

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

**YANMA SENTEZİ İLE ZİRKONDAN NİTRÜR VE
KARBÜR TOZU ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serkan KUŞTUTAR

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Ahmet ATASOY

Eylül 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YANMA SENTEZİ İLE ZİRKONDAN NİTRÜR VE
KARBÜR TOZU ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI


YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serkan KUŞTUTAR


Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 08 / 09 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr.
Ahmet ATASOY


Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr.
Özkan TOPLAN


Üye

Yrd. Doç. Dr.
Zafer TATLI


Üye

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda bana yardımcı olan ve tez çalışma sürecimde, bana vaktini ayırıp yol gösteren çalışmalarımın sonuçlanması için benimle yakından ilgilenen değerli hocam Yrd.Doç. Dr . Ahmet ATASOY' a öncelikle teşekkürü borç bilirim.

Laboratuar çalışmalarında her türlü desteği esirgemeyen Doç. Dr. Adem DEMİR' e, öğretim görevlisi Gürhan DENİZ' e ve araştırma görevlisi Fatih ÇALIŞKAN' a, Doç. Dr. Ramazan YILMAZ' a

Çalışmalarım boyunca benden desteğini eksik etmeyen GÜÇLÜ tornaya, BÖCEKSAN döküme ve personeline;

Malzeme temini gerektiğinde her türlü yardımı yapan Sn. Mustafa BALKAYA 'ya , Öğretim Görevlisi Sn. Cavit ÜNAL' a

Deneysel düzeneğin hazırlanmasında bana yardımcı olan, vaktini ayırıp katkıda bulunan Sn. Mehmet ŞUMNULU' ya ;

Meksa mühendislik çalışanlarına ;

Eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen Sn. Tenzile YUR' a ve Sn. Savaş YUR 'a ;

Bende çok önemli bir yeri olan Sn. Ayça ÖZDEMİR 'e ;

Son olarak bugünlere gelmemde en büyük katkısı olan sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLOLAR LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	3
2.1. İleri Teknoloji Seramikler.....	3
2.2. Nitrür Seramikleri	6
2.2.1. Bor nitrür (BN).....	6
2.2.2. Alüminyum nitrür (AlN).....	7
2.2.3. Titanyum nitrür (TiN).....	8
2.2.4. Silisyum oksinitrür (Si ₂ N ₂ O).....	8
2.2.5. Silisyum nitrür	9
2.2.6. SİALON seramikleri	10
2.2.7. Zirkonyum nitrür	10
2.2.7.1. Zirkonyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	10
2.2.7.2. Zirkonyum metalinin kullanım alanları.....	12
2.2.7.3. Zirkonyum metalinin reaksiyonları	13
2.2.7.4. ZrN' ün özellikleri.....	14
2.2.7.5. ZrN' ün kristal yapısı.....	14
2.2.7.6. ZrN' ün kullanım alanları	15
2.3. Oksit Seramikler	16
2.3.1. Alümina (Al ₂ O ₃).....	16

2.3.2. Zirkonya (ZrO_2).....	17
2.3.2.1. Zirkonya Üretimi	17
2.3.2.2. Zirkonya' nın kristal yapısı	18
2.2.3.3. Zirkonyanın stabilizasyonu	19
2.3.3. Magnezya(MgO).....	23
2.4. Seramik Karbürler.....	23
2.4.1. Titanyum karbür (TiC)	23
2.4.2. Silisyum karbür (SiC).....	24
2.4.2.1. SiC ' ün kullanım alanları.....	25
2.4.3. Bor karbür (B_4C)	25
2.4.3.1. Bor karbürün kullanım alanları	25
2.5. Seramik Borürler.....	25
2.5.1. Titanyum diborür (TiB_2).....	26
2.5.2 Zirkonyum diborür (ZrB_2).....	27
2.6. Alüminyum Mineralleri	27
2.6.1. Korund ($\alpha-Al_2O_3$)	28
BÖLÜM 3. KOMPOZİT MALZEMELER	29
3.1. Kompozit	29
3.2. Kompozit Teknolojisinin Gelişimi	29
3.3. Kompozit Malzemelerin Avantajları ve Dezavantajları	31
3.4. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması	32
3.4.1. Partikül (parçacık) esaslı kompozitler	33
3.4.2. Lamel esaslı kompozitler.....	33
3.4.3. Fiber esaslı kompozitler	33
3.4.4. Dolgu kompozitler.....	33
3.4.5. Tabaka yapılı kompozitler	33
3.5. Kompozit Malzeme Türleri	33
3.5.1. Polimer esaslı kompozitler	34
3.5.2. Metal matrisli kompozitler	34
3.5.3. Seramik kompozitler	34

BÖLÜM 4. ZrN/ZrC ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	36
4.1. Zirkonyum Nitrür.....	36
4.1.1. Metalotermik reaksiyon yöntemi.....	36
4.1.2. Zirkonyum tetra klorür ile ZrN üretimi.....	37
4.1.3. Solvo-termal yöntem ile ZrN üretimi.....	39
4.1.4. FBB katodik ark yöntemi ile ZrN üretimi.....	40
4.1.5. Plazma sentezleme ile ZrN üretimi.....	42
4.2. Zirkonyum Karbür.....	42
4.2.1. Karbo-termal indirgeme ve çözünme yöntemiyle ZrC üretimi.....	42
4.2.2. Zirkonyum hidritten zirkonyum karbür üretimi.....	42
4.2.3. Direk tepkime sonucu zirkonyum karbür üretimi.....	43
4.2.4. Zirkon konsantresinden plazma prosesi ile zirkonyum karbür üretimi ..	43
4.2.5. Yanma sentezi ile zirkonyum karbür üretimi.....	43
4.3. Yanma Sentezi.....	44
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
5.1. Malzemeler.....	48
5.1.1. Zirkon Minerali.....	48
5.1.2. Karbon.....	49
5.1.3. Azot.....	49
5.1.4. Alüminyum tozu.....	49
5.2. Yanma Sentezi İçin Karışımın Hazırlanması ve Şekillendirme.....	49
5.3. Yanma Prosesi (SHS).....	50
5.4. Karbonun Yakılması ve Liç İşlemi.....	51
5.5. Alüminotermik İndirgeme-Nitrüleme İşlemi.....	51
5.5.1. Karışımın hazırlanması.....	52
5.5.2. Fırın.....	52
5.6. Hammadde ve Reaksiyon Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	53
5.6.1. XRD analizi.....	53
5.6.2. TG-DTA analizi.....	53
5.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi.....	54
5.6.4. Presleme ve CIP.....	55
5.6.5. Sinterleme.....	55

5.6.6. Yoğunluk	55
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
6.1. Zirkon Mineralinin Karakterizasyonu	56
6.2. Yanma (SHS) Prosesi	57
6.3. Alüminotermik İndirgeme-Nitrürleme	58
6.4. XRD Analizleri	60
6.4.1. SEM	62
6.4.2. EDX analizleri	63
6.5. Reaksiyon Mekanizması	72
6.6. Yoğunluk	72
BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AlN	: Alüminyum nitrür
Al ₂ O ₃	: Alümina
AlZrO ₄	: Zirkonyum alüminat (spinel)
DTA	: Derimativ termogravimetri analiz
EDX	: Enerji difraksiyon X-ışını
MPa	: Mega paskal
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetri analiz
ZrC	: Zirkonyum karbür
ZrN	: Zirkonyum nitrür
ZrO ₂	: Zirkonya
Zr ₂ SiO ₄	: Zirkon

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Birbirine kenarlardan bağlı ZrN yapısı.....	14
Şekil 2.2	ZrN' in tabakalı kristal yapısı.....	15
Şekil 2.3.	ZrN' in atom dizilişi.....	15
Şekil 2.4.	Zirkonyanın kristal yapıları (kübik-tetragonal-monoklinik).....	18
Şekil 2.5.	Zirkonya metal oksit ikili faz denge diyagramı	22
Şekil 2.6.	TSZ tipi ZrO ₂ alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi KSZ tipi ZrO ₂ alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi TZP tipi ZrO ₂ alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi ..	23
Şekil 4.1.	Metalotermik reaksiyon ile ZrN üretimi şematik gösterimi.....	37
Şekil 4.2.	900 °C' de elde edilen zirkonyum nitrürün SEM görüntüsü.....	38
Şekil 4.3.	1075 °C' de elde edilen zirkonyum nitrürün SEM görüntüsü ..	39
Şekil 4.4.	Solvo-Termal yöntemle üretilen ZrN tozunun XRD analizi.....	40
Şekil 4.5.	Solvo-Termal yöntemle üretilen ZrN tozunun SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.6.	Katodik ark buharlaştırma sisteminin şematik görünümü.....	41
Şekil 4.7.	Yanma sentezinin şematik görünümü.....	46
Şekil 4.8.	Yanma sentezinde kullanılan düzenek	47
Şekil 4.9.	Yanma oluşumunun gösterimi.....	47
Şekil 5.1.	Deney programı.....	48
Şekil 5.2.	Yanma prosesinin gerçekleştiği sistem.....	50
Şekil 5.3.	Proterm marka yatay tüp fırın.....	52
Şekil 5.4.	İdealize edilmiş bir DTA eğrisi.....	54
Şekil 6.1.	Deneyisel çalışmalarda kullanılan zirkon mineralinin SEM görüntüsü..	56
Şekil 6.2.	Zirkon kumunun XRD analizi	57
Şekil 6.3.	Yanma sentezi sonucunda kompaktlarda oluşan değişimler.....	58
Şekil 6.4.	Yanma sentezi sonucu elde edilen tozun XRD analizi.....	60
Şekil 6.5.	Alüminotermik reaksiyon için hazırlanan deney tozunun XRD analizi	60

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1	Oksit olmayan seramikler	4
Tablo 2.2	Bazı ileri teknoloji seramiklere ait teknik değerler	5
Tablo 2.3	Zirkonyumun iyonlaşma enerjisi.....	11
Tablo 2.4.	Zirkonyumun fiziksel özellikleri	11
Tablo 2.5.	Zirkonyumun kimyasal özellikleri.....	12
Tablo 2.6.	Zirkonyumun izotopları.....	12
Tablo 2.7.	ZrN' ün özellikleri.....	14
Tablo 2.8.	Alüminanın başlıca özellikleri	17
Tablo 2.9.	ZrO ₂ üretiminde kullanılan yöntemler ve hammaddeler	18
Tablo 2.10.	Zirkonya' ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon çapları.....	20
Tablo 5.1.	Kullanılan zirkon mineralinin özellikleri.....	49
Tablo 5.2.	Kullanılan katı karbonun özellikleri.....	49

ÖZET

Anahtar kelimeler: Zirkon, karbürler, nitrürler, SHS prosesi, Alüminyum prosesi

Zirkon, zirkonyum bileşiklerinin üretiminde kullanılan bir mineraldir. Yüksek sıcaklıkta aşındırıcı malzeme olarak zirkon geniş bir kullanım alanına sahiptir. Zirkonyum bileşikleri karbür ve nitrür gibi direk olarak zirkon mineralinin prosesi sonucu elde edilir. Fakat proses basamakları karmaşık ve pahalı bir yöntemdir. Her iki üründe yüksek sıcaklık prosesi olan SHS yöntemi ile üretilmektedir.

Bu çalışmanın orijinalliği, SHS prosesinin zirkondan nitrür ve karbür bileşiklerinin üretimini oluşturmaktadır. Bir önceki çalışmalar silisyum-zirkonyum karbür oluşumu için gerekli enerjinin alüminotermik reaksiyon sonucu ortaya çıkan ekzotermik reaksiyondan karşılanacağını göstermiştir. Böylece ortama karbon ilavesi ile karbür oluşumu gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada zirkonun SHS ve alüminotermik prosesin karbon ve azot ortamında sonuçları sunulmuştur. SHS prosesi 400 A ve 380 V' ta yapılmıştır. Alüminotermik proses ise SHS ile elde edilen ürünlere 1300 °C 3 saat alınarak gerçekleştirilmiştir. Zirkonun indirgeme mekanizması ve mikro yapısı araştırılmıştır.

RESEARCH OF THE PRODUCTION OF ZIRCON FROM NITRIDE AND CARBIDE POWDER BY THE COMBUSTION SYNTHESIS

SUMMARY

Key Words: Zircon, carbides, nitrides, SHS process, aluminothermic process

Zircon is only mineral for any zirconium compounds. Zircon has wide range of application areas, such as abrasive, high temperature ceramic materials. Any zirconium compounds like nitride or carbide powders can be directly synthesis from zircon, but processing of these compounds are expensive and require complex production methods. Both compounds commercially can be produced from self-sustaining high temperature process (SHS). The origins of this paper lie in the application of SHS to the formation of nitrides/carbides composite compounds from zircon. The technological applications are speculative, but the primary work has shown that the heat for the formation of Si-Zr carbides can be provide from the exothermic reaction of aluminothermic process. The process is highly exothermic and the additions of carbon can accelerate the heat of formation as well as carbide phase. From these results, the aluminothermic reduction mechanism which can be applied to develop and control the processing routes for manufacturing of Si/Zr carbides and nitrides composite compounds.

In this study, the results are presented for the combination of SHS and aluminothermic processing of zircon in presence of carbon and metallic aluminium powders under nitrogen atmosphere. The SHS process was carried out at 400 A with a 380 V. The aluminothermic process was employed at 1300 °C for 3h. for the reduced mixture after the SHS process. The reduction mechanism of zircon and the microstructure of the reduced powder were investigated. A number of carbides and nitrides phases were determined in the reaction products.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Mükemmel özelliklerde malzeme arayışları son dönemlerde ilgiyi tamamen ileri teknoloji seramikleri üzerinde toplamıştır. İleri teknoloji seramikleri gurubunda ele alınan malzemeler üzerinde dünya genelinde çok geniş araştırmalar yapılmaktadır.Çalışmalar neticesinde geliştirilen seramikler diğer malzeme türünden çok fazla sağlam ve daha hafif olarak, ileri teknoloji uygulamalarda kullanılmaktadır.İleri teknoloji seramikleri, alışılmış seramiklerin aksine oldukça basit yapıdadırlar.Saf halde metal oksit, karbür yada nitrürlerden oluşurlar.Teknolojik seramikler genel olarak oksit ve oksit olmayan seramikler olarak iki bölüme ayrılmaktadır [1].

Teknolojik seramikler toz metalürjisi üretim tekniği kullanılarak üretilmektedir.Toz metalürjisi,metalik toz veya bu tozların şekillendirilip sinterlenmesiyle elde edilen ürünlerin imalatını kapsar. Üretilen seramik malzemelerin özelliklerini etkileyen pek çok etken söylenebilir. Bunlar,seramik malzeme için kullanılan hammaddenin ve üretilen tozun fiziksel ve kimyasal özellikleri,tozların molar olarak karışım oranları, şekillendirilmesi nihai malzeme özelliklerini tayin etmektedir. Teknolojik seramikler, günümüzde en yaygın olarak kullanılan çeliklere göre sertlikleri, aşınma ve oksidasyon direnci, yüksek sıcaklıktaki mekanik ve ısıl-mekanik özellikleri daha iyi olan malzeme gurubunu oluşturmaktadır. Sahip oldukları özelliklerden dolayı yüksek sıcaklıklarda üstün performans gerektiren uygulamalar için geliştirilmiş mühendislik malzemeleri olarak kabul edilmektedir [2].

Zirkonyum nitrür tozları ileri teknoloji seramik hammaddelerinden birisidir.En önemli özelliği yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması, yüksek oksidasyon ve erozyon direnci göstermesi, düşük yoğunluğa sahip olması, yüksek sıcaklıkta sertlik ve mukavemetini korumasıdır. Bu yüzden motorlarda, yüksek sıcaklık korozyonunun görüldüğü ortamlarda, havacılık sanayinde, askeri alanlarda kullanılmaktadır.

İleri teknoloji seramik ürünlerinin yapımında kullanılan tozlar, son derece ince boyutlu olmak zorundadır. Bu niteliğinden ötürü bu konuda teknolojiyle dünya liderliğini elinde bulunduran Japonlar, bu malzemelere ‘ince seramikler’ demektedirler. Bu tozlar ne kadar ince olursa, malzemenin içerisinde daha az hata olma ihtimali vardır. Ancak, toz boyutunun ufalmasıyla ortaya çıkan teknolojik problemlerin de dikkatli çalışmalarla çözülmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra tozların yüksek saflıkta olmaları zorunluluktur.

Bu çalışma, toplam yedi bölümden oluşmaktadır. Giriş bölümüne takiben, gerekli literatür çalışmaları Bölüm 2 ve 4 te verilmiştir. Kullanılan deneysel parametreler ve düzenek Bölüm 5 te verilmiş ve bu bölümü takiben elde edilen sonuçlar Bölüm 6 da tartışılmıştır. En son olarak ise elde edilen sonuçlara göre, ileriki çalışmalara yön ve ışık tutaca öneriler sıralanmıştır.

Yapılan bu çalışmada, zirkon minerali (Eczacıbaşı) stokiometrik katı karbon (Tüpraş) karıştırılarak, homojen bir karışım elde etmek ve tane küçülmesini sağlamak amacıyla, karışım 4 saat boyunca özel olarak hazırlanmış bilyeli ve kare şeklindeki malzemelerden oluşan bir kalıpta, torna tezgahı vasıtasıyla düşük devirde 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Üretilen nihai ürünlerin işlemlerinde, başlangıç tozlarının ve hazırlanan karışımların belirleyici bir etkisi bulunmaktadır. Daha sonra, elde edilen bu toz gerekli öğütme işlemlerinin ardından, tekrar özel bir düzenek vasıtasıyla ve içerisine katılan bağlayıcılarla karıştırılıp 23X30 mm silindirik deney numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu numuneler, 380 voltta, 400 A de yanma sentezi işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrasında, elde edilen ürün reaksiyona girmemiş ve ortamda bulunan karbonun giderilmesi için 900 C de 1 saat yanma işlemine tabii tutulmuştur. Bu işlemi takiben, reaksiyon girmemiş silikanın ortamda uzaklaştırılması için hava ortamında karbonu yakılmış ürün, sodyum hidroksit çözeltisi ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Gerekli sıvı/katı ve kurutma işlemlerinden sonra elde edilen katı ürün ikinci aşamada, metalik alüminyum tozları ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışıma, gerekli karbür fazlarının oluşmasını sağlamak amacıyla stokiometrik miktarda karbon ilavesi yapılmıştır. Bu karışım, grafit pota içerisinde 1300 °C ve azot ortamında alüminotermik indirgeme ve nitrürleme işlemine tabii tutulmuştur.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1. İleri Teknoloji Seramikler

İnsanoğlunun, tarih öncesi çağlardan beri seramik ürettiği bilinmektedir. Ancak, yaşadığımız yüzyılın son yarısında meydana gelen bilimsel gelişmeler, insanların seramiği yeniden keşfetmesi anlamına gelmektedir. Geleneksel seramik üretimi ve kullanımı ile birlikte son yıllarda teknolojik seramik, ince seramik gibi isimlerle ifade edilen ve teknolojik önemi olan seramikler üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır.

