dielektrik sabiti, düşük yoğunluk, iyi termal şok direnci ve yağmur gibi atmosferik şartlar altında iyi erozyon ve darbe dayanımları göstermektedir. Bu özellikleri verecek birçok yapısal seramik malzeme çeşidi olmakla beraber uygulama amacına bağlı olarak minimum %97' lik alümina Radome olarak kullanılabilir. Yapılan hesaplamalar sıcak preslenmiş alümina veya alümina tek kristalinden yapılmış 3,2 mm kesit kalınlığındaki Radome' ların 11800 km/saat hız ile giden roketlere takılması halinde 2 mm çapındaki yağmur damlacıklarının darbe etkisine karşı koyabileceği ortaya koymuştur. Radome' ların üretilmesinde kullanılan yöntemler geleneksel slip döküm olabileceği gibi malzeme boyutlarının artması ile diğeri yöntemler de 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 [41].

#### **4.1.5.3. Alümina seramiklerin biyolojik amaçlı kullanımları**

Alümina esaslı yapısal seramiklerin tıbbi alanda uygulanmaları son 20 yıldan beri üzerinde çalışılmakta olan bir konudur. Günümüzde alümina, kemiğin yerine ve ağız dişin yerine alabilecek şekilde kullanılabilir. Bunun nedenleri seramik malzemelerin genel olarak basma yükleri altında üstün mekanik dayanımlar göstermesi ve vücut şartlarında inert kalarak yaşayan kısımlarda herhangi bir kimyasal etkileşime girmemesidir. Kalça kemiklerinden olan femur başının alümina esaslı seramiklerden yapılmış protezlerle değiştirilmesi günümüzde mümkündür. Geleneksel olarak metalik ve yüksek yoğunluklu polietilenin kullanıldığı bu uygulamada karşılaşılan aşınma problemi alüminadan yapılmış top

(femoral head) yuva ( acetabular cup ) kısımlar ile minimuma indirilmiştir. Kullanım alanlarının 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 [41].

Alüminanın bu 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 polimetilmetakrilatın en büyük dezavantajı olan zamanla gözlenen gevşemenin 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 kısmında oluşturulacak 75–100 mikron boyutundaki gözeneklere organik doku ve kemik büyümesinin oluşturularak sağlam bağlanmanın gerçekleştirebileceği fakat kimyasal ve radyasyon tedavisi gören hastalarda ise bu büyümenin gözlemlendiği bazı araştırmacılar tarafından gösterilmiştir.

Çok kristalli alüminaya göre daha az sayıda yapısal hata içermeleri ile kalıcı nitelikteki protezlerin kemik ile mekanik olarak bağlanmasıyla vida olarak da kullanılır. 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 yapılmış kök kısmı üzerine çok kristalli alüminadan yapılmış 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 sağlamasını gerçekleştirmektedir [41].

#### 4.1.5.4. Teknik seramik olarak alümina

Alümina bir oksit seramik malzemesidir. Değişik modifikasyonları olmasına rağmen, ticari kullanım alanına sahip olanı  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ' tür. Alümina bazlı malzemelerde diğer ürünler;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  olup spinel ve silikat formunda bulunurlar. Ticari kullanım alanına sahip alümina örnekleri Tablo 4.4' te verilmiştir [41].

Tablo 4.4. Çeşitli bileşimlerdeki alümina örnekleri [42].

| Madde                   | 1     | 2     | 3     |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 87,80 | 95,00 | 99,70 |
| $\text{SiO}_2$          | 7,00  | 3,30  | 0,10  |
| $\text{TiO}_2$          | 0,20  | 0,02  | 0,01  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,30  | 0,20  | 0,05  |
| $\text{CaO}$            | 1,50  | 0,10  | 0,07  |
| $\text{MgO}$            | 1,30  | 1,20  | 0,04  |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0,30  | 0,04  | 0,01  |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 0,60  | 0,01  | 0,02  |

Alümina büyük oranda Bayer Prosesi ile üretilmektedir. Bayer prosesine giren hammaddeler, farklı alüminyum hidratlarının karışımından oluşan ve kısaca "boksit" adı verilen bir maddedir. Boksitte safsızlık olarak demir oksitler, silikatlar, titan bileşikleri çoğu zaman bulunur.

1 mm' nin altında öğütülmüş ve yaklaşık %55–60  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeren boksit cevheri, 250 °C' de ve 4 N/mm<sup>2</sup>' lik basınç altında sodyum çözeltisinde işlenmektedir. Burada, çözelti içerisinde tüm hidratlar sodyum alüminat şekline dönüşmektedir. Demir, hidroksitler, silikatlar, titanyumoksit çözünmeksizin kalmakta ve bu kırmızı slam şeklinde posa ayrıştırılmaktadır. Daha sonra, sodyum alüminat çözeltisi alüminat çözeltisinden gelen hidrarlitten oluşmuş ve trommelin döner filtrelerinde filtre edilmiş, ince dağılımlı alüminyumhidroksit ilavesi ve su ile koyulaştırıldıktan sonra büyük karıştırma tanklarına alınmaktadır. Bundan hemen



sonra, 1200 – 1300 °C arasında döner fırınlarda  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşuncaya kadar kalsine edilmektedir. Daha sonra bu kalsine edilmiş ürün öğütücülere verilmektedir.

Alümina üretimi, daha az olmakla beraber farklı yöntemlerle de yapılabilmektedir. Bu şekilde gerçekleştirilen alümina üretimi sırasında, seramiksel işlemlerle “su içeren” alüminyum oksit bir kalsinasyon prosesinden geçirilmektedir. Buradan oluşan fazlar çıkan maddelerin strüktürel yapısına ve pişirimin şekline bağlıdır.

Alümina, nispeten yüksek sıcaklıkta ergiyen bir maddedir. Asit ve bazlara karşı son derece dayanıklıdır. Bu dayanıklılık bileşime bağlıdır. Alümina, birçok metal ve cam eriyiğine karşı da dayanıklıdır. Alüminanın ısı iletkenliği düşük sıcaklıklarda hızlı düşüş gösterir, ayrıca relatif olarak düşük elektrik iletkenliğine sahiptir. Saflığı arttıkça elektrik direnci düşmektedir.

Alümina, makine ve tezgahlarda aşınmaya dayanıklı malzeme olarak, kimya endüstrisinde korozyona dayanıklı malzeme olarak, elektronik ve elektro teknikte izolasyon malzemesi olarak ısıtma sistemlerinde ve yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca optik ve tıp tekniklerinde özel amaçlı kullanım alanları mevcuttur [42].

#### **4.2. Titanyum ve Titanyumdioksit**

Titan minerali, 1791 yılında W. Gregor tarafından İngiltere’ de bulunmuş ve MENAKKANIT adı verilmiştir. 1795’ de ise M.H. Klaproth tarafından bulunan minerale TİTAN ismi verilmiştir. Titan düşük yoğunluklu yüksek çekme dayanımlı ve çok yüksek korozyon dayanıklılığında olması onu üstün özellikler gösteren bir mineral yapmıştır. Ancak eldesi ve kullanımı çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır [43].

Titanyum şu anda bilinen beyazlık derecesi en yüksek olan boya maddesidir. Pigment olarak kullanılan titanyum, matlaştırıcı olarak da kullanılır. Titanyumun %50’ 'si matlaştırıcı olarak kullanılır. Titanyum minerallerinin %20’ si kağıt

endüstrisinde dolgu maddesi ve baskı yapımını kolaylaştırmak için kullanılır. Ultraviyole ışınlarına dayanımı artırdığından en yaygın üçüncü kullanım alanı da plastik endüstrisidir. Ayrıca seramik ve cam endüstrisinde geniş kullanım alanı bulmaktadır. Yer kaplama, baskı mürekkebi, duvar kaplamaları, çatı kaplamaları, organik titanyum bileşimleri polimerizasyon proseslerinde katalizör olarak kullanılması da diğer kullanım alanlarındandır [43]. Aşağıda Tablo 4.5’ de  $TiO_2$ ’ nin tipik özellikleri verilmektedir.

Tablo 4.5.  $TiO_2$ ’nin özellikleri [44].

| Özellik                      |                            |
|------------------------------|----------------------------|
| Yoğunluk                     | 4 g/cm <sup>3</sup>        |
| Porozite                     | 0%                         |
| Kopma mukavemeti             | 140 MPa                    |
| Basma mukavemeti             | 680 MPa                    |
| Poisson oranı                | 0.27                       |
| Kırılma tokluğu              | 3.2 MPa/m <sup>-1/2</sup>  |
| Kesme modülü                 | 90 GPa                     |
| Elastik modül                | 230 GPa                    |
| Mikro sertlik (HV0.5)        | 880                        |
| Direnç (25 °C)               | 10 <sup>12</sup> ohm.cm    |
| Direnç (700 °C)              | 2.5x10 <sup>4</sup> ohm.cm |
| Dielektrik sabiti (1 MHz)    | 85                         |
| Dağılma faktörü (1 MHz)      | 5x10 <sup>-4</sup>         |
| Dielektrik dayanım           | 4 kVmm <sup>-1</sup>       |
| Termal genleşme (RT-1000 °C) | 9 x 10 <sup>-6</sup>       |
| Termal iletkenlik (25 °C)    | 11.7 WmK <sup>-1</sup>     |

#### 4.2.1. Titan mineralleri

Doğada en yaygın halde bulunan titan minerallerinden en önemlileri ilmenit, rutil ve anataz’ dır. Rutil, anataz ve brokit birbirlerinin polimorfları olup kimyasal formülleri aynıdır. Tablo 4.6’ da belli başlı titanyum mineralleri verilmiştir.

Tablo 4.6. Titanyum mineralleri [44].

| İsim          | Sembol               | Ti <sub>2</sub> İçeriği | Kristal sistemi |
|---------------|----------------------|-------------------------|-----------------|
| İlmenit       | FeTiO <sub>3</sub>   | % 43-59                 | Triklinik       |
| Rutil         | TiO <sub>2</sub>     | % 96                    | Tetragonal      |
| Anataz        | TiO <sub>2</sub>     |                         | Tetragonal      |
| Brokit        | TiO <sub>2</sub>     |                         | Rombik          |
| Perouskit     | CaTiO <sub>3</sub>   |                         |                 |
| Titanit, Sfen | CaTiSiO <sub>5</sub> | % 40.8                  | Monoklinik      |
| Lökoksen      | FeTiO <sub>3</sub>   |                         |                 |

Ancak titan üretiminde yararlanılan mineraller rutil ve ilmenittir. Ayrıca son yıllarda anatazdan da yararlanılmaktadır.

Yerkabuğunda titan oluşumu üç şekilde görülmektedir.

- 1) Sahil kumları, plaser yataklar
- 2) Masif, titanlı demir yatakları
- 3) Anortitler içindeki rutil oluşumları.

Dünyada titan oluşumlarına bakılırsa Avustralya, ABD, Kanada, Brezilya, Hindistan, Yeni Zelanda, Seylan, Finlandiya, Malezya, Norveç, Portekiz, Senegal, G. Afrika, İspanya ve Mısır'da titan yatakları bulunmaktadır [44].

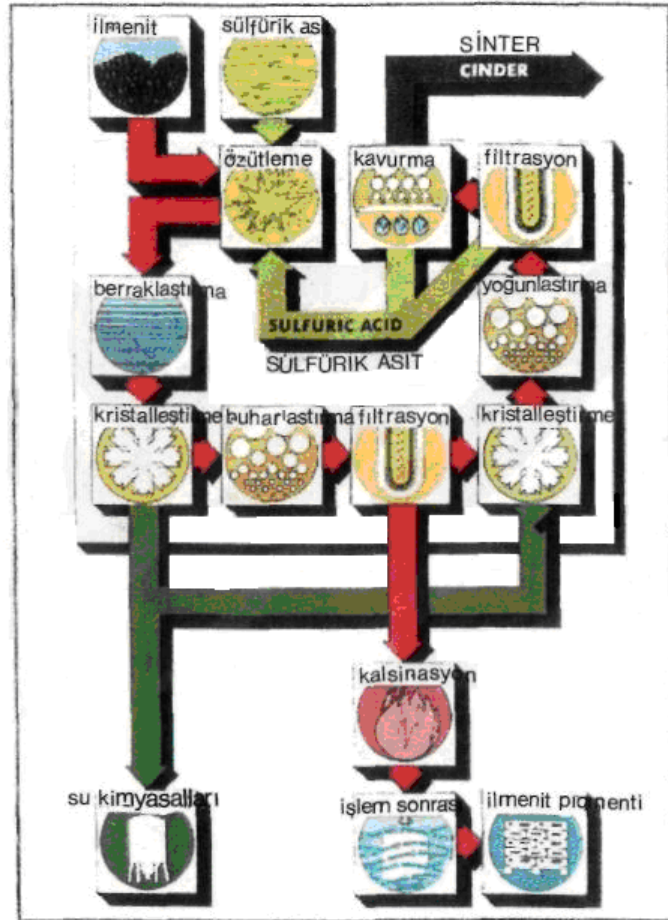
#### 4.2.2. Üretim yöntemleri ve teknoloji

Gerek primer gerekse plaserlerde genellikle açık işletme madenciliği uygulanır. Denizden kum alımında, yerine göre, kovalı tarama gemisi yada kum sürüklenme makineleri kullanılır. Akarsu plaserlerinde ise yıkama ve eleme tesisleri ile kum ve çakıl ayrılır. Çeşitli biçimde çıkarılan cevher klasik yöntemlerle zenginleştirilir. Yani öğütme, kostik işleme yüzey kili ve demir oksitin ayrılması, ıslak ve kuru ve/veya elektrostatik ayırma, flotasyon, süzme, yıkama, kurutma gibi işlemler uygulanır. Elde edilen cevher; rutil, ilmenit ve titanlı manyetit minerallerinde birisidir. Bu cevherlerden de TiO<sub>2</sub> pigmenti elde edilir. Bu işlem iki yöntemle yapılır [45].

- 1) Sülfat yöntemi
- 2) Klorit yöntemi

#### 4.2.2.1. Sülfat yöntemi

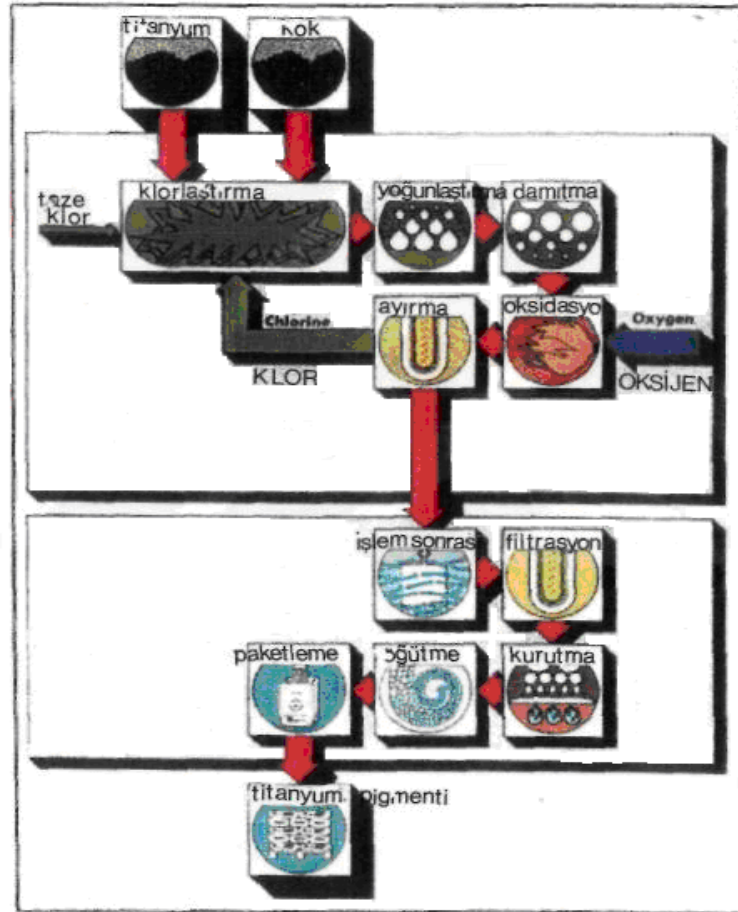
Sülfat yönteminde ya %45-65  $TiO_2$  içeren ilmenit yada %70-72' lik  $TiO_2$  cüruf kullanılmaktadır. Titanyumlu cüruf, genellikle, demiri bol ilmenitlerin elektrotermal eritilmesi ile demiri ayrıştırarak elde edilir. Eldeki cevher sülfürik asitle çözülerek titanil sülfat ve demir sülfat açığa çıkarılır. Titan hidroliz ile çökertilir. Yıkamıp filtre edildikten sonra  $TiO_2$  elde etmek için kalsine edilir. Demir sülfat atık olarak çıkar [45].



Şekil 4.3.  $TiO_2$  üretiminde kullanılan sülfat prosesi [45].

#### 4.2.2.2. Klorit prosesi

Klorit yönteminde kullanılan cevherin  $TiO_2$  içeriğinin çok yüksek olması gerekir. Bu da rutil ve sentetik rutildir. Sentetik rutil, yüksek kaliteli ilmenitten redüksiyon yoluyla kimyasal olarak  $TiO_2$  dışındaki maddelerin ayrıştırılması ile elde edilir. Daha sonra bu yüksek tenörlü cevherden 850-950 °C' de petrol kokuyla ve klor gazıyla işlenerek titanyum tetraklorür üretilir. Bundan da atmosferik ortamda yada oksijen ortamında kalsinasyonla  $TiO_2$  elde edilir. Yan ürün olarak da klorik asit ve klor çıkar [45].



Şekil 4.4.  $TiO_2$  üretiminde kullanılan klorit prosesi [45].

### 4.2.3. TiO<sub>2</sub>' nin uygulama alanları

Titanyum dioksit ince filmler üstün optik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahiptir.

Titanyum dioksit 1850 °C gibi çok yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğundan dolayı optik kaplama malzemesi olarak kullanılır. Bu şekildeki kaplamalar birçok optik uygulamalarda ve optik devrelerde yaygın olarak kullanılırlar.

Son yıllarda, özellikle sanayide gelişmiş uluslar zararlı çevresel atıklardan dolayı ciddi çevresel kirlilik ile karşı karşıyadır. TiO<sub>2</sub> foto katalizör olarak bu sorunların yanı sıra sıvı ve havanın temizlenmesinde de büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca bakteri, virüs gibi mikro organizmaları yok etmede, su içindeki hidrojeni ayırmada da kullanılmaktadır.

TiO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, ZnS gibi foto katalizörler üzerine düşürülen ışıkla kendisini çevreleyen organik ve inorganik bileşiklerin kimyasal tepkimeler sonucu parçalanmasında katalizör olarak görev yaparlar.

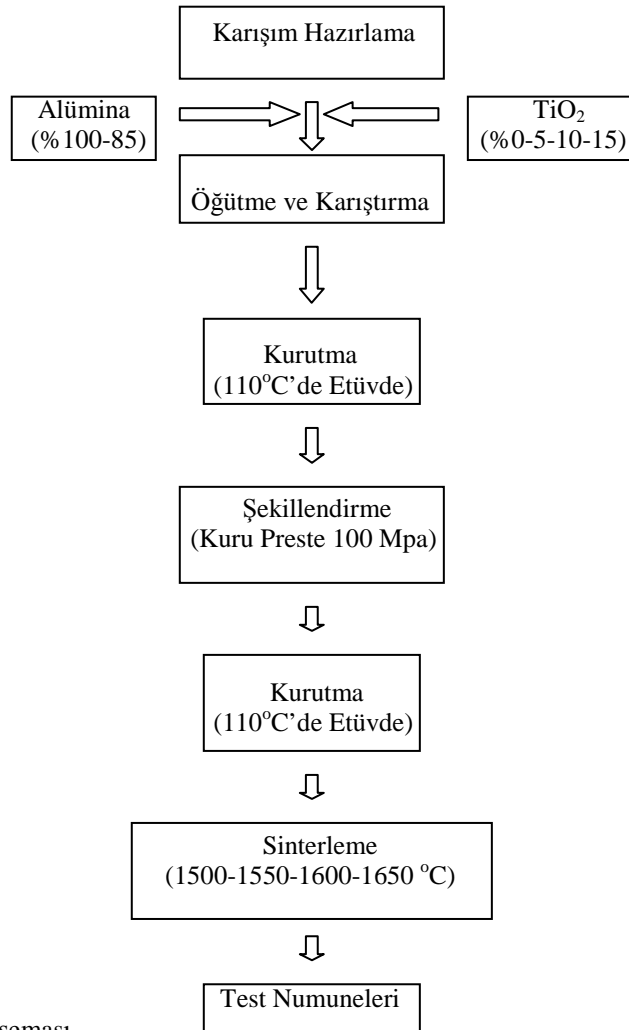
Yarı iletkenlerin bant yapısında değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji seviyesi bulunmaz. Bu bölgeye yasak bant aralığı ( $E_g$ ) denir. TiO<sub>2</sub> için yasak bant aralığı 3,2 eV civarındadır. Yarı iletken üzerine ışık düşürülürse iletkenlik bandındaki bir elektron ( $e^-$ ) değerlik bandına ardında bir boşluk ( $h^+$ ) bırakarak geçer. Oluşan bu hol elektron çifti yarıiletkenin etkileşimde bulunduğu bir ortam tarafında absorbe edilmezse belli bir süre sonra birleşir. Foto katalizör yarı iletkenlerin bu elektron hol çiftleri dış ortam tarafından absorbe edilir.

Ayrıca yüksek korozyon direncine ve biouyumluluğa sahip olduğundan biomalzeme ve implant olarak kullanılabilir [46].