Geleneksel seramikler ile teknolojik seramikleri birbirinden farklı kılan sahip oldukları özellikleridir. Her iki seramik grubu da temel olarak toz metalürjisi tekniği ile üretilirken, kullanılan hammadde, şekillendirme ve sinterleme gibi üretim aşamalarındaki farklılıklar üretilen malzemelerin özelliklerini tayin etmektedir. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, teknolojik seramiklerin hammaddesi sentezleme yöntemiyle yapay olarak hazırlanmaktadır. Bunun nedeni yapay hammaddelerin istenmeyen maddelerden arındırılmış olarak çok saf halde ve istenilen fiziksel özelliklerde üretilmektedir [3].

İleri teknolojik seramikler arı bileşikler olup oksitler, nitrürler, sülfürler, silisitler, borürler ve karbürlerden oluşurlar. Bunların sahip oldukları iyonik ve kovalent bağların oranı bileşimlerindeki elemanların elektronegatiflik dereceleri arasındaki farka bağlıdır. Seramikleri meydana getiren atomlar arasındaki bağın iyonik ve kovalent olması esnek modüllerinin ve sertliklerinin metallerden daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Karbürler, nitrürler ve borürler diğer metalik ve metalik olmayan malzemelerde ayıran en üstün özellikleri uzun zamandır bilinmektedir. Örneğin, aşındırma endüstrisinde ve talaşlı imalat sektöründe, aşındırıcı malzemelerin kullanılması büyük önem taşımaktadır.

Aşındırıcı malzeme olarak 20. yy başlarında doğal sert hammaddeler kullanılmıştır. Bunlar; elmas, korund ve çeşitli sertlikte minerallerdir. Ancak teknolojideki gelişmeler sonunda aşındırma ve talaşlı imalat gereksiniminin artması ile birlikte doğal sert maddeler, ihtiyaca cevap veremeyecek duruma gelmiştir. Ayrıca doğal sert maddelerin yer kabuğunda nadir olarak çıkartılması ve pahalı oluşu ikinci bir olumsuzluğu ortaya çıkarmıştır. Bu sebepten dolayı özellikle 2. Dünya savaşı ve sonrasında sentetik sert maddelerin üretiminde büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Sert maddeler metalik ve metal dışı bileşiklerden oluşmaktadır. Yüksek sertlik özelliklerinin yanı sıra bir kısmının yüksek oksidasyon ve elektrik direnci de malzemelerin ısıtma elemanı olarak kullanımını mümkün kılmıştır. Günümüzde yüksek ısı iletkenliği ve düşük elektrik iletkenliği gibi özellikler ile AlN enerji ve devrelerinde en çok aranan altlık ve paketleme malzemesi olmuştur. Benzer şekilde Si_3N_4 otomobil ve ağır kamyonların motor parçalarında olduğu gibi enerji ünitelerinin küçük gaz türbin motorlarında uygulama alanı bulabilmektedirler. Çoğu durumda metallere rekabet edebildiklerinden tokluk değerlerinin de artması için yoğun çalışmalar devam etmekte, metal içeren kompozitler çokça kullanım alanı bulmaktadır. (WC-Co). Benzer şekilde B_4C_2 , TiC ve TiB_2 gibi malzemelerin ve bunların kompozitlerinin de günümüzde hem mühendislik uygulamaları hem de üzerinde yoğun araştırmalar yapılan malzemelerdir. Günümüzde yoğun olarak kullanılan ve araştırma konusu olan bu malzemeler İleri Teknoloji Malzemeleri olarak adlandırılır [3-4].

Teknolojik seramiklerin başlıcaları; Alümina (Al_2O_3), Zirkonyum dioksit (ZrO_2), Magnezyum oksit (MgO), Berilyum oksit (BeO) gibi saf oksitlerden ve oksit olmayan seramiklerden oluşmaktadır.

Tablo 2.1. Oksit olmayan seramikler

Karbür	Nitrürler	Sülfürler	Silisitler	Borürler	Diğerleri
SiC	Si_3N_4	MoS_2	Mo_2Si	TiB_2	Fosfürler (BP)
TiC	AlN	CdS	$TaSi_2$	LaB_6	
ZrC	TiN	ZnS	WSi_2	ZrB_2	

Tablo 2.2. Bazı ileri teknolojik seramiklere ait değerler

Malzeme Adı	Ergime Sicaklığı (°Q)	Yoğunluk (g/cm ³)	Dayanım (MPa)	Elastik Modül (Gpa)	Sertlik (kg/mm ²)
Alüminyum oksit (Al ₂ O ₃)	-2050	3,96	250-300	36-40	4,5
Zirkonyum oksit (ZrO ₂)	-2700	5,6	113-130	17-25	6-9
Silisyum karbür (SiC)	-3000	3,2	310	40-44	3,4
Silisyum nitrür (Si ₃ N ₄)	-1900	3,24	410	30,7	5,0
Tungsten karbür (WC)	-2700	15,7	350-550	54-70	5-8

Teknolojik seramikleri önemli kılan üstün özelliklerden bazıları ;

- Yüksek sıcaklıkta dayanımları,
- Kimyasal kararlılığın yüksek oluşu,
- Sertliklerin yüksek oluşu,
- Metallere göre daha hafiflik,
- Hammadde kaynaklarının tabiatta bol miktarda bulunması,
- Aşınmaya karşı dayanıklı olmaları,
- Sürtünme katsayılarının düşük olması,
- Isıl genleşme katsayılarının düşük olması olarak sıralanabilir.

Bu üstün özelliklerin yanı sıra teknolojik seramiklerinde birtakım dezavantajları mevcuttur. Bunların en önemlisi kırılma olmalarıdır. Kırılma olmalarının nedeni yapılarında meydana gelen gözenek ve katlanmalarından dolayıdır [5].

2.2. Nitrür Seramikleri

Oksit olmayan teknolojik seramikler içerisinde önemli bir yere sahip olan inorganik nitrür seramikler genel olarak iyonik nitrürler, kovalent nitrürler ve arayer nitrürler olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Periyodik tablodaki birinci ve ikinci grup elementler tarafından oluşturulan iyonik nitrürler düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve teknolojik seramik olarak herhangi bir önemi sahip değildirler.

Periyodik tabloda üçüncü ve dördüncü grup elementlerce oluşturulan kovalent nitrürler Paulins'in elektronegatiflik prensipleriyle ölçülerinin % 60 daha üstünde iyi bir kovalent karaktere sahiptir. TiN, VN, ve diğer ara yer nitrürler de azot (N₂) kafes yapıda ara boşluklara yerleşmiştir. Metal bağ yapısını muhafaza ettiğinden bu gibi nitrürler metalik özellik gösterirler. Pek çok nitrürün genel kimyası ve termodinamik özellikleri çok iyi bilinmemekte ve önemli bir araştırma alanı olarak görülmektedir. Seramik olarak nitrürlerin en önemli olanları Si, Al, B ve Ti bileşikleridir. Nitrürlere ilave olarak silisyum ve alüminyumun oksinitrür bileşikleri önemlidir. Nitrürler karbürlere göre daha fazla, oksitlere göre daha az kararlıdır. Bu nedenle N₂ veya (O₂) atmosferinde karbürün bir nitrüre veya okside dönüşümü doğaldır. Nitrürlerin en kararlı olanları Al, Ce, Th, (3.A Grubu) Ti, Zr ve Hf (4.B Grubu) olarak sıralanır. B ve Si nitrürleri ise AlN'den daha az kararlıdır. Nitrürlerin kararlılığında bu grup elementlerin sağına ve soluna gidildiğinde düşüş görülmektedir. Nitrürler karbürlere göre daha fazla, oksitlere göre daha az kararlıdır. Bu nedenle N₂ veya O₂ atmosferlerinde karbürün bir nitrüre veya okside dönüşümü doğaldır. Nitrürlerin en kararlı olanları Al, Ce, Th (3A grubu) Ti, Zr ve Hf (4B grubu) olarak sıralanır. B ve Si nitrürleri ise AlN 'den daha az kararlıdır [7-8].

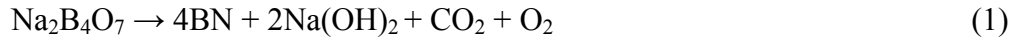
2.2.1. Bor nitrür (BN)

Bor nitrür, düşük reaktifliği ve birçok uygulaması olan inorganik bir malzemedir. En sert insan yapısı malzemelerden bir tanesidir. Isıl, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikleri gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, bir çok uygulaması vardır. Farklı uygulamalar ile kullanılmasını sağlayacak şekilde bu niteliklerin çok çeşitli kombinasyonlarını içerir. Malzeme mühendisleri, çok çeşitli

elektronik ve elektrik uygulamalarında yararlı olan, mükemmel bir ısı şok özelliğine ilave olarak elektriksel yalıtkanlığın, yüksek ısı iletkenliğin alışılmadık beraberliğini bor nitrürde bulmuşlardır [8].

Bor Nitrür tozlarının üretim yöntemleri ;

a) Bor Nitrür tozlarının endüstriyel üretimi



b) Bor Nitrür tozlarının plazma prosesi ile üretimi

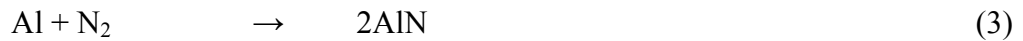
c) Bor Nitrür tozlarının karbotermik reaksiyonu



2.2.2. Alüminyum nitrür (AlN)

Alüminyum nitrür çok yüksek sıcaklıklarda çok yavaş düşme gösteren yüksek ısı iletkenlik ve yüksek elektrik direncinin bir kombine özelliğini verir. Bu özellikleri AlN malzemeleri yüksek güç elektronik modülleri için ana malzeme haline getirmiştir. Bu uygulamalarda BeO'nin yerini almaktadır. Bununla birlikte oldukça fazla toksik etkisinin olması üretimi ve uygulamalardaki en büyük handikabıdır. AlN'ün sıvı alüminyum içerisindeki korozyon direnci de mükemmeldir.

Alüminyum nitrür termodinamik olarak silisyum nitrürden daha kararlıdır. Fakat rutubetle reaksiyona girme eğilimi fazla olduğundan geniş bir uygulama alanı bulamamıştır. Alüminyum nitrür ticari olarak genellikle alüminyumun doğrudan nitrülenmesi veya alüminanın (Al_2O_3) indirgenip daha sonra nitrülenmesi ile üretilmektedir [8].



Bütün kovalent bağ yapısına sahip seramikler gibi kendi içinde sinterleme yayınmaları çok zordur. AlN'e bazı oksitler katarak yapılan sinterleme ile tam yoğunlukta (3.2 g/cm^3) parçalar üretilebilir. AlN içerisindeki oksijen miktarı arttıkça malzemenin ısı iletkenliği düşmektedir.

2.2.3. Titanyum nitrür (TiN)

Titanyumla aynı özelliklere sahip 3 nitrür vardır. Bunlar TiN, ZrN ve HfN' dir. Bu Nitrürlerin her üçüde yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sertliğe ve metalik yapılarından dolayı metalik iletkenlik özelliğine sahiptir. Bununla birlikte oksitlenmeye dirençleri çok zayıftır. TiN 700 oC' ye kadar oksitlenmeye dirençli iken diğer iki nitrürün oksitlenme sıcaklığı 500 oC' dir. N₂ atmosferinde kararlı olan bu nitrürlerden sadece TiN uygulama alanı bulabilmektedir. Bu Nitrürler için en sık kullanılan üretim şekli elementin doğrudan nitrürlenmesidir [9].

2.2.4. Silisyum oksinitrür (Si₂N₂O)

Yapısal bir malzeme olarak kullanılması için yeterli araştırma yapılmamış bir refrakter malzemesidir. İki ayrı teknikle elde edilmektedir. Yaygın olarak üretimi silisyum ve silisyum dioksit karışımının azot ortamında 1450 °C ' ta reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. İkinci üretim şekli ise silisyum nitrürün (Si₃N₄) ve silisyum dioksitin yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşturmaları ile elde edilmektedir.



İkinci fazda karışım numune için bir miktar Al₂O₃ katılarak Al₂O₃-SiO₂ sistemde sıvı oluşumu amaçlanmaktadır.

2.2.5. Silisyum nitrür

Silisyum nitrür tozları ileri teknoloji seramik hammaddelerinden birisidir. En önemli özelliği yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direnci, düşük yoğunluğa sahip olması, yüksek sıcaklıkta sertlik ve mukavemetini korumasıdır. Bu yüzden motorlardan, yüksek sıcaklık korozyonunun görüldüğü ortamlarda, yüksek sıcaklıklar da çalışan türbin elemanlarının ve rulmanların üretiminde ve de tornalamada takım ucu olarak kullanım alanları bulunmaktadır. 1970-1990 yılları arasında ortalama dünya üretimi 500 ton/yıl olan Si_3N_4 tozunun başlıca üreticileri A.B.D., Japonya, Almanya, İsviçre, İngiltere ve Kanada'dır [10].

Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde en yaygın kullanılma alanı olan mühendislik malzemelerden birisidir. 40 yılı aşkın bir süredir üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bu malzemeyi mühendislik amacı uygulamalarda kullanılabilir kılan, mükemmel mekaniksel ve termal özelliklerdir. Si ve N atomları arasında kuvvetli kovalent bağ mevcuttur. Sert ortam şartlarına ve ağır yüklere karşı metallerin ve polimerlerin kötü sonuçlar verdiği şartlarda sıcaklığa dayanıklıdır.

Si_3N_4 ' ün bir mühendislik seramiği olarak önemi 1957 yılında ortaya konulmuş olup, mekanik ve termomekanik özelliklerinden dolayı nitrür seramikler içerisinde en fazla öneme sahip teknolojik seramik malzemelerdir. Üstün özelliklerden ve bu özelliklerini yüksek sıcakta koruyabilmelerinden dolayı kullanım alanları her geçen gün daha da artmaktadır.

Si_3N_4 ' ün kullanım alanları kendisinin sahip olduğu sertlik, aşınma direnci, düşük ısıl genişleme katsayılarından dolayı mükemmel ısıl şok direnci gibi özelliklerinden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme konumundadır.

Uygulama alanları genel olarak 3' e ayrılır;

- 1- Özel refrakter malzeme olarak kullanımı

2- Yüksek performanslı malzeme olarak kullanımı

3- Elektrik ve elektronik alanlardaki kullanımı

2.2.6. SIALON seramikleri

Sialon (Si-Al-O-N) bir silisyum-alüminyum oksinitrür tipi seramik malzeme olup, sinterlenebilen silisyum nitrürün (Si_3N_4) bir türevidir. Silisyum nitrürün kırılma tokluğu alüminanın yaklaşık iki katıdır ve daha yüksek bağ mukavemetine sahiptir. Termal genleşme katsayısı düşük (3,2. 10⁻⁶/°C) olması nedeni ile iyi termal şok direnci verir. Alüminanın kırıldığı hızlı ve aralı talaş kaldırma işlemlerinde kullanılabilir. Yüksek yoğunluklarda sıcak presleme ile üretilir ve takımın şekillendirme maliyeti yüksektir.

Sialon silisyum nitrür, alüminyum nitrür ve alüminyum okside, yitrium oksit (Y_2O_3) katkısıyla 1800 °C 'de sinterlenmesi ile elde edilir. Yitrium oksit sinterleme de silikat oluşturarak sıvı faz sinterlemesine ve böylece porozite oranını düşürerek yaklaşık tam yoğunlukta (%98) malzeme elde edilmesini sağlar. Sialon un kırılma tokluğu ve enine kopma mukavemeti alüminadan daha yüksek, fakat Al_2O_3/SiC wisker seramiklerden daha düşüktür. Sialon kesici takımlar özellikle dökme demir ve süper alaşımların (Ni esaslı gaz türbin diskleri) işlenmesinde kullanılır [11].

2.2.7. Zirkonyum nitrür

İçeriğinde yer alan zirkonyumun yüksek mekanik, fiziksel, kimyasal özelliklerinden dolayı ZrN seramikleri yoğun bir araştırma konusu içerisinde. Şimdi zirkonyum hakkında biraz bilgi vermek gerekirse

2.2.7.1. Zirkonyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fiziksel Özellikleri ;

Tablo 2.3. Zirkonyumun iyonlaşma enerjisi

I. İyonlaşma Enerjisi	640.1 kJ/mol
II. İyonlaşma Enerjisi	1270kJ/mol
III. İyonlaşma Enerjisi	2218 kJ/mol
VI. İyonlaşma Enerjisi	3313 kJ/mol
V. İyonlaşma Enerjisi	7752 kJ/mol
VI. İyonlaşma Enerjisi	9500 kJ/mol

Tablo 2.4. Zirkonyumun fiziksel özellikleri

Yoğunluğu: 6.511 g/mL
Erime noktası: 1855 °C (2128 K)
Kaynama noktası: 4409°C (4682K)
Molar hacmi: 14.02 ml/mol
Mineral Sertliği: 5.0
Isı iletkenliği: 0.227 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Özgül ısı: 0.27 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Buharlaşma Entalpisi: 580 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi: 605 kJ mol ⁻¹

Kimyasal Özellikleri ;

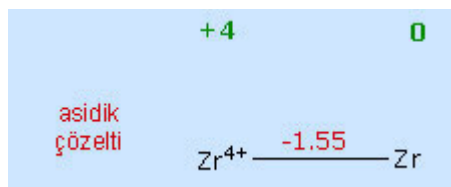
Tablo 2.5. Zirkonyumun kimyasal özellikleri

Elektronik konfigürasyonu: [Kr].4d ² .5s ²
Kabuk yapısı: 2.8.18.10.2
Elektron ilgisi: 41.1 kJmol ⁻¹
Elektronegatiflik: 1.33 (Pauling birimine göre) 0.90 (Sanderson elektronegatifliğine göre)
Atomik Yarıçapı: 155 pm (206 pm hesaplama ile)

Tablo 2.6. Zirkonyumun izotopları

İzotop	Yarılanma süresi
⁸⁶ Zr	16.5 saat
⁸⁷ Zr	1.73 saat
⁸⁸ Zr	83.4 gün
⁸⁹ Zr	3.27 gün
⁹⁰ Zr, ⁹¹ Zr, ⁹² Zr	Kararlı
⁹³ Zr	1.5x10 ⁶ yıl
⁹⁴ Zr	Kararlı
⁹⁵ Zr	64.02 gün
⁹⁶ Zr	3.9x10 ¹⁹ yıl
⁹⁷ Zr	16.8 saat

İndirgenme Potansiyeli ;



2.2.7.2. Zirkonyum metalinin kullanım alanları

- Zirkonyum metali korozyona dayanıklılığı ve nötron absorblama özelliğinin az olması nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemesi olarak,
- Yanıcı özelliğinden dolayı askeriyede,
- ZrO₂, erime noktasının yüksek olması nedeniyle ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cam ve seramik endüstrisinde
- Düşük sıcaklıklara süper iletken özelliği nedeniyle zirkonyum-niyobyum alaşımları süper iletken mıknatısların yapımında,
- Korozyona dayanıklılığı nedeniyle bir çok aletin yapımında kullanılmaktadır.

2.2.7.3. Zirkonyum metalinin reaksiyonları

Hava ile reaksiyonu ;

Zirkonyum metalinin yüzeyini kaplayan oksit tabakası havaya karşı inaktif olmasına neden olur. Bu rağmen havada yakılması ile zirkonyum (IV) oksit bileşiğini oluşturur.



Su ile reaksiyonu ;

Zirkonyum metali normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez.

Halojenler ile reaksiyonu ;

Zirkonyum metali sıcaklığa bağlı olarak halojenlerle reaksiyona girip zirkonyum (IV) halojenürleri oluşturur.



Asit ile reaksiyonu ;

Zirkonyum metalinin yüzeyini kaplayan oksit tabakası asitlere karşı inaktif olmasına neden olur. Sadece hidroflorik asit içerisinde çözünerek floro kompleksleri oluşturur.

Baz ile reaksiyonu ; Normal koşullar altında alkali çözeltilerle reaksiyona girmez.

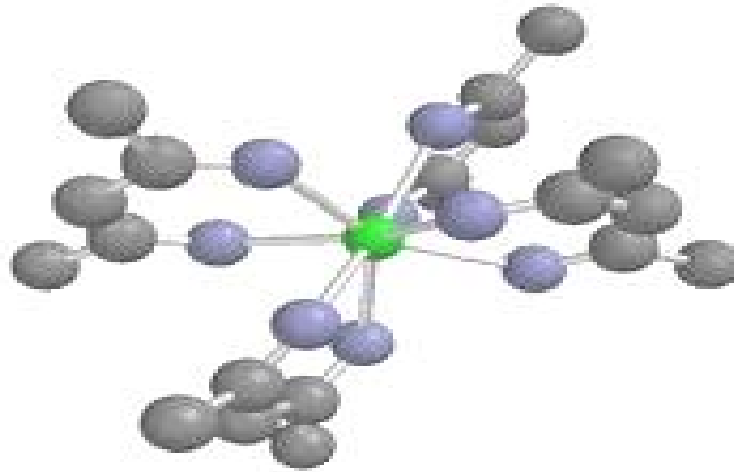
2.2.7.4. ZrN' ün özellikleri

Zirkonyum nitrür tozları ileri teknoloji seramik hammaddelerinden biridir. En önemli özelliği yüksek ergime sıcaklığı, düşük buhar basıncı, yüksek atomik kütlesi, yüksek bağ entalpisi, düşük iyon enerjisi, düşük sürtünme katsayısı, kimyasal kararlılık, korozyon direnci, yüksek mekanik özellikleri ve renkleri dolayısıyla kullanılmaktadır. Zirkonyum nitrürün elektriksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanılması konusunda mikro elektronik endüstrisinin ilgisini yeni yeni çekmeye başlamıştır. ZrN' ün başlıca üreticileri A.B.D, Japonya, İsviçre, Kanada ve İngiltere'dir [10].

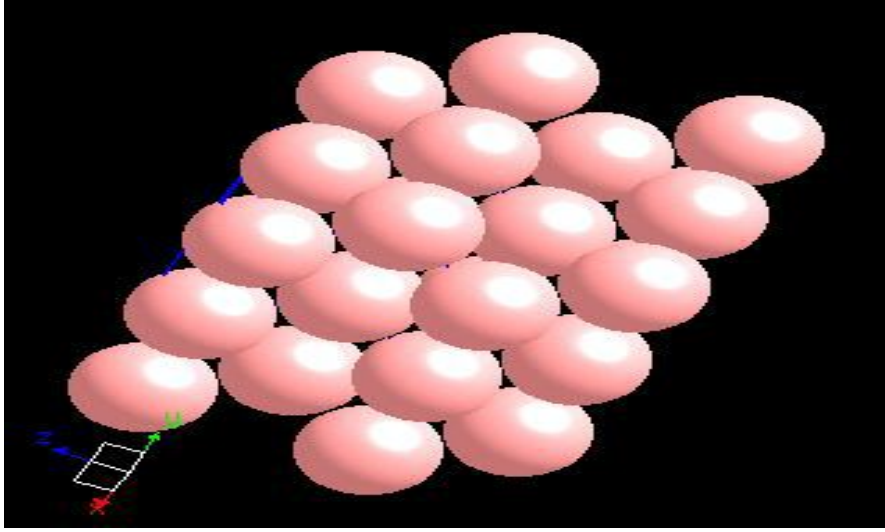
Tablo 2.7. ZrN' ün özellikleri

Knoop sertlik değeri 4510 kg/mm ²
Yoğunluğu 7,09 g/cm ³ 'tür.
Kafes parametresi 4,58 Å
Erime sıcaklığı 2950 C olan
Dayanıklılık 13,6 μΩ-cm olan
Süper iletkenlik sıcaklığı 10 K

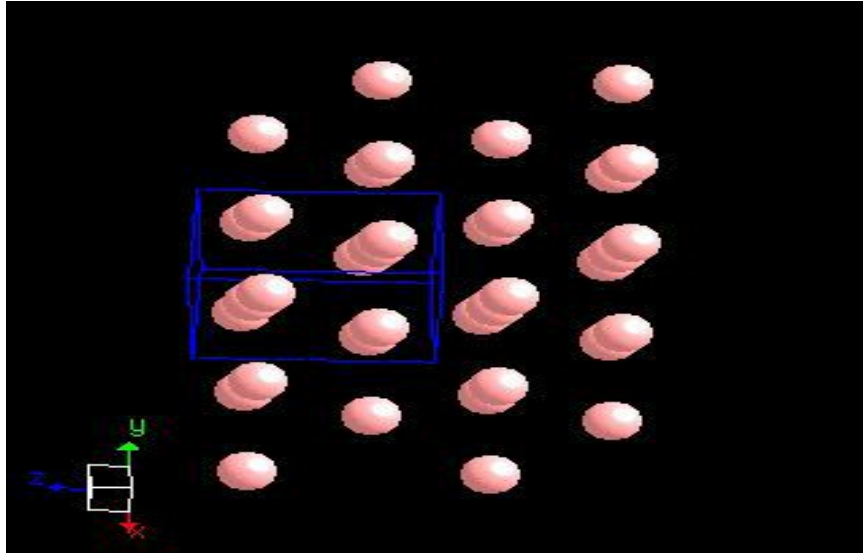
2.2.7.5. ZrN' ün kristal yapısı



Şekil 2.1. Birbirine kenarlardan bağlı ZrN yapısı



Şekil 2.2. ZrN' in tabakalı kristal yapısı



Şekil 2.3. ZrN' ün atom dizilişi

2.2.7.6. ZrN' ün kullanım alanları

ZrN çok amaçlı bir ileri teknoloji seramik malzemesi olduğundan ve yüksek özelliklerinden dolayı araştırmacıların dikkatini çeken bir malzeme konumuna gelmiştir. Ayrıca kaplama sanayinde altın renginden dolayı TiN kaplamalara alternatif kaplamalar olarak ortaya çıkmıştır. Yüksek mukavemetli ve altın rengi

verme özelliği bulunan ZrN çeşitli endüstriyel ve tüketici uygulamaları bakımından memnuniyet verici özellikler gösterir. ZrN'ün dekoratif kaplama konusunda yüksek oranda tercih edilmesinin sebebi, parlak altın rengi ve aşınmaya dayanıklılığıdır. Cerrahi uygulamalar ve gıda sektöründe de kullanılmaya başlanmıştır. TiZrN (Titan Zirkonyum nitrür), TiCrN, ZrN gibi yeni nesil kaplamalar üzerine çalışılmaktadır. Bu kaplamalar özellikle saç zımbalama operasyonlarında kullanılan takımlarda mükemmel sonuç vermektedir [10].

Özellikle demir dışı metallerin talaş kaldırma işlemlerinde kesici takım yüzeyine uygulanan ZrN ince film kaplamalar üst seviyede aşınma dayanımı sağlamaktadır. Uygulama alanları olarak, daha çok delme takımlarında, torna kalemlerinde, frezelemelerde, vida dişi çekme takımlarında, raybalama işlerinde, oluk açma takımlarında, zımbalama takımlarında, derin çekme takımlarında ve kalıp preslerinde ZrN kullanılmaktadır [11].

2.3. Oksit Seramikler

Oksit seramikler, metallerin oksijenle yaptıkları bileşiklerdir. Bir çok oksit seramik iyonik bağlı olup, iyonik bağlı malzemelerin genel karakteristiklerine sahiptir. Bu özellikler; saydamlık, elektrik ve ısı iletiminde direnç, dia manyetizma ve kimyasal kararlılık. Oksit seramikler yüksek elastik modülü ve sertlik, gevreklik, refrakterlik, düşük termal genleşme ve korozyona karşı direnç göstermektedirler.

2.3.1. Alümina (Al_2O_3)

İleri teknoloji seramikler için en çok kullanılan hammadde alümina dır. Mukavemet ve ergime sıcaklığının yüksek, elektrik iletkenliğinin düşük oluşu alümina'nın: refrakterler, elektrik yalıtkanları, elektronik devrelerde altlık olarak, kesici uçlarda, ısı motorlarında ve enerji santrallerinde, aşınmaya maruz parçalarda, aşındırıcılarda ve kompozit malzemeler gibi çok geniş bir alanda kullanılmasını sağlar. Normal olarak kristal şekli α -alüminadır. Sıcak pres kalıpları, kaynak jigleri, suni kemik, laboratuar cihazları, altlık malzeme olarak kullanımları, buji izolatörleri, aşındırıcı toz olarak kullanımları mümkündür. [11]

Tablo 2.8. Alüminanın başlıca özellikleri

Alümina basit olarak Al_2O_3 kimyasal formülü ile gösterilir
Ergime sıcaklığı 2047 °C
Alümina anfoter bir oksittir
Saf alümina düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunur
750-1200 °C arasında α -alüminaya dönüşür

2.3.2. Zirkonya (ZrO_2)

Zirkonya esaslı seramiklerin ileri-teknoloji malzemeler olarak kabul edilmelerinin sebepleri;

- Ergime sıcaklığının yüksek olması,
- Asidik kimyasal maddelere, cüruf'a ve cam'a karşı direncinin yüksek olması,
- Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması,
- Düşük termal genişleme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması),
- Kırılma indisinin yüksek olması,
- Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması.

2.3.2.1. Zirkonya Üretimi

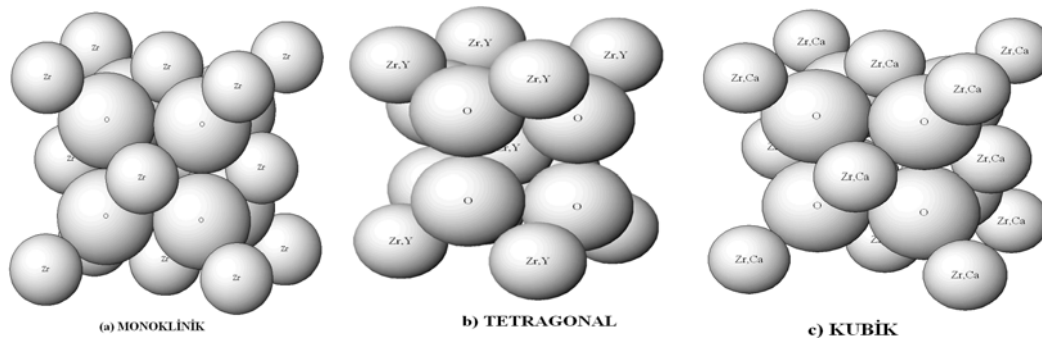
Zirkonya, 1892 yılında doğal olarak oluşan badeleyit minerali şeklinde Brezilya'da keşfedilmiştir. Bu zengin mineral genellikle, % 80 civarında zirkonya içerir ve temel empüriteler SiO_2 , TiO_2 ve Fe_2O_3 ' dür. Zirkonyanın iki temel kaynağından diğeri ise, zirkon ($ZrO_2.SiO_2$)' dır. Ticari minerallerin en yaygın dağılmış olanıdır. Plazma, klorürleme ve parçalama gibi termal yöntemlerde: $ZrO_2.SiO_2$ belirli sıcaklıklarda zirkonya ve silika ayrılır. Kalsiyum oksit (CaO) füzyonu ve alkali oksit parçalama gibi kimyasal çöktürme proseslerinde ise, zirkonya dan silikayı ayırmak için bir kimyasal reaksiyon kullanılır ve daha sonra zirkonya saflaştırılarak çöktürülür. Yüksek oranlarda saf zirkonya üretmek için son zamanlarda birçok yeni yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde, başlangıç hammaddesi olarak çeşitli zirkonyum kimyasalları kullanılarak, çok saf ve ince boyutlu, son ürüne yakın zirkonya tozu üretilir [12-13].

Tablo 2.9. ZrO₂ üretiminde kullanılan yöntemler ve hammaddeler

KİMYASAL YÖNTEM	KULLANILAN HAMMADDELER
Beraber çöktürme	Karışık hidroksitler
Buharlaştırma ve parçalama	Karışık tuz çözeltileri
Hidroliz	Karışık alkali çözeltileri
freeze drying	Karışık tuzlar
Dehidrasyon	Karışık oksit sol veya jeller
Parçalama	Zirkon kumu karıştırılmış tuzlar
Hidro termal yeniden kristalleşme	Tuz emdirilmiş polimer fiberler
Alev püskürtme	Tuz çözeltileri
Organik dehidrasyon	Karışık tuz çözeltileri

2.3.2.2. Zirkonya' nın kristal yapısı

Saf ZrO₂ üç farklı kristal yapıya sahip olup bunlar; monoklinik(m), tetragonal(t) ve kübik (k) yapılarıdır. Monoklinik yapıda sıcaklığından 1170 °C'ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde tetragonal yapıya dönüşür. Tetragonal yapı ise 2370 °C'ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde kübik yapıya dönüşür. Kübik yapı ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar kararlılık göstermektedir.



Şekil 2.4. Zirkonyanın kristal yapıları (kübik-tetragonal-monoklinik)

Üç farklı kristal yapıya sahip olup bunlar; monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (k) yapılarıdır. Monoklinik yapı oda sıcaklığından 1170oC'ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde tetragonal yapıya dönüşür. Tetragonal yapı ise 2370°C' ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde kübik yapıya dönüşür (florit yapısı). Kübik yapı ergime sıcaklığı olan 2680°C' ye kadar kararlılık göstermektedir. Ayrıca bunlara

ilave olarak yüksek basınçlarda ortorombik (O) yapı oluşmaktadır.

2.2.3.3. Zirkonyanın stabilizasyonu

Sinterleme sonrası soğutma işleminde t-m faz dönüşümüyle meydana gelen hacim artışının neden olduğu hasar, saf zirkonya dan parça üretimini imkansız hale getirir. Bu nedenle zirkonyanın bütün mühendislik uygulamaları, kısmen veya tamamen stabilize edilmiş bir mikro yapıya ihtiyaç duyar. Stabilizasyon terimi esas olarak düşük sıcaklıklarda k-ZrO₂ fazını kararlı hale getirmek için kullanılır. Dolayısıyla kısmen stabilize edilmiş ZrO₂, diğer polimorfları da içerir. İlave oksit malzemeler, genellikle t-ZrO₂ çökeltilerinin mevcut olduğu k-ZrO₂ yapısını stabilize etmek için yapılır. Temel ilaveler, oda sıcaklığından erime sıcaklığına kadar k-ZrO₂ fazının kararlı olmasını sağlayan ve ZrO₂ ile katı çözeltiler oluşturan MgO, CaO ve Y₂O₃'tir. Bu ilaveler sayesinde malzemede yeralan t-m faz dönüşümünün neden olduğu hacim genişmesi, önemli oranda azaltılabilir.

Çözücü iyonun katı çözeltilisinde çözünebilirlik ve uygun bir atomik yarıçap değeri, t-ZrO₂ ve k-ZrO₂ fazlarının üretilmesi için gerekli şartları oluştururlar. ZrO₂'da ise durum, mevcut düzensiz kristalografi ve yüksek koordinasyon numaraları nedeniyle basit değildir. Periyodik tablo incelendiğinde, iyonik yarıçap kriterini sağlayan birçok malzeme söz konusudur. Katı çözelti olmayışı, yüksek buhar basıncı v.s. nedenlerden dolayı, ZrO₂'nin stabilizasyonun da sadece nadir toprak ve toprak alkali elementlerinin oksitleri kullanılabilir. Bütün nadir toprak elementlerinin oksitleri, ZrO₂ ile bir katı çözelti oluştururlar. Zr⁺⁴ iyonu 8'li bir koordinasyona sahip olduğundan: iyonik yarıçapları Zr⁺⁴ iyonunununkinden % 40'a kadar küçük veya büyük olan iyonlar, ZrO₂'yi stabilize etmektedir. Tablo 2.10'da, ZrO₂'ya yaygın olarak ilave edilen bazı maddelerin iyonik yarıçap değerleri verilmiştir. Tablodan, ZrO₂'da mevcut HfO₂'in niçin malzeme özelliklerini değiştirmedeği kolaylıkla görülebilir. Sr⁺² gibi iyonik yarıçapı Zr⁺⁴ iyonunun yarıçap değerinden % 40'dan fazla olan malzemeler, Zr⁺⁴ ile katı çözelti oluşturamazlar ve mikroyapı da tane sınırı fazı olarak bulunurlar. Nadir toprak elementlerinin oksitleri, stabilizasyonu için ZrO₂'ya büyük miktarlarda katıldıkları için ekonomik açıdan pek tercih edilmezler. Dolayısıyla ZrO₂'nin kütleli uygulamaları, daha ucuz olan MgO ve CaO ile

stabilize edilmiş malzeme esastır.

Tablo 2.10. Zirkonya' ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon çapları

Element	İyonik Yarıçap (nm)	Zr ⁺⁴ 'e göre Farklılık (%)
Zr ⁺⁴	0,084	-
Hf ⁺⁴	0,083	- 1
Ce ⁺⁴	0,097	+ 15
Y ⁺³	0,1019	+ 21
Sc ⁺³	0,087	+ 3,6
Yb ⁺³	0,1125	+ 36
Ca ⁺²	0,112	+ 33
Mg ⁺²	0,089	+ 6
Sr ⁺²	0,126	+ 50
Ba ⁺²	0,142	+ 69

Stabilizasyon mekanizmasıyla, iyonik bağlanma oranının artırıldığı belirtilmiştir. İyonik bağlanma oranının artırılması, k-ZrO₂ yapısını kararlı hale getirmektedir .

Zirkonyanın mikro yapıları ;

ZrO₂, çeşitli metal oksit ilaveleriyle florit tipi bir k-ZrO₂ fazı oluşturabilir ve bu faz düşük sıcaklıklarda muhafaza edilebilir. k-ZrO₂ fazını stabilize etmek için kullanılan alaşım oksitleri, ZrO₂'daki faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürücü etki yaparlar. Böylece k-ZrO₂ ve m-ZrO₂ (veya t-ZrO₂) fazlarının karışımından meydana gelen malzemeler üretmek mümkündür. Şekil 2.5.'de örnek bir ZrO₂ stabilize edici oksit faz diyagramı verilmiştir. Bu diyagramdan, saf ZrO₂'daki m-t dönüşümünün 1200 °C civarında meydana geldiği görülür. Stabilize edici oksit ilave edildikçe, t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ fazları için katı çözelti bölgeleri oluşur ve ötektoid sıcaklık düşer. Daha fazla stabilize edici oksit ilave edildiğinde ise, k-ZrO₂ katı çözelti fazı oluşur ve bu faz oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklara kadar kararlı hale gelir. Tek faz katı çözelti bölgeleri: k-t, k-m ve t-m gibi iki fazlı bölgeler tarafından ayrılır. Yine verilen faz diyagramından anlaşılacağı gibi, üç adet alaşımlı ZrO₂ seramiği mevcuttur: tamamen stabilize edilmiş ZrO₂ (TSZ), kısmen stabilize edilmiş ZrO₂ (KSZ) ve tetragonal ZrO₂ polikristali (TZP).