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Deney Programı

Yapılan bu çalışmada yüksek saflığa sahip ticari alcoa alüminası ve yüksek saflıkta TiO<sub>2</sub> seramik tozu kullanılmıştır. Çalışmada bu tozlar kullanılarak üretilen seramik kompozitlerin çeşitli özellikleri incelenmiştir. Alüminaya, %5-10-15 oranlarında TiO<sub>2</sub> ilavesi yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmanın akış şeması aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.1. Deney akım şeması

Üretilen numuneler üzerinde pişme küçülmesi, su emme, bulk ve relatif yoğunluk, gözenek miktarı, ve sertlik testleri yapılmış ve XRD ile faz analizi, SEM ile mikro yapı incelemeleri yapılmıştır.

## 5.2. Hammaddelerin Hazırlanması

Ticari alcoa alümina seramik tozuna değişik oranlarda (% 5-10-15) TiO<sub>2</sub> tozu ilave edilerek karışımın homojenizasyonunu sağlamak için sulu ortamda 2 saat süre ile karıştırma ve öğütme işlemleri yapılmıştır. Karıştırılıp öğütülen sulu seramik toz karışımları fiziksel suyun uzaklaştırılması amacı ile 110 °C sıcaklıkta 24 saat etüvde (MAS LABORTEKNİK) bekletilerek kurutulmuştur.

Tablo 5.1. Hazırlanan bileşimlerin % ağırlık oranları

| Bileşim Kodu    | % Alumina | % TiO <sub>2</sub> |
|-----------------|-----------|--------------------|
| A <sub>0</sub>  | 100       | ---                |
| A <sub>5</sub>  | 95        | 5                  |
| A <sub>10</sub> | 90        | 10                 |
| A <sub>15</sub> | 85        | 15                 |

## 5.3. Şekillendirme

Alcoa alümina ve TiO<sub>2</sub> toz karışımını şekillendirebilmek ve gerekli kuru mukavemeti sağlayabilmek için toz karışımı %5 su + %1 polivinil alkol (%15' lik PVA çözeltisi) ilavesi ile nemlendirilmiştir. Homojen olarak nemlendirilen toz karışımları 500 µm' lik elekten geçirilerek granül hale getirilmiştir. Oluşturulan granüller üzerine TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi' nde bulunan kuru preste 100 MPa basınç uygulanarak 4x8x40 mm ölçülerindeki çubuk numuneler elde edilmiştir. Daha sonra üretilen çubuk numuneler şekillendirme esnasında ilave edilen suyun uzaklaştırılması amacıyla etüvde 110 °C' de 6 saat süre ile kurutulmuştur.



## 5.4. Sinterleme

Kuru presleme ile şekillendirilen çubuk numuneler TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi' nde elektrik ısıtmalı PROTHERM marka fırında 1500-1550-1600-1650 °C sıcaklıklarında sinterlenmiştir. Sinterleme esnasında uygulanan ısıtma rejimi 500 °C' ye kadar 2 °C/dak, 500 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise 5 °C/dak olacak şekilde uygulanmıştır. 500 °C sıcaklığa kadar 2 °C/dak ısıtma hızının uygulanma amacı kontrollü bir ısıtma sağlayarak PVA' nın yavaş ve kontrollü bir şekilde numuneyi çatlatmadan ve deformasyona uğratmadan uzaklaşmasını sağlamaktır.

## 5.5. Sinterlenen Numunelere Uygulanan Deneyler

### 5.5.1. Pişme küçülmesi

Sinterleme sonrası numuneler üzerinde gerçekleşen pişme küçülmesinin belirlenmesi için sinterlenen numunelerin üzerinde üç boyutlu olarak dijital kumpas yardımıyla boyut ölçümü yapılmıştır. Sinterleme sonrasında son boyutları ( $L_2$ ) ölçülen numuneler üzerinde aşağıdaki formül yardımıyla pişme küçülmesi değerleri hesaplanmıştır [8,12].

$$\% \text{ Pişme küçülmesi} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad (5.1)$$

$L_1$ : Kuru numunenin uzunluğu (cm)

$L_2$ : Pişmiş (sinterlenmiş) numune uzunluğu (cm)

### 5.5.2. Su emme

Etüvde 100 °C' de numuneler kurutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulur ve tartılır. Daha sonra numuneler uygun bir kaba konup, tamamen su içerisinde kalacak şekilde su ilave edilir. 24 saat süre ile numuneler suda bekletilir. Yüzeyleri kabaca kurulandıktan sonra tartılarak doygun ağırlıkları ölçülür [8,12].

$W_d = 24$  saat suda bekletilme sonrası ağırlık (gr)

$W_k = 100$  °C' de kurutma sonrası ağırlık (gr)

$$\% \text{ Su emme} = \frac{(W_d) - (W_k)}{(W_k)} \times 100 \quad (5.2)$$

### 5.5.3. Gözenek miktarı, bulk ve relatif yoğunluk

Etüvde  $100$  °C' de kurutulmuş numuneler tartılıp ( $W_a$ ) uygun bir kaba konulduktan sonra, numunelerin yarısına kadar su doldurulmuş ve  $5$  dk. beklenmiştir. Kap bir ocak üzerine konarak ısıtılmış ve su kaynama noktasına yaklaşınca, numunelerin tümü su içinde kalacak şekilde kaba su ilave edilmiştir. Beş dakika kaynadıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan numuneler teraziye asılarak su içinde tartılmıştır ( $W_b$ ). Numuneler sudan çıkarılarak yüzeydeki ıslaklık kaba bir kağıt ile alınmış ve havada yeniden tartılmıştır ( $W_c$ ). Bu tartımlardan aşağıdaki formüllere göre bulk yoğunluk hesaplanmıştır [8,12].

$$\% \text{ Gözenek} = \frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} \times 100 \quad (5.3)$$

$$\text{Bulk yoğunluk} = \frac{W_a}{W_c - W_b} d_s \quad (5.4)$$

$d_s =$  Kullanılan sıvının yoğunluğu, deneyde su için  $1 \text{ g/cm}^3$  alınmıştır.

Ölçülen bulk yoğunluk ve teorik yoğunluk değerleri kullanılarak sinterleme sonrası tüm numunelerin relatif yoğunlukları aşağıdaki formüle göre hesaplanarak teorik yoğunluklara hangi oranda yaklaşıldığı belirlenmiştir.

Relatif yoğunluk =  $[\text{ölçülen yoğunluk/teorik yoğunluk}] \times 100$  [12].

#### 5.5.4. Üç nokta eğme mukavemeti

Malzemelerin mekanik dayanımını tayin etmek için bütün örnek gruplarına üç nokta eğme deneyi uygulanmıştır. Deney mesnetlerin tam ortasından düzgün bir şekilde artan bir kuvvetin kırılma meydana gelene kadar uygulanması yolu ile yapılır. Bütün örnek gruplarına üç noktada eğme deneyi uygulandıktan sonra aşağıdaki formülden malzemenin dayanımı hesaplanmıştır [47].

$$f_o = \frac{3 P L}{2 b h^2} \quad (5.5)$$

$f_o$ : Eğilme dayanımı (N/mm<sup>2</sup>)

P: Kırılma anındaki kuvvet (N)

L: Mesnetler arası açıklık (mm)

b: Numunenin eni (mm)

h: Numunenin yüksekliği (mm)

#### 5.5.5. Metalografik çalışmalar

Sinterlenmiş çubuk şeklindeki test numuneleri elmas kesici ile kesilerek iç yüzeyleri üst kısma gelecek şekilde reçine ve bakalit ile kalıba alınmıştır. Kalıplanan numuneler 120-240-320-400-600-800 mesh' lik zımparalarla zımparalandıktan sonra 1 µm' lik aşındırıcı elmas pasta kullanılarak parlatılmıştır. Üzerlerinde metalografik çalışmalar yapılan numuneler yüzeylerinde mikro yapı ve bazı mekanik deneyler yapılması için hazır hale getirilmiştir.

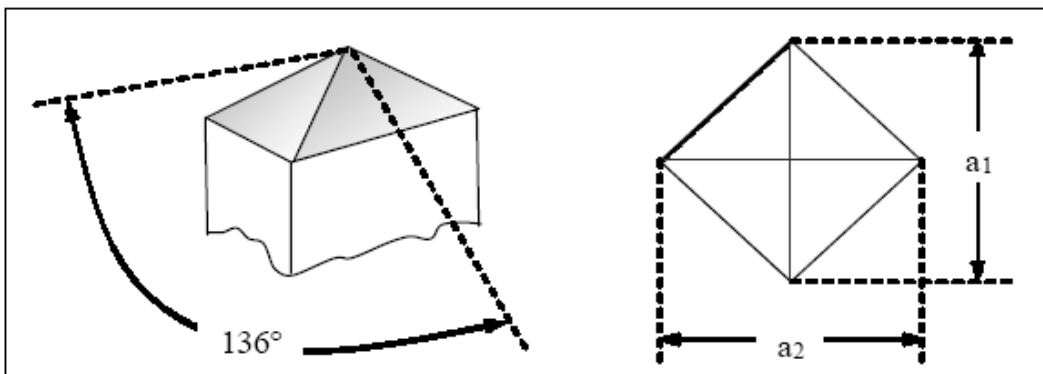
#### 5.5.6. Sertlik ölçümü

Üretilen numunelerde sertlik ölçümleri Vickers sertlik ölçüm yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde batıcı uç piramit şeklinde olup elmadan yapılmıştır. Belirli bir yükte malzeme yüzeyine bastırılan batıcı uç aşağıdaki Şekil 5.2' de görüldüğü gibi bir eşkenar dörtgen oluşturulur ve eşkenar dörtgenin

iki köşesinin ortalama değeri alınır. Aşağıda verilen formülde yerine konularak  $H_v$ , Vickers sertlik sayısı hesaplanır. Burada da yük oluşan izin eğik yüzeylerin toplam alanına bölüldüğünden sertliğin birimi  $\text{kgf/mm}^2$ ' dir. Vickers sertliği ölçme yöntemi daha uzun zaman almakla beraber en duyarlı sertlik ölçme yöntemidir, özellikle araştırmacı amacı ile mikro sertlikleri ölçmeye elverişlidir [40,48].

$$HV = \frac{1,854 P}{a^2}, \quad a = (a_1 + a_2) / 2 \quad (5.6)$$

Sertlik testinde uygulanan yüke bağlı olarak indentasyon izinin köşelerinden radyal çatlaklar üretilebilir. Yük uygulandığında elastik limit aşıldığında piramit ucun altında plastik deformasyon bölgesi oluşur. Piramit uç bir kama gibi etki eder ve malzeme yüzeyinde onu saran çekme gerilmeleri üretir. Yükleme fazı esnasında çekme gerilmeleri uygulanan yükün basma gerilmeleri ile çatışır. Maksimum yüke ulaşıncaya çatlaklar oluşmaya başlar ve yük, elmas piramitten kaldırılınca basma gerilmesi alanı (bu zamana kadar çatlakların ilerlemesini sınırlandırmıştır) kaybolur ve oluşan çatlaklar final boyuta ulaşır, malzemenin tokluğuyla dengede olan gerilme şiddetine kadar büyür [40].



Şekil 5.2. Vickers sertlik ölçümünde kullanılan uç ve izlerin şematik resmi [48].

Sinterleme sonrasında metalografik çalışmalarından geçen numunelerin sertlikleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde ZWICK AHV 10 marka vickers sertlik ölçme cihazında 10 kg yük altında 15 sn beklenerek ölçülmüştür.

### 5.5.7. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)

X-ray cihazı ile kısa dalga boyuna sahip x-ışınları, test edilerek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar. Her mineralin kristal yapısının değişik difraksiyonlar vermesi ile karşılaştırıldığında test edilen malzemenin hangi minerolojik yapıya sahip olduğu ortaya çıkar [49].

Tez çalışmasında kullanılan alümina ve TiO<sub>2</sub> tozları ile farklı sıcaklıklarda sinterlenen farklı bileşimlerdeki tüm numunelerin XRD analizleri RIGAKU D/MAX-2200/PC XRD cihazında gerçekleştirilmiştir.

### 5.5.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) analizi

Elektron mikroskobu hammadde ve ürünlerin gözle görülmeyen kristal yapılarını inceleyerek mineral ve ürünlerin cinsi hakkında bilgi veren bir araçtır.

SEM analizi ile numunede, tane boyutu, yüzey kabalığı, porozite, partikül tane dağılımı, malzeme homojenliği, ve kaplama kalınlığı belirlenebilir. Odaklanmış elektronlar numunenin yüzeyini tarar, tarama sonucunda oluşan sinyaller detektörler vasıtası ile tutulur. Taramalı elektron mikroskobu EDS ile kullanılarak elementel analizde yapılır.

Taramalı elektron mikroskobun (SEM'in) çalışma prensibi; yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların numune üzerine gönderilmesi ile elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur [49].

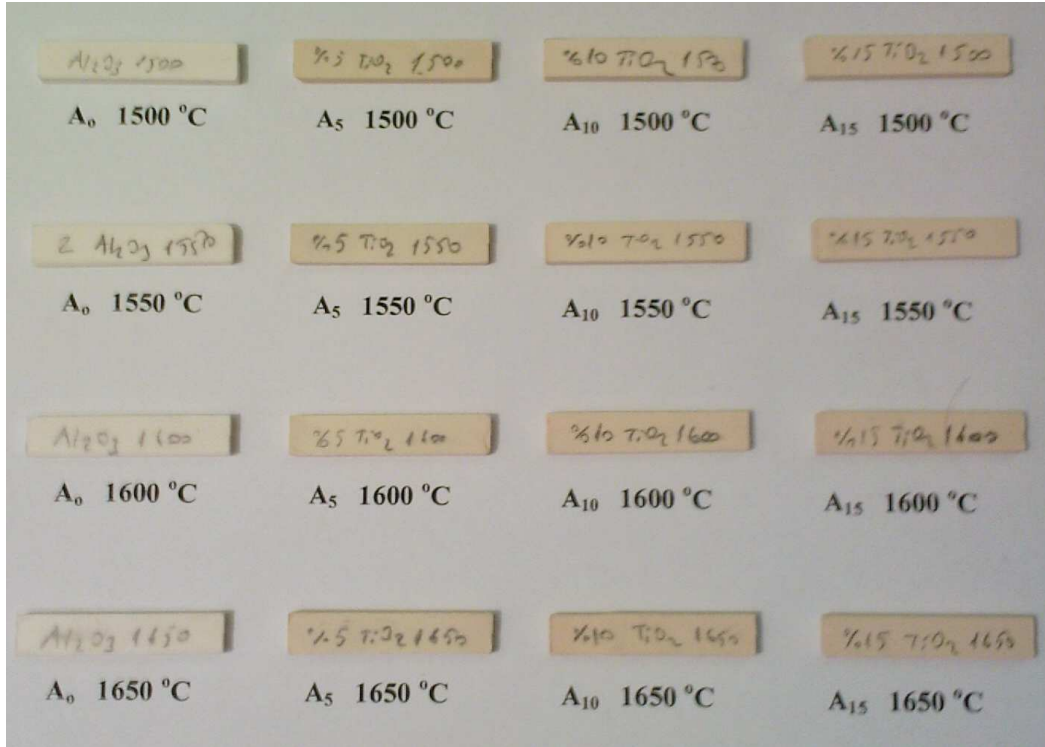
Çalışmalarda kullanılan alümina ve TiO<sub>2</sub> tozlarının SEM' de (JEOL 6060 LV) mikro yapıları incelenmiş ve ortalama tane boyutları belirlenmiştir. Hazırlanan toz karışımların şekillendirme öncesi mikro yapıları da SEM' de incelenmiştir. Ayrıca sinterlenen tüm bileşimlerin mikro yapıları (kırık yüzey) incelenerek, sinterleme sıcaklığı ve TiO<sub>2</sub> ilavesine bağlı olarak meydana gelen değişiklikler tespit

edilmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda sinterlenen tüm bileşimler parlatılıp 1400 °C de 1 saat süre ile termal dağlandıktan sonra SEM' de mikro yapıları (parlak yüzey) incelenmiştir.

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

### 6.1 Pişme Küçülmesi

Farklı sıcaklık ve karışımlardaki test numunelerinin sinterleme sonrası oluşan makro görüntüleri aşağıda Şekil 6.1' de verilmiştir. Şekilden de gözlemlendiği gibi artan  $TiO_2$  miktarı ve sıcaklıkla numunelerin renklerinde bir koyulaşma gözlenmektedir. Ayrıca şekilden çok fazla belli olmamakla birlikte yapılan ölçümler sonucu artan sıcaklıkla boyutsal küçülmenin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 6.1. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak test numunelerinin makro görüntüleri

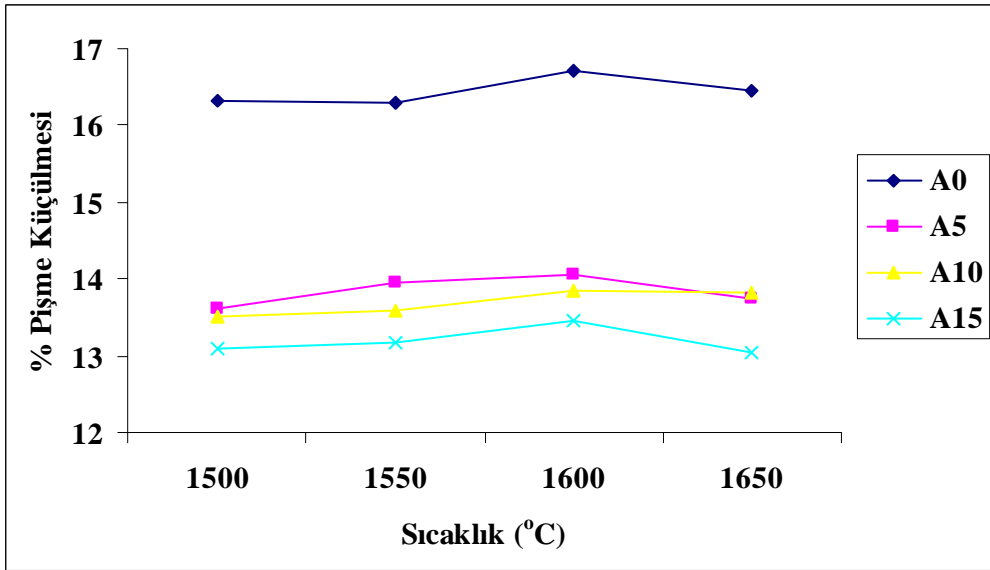
Aluminaya ve  $TiO_2$  ilavesi ile hazırlanan A<sub>0</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>10</sub> ve A<sub>15</sub> bileşimlerinden hazırlanan numunelerin 1500-1650 °C sıcaklıklarda 2 saat sinterlenmesi sonucu

elde edilen pişme küçülmeleri Tablo 6.1’ de verilmiştir. Bu değerler arasındaki ilişki Şekil 6.2’ de gösterilmiştir. Sinterleme sıcaklığındaki artışla daha iyi sinterlenmenin gerçekleşmesine bağlı olarak ve Şekil 6.2, Tablo 6.1’ de görüldüğü gibi tüm numunelerde boyutsal olarak küçülme tespit edilmiştir. Genel olarak sıcaklık artışıyla sinterlemenin artmasına bağlı olarak pişme küçülmeleri artmaktadır.  $TiO_2$  katkılı  $A_5$ ,  $A_{10}$  ve  $A_{15}$  numunelerinin pişme küçülmeleri katkısız  $A_0$ ’ a göre daha azdır. X ışınları difraksiyonu (XRD) analiz sonuçlarında da ifade edildiği gibi alüminaya  $TiO_2$  katkısı ile  $Al_2TiO_5$  fazı meydana gelmektedir [50]. Literatürde  $Al_2TiO_5$  fazının genellikle küresel veya köşeli tanelerden meydana geldiği tanelerin üçlü kesişme noktaları ve tane sınırı boyunca yer aldığı ifade edilmektedir [51]. Bu durum taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerinden de görülebilmektedir.  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ ’ nin yüksek sıcaklıklarda (1280 °C) [51] reaksiyonu sonucu meydana gelen  $Al_2TiO_5$  bileşiğinin pişme küçülmesini engellediği düşünülmektedir.

Tablo 6.1. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % pişme küçülmesi değerleri

| Hazırlanan Karışımlar | Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak % Pişme Küçülmesi Değerleri |       |       |       |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|
|                       | 1500  | 1550  | 1600  | 1650  |
| $A_0$                 | 16,33   | 16,29 | 16,72 | 16,46 |
| $A_5$                 | 13,62   | 13,95 | 14,07 | 13,75 |
| $A_{10}$              | 13,50   | 13,60 | 13,85 | 13,82 |
| $A_{15}$              | 13,10   | 13,17 | 13,45 | 13,05 |





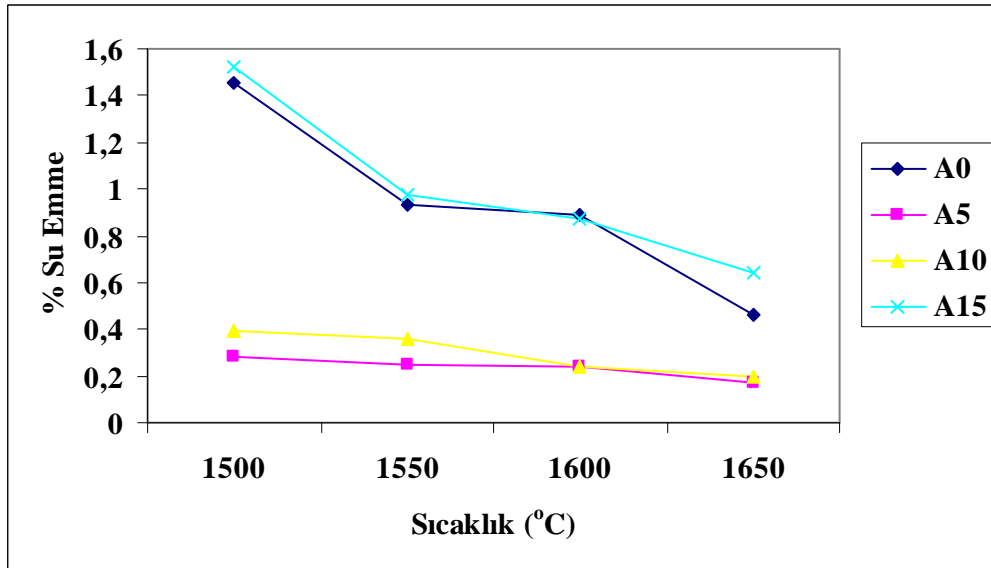
Şekil 6.2. Farklı bileşimdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak pişme küçülmesi eğrileri

## 6.2. Su Emme

Alümina ve  $TiO_2$ ' den hazırlanan numunelerin ( $A_0$ ,  $A_5$ ,  $A_{10}$ ,  $A_{15}$ ) farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlendikten sonra ölçülen su emme değerleri Tablo 6.2' de verilmiştir. Bu değerler arasındaki ilişkide Şekil 6.3' de gösterilmiştir. Genel olarak bakıldığında  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  karışımlarındaki  $TiO_2$  içeriğinin artması ile su emme değerlerinde bir düşüş gözlenmektedir. Düşük  $TiO_2$  içeriğinde  $Al_2TiO_5$  fazının tanelerin üçlü kesişim noktalarında yer alarak poroziteyi düşürüp su emme değerlerini azalttığı düşünülmektedir. Ayrıca %15  $TiO_2$  gibi yüksek  $TiO_2$  içeriklerinde ise  $Al_2TiO_5$  fazının üçlü kesişim noktalarının yanı sıra tane sınırlarında da yer alarak [51] poroziteyi arttırmış olabilir.