Tamamen stabilize zirkonya (TSZ) ;

Toz karışımlarının yada ön alaşımlı tozların homojen k-ZrO₂ bölgesinde belli bir süre sinterlenmesi ve soğutulmasıyla üretilir.

Kısmen stabilize zirkonya (KSZ) ;

Özel bir sinterleme programıyla üretilir. Bu tip malzemeler, homojen k-ZrO₂ bölgesinde sinterlendikten sonra hızlı bir şekilde soğutulurlar ve ardından malzemedeki istenen özelliklere bağlı olarak faz diyagramının ötektoid üstü veya altı sıcaklıklarında belli bir süre yaşlandırma ısıl işlemine tabi tutulurlar.

Tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP) ;

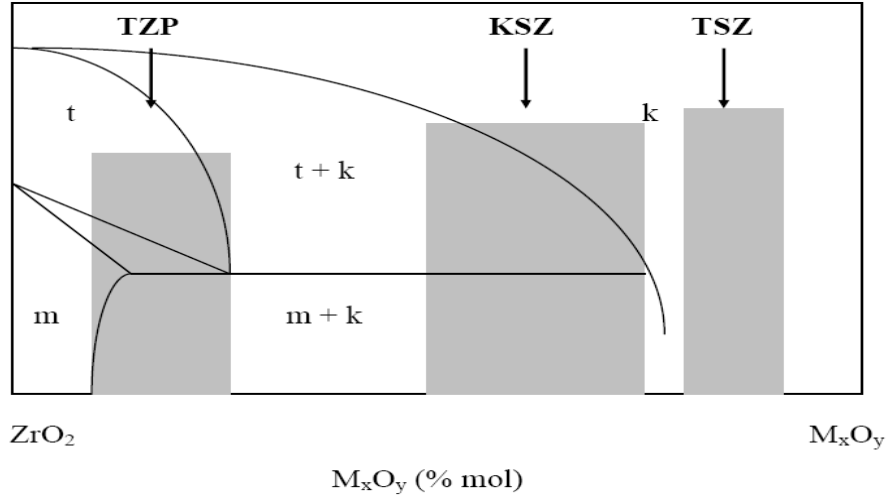
Çok ince boyutlu tozlardan şekillendirilmiş parçaların TSZ ve KSZ' ye nazaran daha düşük sıcaklıklarda t-ZrO₂ faz alanında sinterlenmesinin ardından soğutulmalarıyla üretilirler.

Şekil 2.6.'da üç farklı ZrO₂ alaşımına ait mikro yapılar şematik olarak verilmiştir. TSZ tipi malzemeler, ZrO₂'ya toprak alkali element oksitlerinin ilavesiyle üretilir. Şekil 2.6. a' da verildiği gibi, mikroyapı iri k-ZrO₂ tanelerinden meydana gelir. k-ZrO₂ taneler basitçe, ilave edilen stabilize edicinin önemli bir bölümünü içeren katı çözeltiler olarak düşünülebilir.

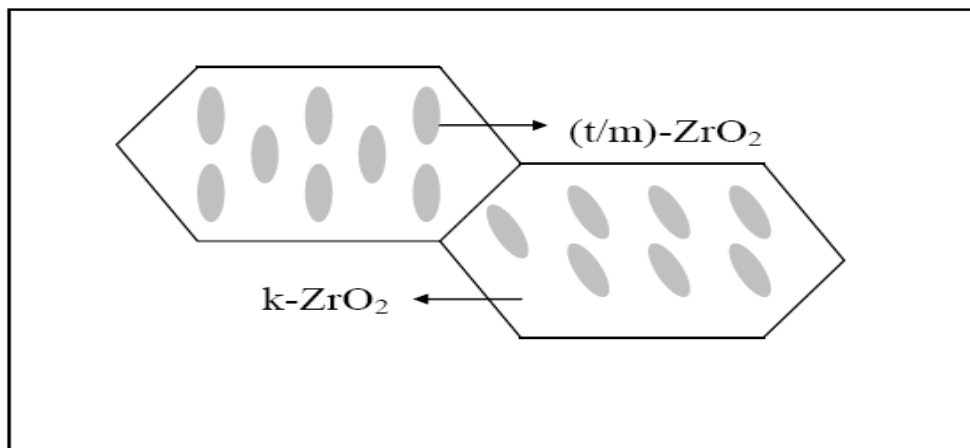
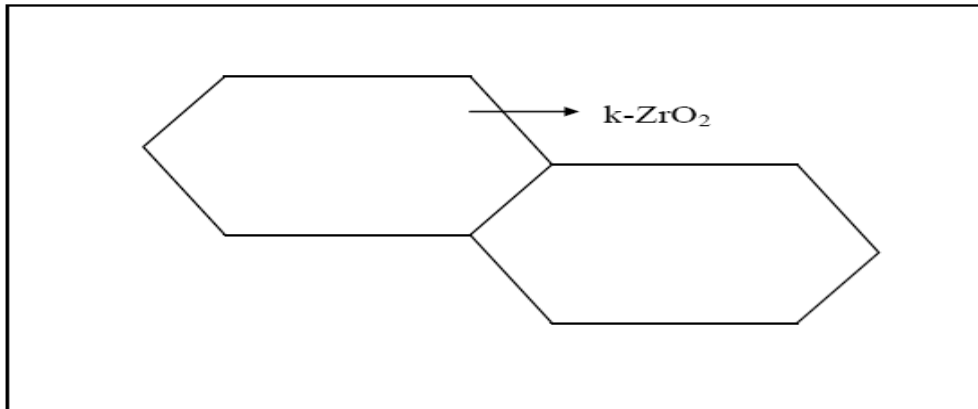
Mikro yapıda, kullanılan başlangıç hammaddesinin empürite (temel olarak SiO₂) içeriğine veya üretim prosesi esnasında sinterlemeye yardımcı olmak amacıyla yapılan ilavelere bağlı olarak taneler arası camsı bir faz mevcut olabilir. Bu camsı faz, empüriteler ve özellikle SiO₂ ile stabilize edici oksit arasındaki reaksiyonların bir sonucu olarak üretilir.

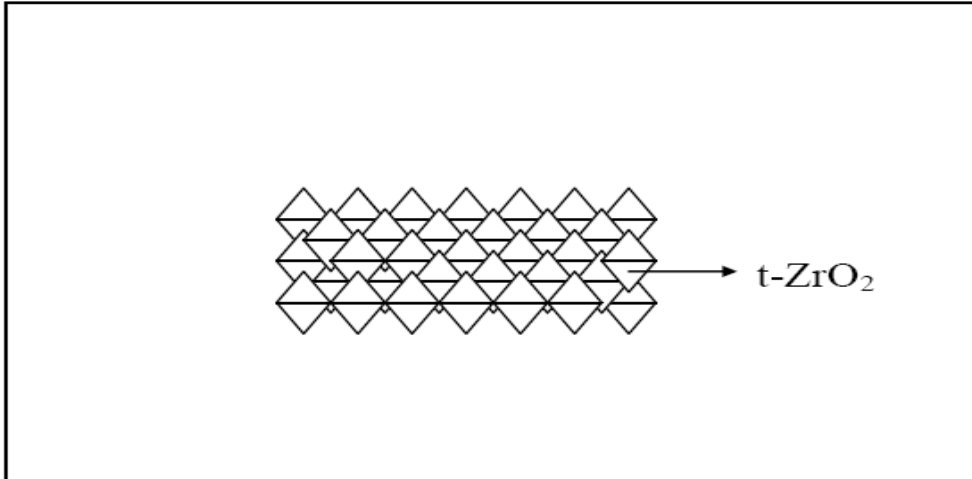
ZrO₂'ya özellikle CaO, MgO ve Y₂O₃ ilavesiyle üretilen KSZ tipi malzemelerde, Şekil 2.6. b' de verildiği gibi: yine k-ZrO₂ tanelerinden oluşmuş bir mikroyapı söz konusudur. Yukarıda değinildiği gibi, mikro yapıda bazen taneler arası camsı bir faz da bulunabilir. k-ZrO₂ + t-ZrO₂ ikili faz bölgesinde yapılan kontrollü yaşlandırma ısıl işleminin bir sonucu olarak, k-ZrO₂ taneleri içinde uyumlu t-ZrO₂ çökeltileri meydana

gelir. Bu çökeltiler soğutma esnasında, m-ZrO₂'ya dönüşebilir. k-ZrO₂ esaslı matris taneleri, t-ZrO₂ çökeltilerine göre daha yüksek oranda stabilleştirici malzeme içerirler. KSZ tipi malzeme, oda sıcaklığında ZrO₂'nin üç polimorfuna da sahip olabilir.



Şekil 2.5. Zirkonya metal oksit ikili faz denge diyagramı





Şekil 2.6. a- TSZ tipi ZrO₂ alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi
 b- KSZ tipi ZrO₂ alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi
 c- TZP tipi ZrO₂ alaşımına ait mikro yapının şematik olarak gösterilişi

Şekil 2.6. c 'de verilmiş TZP esaslı malzemelerde mikroyapı ise, oda sıcaklığında yarı kararlı olarak bulunan ince boyutlu (< 2 µm) t-ZrO₂ tanelerinden meydana gelir. Bu tip malzemelerin üretiminde stabilleştirici olarak genellikle Y₂O₃ kullanılır.

Zirkonyanın kullanım alanları ;

ZrO₂ ve ZrO₂ içeren seramiklerin geleneksel uygulama alanları; aşındırıcılarda, refrakter olarak, seramik ve boya pigmentlerinde ve döküm kumu olarak kullanımı olup, büyük tonajlı olarak halen kullanılmaktadır. Bununla birlikte ZrO₂ esaslı seramiklerin termomekanik ve elektriksel özellikleri ileri ve mühendislik uygulamalarında yaygın ve hızlı bir şekilde kullanımına imkan sağlamıştır [12].

2.3.3. Magnezya(MgO)

MgO'in ergime noktası 2800 °C olup refrakter oksitler içerisinde en bol bulunanlardandır. Alüminadan daha pahalı ve termal genişleme çok yüksektir. Oksitleyici atmosferde, alümina dan daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Magnezya yüksek sıcaklıklarda kolayca redüklenebilir. Redükleyici atmosferde, yüksek buhar basıncı nedeniyle vakumda, 1600-1700 °C nin üzerinde kullanılamaz. Magnezya çok iyi kalsine edilmediği zaman suda ve mineral asitlerinde yavaşça çözünür. Yüksek sıcaklıklarda yoğun magnezyanın, mineral asitlerine, asit

gazlara ve rutubete karşı direnci yüksektir. Magnezyanın aynı zamanda nötr tuzlara karşı da direnci yüksektir. 1800 °C' ye kadar karbonla temas halinde kararlıdır. Fakat 2000 °C' de karbon ve karbürler ile hızla reaksiyona girmektedir [15].

2.4. Seramik Karbürler

İleri teknoloji seramiklerinin bir bölümünü de karbürler oluşturmaktadır. En çok kullanılan karbürleri sıralamak gerekirse;

2.4.1. Titanyum karbür (TiC)

Bu malzemeler çok yüksek sertlik ve yüksek basma kuvvetli bir kitle oluşturacak şekilde bir metal alaşım gurubu ile metal partiküllerinden oluşurlar. Aşınma direnci yüksek, kimyasal olarak kararlı takım ile talaş arasında ısıl kalkan oluşturan çok sert bir malzemedir. (gri renktedir). Genellikle kaplama sanayinde kullanılırlar. SHS metodu ile üretimleri vardır. Kaplama sanayinde kullanımları genellikle torna kalemleri, kesici uçlar, takım çelikleri ve sert malzeme teknolojilerinde kullanılırlar. 3200 vickers sertliğinde, basma mukavemeti 3100-3850 MPa, darbe mukavemeti 0,79-1.24 J, elastisite modülü 310-450 GPa, yoğunluğu 5,5-5,8 g/cm³, ergime ve bozunma sıcaklığı 1400 °C dir [14].



2.4.2. Silisyum karbür (SiC)

Silisyum karbür (SiC) kuvvetli kovalent bağ yapısında yapay bir malzeme olup, E.G. Acheson tarafından 1891'de tesadüfen sentezlenmiştir. Al₂O₃ den daha sert ve ısıya daha dayanıklıdır. Ayrıca korozyona karşı yüksek dayanım gösterir. Bu yüzden yaygın olarak hem aşındırıcı hem de refrakter olarak kullanılır. Demir-çelik yapımında metalürjik katkı olarak da kullanılır, elektriksel özellikleri nedeniyle ısıtıcı elementlerde ve elektrik devrelerinde kullanılırlar. 2000 °C' nin altındaki sıcaklıklarda SiC; "β" formundadır. Bu durum; düşük sıcaklık yapısı olarak isimlendirilir. Dönüşüm sıcaklığını arttıran etkiler yok ise 2000 °C üzerinde sadece hegzagonal ve rombohedral tipler mevcuttur. Bu sıcaklıklarda SiC: "α" formundadır.

SiC temel yapısı tetrahedraldır. SiC'ün farklı formları, SiC tetrahedrallarının birbirlerinin üzerine yığılmaları ile oluşan tabakalar ve tekrarlayan SiC birimlerinin oluşturduğu bu tabakaların sayısı ile temsil edilir. Acheson fırınında sentezlenen SiC kristallerinde, 4H, 6H, 15R veya 3C formları yaygın olarak görülür. Bunların dağılımı hammaddenin kalitesine ve üretim koşullarına göre değişir; H, R, C sırasıyla hegzagonal, rombohedral ve kübik yapıları rakamlar ise tabaka sayılarını göstermektedir. β -SiC'e ait olan 3C dışında diğer formların tamamı α -SiC 'e aittir. En sık karşılaşılan 3C, 4H, 15R ve 6H tipleri X-ışınları difraksiyon teknikleri ile saptanabilirler [16].

2.4.2.1. SiC ' ün kullanım alanları

Aşındırıcı olarak, deoksidasyon ve alaşım malzemesi olarak, refrakter malzemesi olarak genellikle çubuk ve tüp şeklindeki ürünler olarak elektrikli fırınlarda kullanılabilirler. Sızdırmazlık elemanı olarak, dökme demirin erimesi sırasında SiC ilavesi karbürizasyon ve silikanizasyona yardım eder. Aynı zamanda çekirdeklendirici görevini görerek dökme demirin kalitesini de artırır. Kaymalı yataklar SiC 'ün kullanım alanlarından biridir. SiC'ün erozyon ve kimyasal direnci planlayıcıya değişik ortamlarda yatak konumu için bir fikir verir.

2.4.3. Bor karbür (B₄C)

Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, düşük yoğunluk (2.4 gr/cm³), kimyasal maddelere karşı üstün direnç, yüksek nötron absorblama cross-section ' a(B_xC, x>4) sahip olma ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle bor karbür günümüzde ileri teknolojinin önemli bir malzemesidir [16].

Bor karbür, nükleer reaktörlerde, zırh üretiminde ve yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır. Stokiometrik bor karbür bileşiği, 1934 yılında bulunmuştur.

2.4.3.1. Bor karbürün kullanım alanları

Bor karbür, fiziksel özelliklerine bağlı olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor karbürün sertliği çok yüksek olduğu için en çok aşındırıcı olarak tüketilmektedir. Bor karbürün diğer önemli bir kullanım alanı da aşınmaya dayanıklı makine parçalarının

üretimidir. Ayrıca, hafif zırh malzemesi olarak plaka halinde bor karbür helikopterlerde ve can yeleklerinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte bor karbür peletler nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak kullanılmaktadır.

2.5. Seramik Borürler

Bu gruptaki borürler en çok kullanılan TiB_2 ve ZrB_2 dir. Metal borürler üretimlerini şöyle sıralayabiliriz;

- 1) Metalik bor ile istenilen metal karışımının elektrik ark fırınlarında eritilmesi ile,
- 2) Çok saf metal borür üretiminde, metal veya metal hidrür tozu bor tozu ile karıştırılıp sinterlenmesi ve $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar ısıtılması ile.
- 3) Metallerin bor karbür ile $1200-2000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyonu ile,
- 4) Alkali ve toprak alkali boratlar ile istenilen metali içeren ergimiş tuz elektroliz ortamında yaklaşık $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de metal borür sentezleme ile,

2.5.1. Titanyum diborür (TiB_2)

Titanyum diborür (TiB_2), mol ağırlığı $69,54\text{ gr/mol}$, stokiyometrik teorik yoğunluğu $4,52\text{ gr/cm}^3$, hegzagonal (AB_2) kristal yapısındadır ve ergime sıcaklığı $2980\text{ }^\circ\text{C}$ ' dir. Titanyum diborür HCl ve HF asitlerine karşı dirençli, fakat alkali hidroksitler, karbonatlar ve sülfatlara karşı kolayca bozulurlar. Titanyum diborür sıcak H_2SO_4 ile reaksiyona girer ve $HNO_3 + H_2O_2$ ve $HNO_3 + H_2SO_4$ ile kolayca reaksiyona girer.

Titanyum diborür birçok sentezleme yöntemiyle üretilir. Sentezlenen tozlar gri ve koyu gri renkte olup, sinterlenen parçalar metalik gri renge sahiptir. Sinterlenen titanyum diborür parçaları sıcak presle, basınçsız sinterlemeyle, sıcak izostatik preslemeyle üretilmektedir. Sıcak pres titanyum diborür ürünlerde nihai yoğunluk teorik olarak % 99'un üzerindedir. Basınçsız sinterlenen TiB_2 daha ucuzdur ve pişme küçülmesi olmayan ürünler elde edilmektedir. Basınçsız sinterleme de teorik yoğunluğunu % 95 e çıkarmak için sıvı faz sinterlemesi ve karbon, krom, demir, krom karpit gibi sinterleme katkı malzemeleri kullanılmaktadır. Bor karbürün sinterlemesi esnasında tane büyümesi sağlamak için ilave edilmektedir. Sıcak presle üretilmiş titanyum diborür için eğme mukavemeti $350-575\text{ MPa}$, elastik modülü $430-$

500 GPa ve poisson oranı 0,18-0,20 ' dir.. Titanyum diborür seramik zırh, nozul, aşınma parçaları ve kesici uç kompozitleri olarak kullanılmaktadır. Titanyum diborür ergimiş metallere, ergimiş alüminyum içeren karışımlara karşı dirençlidir. Titanyum diborür yapısal elektriksel iletkenliği ile metal krozeleri ve kayıkları, Hall-Heroult hücre katotları gibi alanlarda kullanım imkanı sağlamaktadır. TiB_2 , alüminyum ergitilmiş tuz elektrolizinin yakın gelecekteki inert elektrot adayıdır. TiB_2 alüminyum ve alaşımlarında nükleant olarak kullanılır. Refrakter oksitlerle birlikte hızlı akış halindeki gazlara karşı çok yüksek korozyon ve erozyon direnci gösterirler; bunlar magneto-hidrokinamik jeneratörlerin elektrot malzemesidir. Jet motoru parçalarında, roket motoru parçalarında, elektrik kontaktörleri ve kesici aletler yapımında TiB_2 şeklinde borlar kullanılmaktadır [17].