Tablo 6.2. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % su emme değerleri

| Hazırlanan Karışımlar | Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak % Su Emme Değerleri |       |       |       |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|
|                       | 1500  | 1550  | 1600  | 1650  |
| A <sub>0</sub>        | 1,451   | 0,933 | 0,888 | 0,461 |
| A <sub>5</sub>        | 0,285   | 0,244 | 0,237 | 0,167 |
| A <sub>10</sub>       | 0,393   | 0,360 | 0,242 | 0,196 |
| A <sub>15</sub>       | 1,519   | 0,976 | 0,874 | 0,638 |



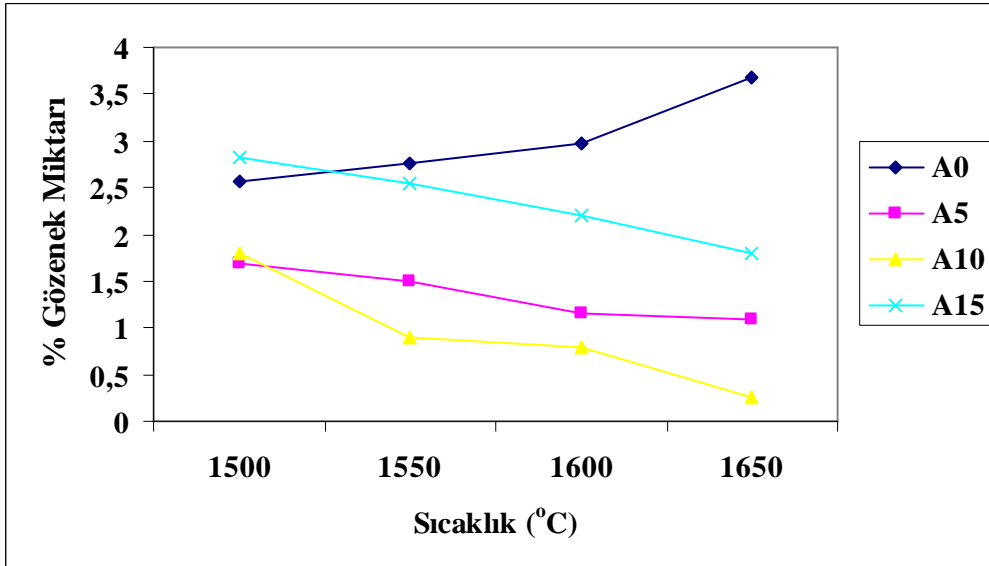
Şekil 6.3. Farklı bileşimdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emme eğrileri

### 6.3. Gözenek Miktarı, Bulk ve Relatif Yoğunluk

Alümina ve TiO<sub>2</sub>' den oluşan numunelerin (A<sub>0</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>10</sub>, A<sub>15</sub>) farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlendikten sonra ölçülen gözenek miktarı değerleri Tablo 6.3' de, bulk yoğunluk değerleri Tablo 6.4' de, relatif yoğunluk değerleri Tablo 6.5' de verilmiştir. Bu değerlerin grafiksel görünüşleri Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6' da verilmiştir.

Tablo 6.3. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % gözenek miktarı değerleri

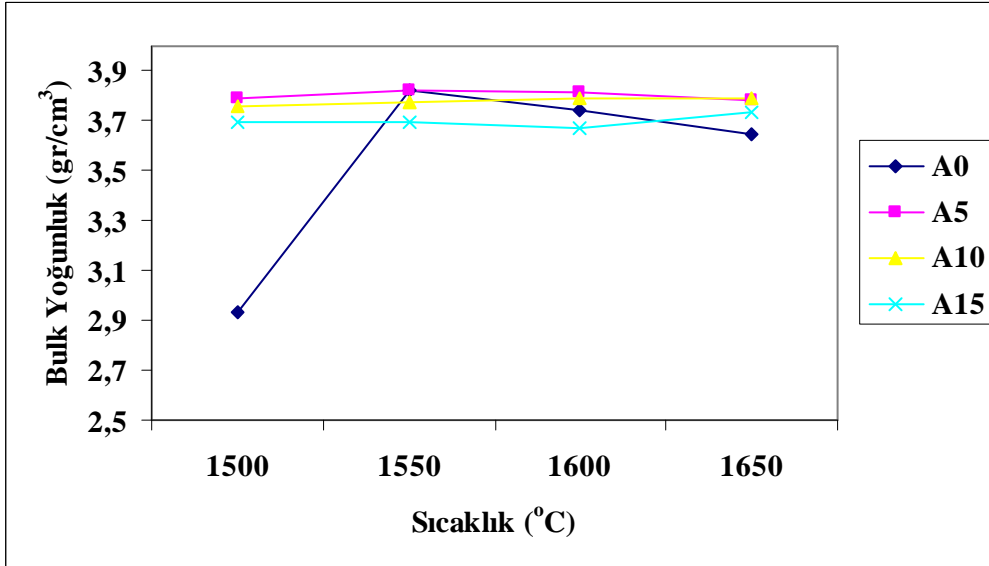
| Hazırlanan Karışımlar | Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak % Gözenek Miktarı Değerleri |       |       |       |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|
|                       | 1500  | 1550  | 1600  | 1650  |
| A <sub>0</sub>        | 2,56  | 2,755 | 2,987 | 3,675 |
| A <sub>5</sub>        | 1,677   | 1,499 | 1,157 | 1,081 |
| A <sub>10</sub>       | 1,818   | 0,909 | 0,804 | 0,252 |
| A <sub>15</sub>       | 2,824   | 2,547 | 2,207 | 1,799 |



Şekil 6.4. Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gözenek miktarı (%) değişimi

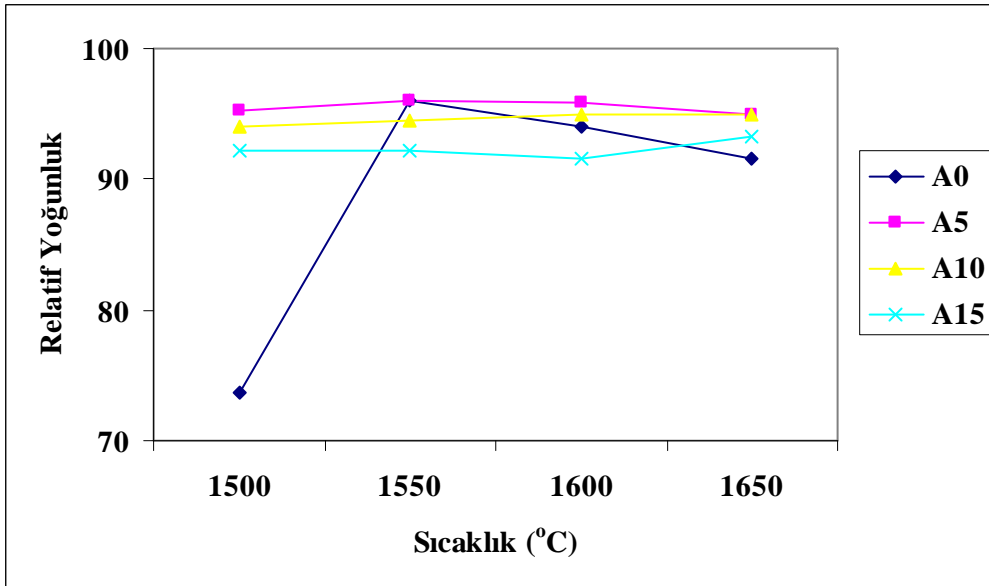
Tablo 6.4. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak bulk yoğunluk değerleri

| Hazırlanan Karışımlar | Sinterleme Sıcaklığına (°C) Bağlı Olarak Bulk Yoğunluk Değerleri (gr/cm <sup>3</sup> ) |        |        |        |
|-----------------------|--|--------|--------|--------|
|                       | 1500   | 1550   | 1600   | 1650   |
| A <sub>0</sub>        | 2,933  | 3,823  | 3,744  | 3,646  |
| A <sub>5</sub>        | 3,7911   | 3,8241 | 3,8193 | 3,7837 |
| A <sub>10</sub>       | 3,7581   | 3,7724 | 3,7913 | 3,7944 |
| A <sub>15</sub>       | 3,6975   | 3,6933 | 3,6705 | 3,7353 |

Şekil 6.5. Farklı bileşimdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak bulk yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>) değişimi

Tablo 6.5. Sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak relatif yoğunluk değerleri

| Hazırlanan Karışımlar | Sinterleme sıcaklığına (°C) bağlı olarak relatif yoğunluk değerleri |       |       |       |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|
|                       | 1500  | 1550  | 1600  | 1650  |
| A <sub>0</sub>        | 73,69   | 96,05 | 94,07 | 91,60 |
| A <sub>5</sub>        | 95,19   | 96,08 | 95,9  | 95,01 |
| A <sub>10</sub>       | 94,06   | 94,42 | 94,89 | 94,97 |
| A <sub>15</sub>       | 92,25   | 92,14 | 91,57 | 93,19 |



Şekil 6.6. Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak relatif yoğunluk değişimi

Sinterleme sıcaklığı ve TiO<sub>2</sub> içeriği arttıkça gözenek miktarlarında bir azalma eğilimi olduğu gözlenmektedir. Katkısız alüminada ise aksine bir artış eğilimi gözlenmekte olup bu durum tane büyümesi ve gözenek oluşumu ile açıklanabilir. Katkısız alüminalarda bu durum SEM mikroyapı fotoğrafları ile de desteklenmektedir. TiO<sub>2</sub> katkılı malzemelerde ise oluşan Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fazı gözenek miktarını azaltmaktadır.

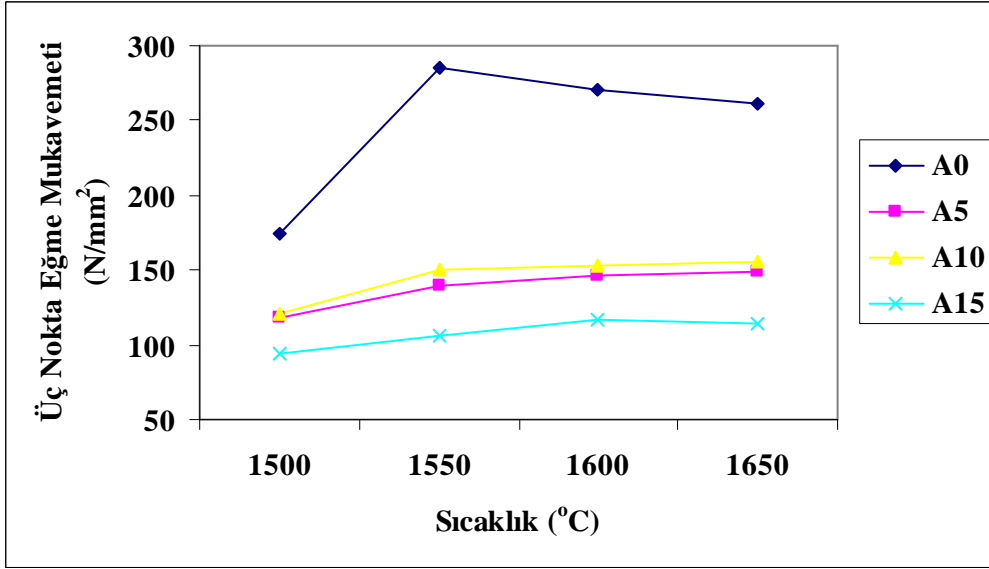
Katkısız alüminada maksimum yoğunluk değerine 1550 °C' de ulaşılmakta olup sıcaklığın artması ile birlikte yoğunluklarda hafif bir düşme eğilimi gözlenmektedir. Alümina seramiklerde sinterleme sıcaklığını artışı ile gözlenen hızlı tane büyümesi sonucunda poroziteler tane içerisinde sıkışıp kalır. Bu durum teorik yoğunluklara ulaşılmasına engel olarak yoğunlukta azalmaya neden olur [52,53]. TiO<sub>2</sub> katkılı seramik kompozitlerde gözenek miktarındaki azalmaya paralel olarak yoğunluk değerlerinde de azalma gözlenmektedir. Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fazının yoğunluğu alümina ve TiO<sub>2</sub> ye nazaran daha düşük olduğu için artan TiO<sub>2</sub> miktarıyla yoğunluk değerleri azalmaktadır [50].

#### 6.4. Üç Nokta Eğme Mukavemeti

Alümina ve TiO<sub>2</sub>' den hazırlanan seramik kompozit test numunelerin (A<sub>0</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>10</sub>, A<sub>15</sub>) üç nokta eğme mukavemet değerleri Tablo 6.6' da verilmiş, bu değerler arasındaki ilişki Şekil 6.7' deki grafikte gösterilmiştir.

Tablo 6.6. Sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti değerleri

| Hazırlanan Karışımlar | Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Üç Nokta Eğme Mukavemet Değerleri (N/mm <sup>2</sup> ) |       |       |        |
|-----------------------|--|-------|-------|--------|
|                       | 1500   | 1550  | 1600  | 1650   |
| A <sub>0</sub>        | 174,4  | 284,7 | 270,0 | 261,63 |
| A <sub>5</sub>        | 118,4  | 140,2 | 145,7 | 148,3  |
| A <sub>10</sub>       | 121,2  | 150,6 | 152,4 | 155,1  |
| A <sub>15</sub>       | 94,6   | 106,4 | 117,5 | 114,5  |



Şekil 6.7. Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme mukavemeti (N/mm<sup>2</sup>) değişimi

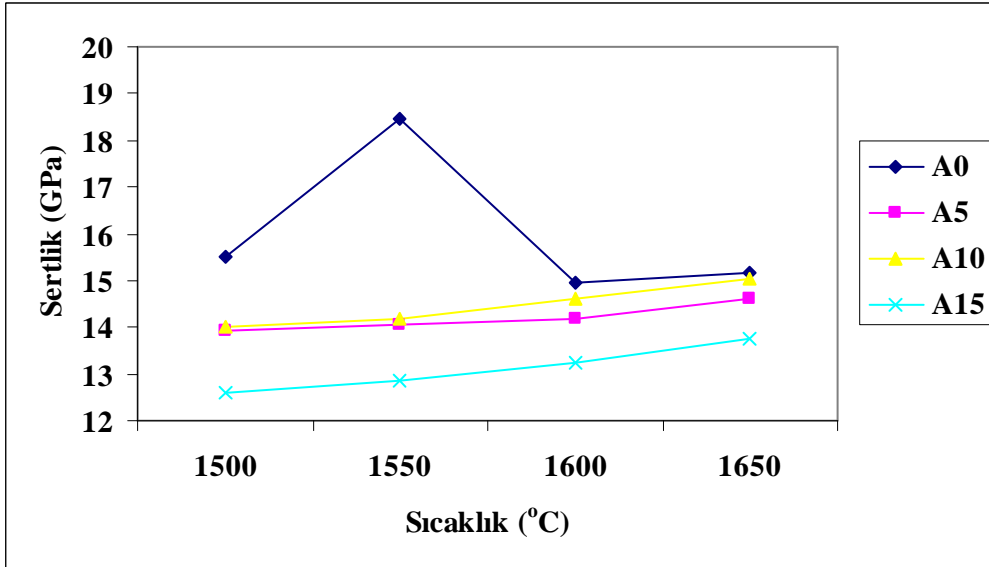
Sinterleme sıcaklığının artışıyla birlikte TiO<sub>2</sub> katkısız alümina seramiklerde en yüksek mukavemet değerine maksimum yoğunluğunu elde edildiği 1550 °C de ulaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça tane büyümesi ve gözeneklerin tane içerisinde hapsolmesine bağlı olarak [52,53] sıcaklık artışıyla mukavemette bir miktar azalma gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub> katkılı numunelerin üç nokta eğme mukavemetleri katkısız saf alüminadan daha düşüktür. Literatürde alüminaya TiO<sub>2</sub> ilavesinin üç nokta eğme mukavemeti üzerine etkisinin karmaşık bir proses olduğu ifade edilmekte olup %2 TiO<sub>2</sub> ilavesine kadar mukavemetin arttığı %4' ten sonrasında ise azaldığı belirtilmiştir [51]. TiO<sub>2</sub> katkılı numunelerde elde edilen üç nokta eğme mukavemet değerleri literatürle uyum içerisinde olup katkısızlara göre daha düşüktür.

### 6.5. Sertlik

Alümina ve TiO<sub>2</sub>' den hazırlanan karışımların (A<sub>0</sub>, A<sub>5</sub>, A<sub>10</sub>, A<sub>15</sub>) farklı sıcaklıklarda 2 saat sinterlendikten sonra numunelerin hesaplanan sertlik değerleri Tablo 6.7' de, bu değerler arasındaki ilişki Şekil 6.8' de gösterilmiştir.

Tablo 6.7. Sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak sertlik değerleri

| Hazırlanan Karışımlar | Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Olarak Sertlik (GPa) Değerleri |       |       |       |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|
|                       | 1500  | 1550  | 1600  | 1650  |
| A <sub>0</sub>        | 15,51   | 18,45 | 14,96 | 15,18 |
| A <sub>5</sub>        | 13,94   | 14,05 | 14,20 | 14,60 |
| A <sub>10</sub>       | 14,03   | 14,18 | 14,62 | 15,04 |
| A <sub>15</sub>       | 12,60   | 12,86 | 13,23 | 13,75 |



Şekil 6.8. Farklı bileşimlerdeki numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sertlik (GPa) değerleri

Sertlik sonuçlarının grafiksel olarak ifade edildiği Şekil 6.8' den de görüldüğü gibi yüksek sertlik değerleri en iyi yoğunlaşmanın olduğu sıcaklıklarda tespit edilmiştir. Relatif yoğunluğu 96,05 olan katkısız alüminanın 1550 °C' de sinterlenen numunelerinde en yüksek sertlik görülmüş olup bu değer literatürle benzerlik göstermektedir [54]. TiO<sub>2</sub> katkılı numunelerdeki sertlik değerleride katkısızlar kadar olmamakla birlikte yüksek değerlerdedir. Alümina matriste dağılmış olan Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ve TiO<sub>2</sub> fazlarının sertliği arttırdığı ifade edilmektedir

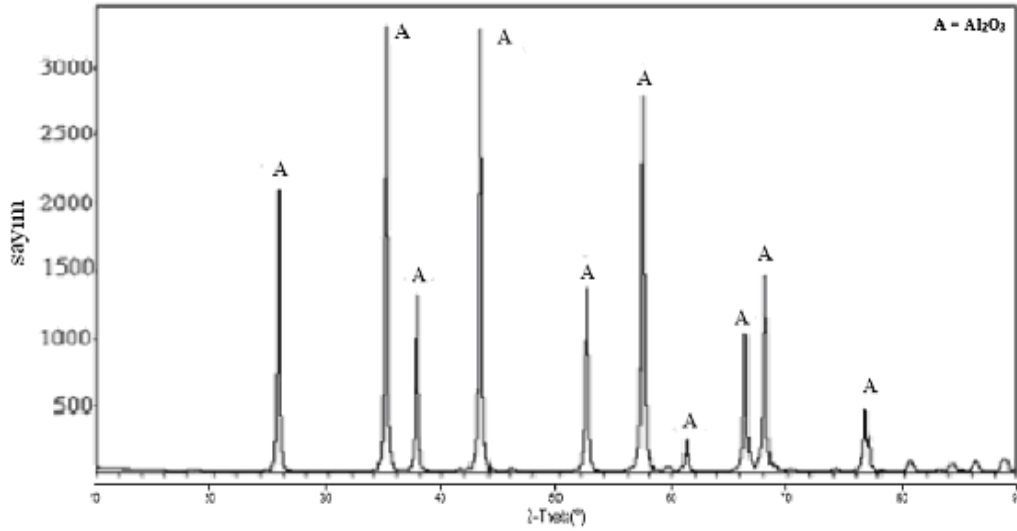


[50,55]. Alümina kompozitlerde küçük miktarlardaki  $TiO_2$  sinterlemeye yardımcı bir malzeme olarak rol oynamakla birlikte bu ikinci fazın matriste dağılımı mekanik özellikleri arttırmaktadır. alümina matrisli kompozitlerde  $TiO_2$  içeriğinin artmasıyla sertlik değerlerinin azaldığı vurgulanmakta olup bu durum bulunan sonuçlarla uyum sergilemektedir [50].