2.5.2 Zirkonyum diborür (ZrB_2)

Diğer boritlerin içerisinde ZrB_2 önemli bir malzemedir. Yüksek ergime noktasına, sertliğe, elastik modüle, elektrik iletkenliğine sahiptir. Ferit olmayan metallere, bazik olmayan cürüflara, kriyolit, HCl ve HF 'e karşı mükemmel kimyasal direnci vardır. Zirkonyum diborür hegzagonal yapıya sahiptir. ZrB_2 ' nin TiB_2 ye göre avantajları vardır. TiB_2 ' ye göre daha yüksek yoğunluğa sahip olmasına rağmen, pek çok dengeli ara faza sahip oluşu ZrB_2 ' nin takviyeli kompozit malzeme üretimi için tercih edilmesine sebep olur.

Geçiş metali bor kaplamalar son yıllarda oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. Bu malzemeler yüksek aşınma ve korozyon direnciyle beraber yüksek sertliğe sahiptir. özellikle krom diborür, korozif aşınmaya ortamlarında kullanılan sağlam bir malzemedir [17].

Zr borür, sıcaklık değişimleri ve korozyona karşı çok dayanıklıdır. Bu sebeple termo elementlerde koruyucu kaplama ve pota malzemesi olarak kullanılır. Zr ve Ti borürleri veya karbür karışımları, alüminyum elektrolizinde hücreleri kaplamada tercih edilir. Ti ve Zr diborürleri refrakter oksitlerle birlikte hızlı akış halindeki gazlara karşı çok yüksek korozyon ve erozyon direnci gösterirler; bunlar magneto-hidrokinamik jeneratörlerin elektrot malzemesidir. Aşırı korozif ortamlarda (çelik konvertörü gibi) sürekli sıcaklık ölçümü için ZrB_2 'den yapılmış termo element kılıfları kullanılır. Jet motoru parçalarında, roket motoru parçalarında, elektrik

kontaktörleri ve kesici aletler yapımında ZrB_2 şeklinde borlar kullanılmaktadır.

2.6. Alüminyum Mineralleri

Bugün için tabiatta yaklaşık 250 cins alüminyum minerali bilinmektedir. Daha çok silikat ve oksit karışımları halinde ortaya çıkan silikat mineralleri ve korund çok sağlam yapılı bileşikler oldukları için alüminyum üretiminde kullanılmazlar. Deney çalışması sonucu endüstriyel öneme sahip olan korundun özelliklerinden bahsetmek gerekirse;

2.6.1. Korund ($\alpha-Al_2O_3$)

Birçok değişik morfolojik tipte bulunan ve Al_2O_3 bileşiminde olan korund, kristalografik özellikleri hala bilinmemekle birlikte, kararlı bir yapıda daima $\alpha-Al_2O_3$ şeklindedir. Yeşilimsi, kahverengimsi, kırmızı, kahverengi ve beyaz renklerde bulunabilen bu mineral şeffaf ve yarı şeffaf olarak hekzagonal sistemde kristalleşmektedir. Elmaştan sonra en sert mineral olan korundun yoğunluğu 4,0-4,1 g/cm^3 olarak verilmekte ve kırmızı olana yakut, mavi renkli olana da safir denilmektedir. Korundun manyetit, hematit ve kuvarsla bulunduğu minerale zımpara denir. Endüstride diğer mineraller ise; gibsit, böhmit, diasporit ve alunittir [18-19].

BÖLÜM 3. KOMPOZİT MALZEMELER

3.1. Kompozit

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

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 [19].

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. Bu gün 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 şu şekilde sıralanabilir;

Şehircilik : Bu alanda kompozitler, toplu konut yapımında, çevre güzelleştirme çalışmalarında (heykel, banklar, elektrik direkleri v.b) kullanılmaktadır.

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

Elektrik ve elektronik sanayi : Kompozitler, başta elektriksel izolasyon olmak üzere her tür elektrik ve elektronik malzemenin yapımında kullanılmaktadır.

Havacılık sanayi : Havacılık sanayisinde kompozitler planör gövdesi, uçak modelleri, uçak gövde ve iç dekorasyonu, helikopter parçaları ve uzay araçlarında başarıyla kullanılmaktadır.

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

Savunma sanayi : Tankların kapakları ve çalışma kabinleri yapımında da kompozit malzemeler kullanılmaktadır.

İnşaat sektörü : Cephe korumaları, tatil evleri, büfeler, otobüs durakları, soğuk hava depoları, inşaat kalıpları birer kompozit malzeme uygulamalarıdır.

Tarım sektörü : Seralar, tahıl toplama siloları, su boruları ve sulama kanalları yapımında kompozitler özel bir öneme sahiptirler.

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 malzemeleri 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 [22].

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 malzemedan tasarruf yapılarak, daha hafif ve ucuz ürünler elde edilir.

Kolay şekillendirebilme : Büyük ve kompleks parçalar tek işleme 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 nedeni ile 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.

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

Titreşim sönümlendirme : Kompozit malzemelerde süneklik nedeni ile titreşim sönümlenme ve şok yutabilme özelliği vardır. Çatlak yürümesi olayı da 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.

3.4. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemeler 4 şekilde sınıflandırılabilir.

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.

3.4.2. Lamel esaslı 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.

3.4.3. Fiber esaslı kompozitler

Birçok özelliğe artış sağlayan, yüksek etkinliği olan liflerin ilavesi ile elde edilir. Mühendislikte kullanılan malzemelerin pek çoğu fiber şeklinde üretildiklerinde mukavemet ve rijitlikleri kütle hallerindeki değerlerinden çok üstünde olabilmektedirler.

3.4.4. Dolgu kompozitler

Üç boyutlu sürekli bir matris malzemesinin yine üç boyutlu dolgu maddesi ile doldurulması ile oluşan malzemelerdir.

3.4.5. Tabaka yapıli kompozitler

Farklı özelliklere sahip en az iki tabakanın kombinasyonundan oluşur. Çok değişik kombinasyonlarla tabakalanmış kompozitlerin üretimi mümkündür.

3.5. Kompozit Malzeme Türleri

Kompozit malzemeler 3' e ayrılırlar. Bunlar aşağıda da görüldüğü gibi, polimer esaslı, metal matrisli ve seramik kompozitlerdir.

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 ya da istenen amaca göre kullanılan plastiğin özelliğine sahip olmaktadır.

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.

3.5.3. Seramik kompozitler

Bu kompozitler, metal veya metal olmayan malzemelerin bileşimlerden oluşurlar. Yüksek sıcaklıklara karşı çok iyi dayanım gösterirler. Aynı zamanda rijit ve gevrek bir yapıya sahiptirler. Ayrıca elektriksel olarak da çok iyi bir yalıtkanlık 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. Metallere 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 [22].

Bu amaçla yapısal ve fonksiyonel nitelikli yüksek teknoloji seramikleri kullanılmaktadır. Başlıcaları ; Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , B_4C , CbN, TiC, TiB, AlN ' dir. Bor karbür, silikon karbür, alüminyum nitrat ve alümina en yaygın kullanılan seramik zırh malzemeleridir.

Seramik kompozitleri iki grupta düşünülebilir ;

a) İkinci faz takviyeli seramik matris; Bilhassa stabilize zirkonyanın ilavesi mekanik özellikleri arttırmaktadır.

b) Fiber yada whiskers takviyeli seramik matris.

Çağdaş teknolojinin eriştiği bu aşamada malzemedeki katman katman, bölge bölge tasarlanarak kullanımda istenilen özelliklere uygun malzemeler geliştirilmektedir.

BÖLÜM 4. ZrN/ZrC ÜRETİM YÖNTEMLERİ

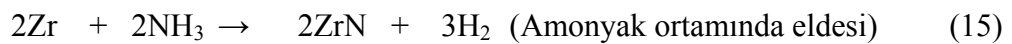
4.1. Zirkonyum Nitrür

4.1.1. Metalotermik reaksiyon yöntemi

Yeni bir malzeme keşfetmek için oldukça elverişli olan ve pahalı olmayan bir metot ile zirkonyum nitrür üretimi yüksek kalitede yapılabilir. Bunun için gerekli olan, ince partiküller halindeki metalik zirkonyum içeren , bileşim halindeki zirkonyumun redüklenmesi sonucu uygun reaksiyon çemberinin oluşması ile elde edilir. Sertleşen zirkonyum partikülleri reaksiyon sonucu istenilen zirkonyumu nitrür içeren parçalar haline dönüşür. İlave edilen zirkonyum dioksit pigmentleri ve ince partiküller halindeki metal magnezyum partiküllerinin reaksiyonu sonucu, saf zirkonyum ve refrakter özellik gösteren magnezyum oksit partiküllerinin eldesi sağlanmış olur. Aşağıdaki şekilde gösterilmektedir ;

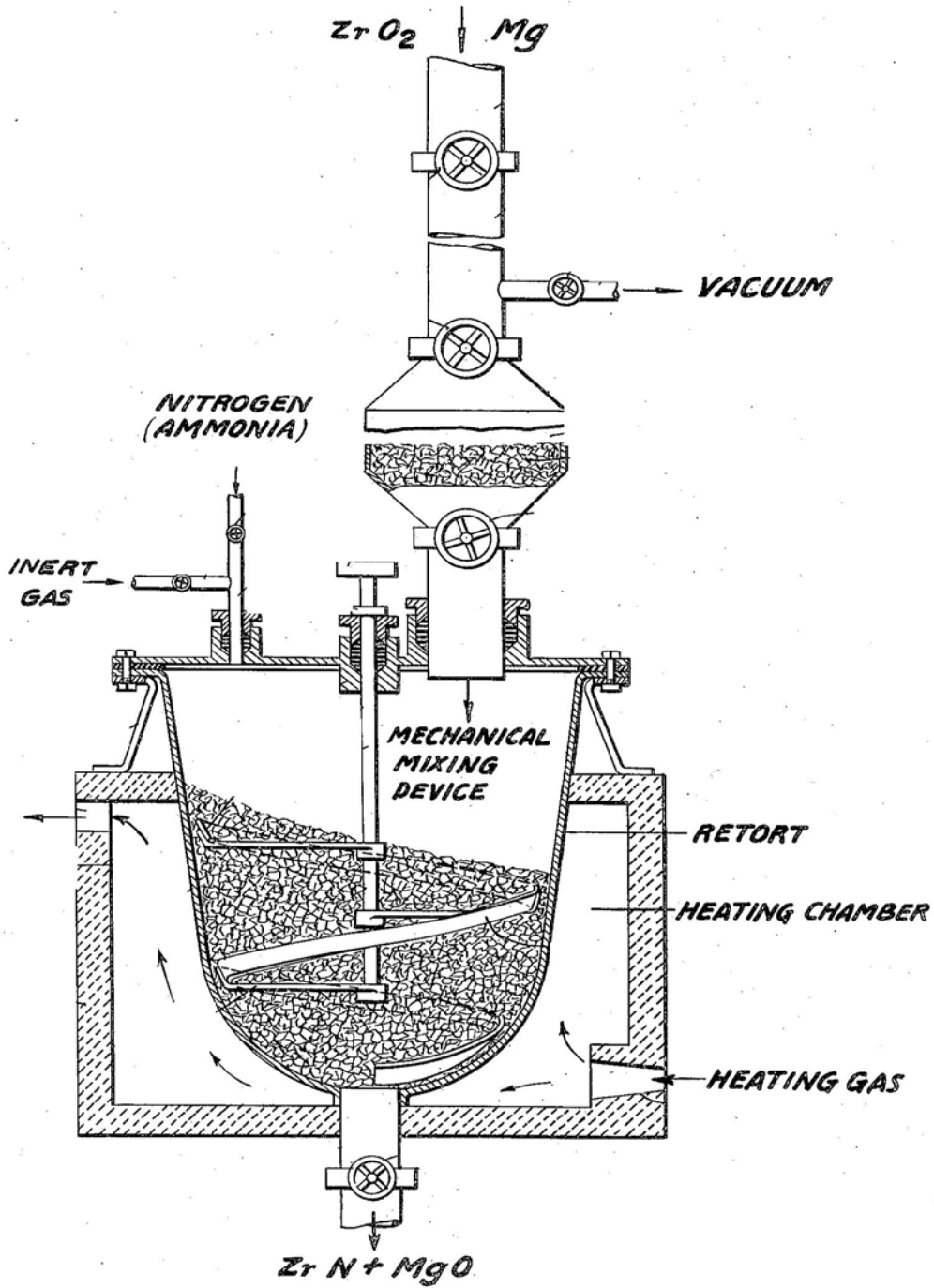


Azot ve amonyak ortama verilerek nitrür oluşumu sağlandığı ortamda sıcaklığında etkisiyle reaksiyon bölgesinde zirkonyum partiküllerinin en iyi metalik halden istenilen ve amaçlanan zirkonyum nitrüre dönüşümü sağlanmaktadır. Aşağıdaki reaksiyonlarda nitrür oluşumu gösterilmektedir ;



Ortama giren ZrO_2 ve magnezyum (Mg) reaksiyona sokulur,bunu neticesinde de saf zirkonyum elde edilir. Ortama daha sonra nitrür yapıcı gaz verilerek zirkonyum

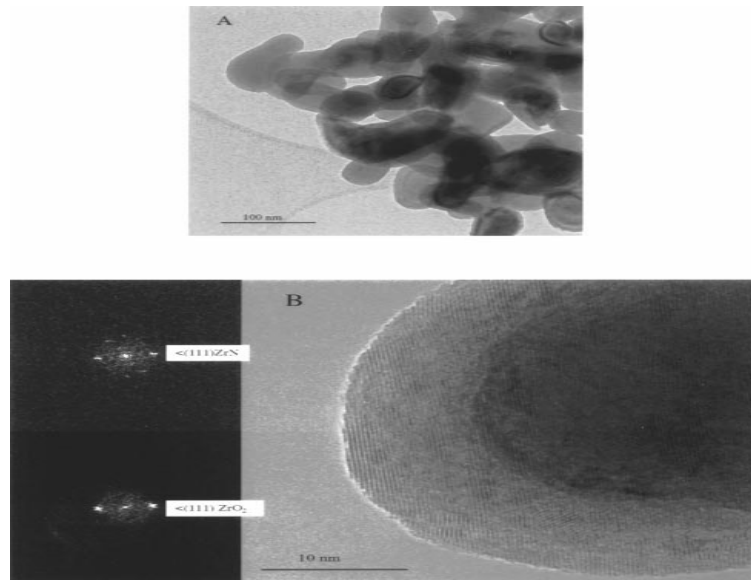
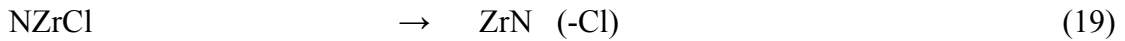
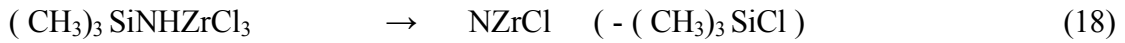
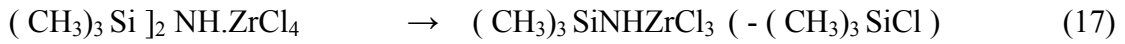
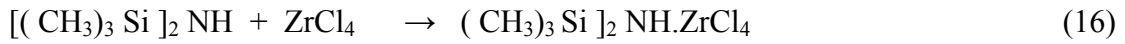
nitrürü elde edilir. Sistemde mekanik karıştırıcı mikser vardır. Bu partiküllerin hareketini sağlayıp sıcaklığın her alana eşit dağılmasını ve ortama verilen azot yada amonyak gazı ile temasının sağlanması içindir. Reaksiyon esnasında ortaya çıkan bir takım gazlar sistemi gaz çıkış yerinden terk eder. Bu yöntem metalotermik reaksiyon yöntemi olarak adlandırılır [21-23].



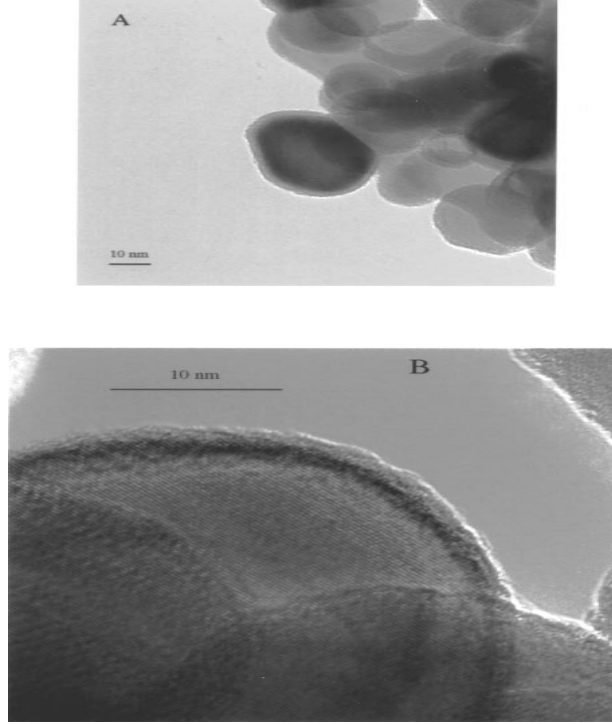
Şekil 4.1. Metalotermik yöntem ile ZrN üretiminin şematik gösterimi

4.1.2. Zirkonyum tetra klorür ile ZrN üretimi

Reaksiyon sonucu zirkonyum tetraklorid malzemesini eriterek kloro gazı ile reaksiyonu sonucu zirkonyum nitrür üretimi söz konusudur. Ayrışma prosesi ile kloro silan ve hidrojen klorid 600 °C' de elimine edilir. Toz sonuçlarına göre amorf zirkonyum nitrür, hidroliz veya oksidasyon sonucu oluşmuştur. Sıcaklık tesiri ile eritmede dinamik vakum yada amonyak gazı atmosferi altında 600 °C' de ve sonraki sinterleme de tozlar 900 °C' de kristalin zirkonyum nitrür malzemesini verir. Kristalin zirkonyum nitrür istenmeyen özellikler göstereceğinden daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek kristalin özellik kaybettirilip, istenilen yapı özelliğinde zirkonyum nitrür eldesi sağlanır. Bunun için de kristalin zirkonyum nitrür 1075 °C' de sinterlenir. Aşağıdaki reaksiyonlar sonucu ZrN eldesi yapılmıştır [24].



Şekil 4.2. 900 °C' de elde edilen zirkonyum nitrürün SEM görüntüsü (partikül boyutu 70-150 mikron)

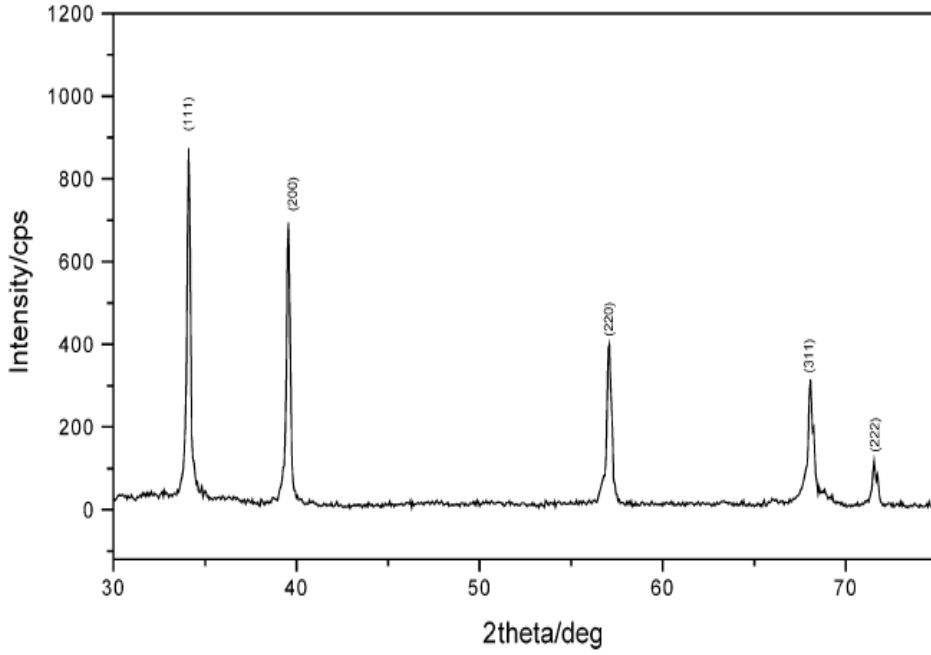


Şekil 4.3. 1075 °C’ de elde edilen zirkonyum nitrürün SEM görüntüsü (partikül boyutu 30-150 mikron)

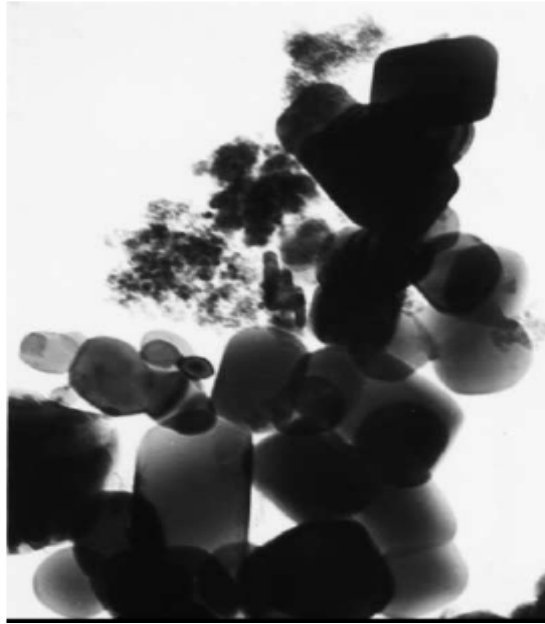
4.1.3. Solvo-termal yöntem ile ZrN üretimi

Zirkonyum tetraklorid ve tri lityum nitrürün benzen ile reaksiyonu sonucu 380-400 °C arasındaki sıcaklıklarda benzen termal sentezi ile kübik zirkonyum nitrür tozlarının eldesi sağlanmaktadır. Bu yöntem oldukça kullanışlı, kolay ve etkin bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. En önemli özelliği benzen gibi kimyevi bir madde bu işlemde reaksiyona katılır. Bu yöntem, düşük sıcaklıklarda ZrN (zirkonyum nitrür) üretimini esas almaktadır. Ayrıca bu teknik ile, çeşitli metal nitrürlerin elde edilmesi kolaydır. Örnek vermek gerekirse; krom nitrür ve titanyum nitrür bu yöntem ile üretimi sağlanmaktadır [26].





Şekil 4.4. Solvo-termal yöntemle üretilen ZrN tozunun XRD analizi

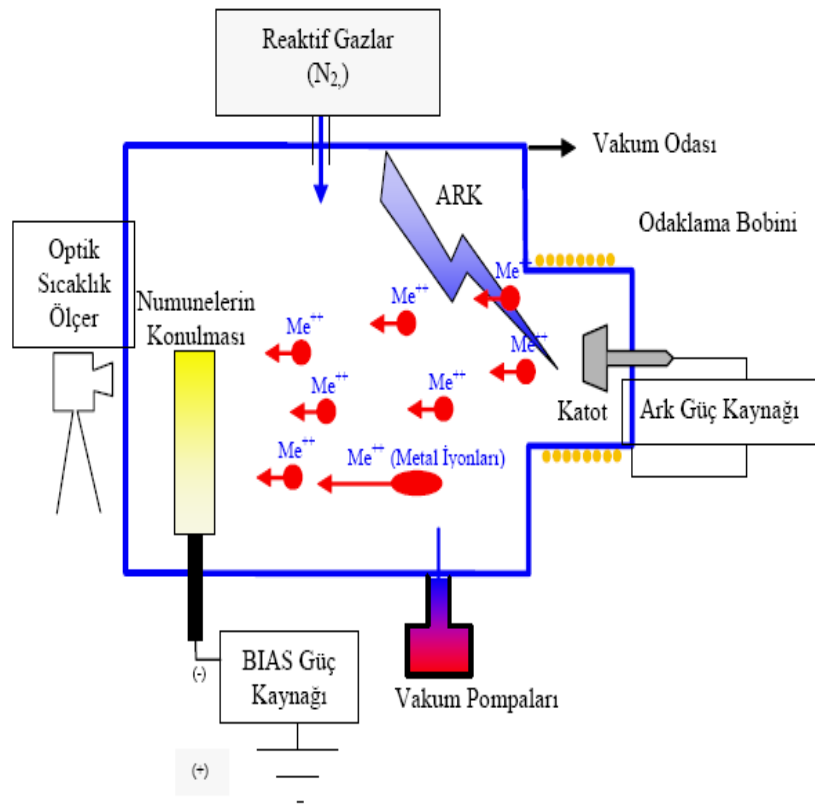


Şekil 4.5. Solvo-termal yöntemle üretilen ZrN tozunun SEM görüntüsü

4.1.4. FBB katodik ark yöntemi ile ZrN üretimi

Katodik ark tekniğinde ; buharlaştırılacak olan malzeme vakum odasına katot, kaplanacak olan taban malzeme ise anot olarak yerleştirilir. Proseste yüksek akım ve düşük voltaj ile katot üzerinde ark oluşturulur. Bunu sağlamak için katodun ve iş

gazlarının iyonizasyon potansiyeline yakın derecede düşük deşarj voltajları (10-30V) ve katot yüzeyine yüksek akım (100-200 A) uygulanır. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği noktalarda, sıcaklık çok yüksek (yaklaşık 2500°C) değerlere ulaşır ve katodun bu noktaları hemen buharlaşır. Katot üzerinde arkın oluştuğu noktalar sabit değildir ve hızla yer değiştirirler. Böylece katodun homojen olarak buharlaşması sağlanır. Oluşan buhar fazı, katodun önündeki yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgede çarpışmalar sonucu iyonize olur ve oluşan iyonlar hızla taşınırlar. Katodik ark buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.6.'da gösterilmiştir [24].



Şekil 4.6. Katodik ark buharlaştırma sisteminin şematik görünümü

Burada metal iyonları zirkonyum olurken, azotun ortama verilmesiyle reaksiyon gerçekleşir. Bu yöntem ince sert seramik kaplamalarda kullanılmaktadır. ZrN kaplamalar son yıllarda özelliklerinden dolayı TiN kaplamaların yerini almıştır. Altın sarısı rengindeki görünümüyle dekoratif amaçlı ve mikro elektronik sanayinde araştırma konusu olan bir malzeme konumuna gelmiştir.

4.1.5. Plazma sentezleme ile ZrN üretimi

Plazma ile sentezlemede, ZrN üretimi 700 °C' de gerçekleşir. Plazma nitrürleme yönteminde amonyak ve metalik zirkonyum yer alır. ZrN kaplamalarda da kullanılan bir yöntem olan plazma, bir çok nitrürün malzeme üzerine depolanmasında kullanılmaktadır. Kaplamalarda altın sarısı renk vermektedir [26].



4.2. Zirkonyum Karbür

4.2.1. Karbo-termal indirgeme ve çözünme yöntemiyle ZrC üretimi

Zirkonyum karbür tozunun üretimi, karbo-termal yöntem ile ZrO₂ ve grafit tozundan yapılmaktadır. Karbo-termal indirgeme ve çözünme yöntemiyle üretilen ZrC' de yüksek sıcaklık eldesi için yüksek bir ısıtma gerektiren ve buna takiben oluşan endotermik reaksiyonlar sonucu elde edilmektedir. Karbo-termal reaksiyon sonucu değişen sıcaklık aralıklarında (1900-2100 °C) indirgeme olurken, (900-1500 °C) aralıklarında çözünme olayı gerçekleşir. Zirkonyum karbür eldesi için oluşturulan karışımda yer alan oksijen (ZrO₂ den ötürü) ve diğer emprüteler, proses sonucu stokimetriden temizlenir. Buda demek oluyor ki, uzun bir periyot sonucunda sıcaklık etkisiyle istenmeyen ürünlerden arındırılmaktadır. Örnek vermek gerekirse, üretimde sinterleme sonucu kompakt değişim söz konusu olmaktadır. Oluşan reaksiyon sonucu, zirkonyum karbür ve karbon monoksit gazı açığa çıkar ve reaksiyon tamamlanmış olur [27-30-31].



4.2.2. Zirkonyum hidritten zirkonyum karbür üretimi

Diğer bir zirkonyum karbür üretim şeklide, hidritten üretilen bu yöntemdir. Ancak bu yöntem fazla kullanılmamakla beraber yanma sentezi diye adlandırılan üretim şeklinin bir alt kademesi olarak görülmektedir. Reaksiyon karbo-termal yöntemin

aksine ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Ve yine karbo-termal yöntemdeki gibi zirkonyum hidritle beraber, grafit tozu reaksiyona girmesi sonucu zirkonyum karbür üretimi söz konusudur [28].



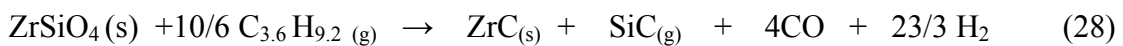
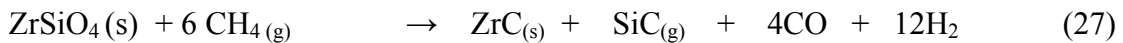
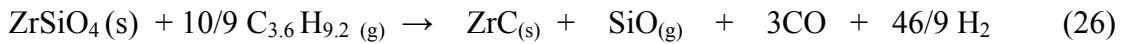
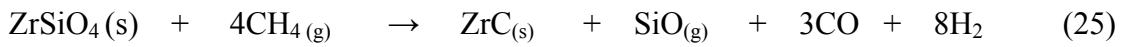
4.2.3. Direk tepkime sonucu zirkonyum karbür üretimi

Bu yöntem basit bir reaksiyon sonucu üretilen zirkonyum karbür üretim tekniğidir. Metalik zirkonyum ve grafitin basit reaksiyonu sonucu zirkonyum karbür üretim yöntemidir. Reaksiyon 1900 °C' de gerçekleşmektedir [29-32].



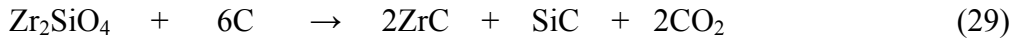
4.2.4. Zirkon konsantresinden plazma prosesi ile zirkonyum karbür üretimi

Yaklaşık olarak 3540 °C' de üretimi söz konusudur. Bu yöntem argon atmosferinde gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklık neticesinde zirkonyum karbür üretimi yapılmaktadır. Reaksiyon sonucu silisyum oksit (SiO), karbon monoksit (CO), ve hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Ayrıca bu yöntem ile, ZrB₂ (zirkonyum borür) üretimi de yapılmaktadır. Aşağıda verilen reaksiyonlara bakıldığında, her reaksiyon için giren ürünler farklı olmakla beraber, üçüncü ve dördüncü reaksiyonlarda silisyum oksit yerine silisyum karbür eldesi söz konusudur [28-30].



4.2.5. Yanma sentezi ile zirkonyum karbür üretimi

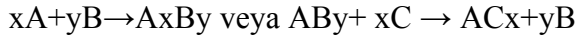
Yüksek ekzotermik tepkimeler veya yüksek sıcaklık sentezi yada yanma sentezi olarak adlandırılan bu yöntem ile asal bir gaz atmosferinde yada vakum ortamında gerçekleştiği için, güvenilir, temiz, doğal olarak zirkonyum karbür üretimi yapılmaktadır. Bir karıştırıcı vasıtasıyla zirkonyum ve grafit tozları üniform bir şekilde birbirleri içinde karıştırılıp, preslenmek suretiyle silindir şeklinde kütleler oluşturulur. Yöntemin gereği olan gaz atmosferi sağlanmalı, ayrıca tozlar 44 mikron boyutunda olacak şekilde kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutulmalıdır. Aynı zamanda kullanılan zirkonyum %99.99 saflıkta olmalıdır. Oluşturulacak olan silindir şeklindeki kütleler 2.54 cm boyunda ve 1.27 cm çapında olacak şekilde presleme işlemine tabi tutulmalıdır. Yaklaşık olarak 2440 °C’ de bir reaksiyon sıcaklığına ulaşılmaktadır. Bunun içinde 125 KW ‘lık bir enerji sağlanmalıdır. Belirli sıcaklık zamanlarına ulaştığı andan itibaren de gerçekleşen yanma sonucu gri renkli tozlar halinde zirkonyum karbür eldesi sağlanmış olur. Bu yöntemde bilinmesi gereken yanmanın süresidir. Bu yanmada yaklaşık olarak 15 saniye sürmektedir. Bu yöntem ile zirkonyum karbür üretimi oldukça kolay ve güvenilir sonuçlar vermektedir[31-32].



Yukarıdaki reaksiyona bakıldığında, elde edilen ürünler zirkonyum karbür, silisyum karbür ve karbon dioksit gazı açığa çıkmaktadır.

4.3. Yanma Sentezi

Nitrürleme prosesi olarak seçilen yöntem yanma sentezidir. Bu yöntemde amaç istenilen özelliklere uygun zirkonyum nitrürü üretmektir. Yanma sentezi : (reaktif sentez veya yüksek sıcaklıkta kendi kendine yayılma sentezi (SHS, self propagating high temperature synthesis) olarak literatürde farklı şekilde ifade edilir). 1940’ların sonu 1950’lerin başından beri MoSi₂ ve WC gibi ileri seramik ve metaller arası bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Böylece yüksek enerji randımanına sahip yüksek verimlilikte, son şekle yakın boyutlarda numuneler elde edilmektedir. Basitçe ifade edilirse, yanma sentezi elementel veya alt bileşiklerden, kompozit veya bileşiklerin elde edilmesidir [32-33].



Reaksiyonun itici gücü oluşan bileşiğin, karışımının oluşturduğu negatif ısıdır. Isı açığa çıkmasının sonucunda, reaksiyon reaktanların tamamına yayılır ve devam eder. Numune boyunca ilerleyen reaksiyon sonucu reaktanlar son ürüne dönüşür. Proseste tutuşma, iki alt modele ayrılmaktadır: Birincisi kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) olarak tanımlanır. Burada kompakt haldeki reaktanlar ısıtılmış bobin kullanılarak ateşlenir, reaksiyon sonucu reaktanların yanması ile reaksiyon dalgalar şeklinde ilerler ve numuneler üretilir. İlk reaksiyon, harici ısı kaynağı kullanılarak başlatılır (Örnek: elektrik ark kaynak makinesinden sağlanan ısı). Tutuşma sıcaklığına ısıtılan bitişik tabakadaki reaksiyon ısısından faydalanılarak reaksiyon kendi kendine sürdürülür ve dış ısı kaynağına ihtiyaç duyulmaksızın reaksiyon devam eder. Tutuşmanın ikinci modeli, termal patlama veya simultane yanma olarak tanımlanır. Kompaktın tüm hacmi patlama sıcaklığına ısıtılır (fırında), reaktan tozların tamamı kendiliğinden son ürüne dönüşür. Tutuşmanın her iki modeli geçmişte nikel alüminide başarı ile uygulanmıştır. Reaktanların stokiometrik oranı, ilave edilen katkı maddesinin miktarı, işlem atmosferi, reaktanların partikül boyutu, ham kompaktların çapı ve yoğunluğu oluşan reaksiyonları etkilemektedir. Yanma sentezi ile üretilen ürünlerin mikro yapı incelemelerinde görülmüştür ki, ürün genel olarak porozitelidir. Porozite pek çok faktörden kaynaklanabilir, gaz oluşumu, molar hacim değişimleri yada başlangıç poroziteleri olarak sıralanabilir. Yanma sentezi ile elde edilen ürünlerdeki porozite oluşumu reaktif sıcak presleme (RHP, Reactive Hot Pressing) veya reaktif sıcak izostatik preslemede (RHIP, Reactive Hot Isostatic Pressing) reaktif sinterleme esnasında dış basınç uygulanması veya reaksiyon üzerinde dikkatli bir kontrol ile giderilebilir[34-35].