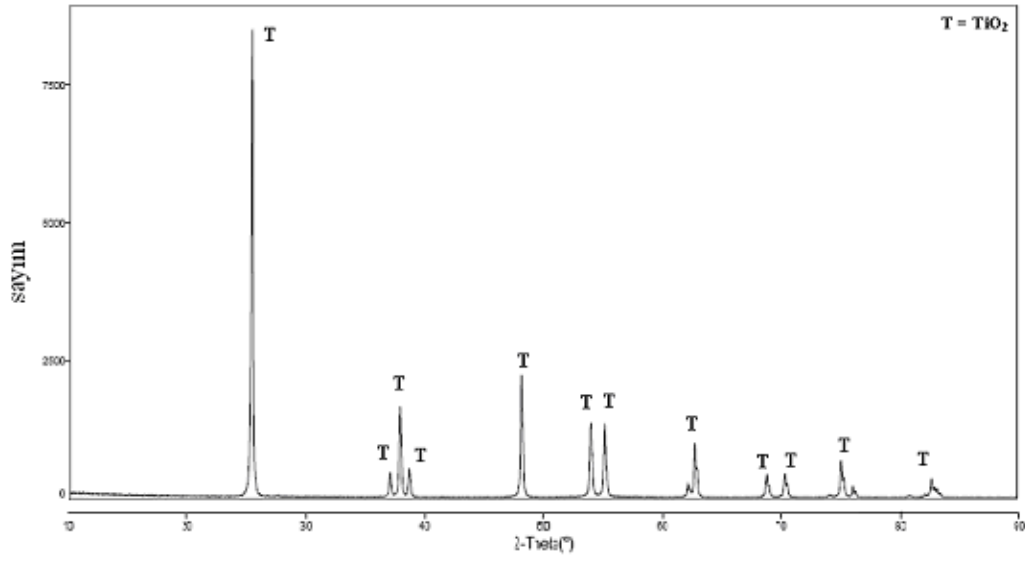
## 6.6. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

### 6.6.1. Hammaddelerin X-ışınları difraksiyon analizi

Deneysel çalışmalarda kullanılan alümina (ALCOA) ve  $TiO_2$  tozlarının (MERCK) x-ışınları difraksiyon (XRD) analizi sonuçları Şekil 6.9 ve Şekil 6.10' da gösterilmektedir. Alüminaya ait XRD paterni incelendiğinde (Şekil 6.9) sadece  $Al_2O_3$  piklerinin,  $TiO_2$  tozlarında da yalnızca  $TiO_2$  piklerinin olduğu tespit edilmiştir. Bu durum oldukça saf tozlarla çalışıldığına işaret etmektedir.



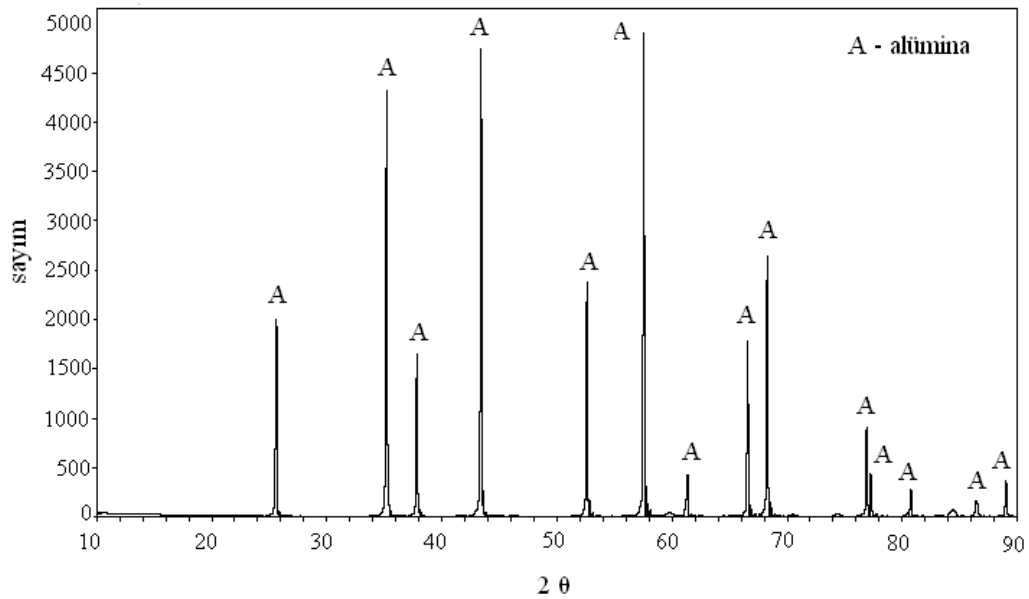
Şekil 6.9. Deney çalışmasında kullanılan  $Al_2O_3$  seramik tozun XRD analizi



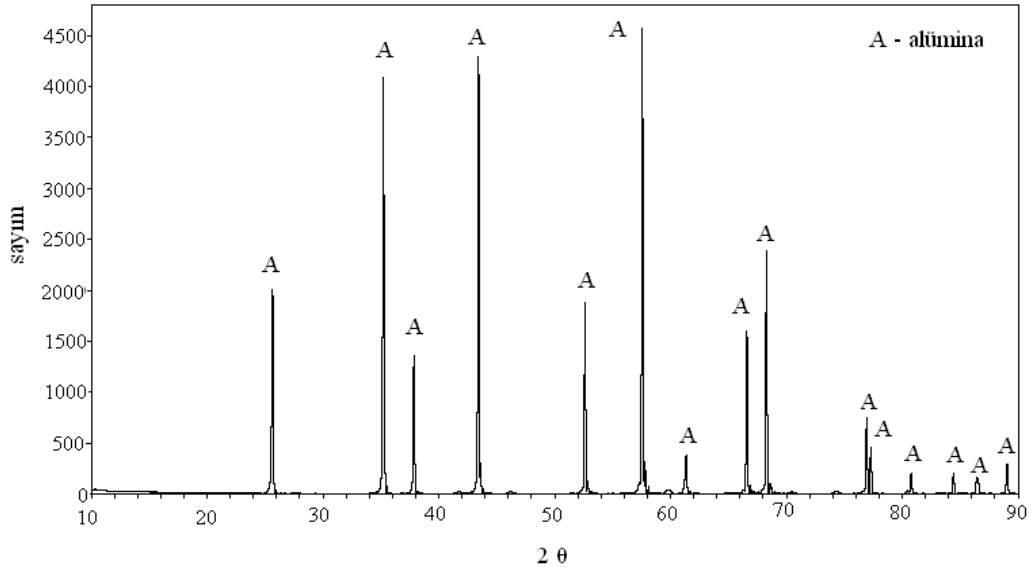
Şekil 6.10. Deney çalışmasında kullanılan  $\text{TiO}_2$  seramik tozun XRD analizi

### 6.6.2. Sinterlenmiş numunelerin X-ışınları difraksiyon analizi

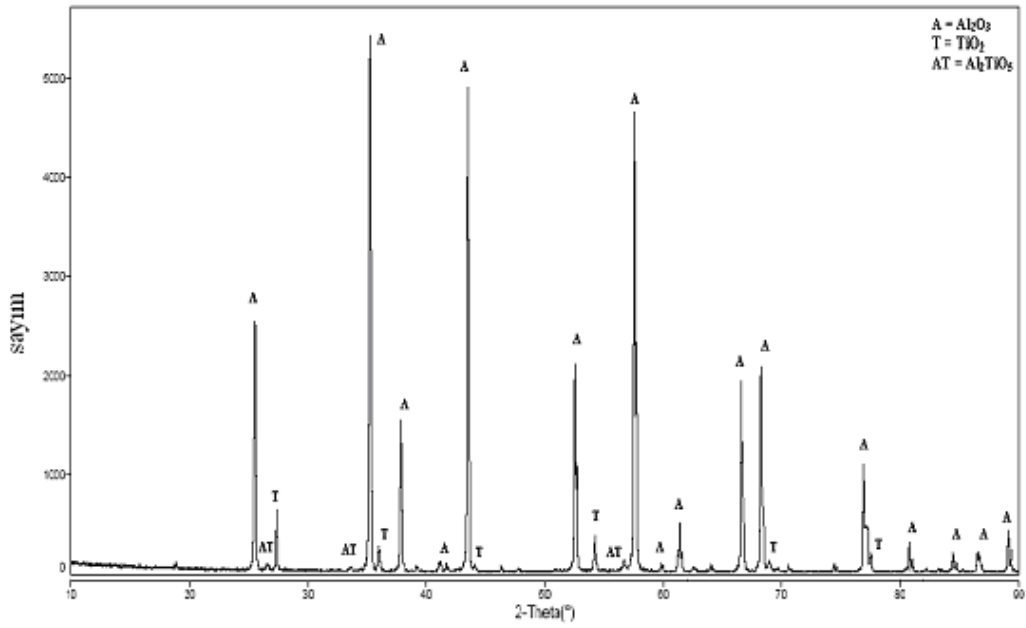
1500, 1550, 1600 ve 1650 °C sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlenen %5-10-15  $\text{TiO}_2$  içeren ve katkısız olarak hazırlanan  $A_0$ ,  $A_5$ ,  $A_{10}$  ve  $A_{15}$  numunelerinin sinterleme sonrası XRD analizi sonuçları Şekil 6.11-Şekil 6.18’ da verilmiş olup, bu analizler sonucunda belirlenen kristal fazlarda Tablo 6.8’ de verilmiştir.



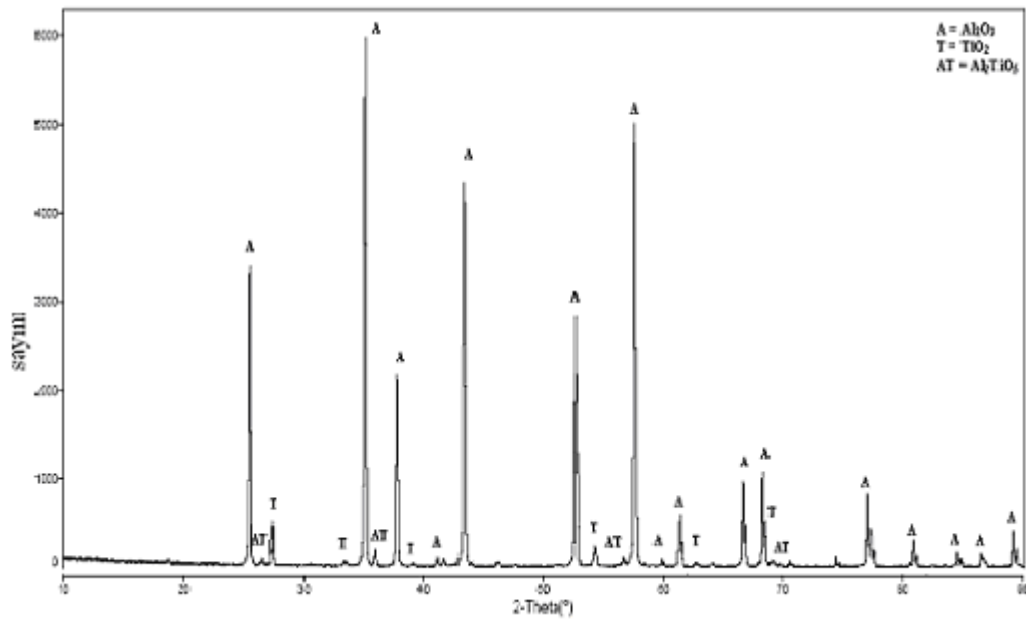
Şekil 6.11. 1500 °C’ de sinterlenmiş Alüminanın ( $A_0$ ) XRD analizi



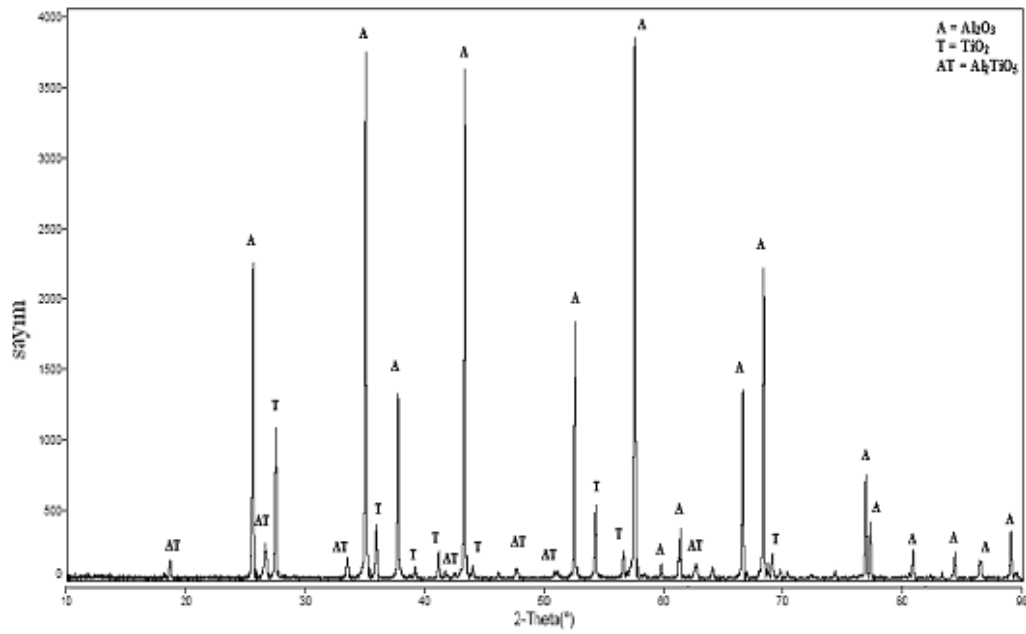
Şekil 6.12. 1650 °C' de sinterlenmiş Alüminanın ( $A_0$ ) XRD analizi



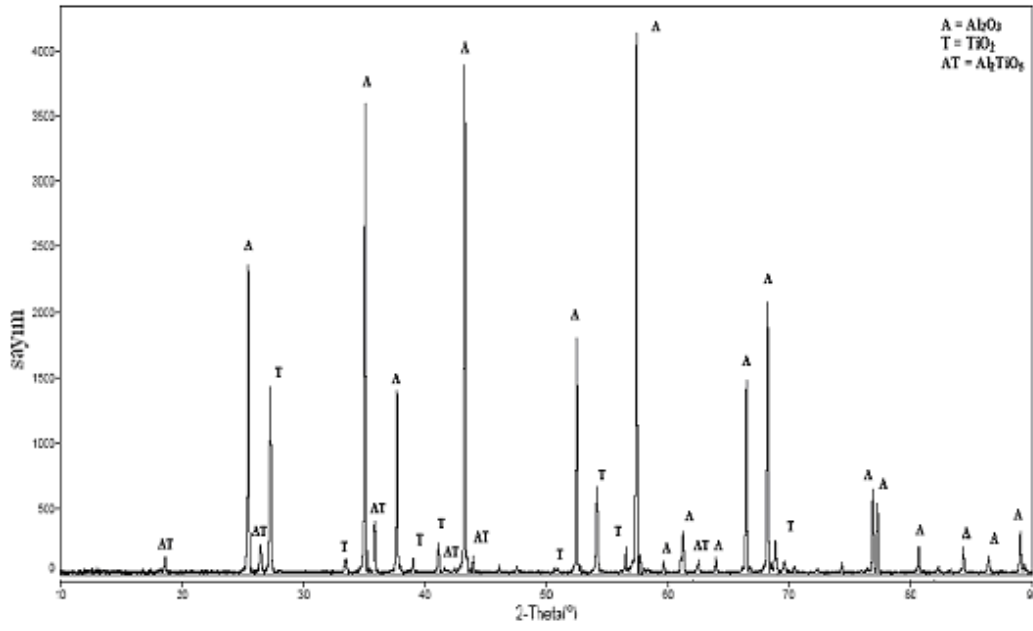
Şekil 6.13. 1500 °C' de sinterlenmiş %5  $TiO_2$  ilaveli alüminanın ( $A_5$ ) XRD analizi



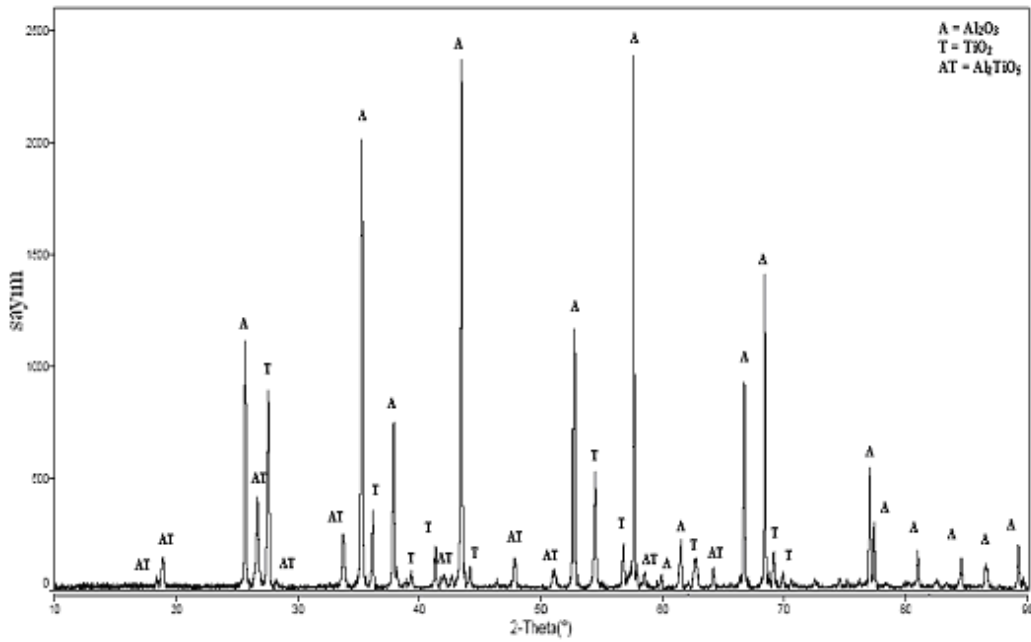
Şekil 6.14. 1650 °C' de sinterlenmiş %5 TiO<sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A<sub>5</sub>) XRD analizi



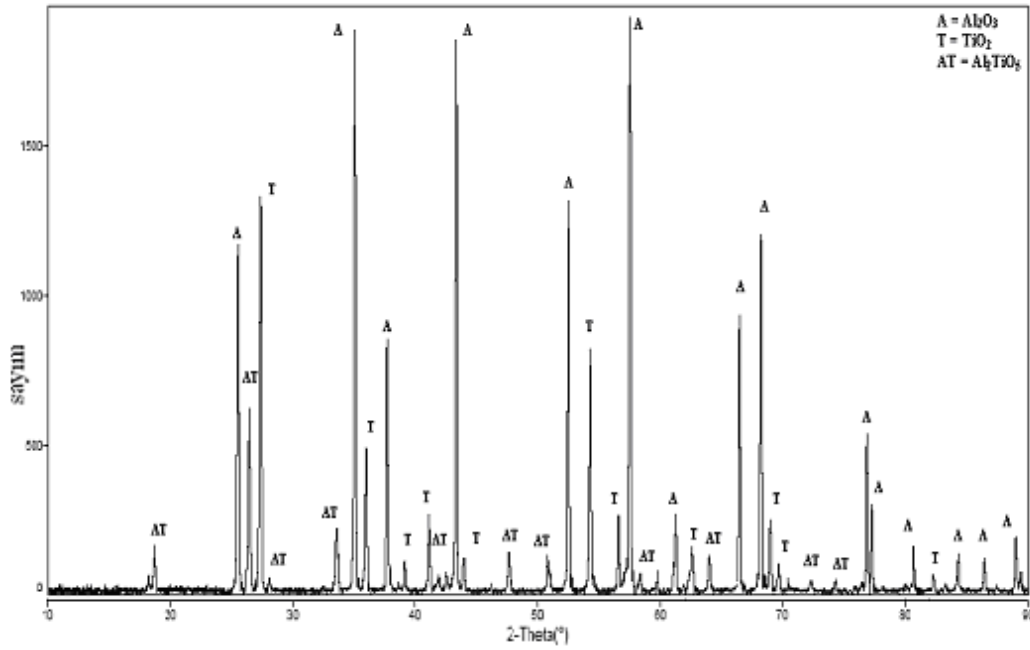
Şekil 6.15. 1500 °C' de sinterlenmiş %10 TiO<sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A<sub>10</sub>) XRD analizi



Şekil 6.16. 1650 °C' de sinterlenmiş %10 TiO<sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A<sub>10</sub>) XRD analizi



Şekil 6.17. 1500 °C' de sinterlenmiş %15 TiO<sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A<sub>15</sub>) XRD analizi



Şekil 6.18. 1650 °C’ de sinterlenmiş % 15 TiO<sub>2</sub> ilaveli alüminanın (A<sub>15</sub>) XRD analizi

Tablo 6.8. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin XRD analizlerinde belirlenen kristal fazlar

| Bileşim Kodu    | Sinterleme Sıcaklığı (°C) | Kristal Fazlar   |
|-----------------|---------------------------|--|
| A <sub>0</sub>  | 1500                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
|                 | 1550                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
|                 | 1600                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
|                 | 1650                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| A <sub>5</sub>  | 1500                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
|                 | 1550                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
|                 | 1600                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
|                 | 1650                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
| A <sub>10</sub> | 1500                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
|                 | 1550                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
|                 | 1600                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
|                 | 1650                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
| A <sub>15</sub> | 1500                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
|                 | 1550                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
|                 | 1600                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
|                 | 1650                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |

TiO<sub>2</sub> bulunmayan ve A<sub>0</sub> olarak kodlanan numunelerin her sinterleme sıcaklığında sadece Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fazı içerdiği tespit edilmiştir. Alümina matrikse TiO<sub>2</sub> ilavesi ile birlikte yani A<sub>5</sub>, A<sub>10</sub> ve A<sub>15</sub> numunelerinde alüminanın yanı sıra TiO<sub>2</sub> (rutil) ve Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fazının varlığı belirlenmiştir.