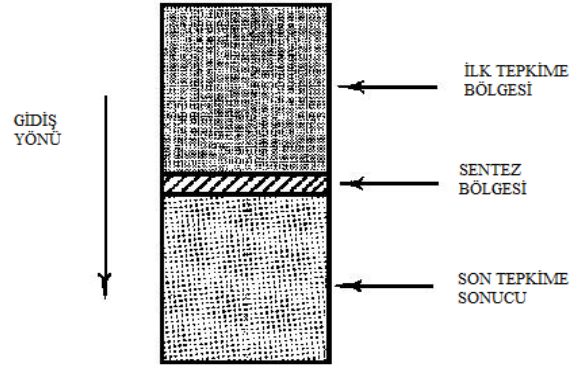
Yanma sentezi ile üretilen malzemeler ise;

- 1- Karbürler : TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, Ta₂C, ve TaC
- 2- Borürler : TiB, TiB₂, ZrB₂, HfB₂, VB, V₃B₂, VB₂, NbB, NbB₂, TaB, TaB₂, MoB
- 3- Nitrürler : Mg₃N₂, BN, AlN, SiN, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, Ta₂N, TaN (hegzagonal), TaN (kübik)

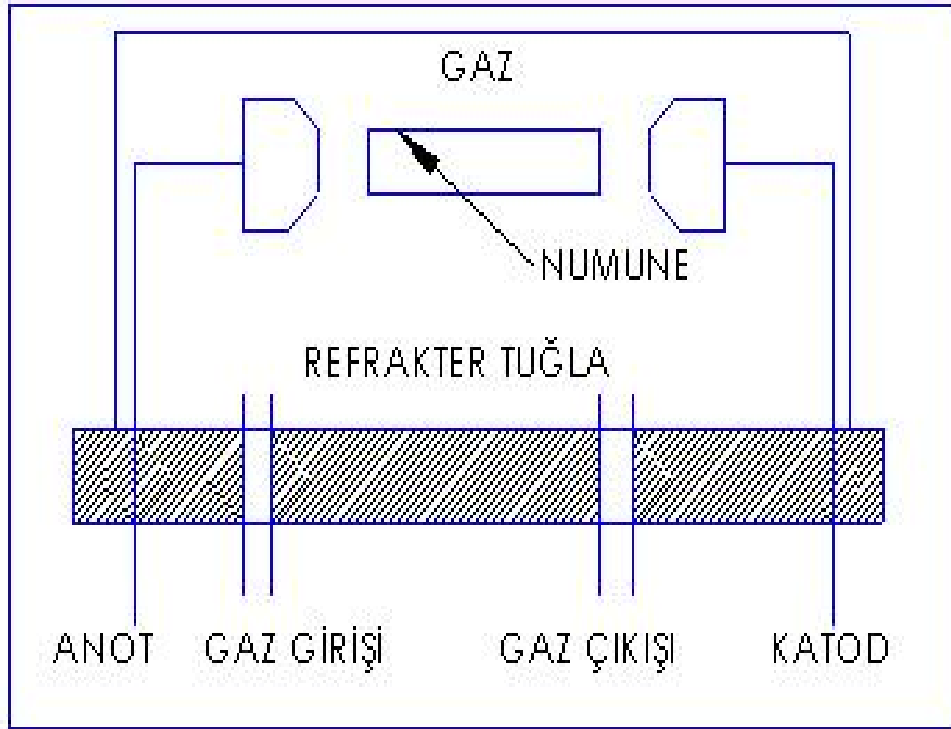
- 4- Silisitler : $TiSi_3$, $ZrSi$, $ZrSi_2$, ve $MoSi_2$
 5- Hidritler : TiH_2 , ZrH_2 , NdH_2 , CsH_2 , PrH_2 , ve IH_2
 6- Alüminitler : $NiAl$ ve $CoAl$

Yanma sentezi prosesinde görülen tipik karakteristik değerler ;

- a) Maksimum sıcaklık 1500-4000 °C
 b) Dalga yayınma hızı 0.1-15 cm/s
 c) Isınma hızı 1000-1000 000 °C/s



Şekil 4.7. Yanma sentezinin şematik görünümü



Şekil 4.8. Yanma sentezinde kullanılan düzenek

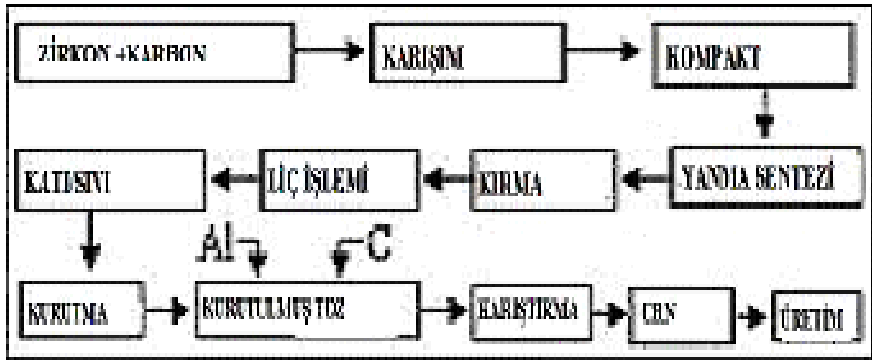


Şekil 4.9. Yanma oluşumunun gösterimi

Yanma sentezinde meydana gelen yanma sonucu üretilmesi istenilen ürünün bir tarafından başlayan yanma ilerleyen zamanla beraber sona kadar gider, ve en son noktayı bulduğunda yanma tamamlanmış olur. Böylece amaçlanan sentez gerçekleştirilmiş ve nihai ürün üretimi gerçekleşmiş olmaktadır. Burada kullanılan enerji bir kaynak makinesinden de sağlanabilir. Başlangıç malzemesinin bir ucuna anot diğer ucuna katot bağlanmak suretiyle verilen akım sonucu yanma olayı gerçekleşmektedir[36-37].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, seramik kompozit toz karışımı olarak, zirkonyum nitrür/karbür, silisyum nitrür/karbür ve alümina ürünü aşağıdaki şekil 5.1 de verilen deneysel programa göre aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan malzemeler, aşamaları ve analiz yöntemlerinin detayları aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel programı

5.1. Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan malzeme ve ilgili karışım, deney parametreleri ve şartları bu bölümde verilmeye çalışılmıştır.

5.1.1. Zirkon minerali

Bu çalışmada, zirkonyum ve silisyum kaynağı olarak, Eczacıbaşı firmasından temin edilen zirkon minerali kullanılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan zirkonun (Zr_2SiO_4), yaklaşık olarak % 66 zirkonyum dioksit (ZrO_2) ve % 32 silisyum dioksit (SiO_2) bulunmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan zirkonun zirkonyum nitrür- karbür ve silisyum nitrür-karbür kompozit malzemesinin üretimi için en

uygun mineral olduğu anlaşılmaktadır. Başlangıç malzemesinin kimyasal analizi aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Tablo 5.1. Kullanılan zirkon mineralinin özellikleri

ZrO ₂	SiO ₂	Diğer	Yoğunluk	Tane boyutu
66	32	2	2.5 g/cm ³	1-5 mikron

Tablo 5.2. Kullanılan katı karbonun özellikleri

Tane boyutu	Nem	C oranı	Yoğunluk	Tutuşma sic.
<325 mesh	%2.5	%98	350gr/l	400 °C (min)

5.1.2. Karbon

Karbotermik reaksiyonlarda kullanılan kaynağı önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada karbon kaynağı olarak TÜPRAŞ firmasından temin edilen petrol karası kullanılmıştır. Bu tür karbonların en önemli özellikleri safsızlıkları olup, karbon oranı %98 yakındır ve yanma sonucu her hangi bir katı kalıntısı (kül) bırakmamaktadır. Çalışmada kullanılan katı karbonun kimyasal ve fiziksel özellikleri çizelge 5.2. de verilmiştir.

5.1.3. Azot

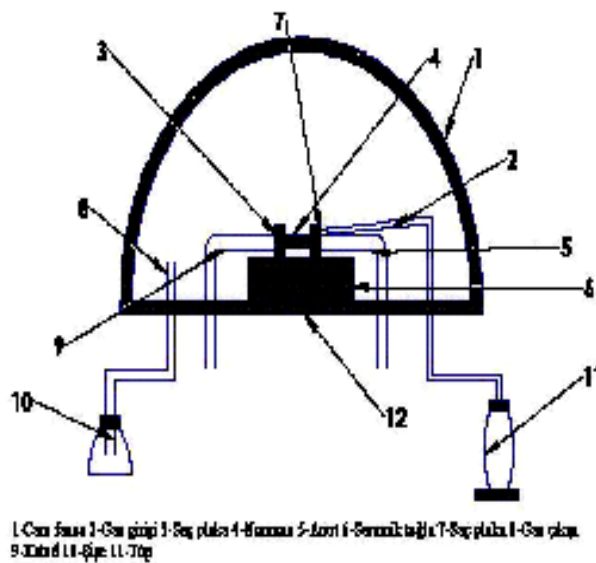
Azot, nitrür seramiklerin üretiminde en önemli reaksiyon elementidir. BOSS firmasından temin edilen ve %99 saflıkta olan azot gazı, nitrüleme işleminde ve yanma sentezi deneylerinde kullanılmıştır. Azot, 1000 ml/dak olacak şekilde her iki deneyde de sisteme verilmiştir.

5.1.4. Alüminyum tozu

Alüminotermik reaksiyonlarda kullanılan reaktant, GÜRAL Makine firmasının üretmiş olduğu, 50 mikron altı tane boyutuna sahip metallik alüminyum tozları kullanılmıştır.

5.2. Yanma Sentezi İçin Karışımın Hazırlanması ve Şekillendirme

Yukarıda karakterize edilen zirkon minerali ve katı karbon gerekli oranlarda hazırlanarak, elde edilen karışım, yaklaşık olarak 4 saat özel olarak hazırlanmış bir düzenekte, homojen bir karışım elde edebilmek için, karıştırma/öğütme işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen bu karışım, 23X30 mm ebatlarında silindir halinde ham bloklar oluşturulmuştur. ham numuneleri elde etmek için, zirkon-karbon karışımı, özel bir düzenekte 200 MPa basınç altında soğuk presleme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 5.2 Yanma prosesinin gerçekleştirildiği sistem

5.3. Yanma Prosesi (SHS)

Yukarıda şekilde genel yapısı verilmeye çalışılan yanma prosesinde, bir önceki aşamada hazırlanmış ham kompaktlar, pozitif ve negatif kutuplar arasına yerleştirilmiştir. Sistem kapatıldıktan sonra önce argon gazı verilerek, ortam oksijenden temizlenmiş ve takiben azot gazı sisteme verilmiştir. Deney süresince ve reaksiyon ürünü oda sıcaklığına kadar azot ortamında tutulmuştur. Yanma sentezi deneyleri, 380 volt ve 400 amper de gerçekleştirilmiştir. Deneylerin ön denemelerinde paslanmaz çelikten hazırlana kutuplar, sisteme verilen elektriğin zamanında kesilmemesi ve devam edilmesi halindeki sonuçları görmek amacıyla kapalı tutularak, anot ve katot kafalarının eridiği gözlemlenmiştir. Deney sırasında

oluşan sıcaklığı her hangi bir cihaz ile ölçülmemiş fakat yukarıda açıklandığı gibi tahmin edilen sıcaklık aralığının 1500-1700 °C olduğudur.

Deney, kutuplar arasını yatay bir şekilde yerleştirilen ham kopmalara, elektrik akımı verilmiştir. Katotta başlayan reaksiyon diğer uca doğru giderek reaksiyon tamamlanmıştır. Toplam reaksiyon için geçen süre 20 sn kadardır. Bu esnada kompakta yanmanın başlamasıyla muazzam bir sıcaklık ve alev oluşumu gözlemlenmiştir. Yanma deneylerinde kopmalarda patlamana meydana geldiği deneyler sırasında görülmüştür. Deneyler kademeli olarak yapılmaya çalışılmış fakat, bir kez akım verildikten sonra numunelerde oksit oluşumu gerçekleştiğinden, ikinci bir akım vermede devrenin tamamlanmadığı görülmüştür. Dolayısı ile yanma deneyleri, bir kez yanma prosesi başladıktan sonra durdurulmamış ve devre kapalı tutularak deneyler tamamlanmıştır.

5.4. Karbonun Yakılması ve Liç İşlemi

Bir önceki aşamada elde edilen reaksiyon ürünü içerisinde bulunan, reaksiyona girmemiş karbon ve silika ortamdan uzaklaştırılmıştır. Bu amaçla, yanma sentezi yapılmış ürün 900 °C hava ortamında 2 saat bekletilerek bünyede bulunan reaksiyona girmemiş karbon kalıntıları yakılmıştır. Bu işlemi takiben öğütülen ürün, sodyum hidroksit ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç işlemindeki amaç öncelikli olarak silikanın sodyum ile reaksiyona girmesini sağlayarak, suda çözülebilen sodyum silikat oluşmasını gerçekleştirmektir. Katı/sıvı ayrışmasını yaptıktan sonra elde edilen katı numuneler reaksiyon ürünü olarak 120 °C kurutulmuş ve içerisinde oluşabilecek fazlar için X-ray analizine tabii tutulmuştur. Ortamda parçalanmış zirkon dan başka herhangi bir faz belirlenememiştir.

5.5. Alüminotermik İndirgeme-Nitrürleme İşlemi

Geleneksel olarak karbotermik indirgeme yöntemi metalürjik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer yandan önemli derecede, bazı nitrürler CRN yöntemi ile üretilmektedir. Karbotermik ve CRN yöntemleri endotermik reaksiyonlar olup bu

tür reaksiyonlar yüksek enerji ve sıcaklık gerektiren karbür üretim proseslerinde kullanılmamaktadır.

5.5.1. Karşımın hazırlanması

Bu çalışmada yukarıda açıklandığı gibi önemli bir nitrür üretim yöntemi olan CRN prosesi, alümin termik prosesi ile adapte edilmiştir. Yüksek enerjili ve ekzotermik bir reaksiyon olan alümin termik prosesi, bu çalışmanın hedefine ulaşabilmesi için bir araç metot olarak kullanılmıştır. Bir önceki aşamada elde edilen yanma sentezi ürünü gerekli miktarda metallik alüminyum tozu katılarak harmanlanmıştır. Reaksiyonda karbür oluşumunu gerçekleştirmek amacıyla ortama katı karbon ilavesi de yapılmıştır.

5.5.2. Fırın

Hazırlanan bu karışım gerekli homojenizasyon dan sonra, 1300 °C 3 saat azot ortamında redükleme-nitrürleme işlemine tabii tutulmuştur. Kullanılan deney fırına aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 5.3. Proterm marka yatay tüp fırın

5.6. Hammadde ve Reaksiyon Ürünlerinin Karakterizasyonu

Deneysel düzenekte kullanılan zirkon kumu karbon karası karışımı yanma sentezi prosesi esasıyla oluşan reaksiyon ürünleri aşağıdaki karakterizasyon metotlarıyla incelenmiştir.

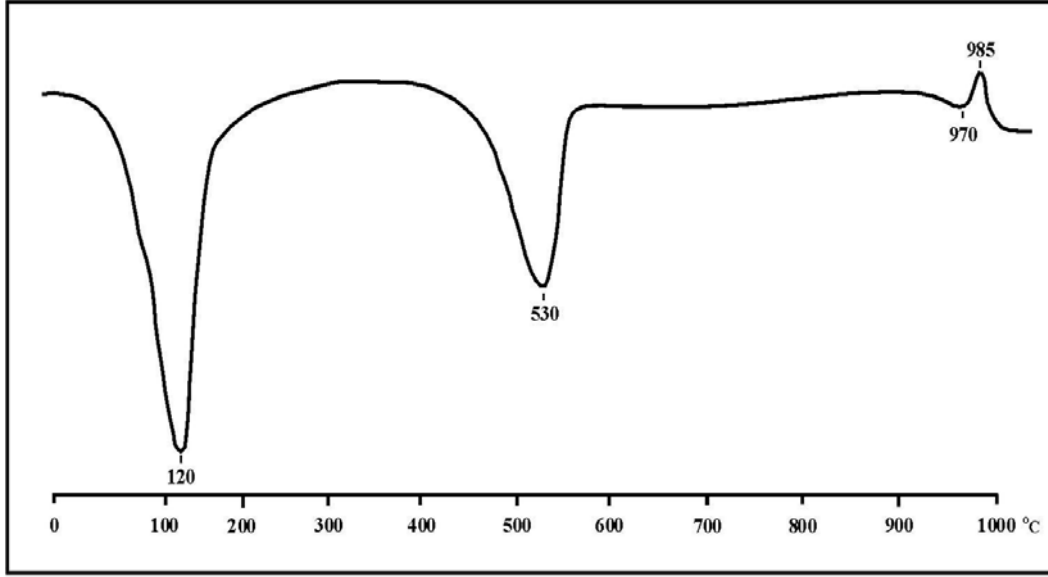
5.6.1. XRD analizi

Başlangıç maddesi olan zirkon ev deneyler sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinin faz analizleri, X-ışınları difraksiyon analizi ile tespit edilmiştir. Bu yöntemle mineralin kristal yapısının mineralojik yapısı saptanır. Burada genellikle Cu gibi bir elementten elde edilen karakteristik x-ışını demeti analiz edilecek tozun üzerine gönderilir. Bunu incelenmesi ve bileşimin belli standart ASTM paternleri ile karşılaştırılması sonucu, maddenin kristal özellikleri ve yapısı saptanmış olur. Bu çalışmada XRD analizleri RİGAKU XX cihazı ile Sakarya Üniversitesinde yapılmıştır.

5.6.2. TG-DTA analizi

TG; kontrollü ısıtma programına tabi tutulan bir numunenin ağırlığının sıcaklıkta değişimini ölçtüğü bir tekniktir. TG, ağırlık değişiminin olduğu olaylarda ağırlık değişmesi hakkında nicel bilgiler temin eder. Reaksiyonun stoki metrisinin doğrudan takibine imkan sağlar. Boşluklara ağırlık azalışı ve ağırlık artışı ifadeleri sırası ile yazılır. Gaz açığa çıktığında ilk reaksiyonda reaktant (veya numune) ağırlık kaybına uğrar. İkinci reaksiyonda numunenin ağırlığı reaksiyon sonucu artar.

Derimativ Termogravimetri (DTG); TG sonuçlarının zamana ve sıcaklığa göre birinci türevlerinin alınması ile elde edilen eğrilere DTG eğrileri denir. DTG eğrileri ordinatta, dw/dt , yani ağırlık kayıp hızı apsiste T bulunur.



Şekil 5.4. İdealize edilmiş bir DTA eğrisi

DTA, numune sıcaklığı ile inert referans madde sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkının (ΔT) sıcaklıkta veya zamanla değişiminin ölçüldüğü bir tekniktir. Yine kontrollü termal bir program gereklidir. Şekil 5.4'de İdealize edilmiş bir DTA eğrisi görülmektedir. (ΔT) sıcaklık farkı, ordinata, t ise apsise kaydedilmiştir. Endotermik olaylar, aşağıya uzanan pikler vermektedir.

5.5.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucu meydana gelen etkileri uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller, dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımalarda meydana gelmektedir. Karakteristik ışınlar, dalga boyu ve enerji dağılımı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir.

5.6.4. Presleme ve CIP

Bir önceki paragraflarda açıklanan deneysel çalışmalar için karışımlar presleme işlemine tabii tutulmuşlardır. Yanma sentezi karışımı 25*30 mm ölçülerinde silindirik numuneler üzerinde yapılmıştır.

Nihai ürün olarak elde edilen seramik nitür/karbür ve oksit kompozit tozundan 2.6gr numune alınarak ilk önce tek yönlü pres te 120 MPa altında preslenmiştir. Ham yoğunluğu artırmak için, tek yönlü preslenmiş numune daha sonra CIP işlemine tabii tutulmuştur.

5.6.5. Sinterleme

CIP işlemi yapılan açık gri ve kirli krem seramik kompozit karışımı, 1300 C de azot ortamında sinterleme işlemine tabii tutulmuştur. Amaç bu sıcaklıkta elde edilen numunenin yoğunluğunu görebilmektir, çünkü sinterleme olarak seçilen sıcaklı bu tür refrakter malzemeler için çok düşük sıcaklıklardır. Sinterleme işlemi, alüminotermik deneylerin yapıldığı fırında gerçekleştirilmiştir.