TiO<sub>2</sub>' nin ana ve kararlı fazı rutildir. Anataz, TiO<sub>2</sub>' nin yarı kararlı fazı olup 1200-1400 °C arasında rutil fazına dönüşür. Genellikle benzer boyutlu TiO<sub>2</sub> tozlarında dönüşüm 900 °C üzerinde başlar [50]. Genellikle TiO<sub>2</sub>' nin kararlı ve yarı kararlı fazları olan anataz ve rutil oda sıcaklığında beraber bulunmakla birlikte sıcaklık etkisiyle TiO<sub>2</sub>' nin kararlı fazı olan rutil meydana gelir. TiO<sub>2</sub> katkılı tüm seramik kompozitlerde de sinterleme sonrası TiO<sub>2</sub>' nin kararlı fazı rutil tespit edilmiştir.

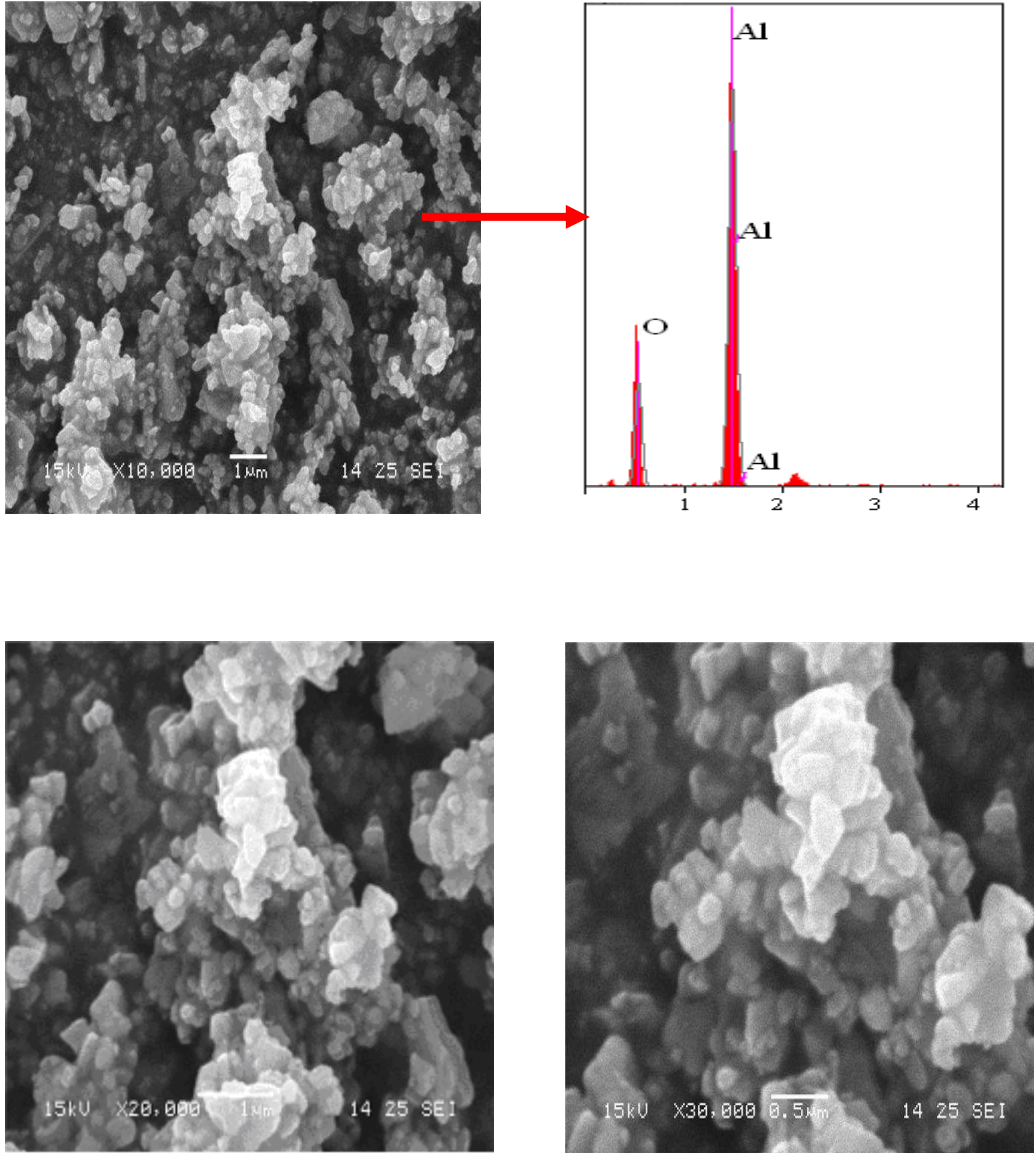
1280 ± 1 °C sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> reaksiyona girerek yeni bir reaksiyon ürünü olan Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>' i meydana getirirler. Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün sinterleme sıcaklıkları 1280 °C' nin üzerinde olduğu için TiO<sub>2</sub> katkılı alümina seramik kompozit numunelerinin hepsinde bu dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fazı gözlenmiştir.

Genel olarak TiO<sub>2</sub> ve sinterleme sıcaklığının artışıyla TiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> piklerinde ve pik şiddetlerinde bir artış göze çarpmaktadır.

## **6.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dispersif Spektrometresi (EDS) Analizi**

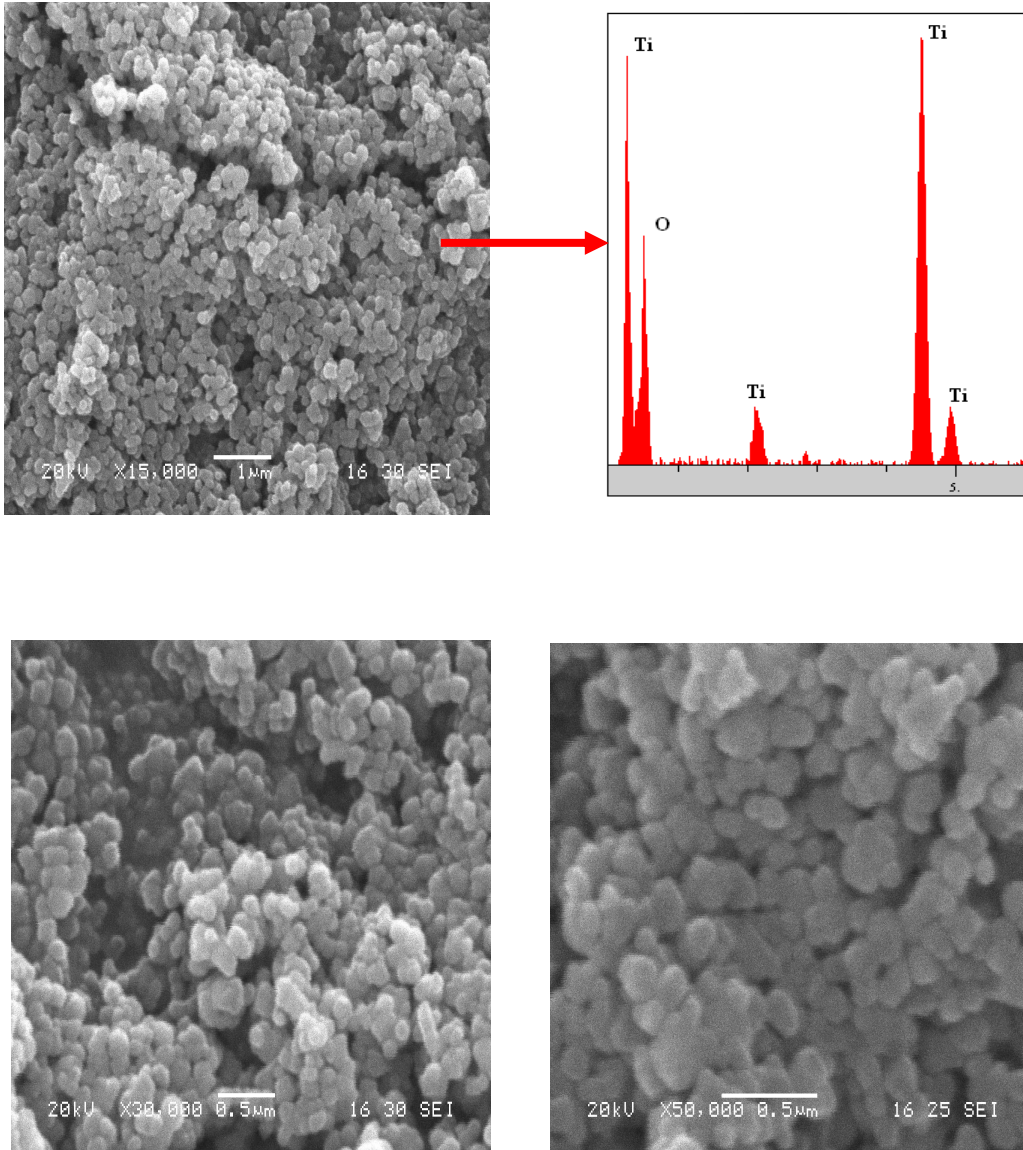
### **6.7.1. Hammaddelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) analizi**

Bu çalışma kapsamında kullanılan başlangıç toz hammaddelerin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub>) SEM mikro yapı görüntüleri ve bu görüntüler üzerinden alınan EDS analizleri Şekil 6.19 ve 6.20' de verilmiştir.



Şekil 6.19. Deneysel çalışmada kullanılan alümina tozunun farklı büyütmelerdeki SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi



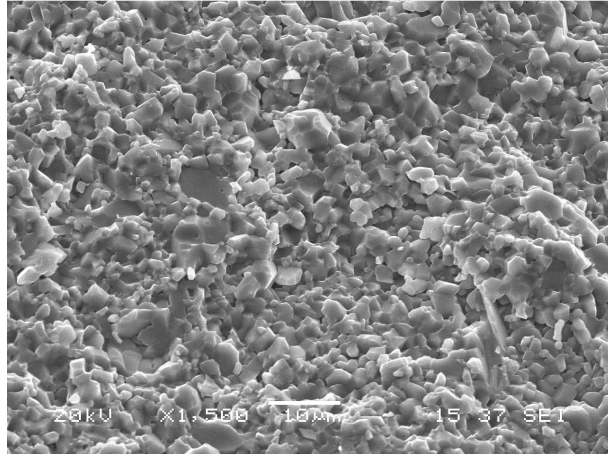


Şekil 6.20. Deneysel çalışmada kullanılan  $\text{TiO}_2$  tozunun farklı büyütmelerdeki SEM mikro yapı görüntüleri ve EDS analizi

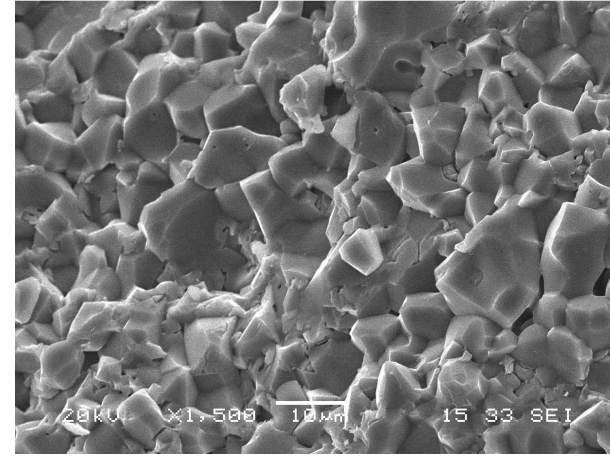
Mikroyapılardan görüldüğü gibi alümina tozlar hemen hemen küresele yakın şekilde olup ortalama  $0,4 \mu\text{m}$  boyutundadır.  $\text{TiO}_2$  ise küresel geometride olup ortalama  $0,1 \mu\text{m}$  tane boyutuna sahiptir. EDS analizleri, başlangıç tozlarının yüksek saflıkta olduğunu ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile  $\text{TiO}_2$ 'den başka elementleri içermediğini göstermektedir.

### **6.7.2. Sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) analizi**

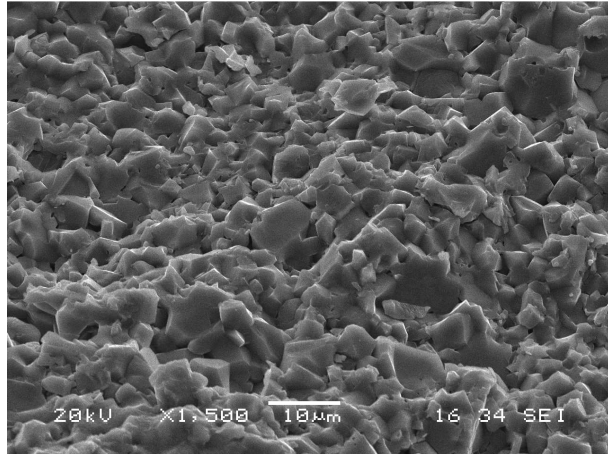
1500-1650 °C sıcaklıklarda sinterlenen TiO<sub>2</sub> katkılı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik kompozit numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri ve bu görüntüler üzerinde farklı noktalardan alınan EDS analiz sonuçları Şekil 6.21-6.24' de gösterilmektedir.



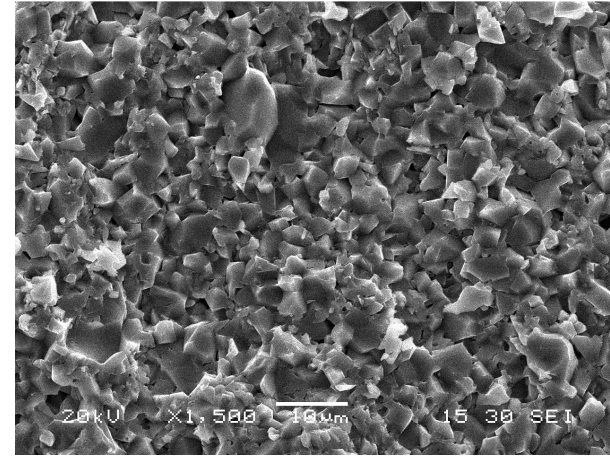
(a)



(b)

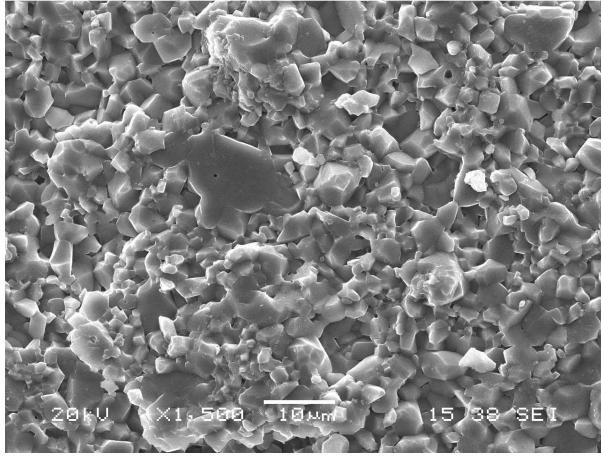


(c)

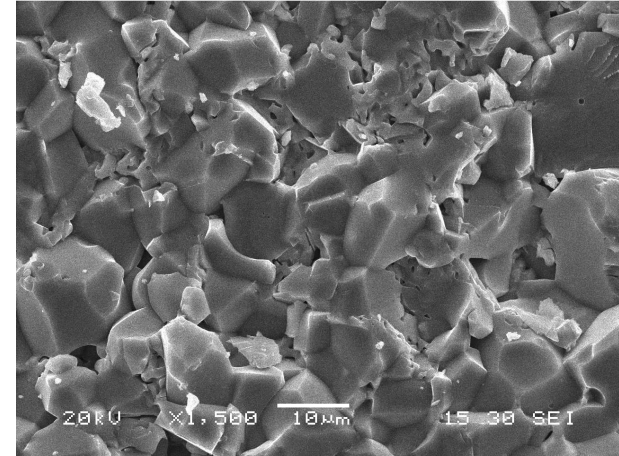


(d)

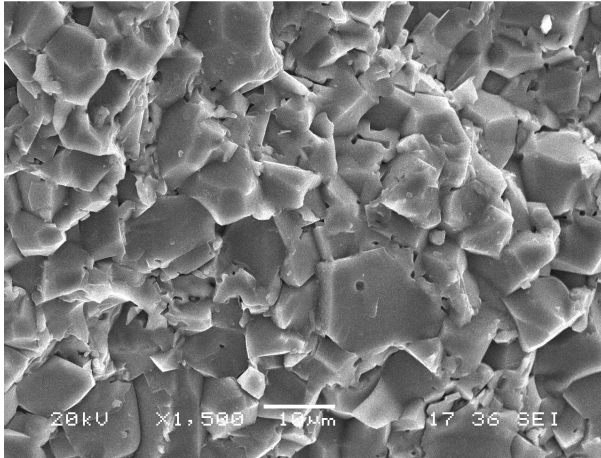
Şekil 6.21. 1500 °C sıcaklıkta sinterlenen a) %100 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>0</sub>), b) %5 TiO<sub>2</sub>-%95 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>5</sub>), (c) %10 TiO<sub>2</sub>-%90 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>10</sub>), d) %15 TiO<sub>2</sub>-%85 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>15</sub>), numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri



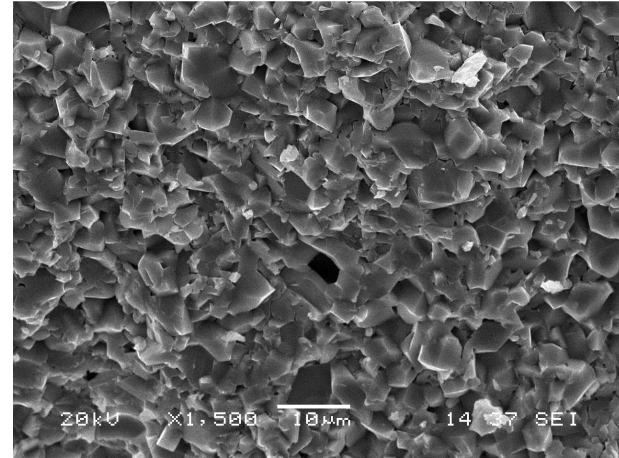
(a)



(b)

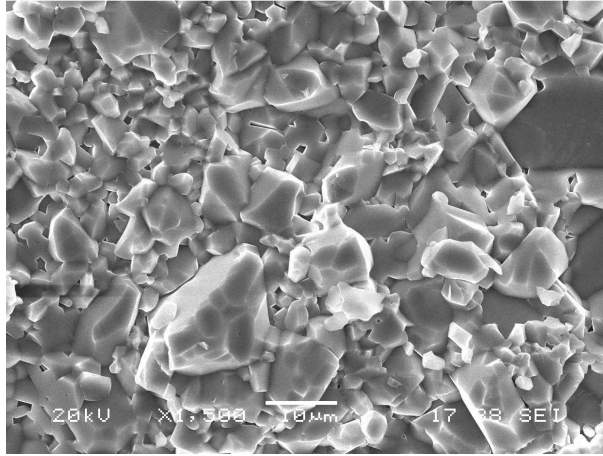


(c)

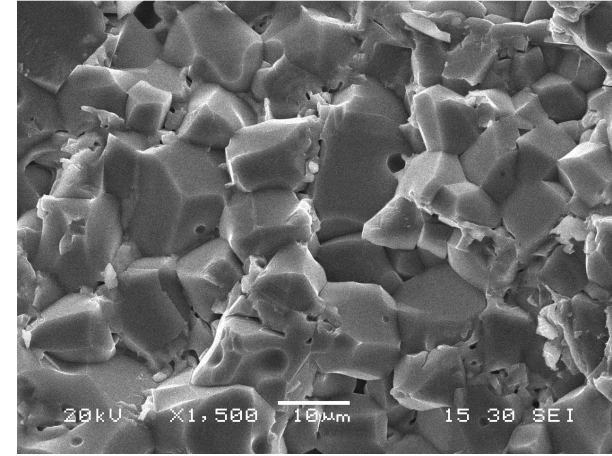


(d)

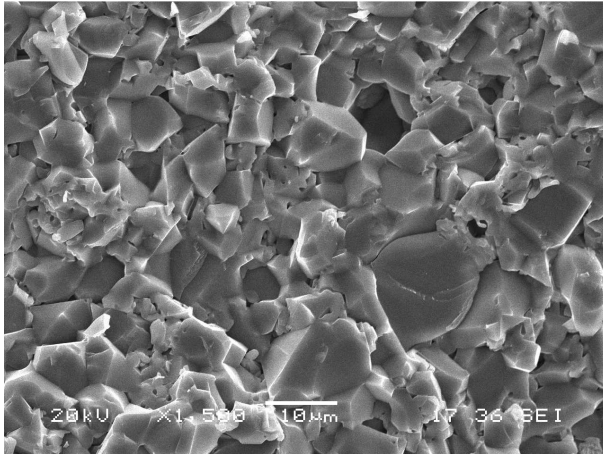
Şekil 6.22. 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen a) %100 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>0</sub>), b) %5 TiO<sub>2</sub>-%95 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>5</sub>), c) %10 TiO<sub>2</sub>-%90 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>10</sub>), d) %15 TiO<sub>2</sub>-%85 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>15</sub>), numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri



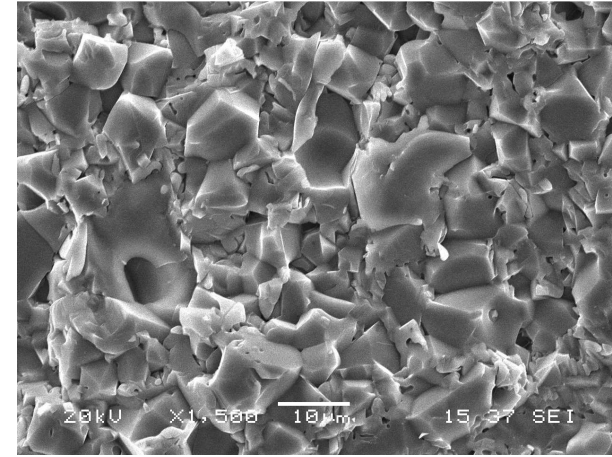
(a)



(b)

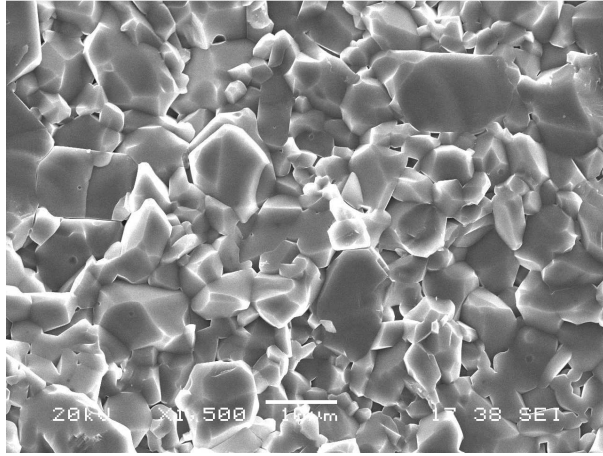


(c)

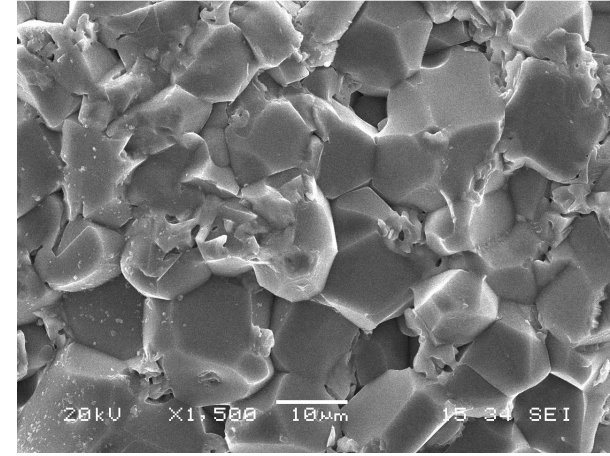


(d)

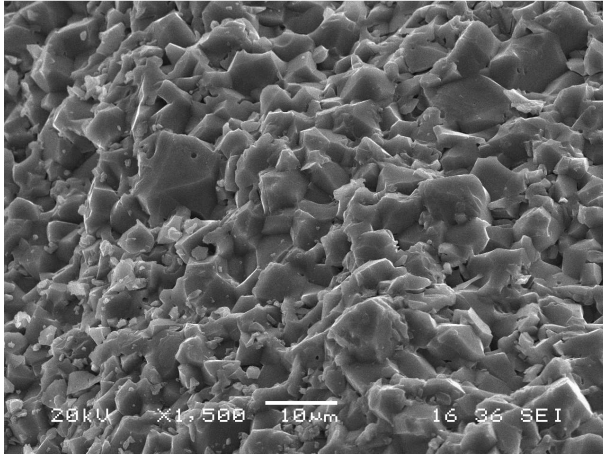
Şekil 6.23. 1600 °C sıcaklıkta sinterlenen a) %100 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>0</sub>), b) %5 TiO<sub>2</sub>-%95 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>5</sub>), (c) %10 TiO<sub>2</sub>-%90 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>10</sub>), d) %15 TiO<sub>2</sub>-%85 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>15</sub>), numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri



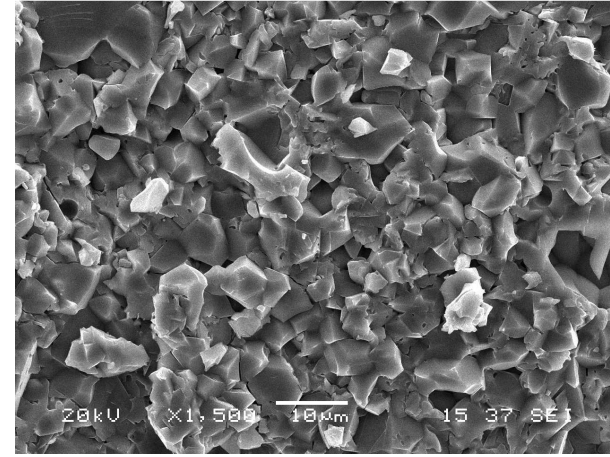
(a)



(b)



(c)

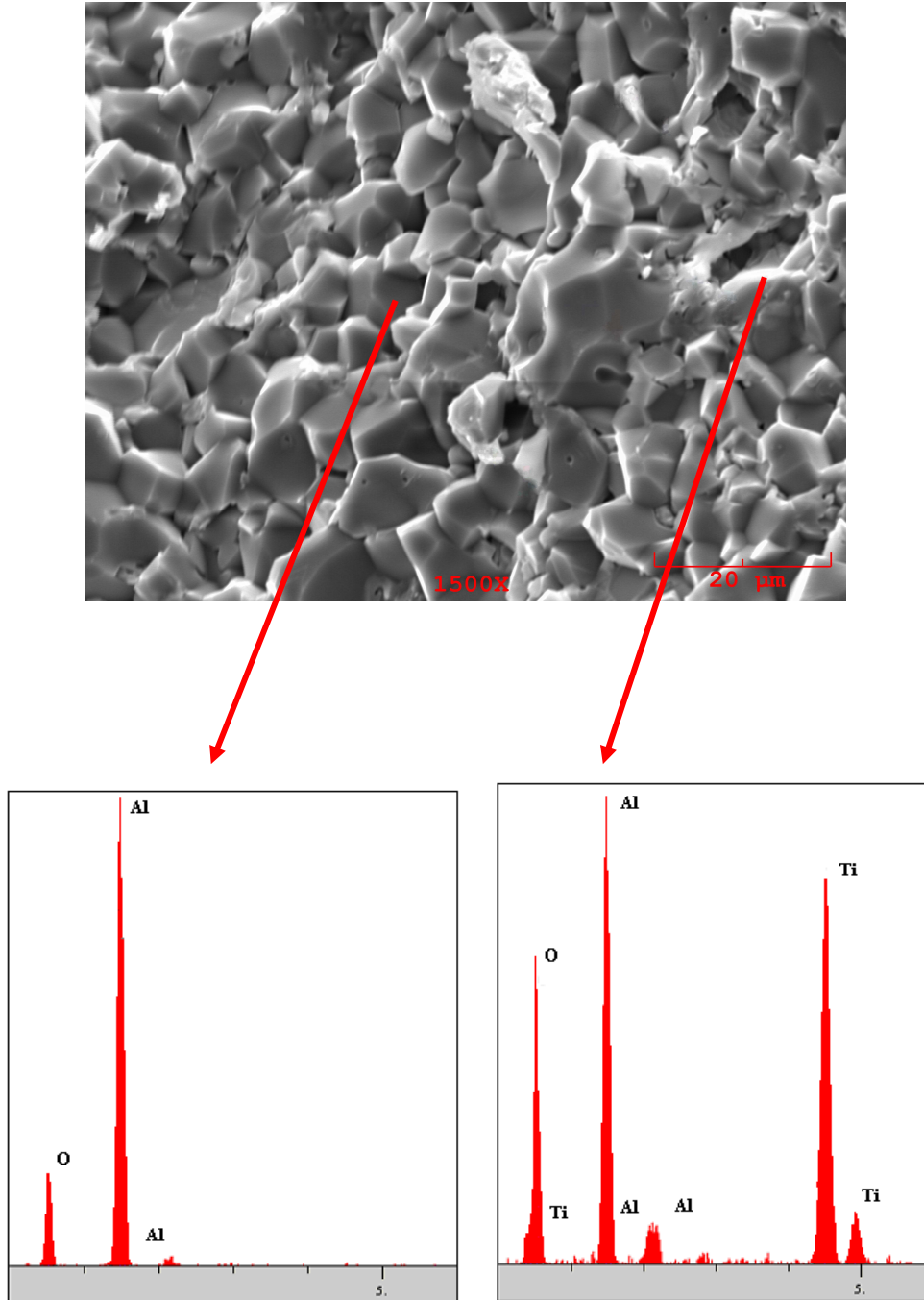


(d)

Şekil 6.24. 1650 °C sıcaklıkta sinterlenen a) %100 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>0</sub>), b) %5 TiO<sub>2</sub>-%95 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>5</sub>), c) %10 TiO<sub>2</sub>-%90 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>10</sub>), d) %15 TiO<sub>2</sub>-%85 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A<sub>15</sub>), numunelerinin SEM mikroyapı görüntüleri

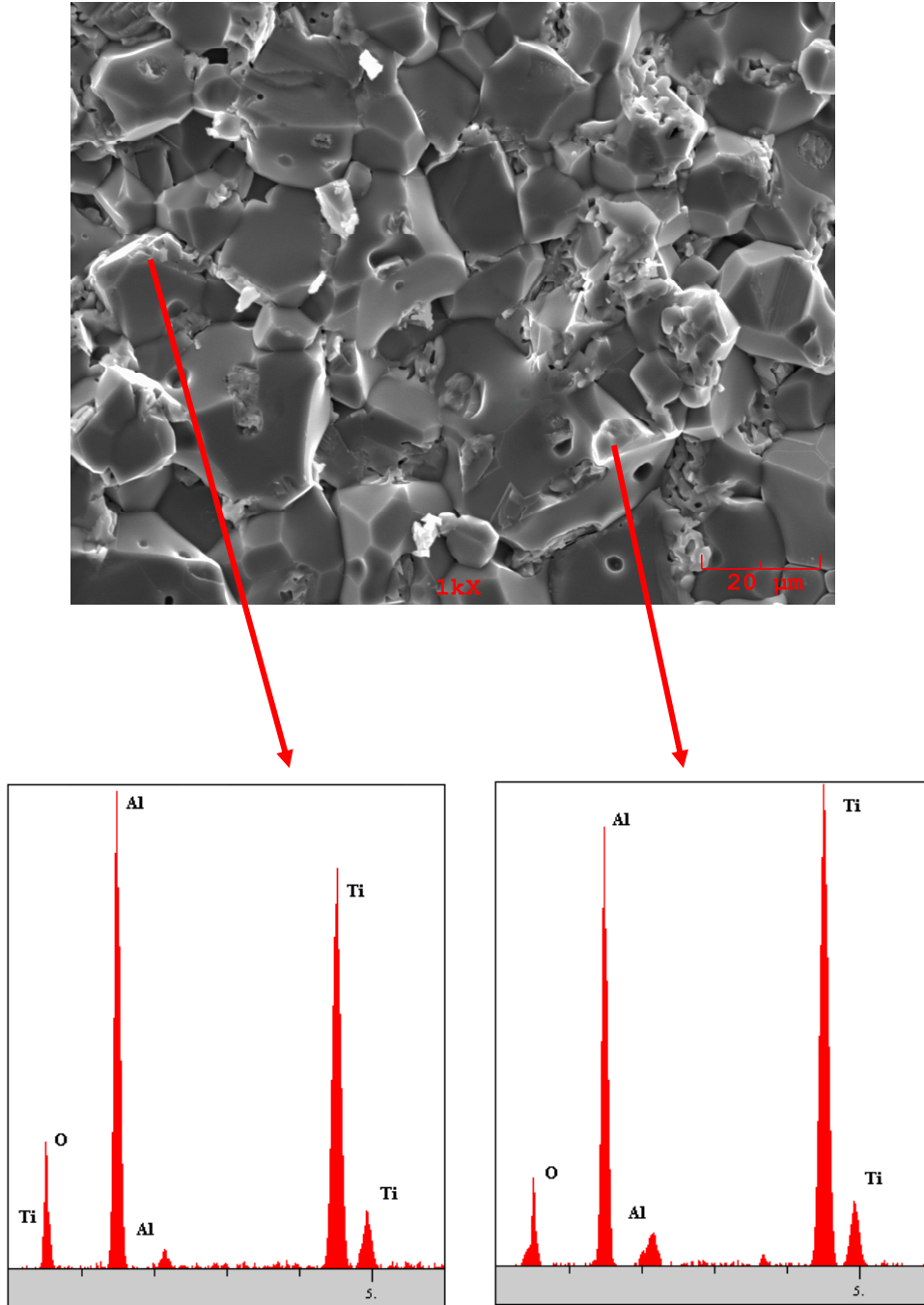
Şekil 6.25-6.28' de sinterleme sıcaklığına ve  $Al_2O_3$ 'e  $TiO_2$  katkısına bağlı olarak sinterlenen numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri yer almaktadır.  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen katkısız alüminada sinterlemenin yetersiz olduğu, tanelerin yeterince birbirine bağlanamadığı görülmektedir.  $TiO_2$  ilavesi ile  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de bile sinterlemenin başladığı görülebilmektedir. Sıcaklık artışıyla daha iyi sinterlemenin gerçekleşmesi ve difüzyonun artışına bağlı olarak alümina tanelerinde büyüme göze çarpmaktadır. Hatta  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerindeki sinterleme sıcaklıklarında bazı katkısız alüminalarda tanelerin alumina seramiklerde sıklıkla rastlanan anormal tane büyümesi gösterdiği görülmüştür [52,53]. Anormal büyüyen tanelerin içine hapis olmuş poroziteler görülebilmekte olup bu da yoğunlukta bir düşüşe neden olmaktadır.

$TiO_2$  ilavesi ile tane boyutlarında bir küçülme gözlenmekte olup bu sonuç literatürde de ifade edilmektedir [50].  $TiO_2$  ilavesi ile tane boyutunda görülen azalma,  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  reaksiyonu sonucunda oluşan  $Al_2TiO_5$  fazından kaynaklanmaktadır.  $Al_2TiO_5$  fazı, tanelerin üçlü kesişim noktalarında ve tane sınırlarında yer alarak tane büyümesine engel olmaktadır [50].  $TiO_2$  katkılı alümina seramiklerde de aynı durum görülmüştür.

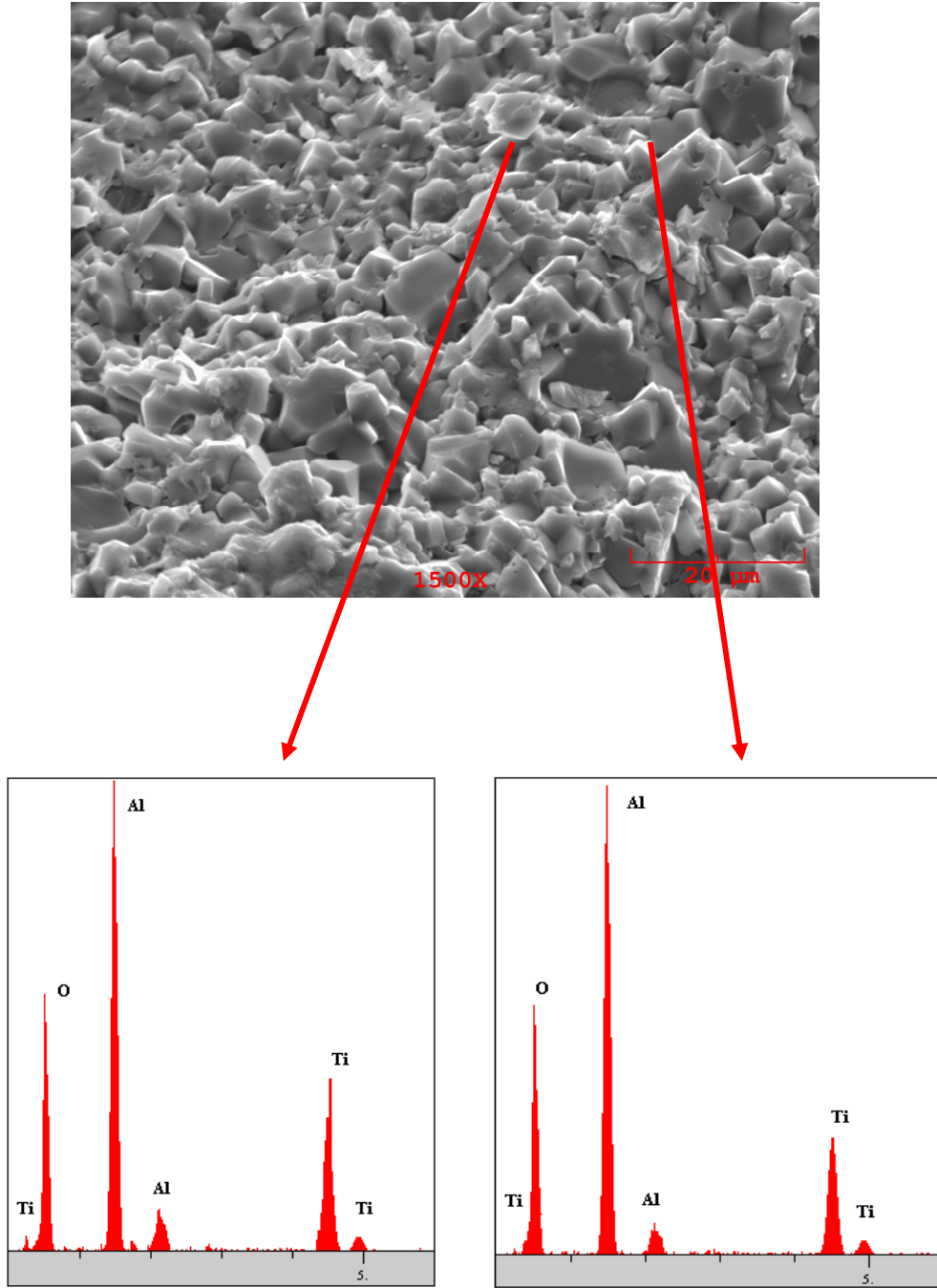


Şekil 6.25. Deneysel çalışmada kullanılan %5  $\text{TiO}_2$ - %95  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $A_5$ ) karışımının 1500 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi

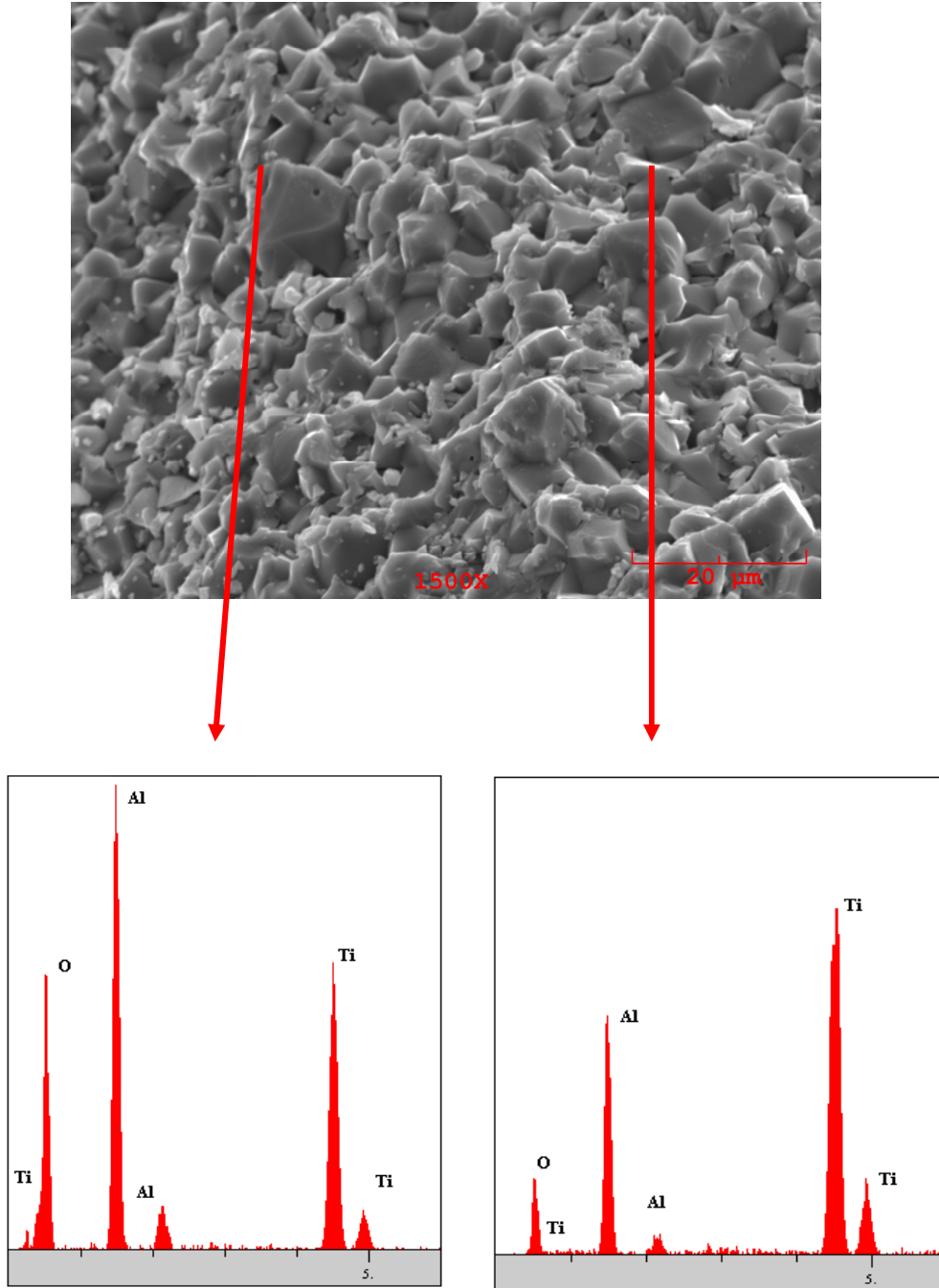




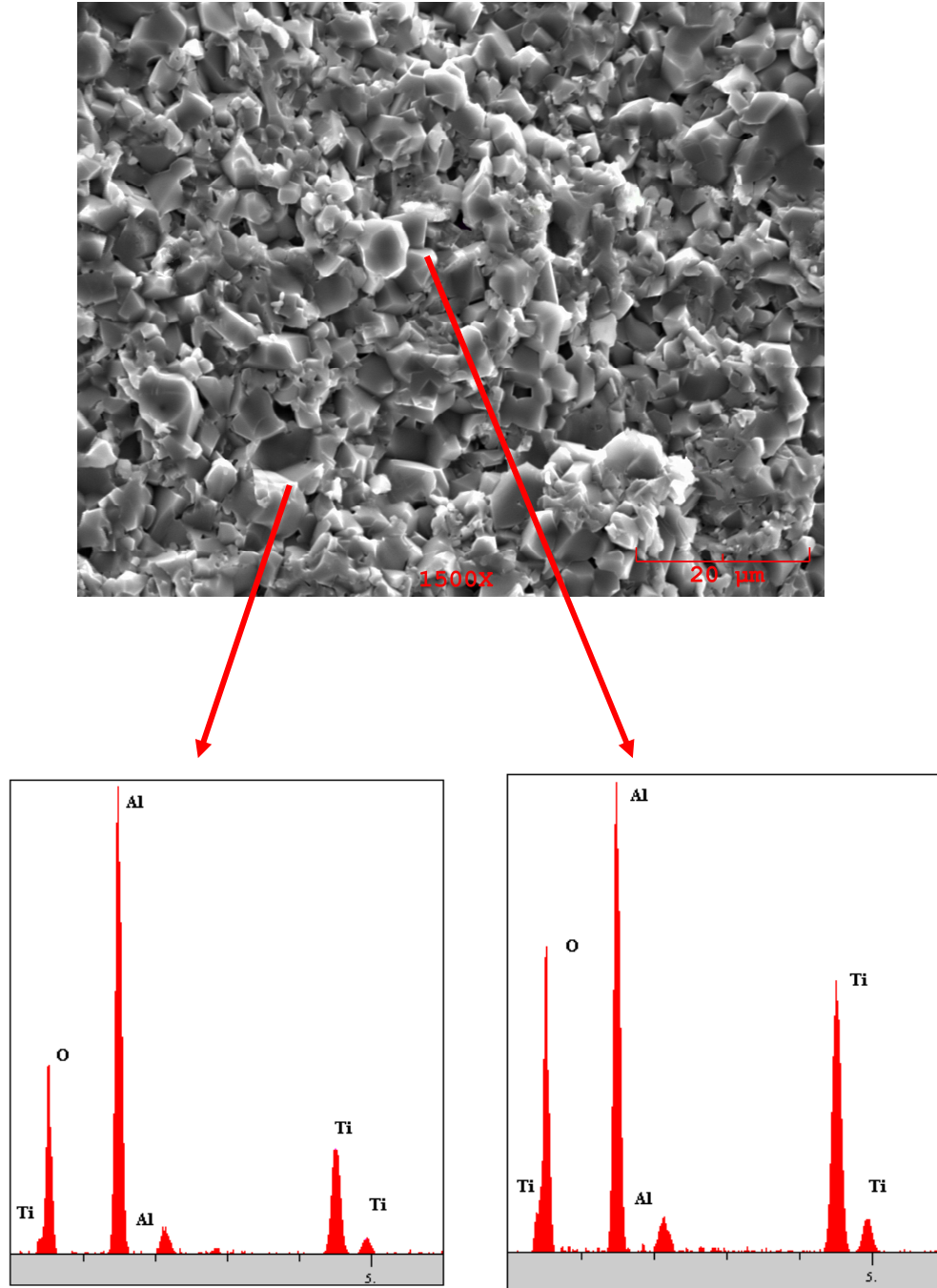
Şekil 6.26. Deneysel çalışmada kullanılan %5  $TiO_2$ - %95  $Al_2O_3$  ( $A_5$ ) karışımının 1650 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi



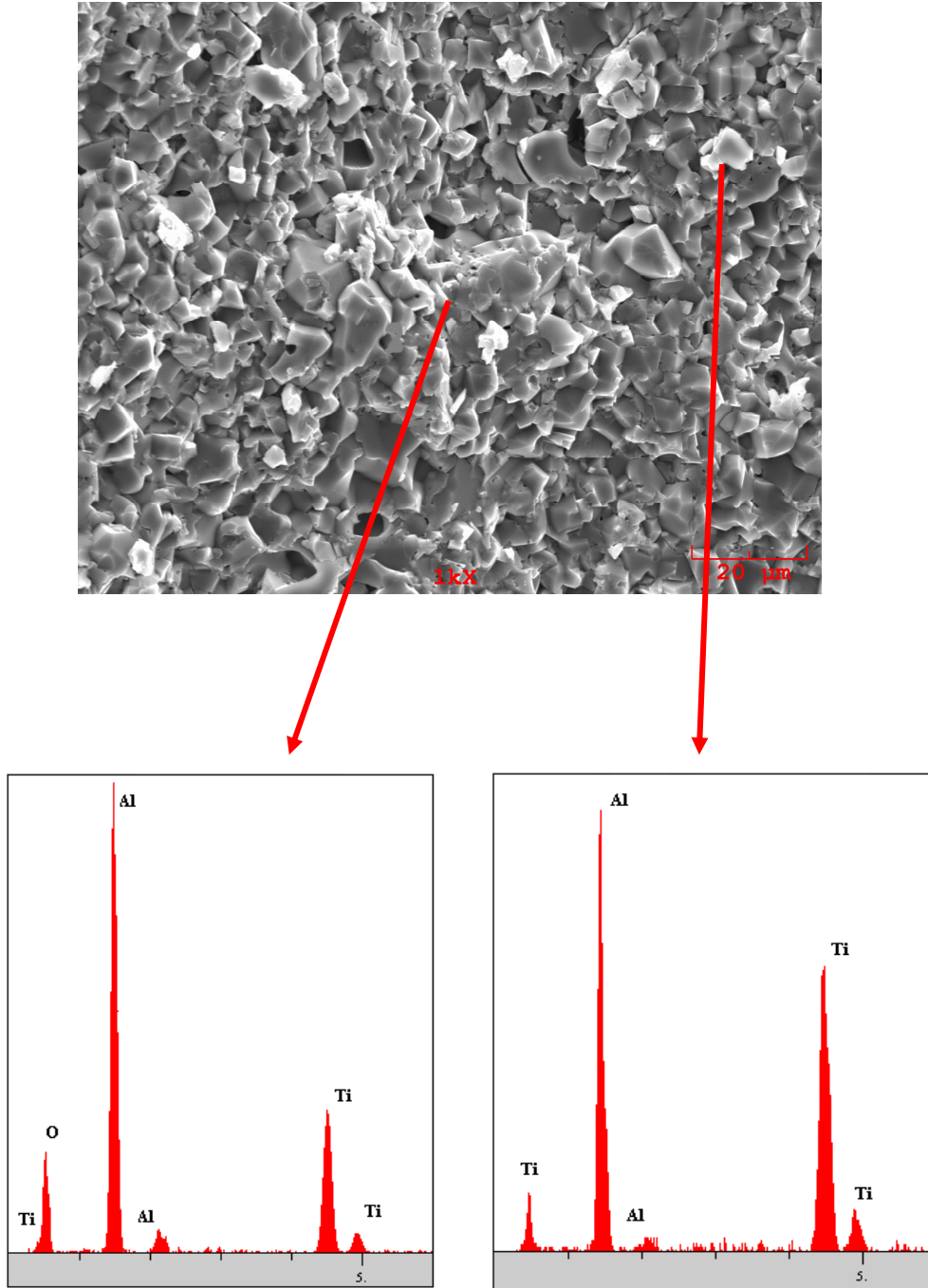
Şekil 6.27. Deneysel çalışmada kullanılan %10  $TiO_2$ - %90  $Al_2O_3$  ( $A_{10}$ ) karışımının 1500 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi



Şekil 6.28. Deneysel çalışmada kullanılan %10  $\text{TiO}_2$ - %90  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{A}_{10}$ ) karışımının 1650 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi

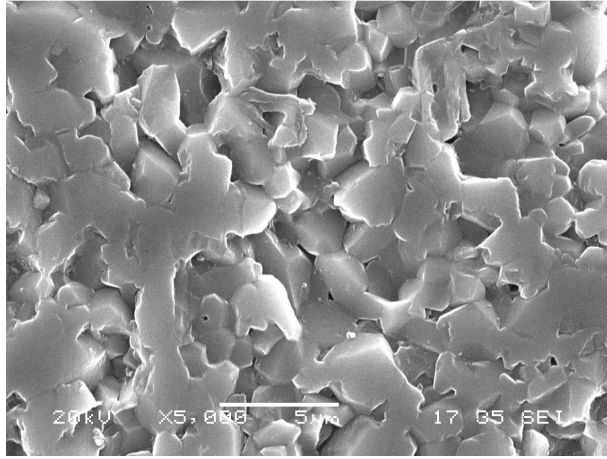


Şekil 6.29. Deneysel çalışmada kullanılan %15  $\text{TiO}_2$ - %85  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{A}_{15}$ ) karışımının 1500 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi

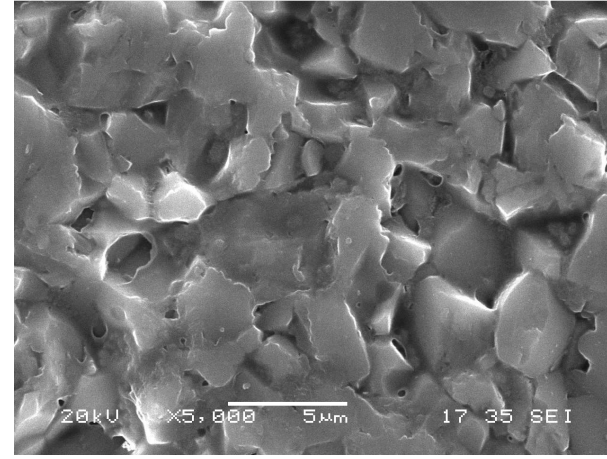


Şekil 6.30. Deneysel çalışmada kullanılan %15  $\text{TiO}_2$ - %85  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{A}_{15}$ ) karışımının 1650 °C' de sinterleme sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi

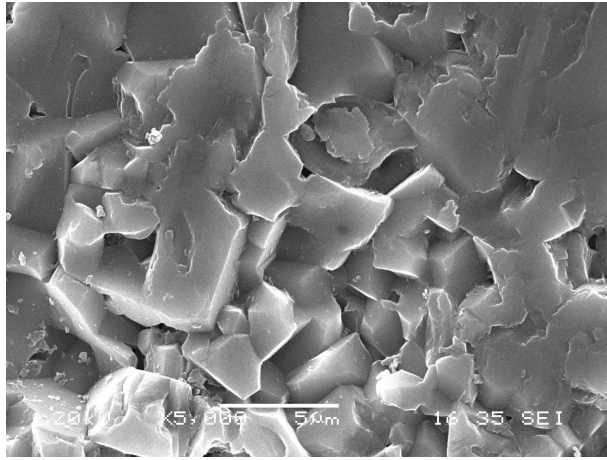
Şekil 6.25-6.30' dan da görüldüğü gibi  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  fazı tanelerin üçlü kesişim noktalarında ve tane sınırlarında yer almakta olup genellikle açık renkli bölgeler olarak göze çarpmaktadır. EDS analizlerinde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  fazları tespit edilmekle beraber, XRD analizlerinde görülen  $\text{TiO}_2$  fazına rastlanmamıştır.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  ara yüzeyinde oluşan  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{TiO}_2$  nin termal genleşme katsayıları arasındaki farkın buna neden olduğu düşünülmektedir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ' in termal genleşme katsayıları sırasıyla  $8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $-4.18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ve  $-3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ' dir [55]. Bu rakamlar dikkate alındığında  $\text{TiO}_2$  ile  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ' in termal genleşme olarak uyum içerisinde olduğu fakat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  arasında bu uyumun söz konusu olmadığı göze çarpmaktadır. Buda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  arasında termal gerilmeye neden olarak muhtemelen kırılmanın  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ara yüzeyi boyunca meydana gelmesine neden olmaktadır. Kırık yüzeylerden alınan SEM ve EDS analizlerinde de bu yüzden sadece  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  in tespit edilip  $\text{TiO}_2$ ' nin görülmediği düşünülmektedir.



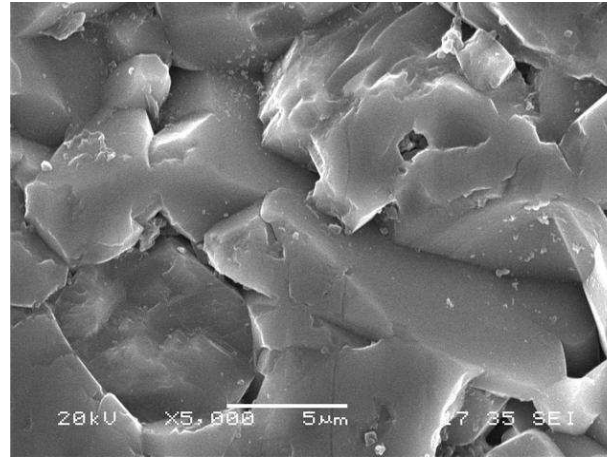
(a)



(b)

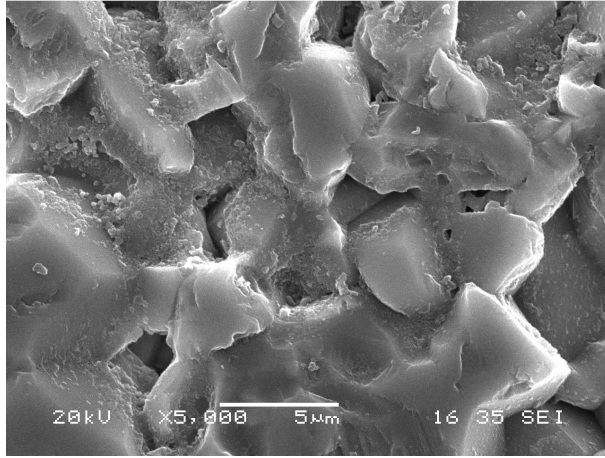


(c)

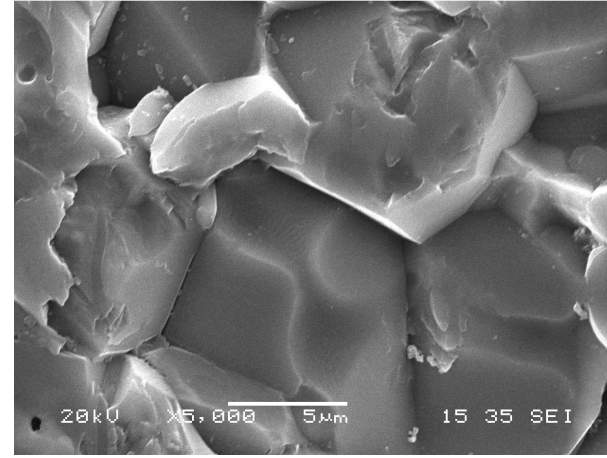


(d)

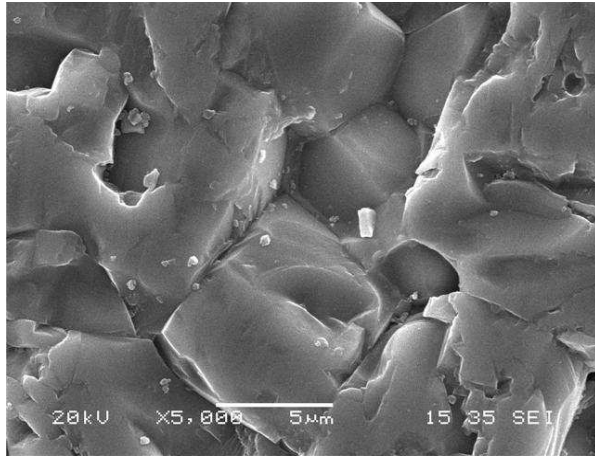
Şekil 6.31. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve 1400 °C' de 1 saat termal dağlanan katkısız saf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> numunelerin (A<sub>0</sub>) a) 1500 °C, b) 1550 °C c) 1600 °C, d)1650 °C SEM mikroyapı görüntüleri



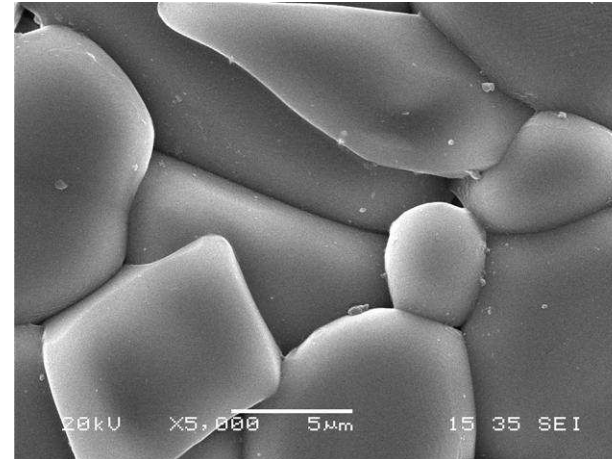
(a)



(b)



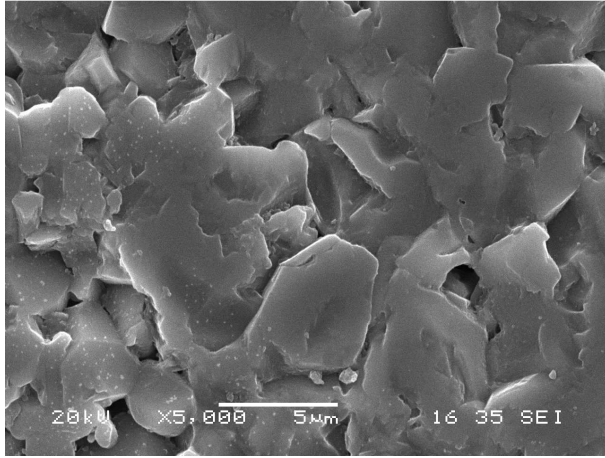
(c)



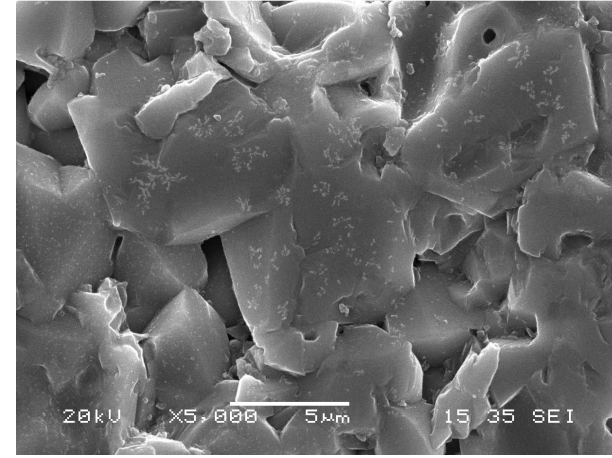
(d)

Şekil 6.32. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve 1400 °C' de 1 saat termal dağlanan %5 TiO<sub>2</sub> ilaveli numunelerin (A<sub>5</sub>) a) 1500 °C, b) 1550 °C c) 1600 °C, d)1650 °C SEM mikroyapı görüntüleri

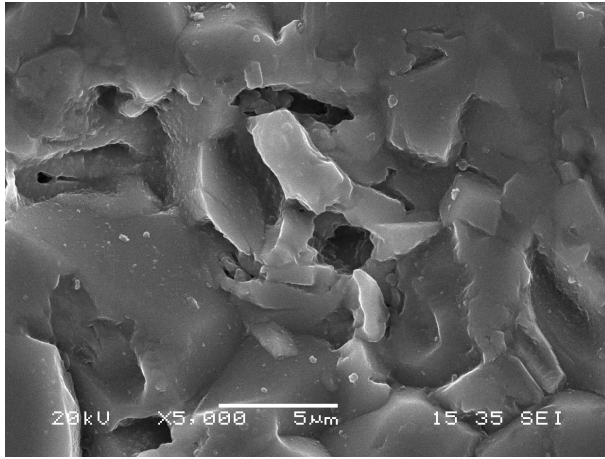




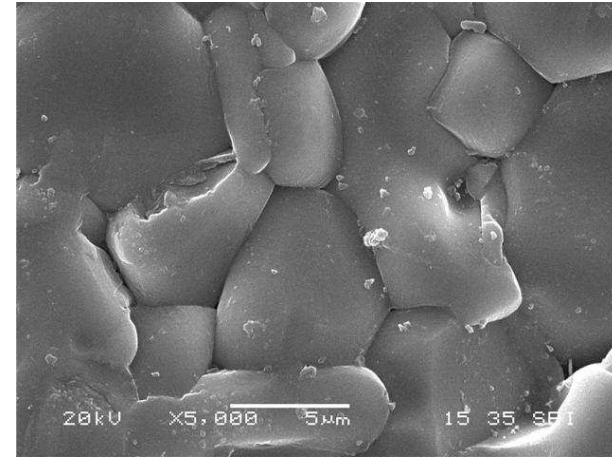
(a)



(b)

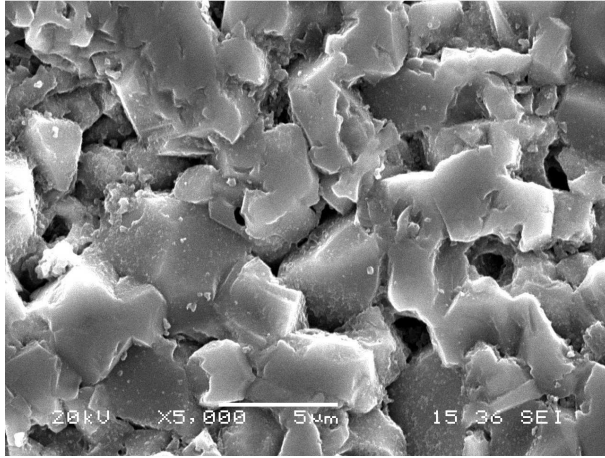


(c)

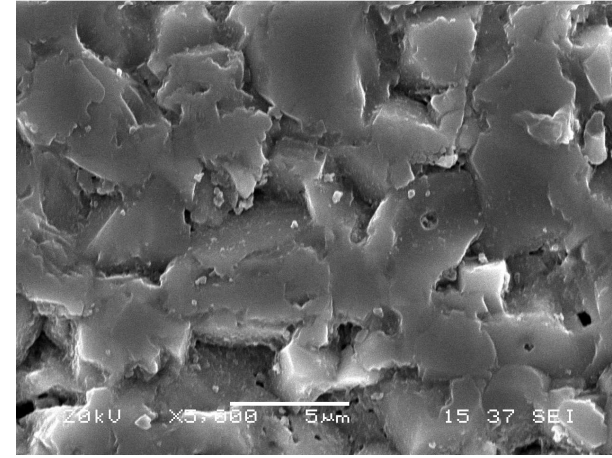


(d)

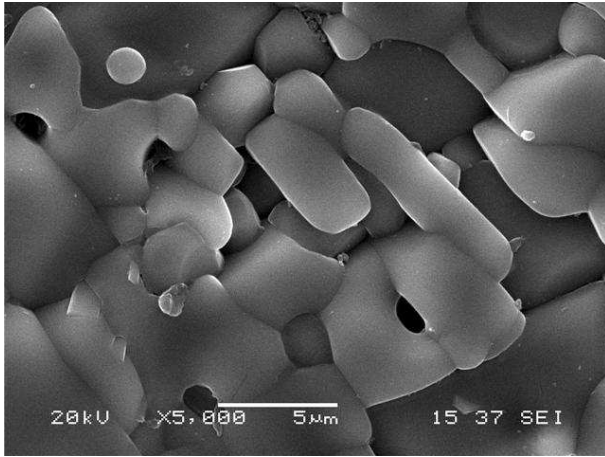
Şekil 6.33. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve 1400 °C' de 1 saat termal dağlanan %10 TiO<sub>2</sub> ilaveli numunelerin (A<sub>10</sub>) a) 1500 °C, b) 1550 °C c) 1600 °C, d)1650 °C SEM mikroyapı görüntüleri



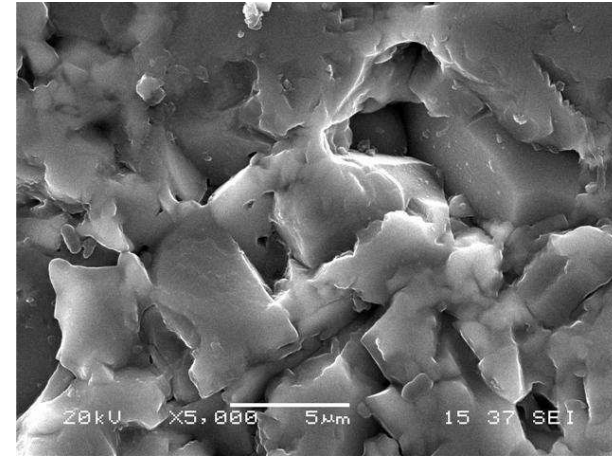
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.34. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve 1400 °C' de 1 saat termal dağlanan %15 TiO<sub>2</sub> ilaveli numunelerin (A<sub>15</sub>) a) 1500 °C, b) 1550 °C c) 1600 °C, d)1650 °C SEM mikroyapı görüntüleri

Termal dağlama sonrası parlatılmış yzeyden SEM mikroyapı g3r3nt3leri Şekil 6.31-6.34' de verilmiştir.

Katkısız al3mina numunelerde sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber al3mina tanelerin tane boyutu artmış ve bir miktar anormal tane b3y3mesi g3zlenmiştir. Tane b3y3mesi sonucunda çok fazla b3y3yen anormal tanelerin içinde, taneler arasında ve tane sınırlarında yoğunluk başta olmak 3zere malzeme 3zelliklerini olumsuz etkileyen poroziteler g3ze çarpmaktadır.

TiO<sub>2</sub> katkılı numunelerin (A<sub>5</sub>, A<sub>10</sub>, A<sub>15</sub>) tane boyutu katkısızlarla karşılaştırıldığında daha k33k olduğu g3r3lebilmekte olup, bu durum TiO<sub>2</sub> katkısı ile oluşan Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fazının tane b3y3mesini engellemesinden kaynaklanmaktadır [50]. Sıcaklık artışıyla TiO<sub>2</sub> katkılı numunelerde de bir miktar tane b3y3mesi meydana gelmiştir. Ayrıca tane sınırlarında ve tanelerin 3l3 kesilişim noktalarında daha 3nce EDS analizlerinde de tespit edildiği gibi Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> fazının mevcudiyeti g3r3lebilmektedir.

Genel olarak kırık ve parlatılmış yzey incelemeleri sonucunda TiO<sub>2</sub> katkılı al3mina seramik kompozitlerde d3ř3k sinterleme sıcaklığında taneler arası kırılmanın olduğu g3r3lmektedir. Sıcaklık artışıyla 3zellikle katkısız al3minalarda (A<sub>0</sub>) artan tane boyutu ile taneler arası ve tane içi kırılmanında meydana geldiği g3ze çarpmaktadır. TiO<sub>2</sub> katkılı numunelerde kırılmanın Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> tane sınırları boyunca olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca gevrek karakter g3steren seramik malzemelerde malzemenin kırılma davranışı tane boyutu ile ilgilidir. Malzemenin tane boyutu k33ld3ke taneler arası kırılma meydana gelir ve bu durumda malzemenin kırılmasına karşı dirençli olmasını teşvik eder [40].

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada  $TiO_2$  ilavesi ile  $Al_2O_3$  esaslı seramik matrisli kompozit malzemelerin bazı özellikleri araştırılmıştır.  $Al_2O_3$  içerisine %5-10-15 miktarlarında  $TiO_2$  ilavesi yapılarak karışımlar hazırlanarak, kuru presleme tekniği ile şekillendirilmiştir. Şekillendirme sonrası üretilen numuneler 1500-1550-1600-1650 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş ve çeşitli testlere tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1) Sinterleme sonrası yapılan ölçümlerden hesaplanan pişme küçülmeleri  $A_0$ ,  $A_5$ ,  $A_{10}$  ve  $A_{15}$  için sırasıyla % 16,29-16,72, % 13,62-14,07, % 13,50-13,85 ve % 13,05-13,45 arasında tespit edilmiştir.  $TiO_2$  miktarının artması ile pişme küçülmesi değerleri azalmaktadır.  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ ' nin reaksiyonu sonucu meydana gelen  $Al_2TiO_5$  bileşiğinin tanelerin üçlü kesişme noktaları ve tane sınırı boyunca yer alarak tane büyümesini engellediği ve bununda pişme küçülmesini engellediği düşünülmektedir.

2)  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  karışımlarındaki  $TiO_2$  içeriğinin artması ile su emme değerlerinde bir azalma meydana gelmiştir.  $Al_2TiO_5$  fazı, poroziteyi azaltıcı etki yaparak su emme değerlerini azaltmaktadır.

3) Sinterleme sıcaklığı ve  $TiO_2$  içeriği arttıkça gözenek miktarlarında bir azalma eğilimi olduğu görülmekle birlikte, katkısız alüminada ise aksine bir artış eğilimi vardır. Katkısız alüminalarda bu durum tane büyümesi ve gözenek oluşumunun bir sonucudur.  $TiO_2$  katkılı alümina seramik kompozit malzemelerde ise oluşan  $Al_2TiO_5$  fazı gözenek miktarını azaltmaktadır.

4) Katkısız alümina numunelerde ( $A_0$ ) en yüksek yoğunluk değeri  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ' de elde edilmekte olup (%96,05), sıcaklığın artışıyla yoğunluklarda hafif bir düşme göze çarpmaktadır. Alümina seramiklerde tanelerin çok hızlı büyümesinin sonucu olarak gözeneklerin tane içerisinde sıkışıp kalması ile teorik yoğunluk değerlerine ulaşılammıştır.  $\text{TiO}_2$  katkılı numunelerde ise gözenek miktarındaki azalma ile birlikte yoğunluk değerleri de azalmaktadır.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  fazının yoğunluğu alumina ve  $\text{TiO}_2$  ye nazaran daha düşük olduğu için artan  $\text{TiO}_2$  miktarıyla yoğunluk değerlerinde azalma gözlenmektedir.

5) Katkısız alümina numunelerde ( $A_0$ ) en yüksek mukavemet değerine ( $284,776\text{ N/mm}^2$ ), maksimum yoğunluğun elde edildiği  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ulaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça tane büyümesi ve gözeneklerin tane içerisinde hapsolmesine bağlı olarak mukavemette bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu değere  $\text{TiO}_2$  katkılı numunelerde ulaşılammış olup  $\text{TiO}_2$  katkılı numunelerin üç nokta eğme mukavemetleri katkısız saf alüminalara göre daha düşüktür.

6) Alümina seramik kompozit numunelerde yüksek sertlik değerleri en iyi yoğunlaşmanın olduğu sıcaklıklarda görülmüş olup, relatif yoğunluğu 96,05 olan katkısız alüminanın  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen numunelerinde en yüksek sertlik elde edilmiş ( $18,45\text{ GPa}$ )' tir.  $\text{TiO}_2$  katkılı numunelerin sertlikleri katkısızlar kadar yüksek değildir. Alümina kompozitlerde  $\text{TiO}_2$  içeriğinin artmasıyla sertlik değerlerinin bir miktar azalmakta olup, katkısızlar kadar olmasa da yüksek sertlikler alümina matriste dağılmış olan  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ve  $\text{TiO}_2$  fazlarından kaynaklanmaktadır.

7) XRD analizleri sonucunda katkısız  $A_0$  serisinde tüm sinterleme sıcaklıklarında  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fazı tespit edilmiştir.  $\text{TiO}_2$  ilavesi ile birlikte ( $A_5$ ,  $A_{10}$  ve  $A_{15}$ ) alümina seramik kompozit numunelerde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ' ün yanı sıra  $\text{TiO}_2$  (rutil) ile  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ' nin reaksiyon ürünü olan  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  fazıda belirlenmiştir.

8) SEM mikroyapılardan alümina tozların küresele yakın şekilde ve ortalama  $0,4\text{ }\mu\text{m}$  boyutlarında,  $\text{TiO}_2$ ' nin ise küresel geometride olup ortalama  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  tane

boyutlarında olduğu belirlenmiştir. EDS analizleri, başlangıç tozlarının yüksek saflıkta olduğunu ve yalnızca  $Al_2O_3$  ve  $TiO_2$ ' içerdığını göstermiştir.

9)  $Al_2O_3$  ve  $TiO_2$ ' nin  $1280\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyonu sonucu oluşan  $Al_2TiO_5$  fazı, tanelerin üçlü kesişim noktalarında ve tane sınırlarında genellikle açık renkli bölgeler olarak yer almaktadır.

10)  $TiO_2$  katkılı alümina seramik kompozit numunelerde, katkısız alüminalarda olduğu gibi anormal tane büyümesi görülmemiştir.  $TiO_2$  katkılı numunelerde saf alüminaya göre anormal tane büyümesinin olmadığı ve daha küçük tane boyutuna sahip tanelerin olduğu tespit edilmiş olup bu durum  $Al_2TiO_5$  fazının tane büyümesini engellemesinden kaynaklanmaktadır.

## 7.2. Öneriler

1) Yapılan bu deneysel çalışmada,  $TiO_2$  katkılı alümina seramik kompozitler kuru presleme yöntemi ile şekillendirilmiştir. Soğuk izostatik presleme (CIP) ve sıcak izostatik presleme (HIP) şekillendirme yöntemleri kullanılarak benzer çalışmalar yapılabilir.

2)  $TiO_2$  miktarı, sinterleme sıcaklığı ve süresi değiştirilerek bu parametrelerin malzeme özellikleri üzerine olan etkileri araştırılabilir.

3) Seramik kompozit malzemelerin korozyon, aşınma, termal şok ve termal dayanım özellikleri incelenebilir.

4) Benzer çalışmalar,  $TiO_2$  yerine farklı malzemelerle (nitür ve oksit esaslı) gerçekleştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] ABRAHAM, T., “ High Technology Ceramics and Applications”, Ceramic Industry, 11(2): 103-105, 1991.
- [2] LEE, W., RAINFORTH, W.M., “Ceramic Microstructures: Property Control by Processing”, Chapman&Hall, London, 1994.
- [3] “Alumina Chemicals”, Science and Technology Handbook, the American Ceramic Society, USA, 1990.
- [4] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1389>, September 2008.
- [5] RAVAGLIOLI, A., KRAJEWSKI, A., “Bioceramics”, Chapman&Hall, pp.161-162, London 1992.
- [6] SCHEHL, M., DIAZ, L.A., TORRECILLAS, R., “Alumina Nanocomposites from Powder-Alkoxide Mixtures”, Acta Materialia, 50, 1125-1139.
- [7] ÖZGÜL, M., “Seramiklerin Fiziksel Özellikleri”, Ders Notu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, 2006.
- [8] ARCASOY, A. , “Seramik Teknolojisi Ders Kitabı”, Marmara Üniversitesi Güzel sanatlar Fakültesi, Yayın no: 457/2, İstanbul, 1983.
- [9] GEÇKİNLİ, E., “İleri Teknoloji Malzemeleri”, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fak. Metalurji Müh. Bölümü, İstanbul, 1991.
- [10] YILMAZ, Ş., “Seramik 2”, Ders Notu, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, 2007.
- [11] TOPLAN, H.Ö., “İleri Teknoloji Seramikleri”, Ders Notu, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2006.

- [12] TANIŞAN, H., METE, Z., “Seramik Teknolojisi ve Uygulaması Cilt-1”, Şubat, 1986
- [13] YARALI, Y., YILMAZ, Ş., “Seramik Kompozit Malzemeler”, Metal Makine, 150, 468-476, 2004.
- [14] GÜNER, Y., “Seramik”, Gençlik Kitabevi A.Ş., İstanbul, 1987
- [15] KINIKOĞLU, S., “İleri Teknoloji Seramik Malzemeler”, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1993.
- [16] AKALIN, Ö., “Motorlarda Plazma Sprey Kaplı Silindirlerin Tribolojik Özellikleri”, Makine Mühendisleri Odası, 486, Temmuz 2000.
- [17] SAYMAN, O., AKSOY, S., ‘Kompozit Malzemeler’ Dumlupınar Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 2006.
- [18] ÜNAL, O., “Kompozit Malzemeler”, Yapı Malzemeleri Ders Notları, Akdeniz Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, [www.teknik-arastirmalar.com/e\\_egitim/](http://www.teknik-arastirmalar.com/e_egitim/), 2006
- [19] ERNEST S.C., “Army Focused Research Team on Functionally Graded Armor Composites”, US Army Research Laboratory Weapons and Materials Research Directorate, 2006.
- [20] AGARWALL, B.D., BROUTMAN L.J., “Analysis and Performance of Fiber Composites”, JOHN WILEY & SONS, New York, 355s, 1980.
- [21] MAZUMDAR, S.K., “Composites Manufacturing: Material, Product and Process Engineering” CRC Pres, Boca Raton London New York Washington, D.C., 2002.
- [22] AKBULUT, H., “Kompozit Malzemeler”, Ders Notu, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, 2007.
- [23] BODUROĞLU, H., ERGÜN, H., “Seramik Kompozitlerde Lastik ve Sürtünmeli Köprülenen Çatlak Problemi”, İ.T.Ü dergisi, Cilt:2, Sayı:1, 64-72, Şubat, 2003.
- [24] BAYKARA, T., TOY, Ç., “Seramikler”, Tübitak-Marmara Araştırma Merkezi, Bilim ve Teknik, Nisan, 1994.



- [25] ŞENEL, F., BALYA, B., PARNAS, L., “İleri Kompozit Zırh Malzemelerin Balistik Analizi”, Savtek 2004, Savunma Teknolojileri Kongresi, 24-25, ODTU, Haziran, 2004.
- [26] KAZDAL, H., “Alüminyum Alasımlarının Otomotiv Endüstrisinde Uygulamaları ve Geleceği”, Proje, MAM-MKTAN/OSD, Gebze-Kocaeli, Mayıs, 2000.
- [27] ÇAMLIDERE, T., “Alüminyum Sanayimiz ve Seydisehir”, Maden Mühendisleri Odası Grup Eğitimi, Ankara, Haziran, 2005.
- [28] [www.maden.org.tr](http://www.maden.org.tr), Eylül, 2008.
- [29] DEMİRCİ, A., T.C. Basbakanlık -DPT- Özel İhtisas Komisyonu Raporu, “Alüminyum Hammaddeleri”, Yayın No: DPT 2121- ÖİK:326, Ankara, Mart 1988.
- [30] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, ”Demir Dışı Metaller Sanayi”, Alüminyum Alt Komisyonu Raporu, DPT Yayın No:2537-ÖİK:553 Ankara, 2000
- [31] II Alüminyum Sempozyumu ve Sergisi Sonuç Bildirgesi, Seydisehir-Konya, 22-24 Mayıs, 2003.
- [32] ALP, A., “Mugla Boksitlerinden Alümina Üretiminde Verimlilik Kosullarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1996.
- [33] GÜLFEN, G., “Hidroklorik Asit Çözeltilisinde Milas Boksit Cevherlerinin Çözünürlüğü”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Şubat 1998.
- [34] “Türk Al Sanayi”, Metalurji Dergisi, Sayı:80, Haziran 1992
- [35] BAYKARA, T., ”Sert Malzeme Olarak Alümina”, 2. Ulusal Al. San. Kong. Seydişehir/Konya, 1984.
- [36] SAİTO, S., ”Fine Ceramics”, Elsevier, 1998.
- [37] GENÇER, E., NEMLİ, H.F., “Boksitten Alümina Üretiminin Kimyasal Temeli ve Teknolojisi”, Alümina Üretiminde Grup Eğitimi, United Nations Industrial Development Organization, Aluterv-FKI, 1979.

- [38] PEHLİVAN, M., "Alümina Üretim Yöntemleri", Etibank Bülteni, Sayı:50, 11-14 Mayıs , 1983.
- [39] GÜLER, A., " Mugla Boksitlerinin Alümina Üretiminde Değerlendirilmesi ve Liç Kinetiği" Mühendislik Projesi, Sakarya 2003.
- [40] İPEK, M., "İki Farklı Yol ile Üretilmiş Alumina-Zirkonya Kompozitlerin Sinterlenme ve Kırılma Davranışlarının İncelenmesi", Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, Mayıs 2005.
- [41] TOY, Ç., BAYKARA, T., " 21. Yüzyılın Malzemesi Seramikler", Bilim ve Teknik Dergisi, Sayı 317, Nisan 1994.
- [42] ÖREN, H., " Alümina Esaslı Seramiklerin Kazımalı Aşınma Özellikleri", Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Bitirme Tezi, 1998.
- [43] [www.altavista.com](http://www.altavista.com), September, 2008.
- [44] BLAKE, M., "Geology and Resources of Titanium", Geological Survey Professional Paper, 1976.
- [45] GÖNCÜ, N., "Dünyada ve Türkiye’de Titanyum Mineralleri Madenciliği, Ekonomisi ve Geleceği", M.T.A. Yayınları, Ankara, 1983.
- [46] BARDAKÇI, S., "Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanan TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi", Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2007.
- [47] ÖZTÜRK, M., "Slip Döküm Tekniği ile Gözenekli Zirkon Üretimi", A.K.Ü Uşak Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Bitirme Tezi, Ocak 2004.
- [48] ONARAN, K., "Malzeme Bilimi", Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul, 1997.
- [49] ERCENK, E., "ZnO - %6 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> İkili Sisteminde TiO<sub>2</sub> İlavesinin Mikroyapı ve Tane Büyüme Kinetiğine Etkileri", Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, 2005.
- [50] SOO, W.L., CARLOS, M., JOAQUÍN L.O., SEUNG, H.K., TOHRU, S., KOICHI, N., BERNARD, J.H., "Tribological and Microstructural Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites to Use in the Femoral Head of Hip Replacement", Wear, 255, 1040-1044, 2003.

- [51] SATHİYAKUMAR, M., GNANAM, F.D., "Influence of MnO and TiO<sub>2</sub> Additives on Density, Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Ceramics International*, 28, 195-200, 2002.
- [52] BARSOUM, M.W., "Fundamentals of Ceramics", New York, 1997.
- [53] KALPAKJIAN, S., "Manufacturing Processes for Engineering Materials", USA, 1997.
- [54] YILDIRIM, İ., "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiC' ün Mukavemet Özellikleri Üzerine Üretim Şartları ve Bileşimin Etkisi", İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eylül, 2002.
- [55] ANEZIRIS, C.G., SCHARFL, W., ULLRICH, B., "Microstructure Evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with Mg-PSZ and TiO<sub>2</sub> Additions", *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3191-3199, 2007.

## ÖZGEÇMİŞ

Ferit ILGAR, 22.09.1984 de Ankara' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ankara' da tamamladı. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi'nde başladığı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden 2006 yılında mezun oldu ve Metalurji ve Malzeme Mühendisi ünvanı aldı. 2006 yılında Ankara' da Alfa Döküm firmasında Üretim Sorumlusu olarak işe başladı. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalına kayıt yaptırdı.