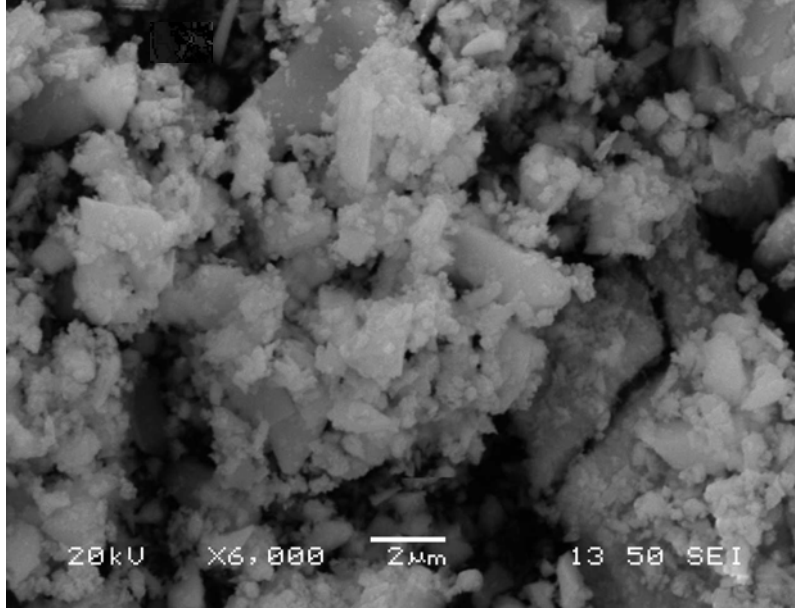
5.6.6. Yoğunluk

Deneysel çalışma sonucunda üretilen seramik kompozit toz malzemesinin yoğunluk ölçümleri, sinterleme öncesi ve sonrası, kütle – hacim ilişkisiyle belirlenmiştir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

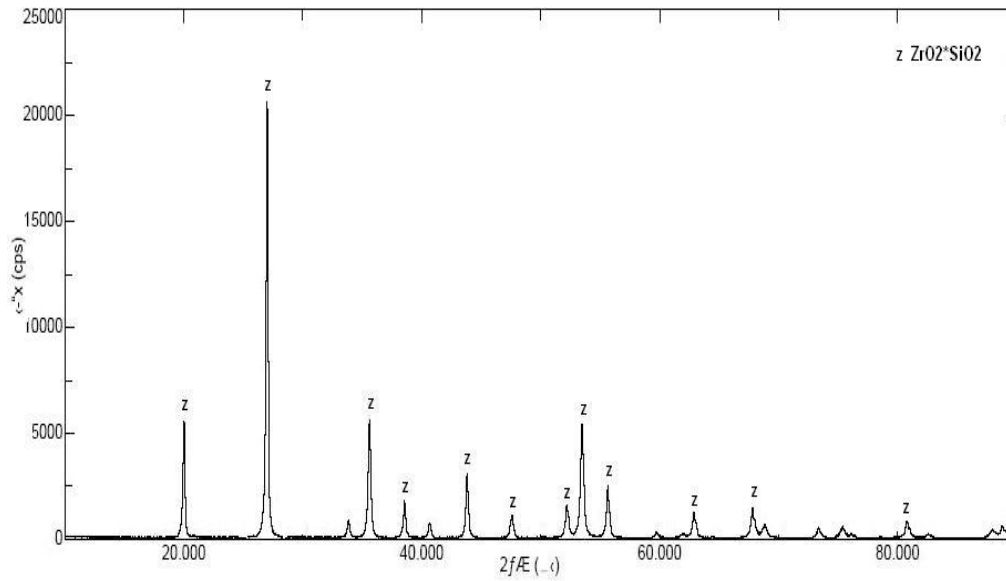
6.1. Zirkon Mineralinin Karakterizasyonu

Başlangıç malzemesi olarak kullanılan zirkonun (Zr_2SiO_4), içeriğinde teorik olarak % 67,23 zirkonyum dioksit (ZrO_2) ve % 32,77 oranında silisyum dioksit (SiO_2) bulunmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan zirkonun zirkonyum nitür ve zirkonyum karbür üretimi için uygun olduğu içeriğinden de anlaşılmaktadır. Şekil 6.1. zirkon kumunun SEM görüntüsü verilmiştir. Taneler düzensiz şekilli ve keskin kenar ve köşelere sahip olduğu görülmektedir. Ortalama tane boyutu 2 mikronun altındadır. Bu özelliği ile kullanılan toz, proses için uygunluk göstermektedir.



Şekil 6.1 Zirkon kumunun SEM görüntüsü

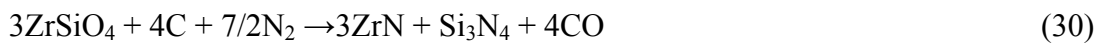
Şekil 6.2' de zirkon kumuna ait XRD analizi görülmektedir. Yaklaşık olara 12 adet pik oluşmuş ve analizler sonucu oluşan tüm piklerin zirkona ait olduğu ve mineralin saf olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.2. Zirkon kumunun XRD analizi

6.2. Yanma (SHS) Prosesi

Bir önceki bölümde deneysel çalışmalarda verilen şartlara göre, zirkon ve karbon karışımı ham kompaktla SHS prosesine tabii tutulmuştur. Bu reaksiyonda geçen toplam süre yaklaşık 20 saniyedir. Reaksiyon sırasında ilk önce çok hızlı bir şekilde kızarma, korlaşma olmaktadır. Kompaktların bir ucundan başlayan reaksiyon diğer uca doğru kısa sürede yayılmaktadır. Reaksiyon ilerleyen aşamalarında kompaktların yüzeyinde patlama ve çok yüksek sıcaklık olduğu görülmüştür. Karışım içerisinde karbon ve dışardan azot gazı sisteme verildiği için, reaksiyon sonunda ürünler olarak karbür ve nitrür bileşikleri aşağıda verilen genel reaksiyona göre gerçekleşebilir;

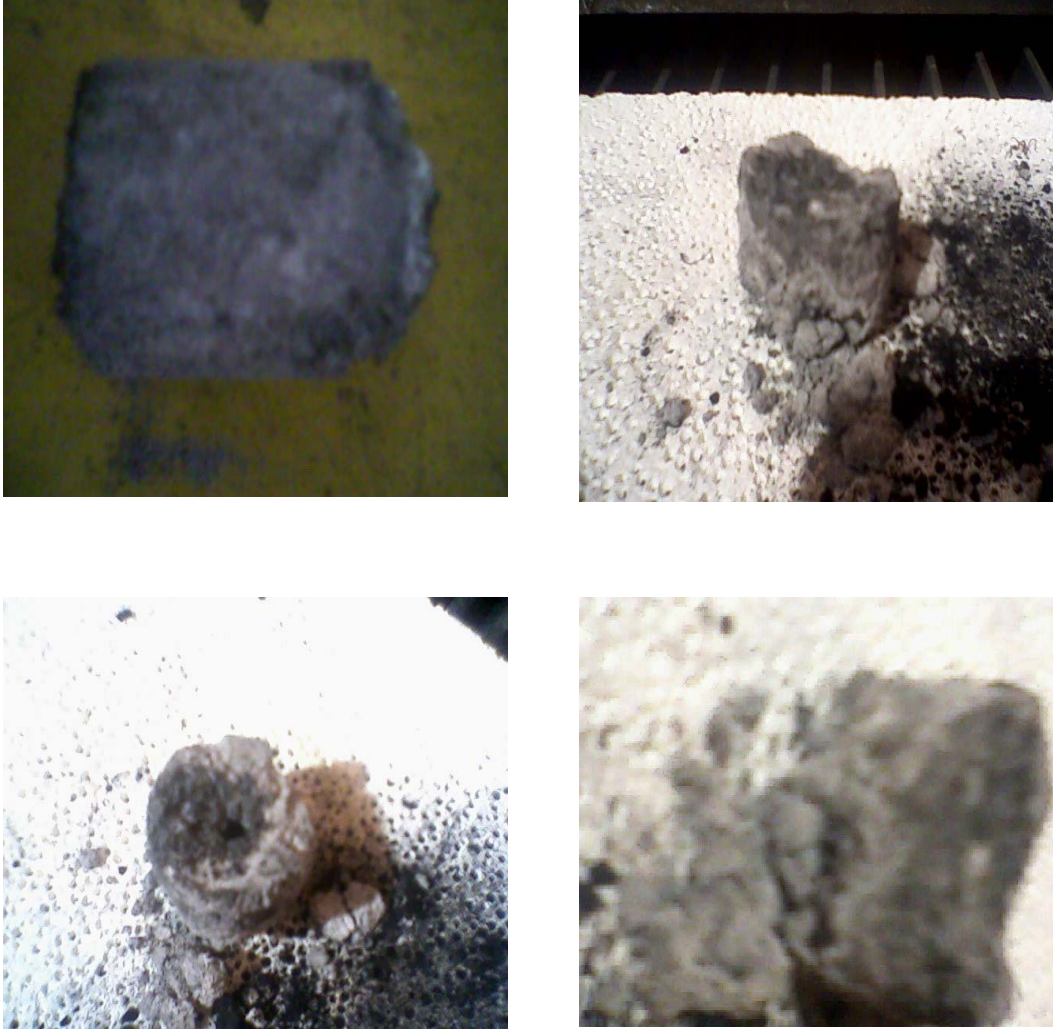


Veya



Yukarıda verilen 31 nolu reaksiyona göre ortamda zirkonyum ve silisyum karbür oluşabilir. Bunun yanında aşağıda verildiği gibi zirkonun ayrışma reaksiyonunda gerçekleşmiş olabildiği görülmüştür. Normal şartlar altında zirkonun ayrışma reaksiyonu daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşebilir, fakat ortamda karbon bulunması ayrışma reaksiyon sıcaklığını düşürmektedir. Çünkü indirgeyici bir ortam oluşmuştur.

Ayrışma reaksiyonu aşağıda verilmiştir;

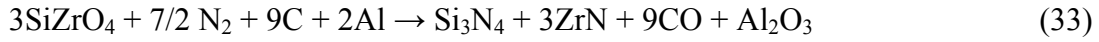


Şekil 6.3. Yanma sentezi sonucunda kompaktlarda oluşan değişimler

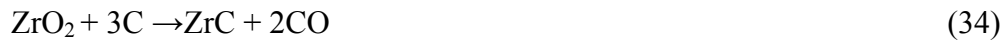
6.3. Alüminotermik İndirgeme-Nitrüleme

Yanma işleminden istenilen reaksiyon ürünlerinin bir pasoda olmayacağı anlaşılmaktadır. Proses sonunda başlangıç malzemesinin kristal yapısı tamamen değişmiştir. Elde edilen ürün ikinci kez karbon ile karıştırılarak tekrar ham kompakt haline getirme işlemi, yanma prosesinin parametrelerinin istenildiği gibi kontrol edilemediği için (özellikle azot gaz basıncı), ikincil deneyler bu karışım üzerinde, indirgeme-nitrüleme ortamını değiştirmek suretiyle devam edilmiştir. Bu amaçla

hazırlana karışıma metallik alüminyum tozu ilave edilerek, reaksiyon durumları katı-katı veya katı-gaz halinden, katı-sıvı ve sıvı-gaz haline dönüştürülmüştür. Metallik alüminyumun ilavesi ile yukarıda verilen reaksiyonların termodinamik durumları ve reaksiyonların olabilirliği tamamen değiştirilmiştir. Deneyler 1300 °C üç saat olarak gerçekleştirilmiştir. Olabilecek reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



Zirkonun metallik alüminyum ile karbon ilavesi yapılarak, azot ortamında indirgeme-nitrürleme reaksiyonunu yukarıda verilen 33 nolu tepkime gibidir. Fakat ortamda karbonun bulunması sadece nitrür bileşiklerinin oluşması katalizör etkisi haricinde ortamda karbür bileşikleri de oluşabilir. Olabilecek karbürler zirkonyum ve silisyum karbürdür. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir;



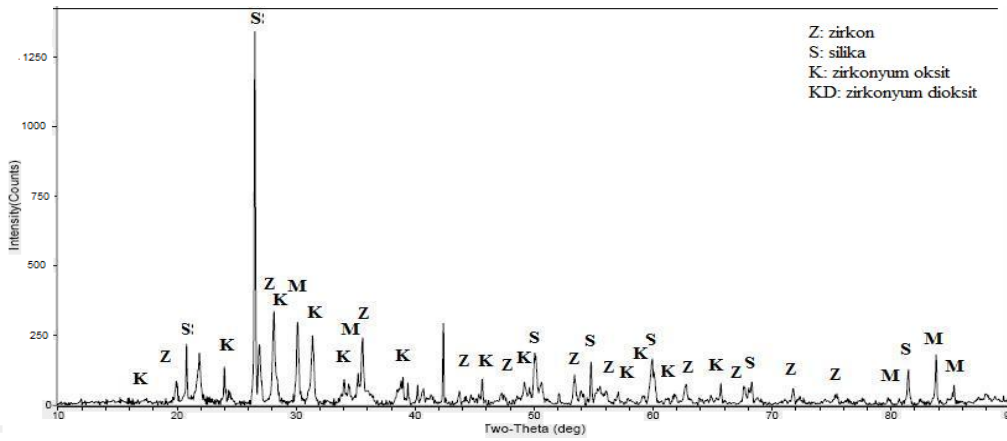
Ortamda bulunan metallik alüminyumun karbür bileşiği olması beklenebilir. Fakat AlC oluşumu için daha yüksek sıcaklık ve daha kararlı bir reaksiyon olan kalsiyotermik reaksiyon ortamı oluşturulmalıdır. Reaksiyon ürünlerinde, alüminyum karbür yerine ondan daha az kararlı olan alümina (33 nolu reaksiyona göre) ve AlN, reaksiyon 36 da oluşmuştur.



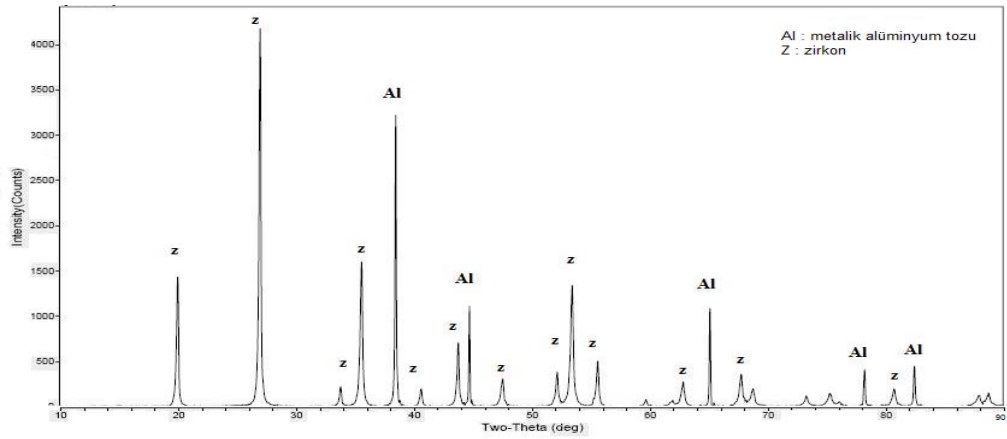
Metal oksitlerin indirgenme ve nitrürleme işlemleri kompleks prosesler olarak tanımlanabilir, çünkü reaksiyon esnasında yukarıda verilmeyen bir çok ara reaksiyonlar, karbon monoksit-dioksit oluşum reaksiyonları gerçekleşebilmektedir.

6.4. XRD Analizleri

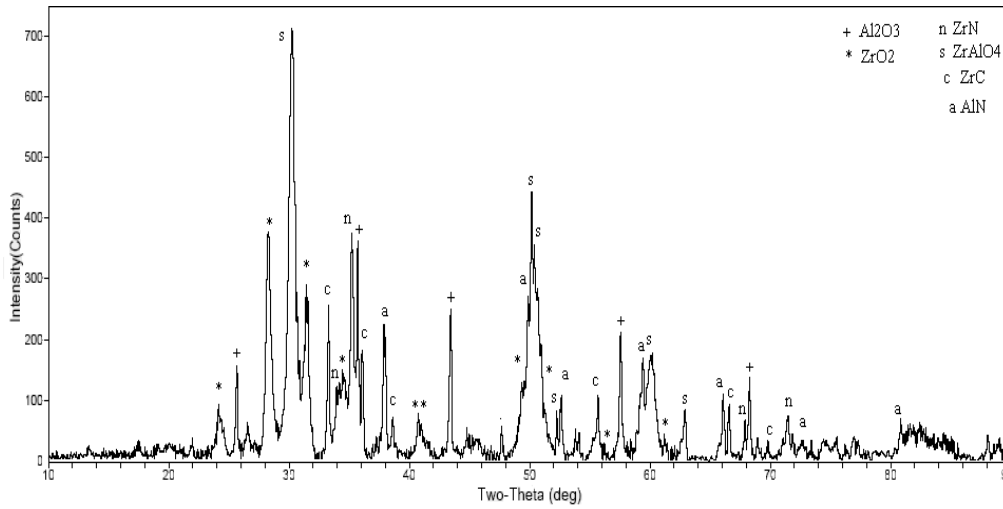
Şekil 6.2. de verilen zirkon mineraline ait XRD analizindeki toz numune, karbon ile karıştırılarak yanma sentezine tabi tutulmuştur. Yanma sentezi sonucunda elde edilen numunenin XRD analizi şekil 6.4. de verilmiştir. XRD analizinden e anlaşılacağı gibi zirkon-karbon karışımı parçalanarak ZrO_2 ve SiO_2 ayrılmıştır. Alümino termik reaksiyon sonucu elde edilen X ışınları analizi ise şekil 6.6' te verilmiştir. İki şeklin birbiriyle karşılaştırılmasıyla ne kadar farklı olduğu görülmektedir. Başlangıç malzemesinde 12 adet olarak belirlenen pik alüminotermik işlem sonucunda tamamen ortadan kaybolmuştur. Bu şu anlamı ifade etmektedir; zirkon kendisini oluşturan silisyum dioksit ve zirkonyum dioksit dönüşerek karbon ve metalik alüminyumun etkisiyle çalışmanın başında hedeflenen zirkondan nitrür karbür seramik kompozit bileşikleri elde edilmiştir.



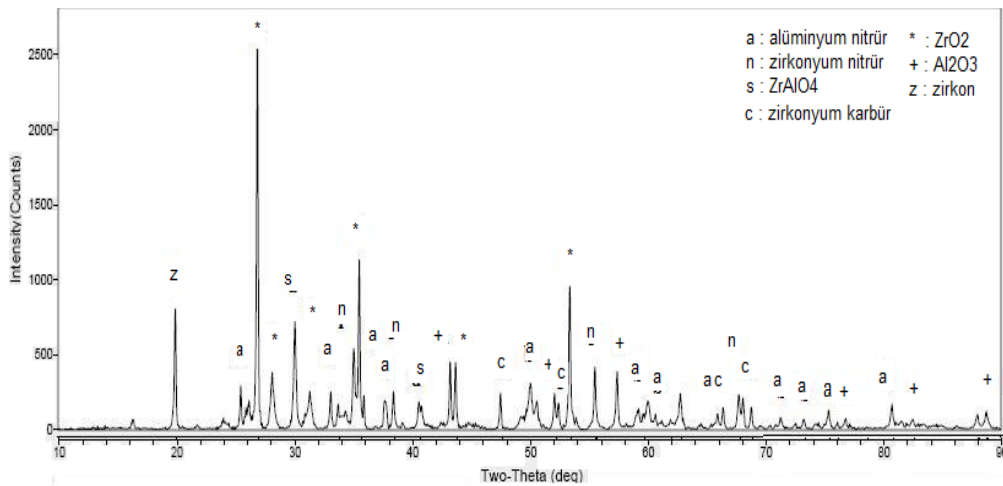
Şekil 6.4. Yanma sentezi sonucu elde edilen tozun XRD analizi



Şekil 6.5. Alümino-termik reaksiyon için hazırlanan deney tozunun XRD analizi



Şekil 6.6. Alümino-termik reaksiyon sonucu elde edilen XRD analizi



Şekil 6.7. Alüminotermik proses sonucu preslenmiş sinterlenmiş numunenin XRD analizi

Şekil 6.4. ve şekil 6.6. karşılaştırıldığında ; zirkonyum oksit' in zirkonyum nitür ve karbüre dönüştüğü gözlenmiştir. Burada θ° (34-36-58-68-72°), piklerin ZrN' e, θ° (33-37-56-67-70°) piklerin ZrC' e, dönüştüğü gözlemlenmiştir. Yanma sentezi sonucunda elde edilen tozların XRD analizinde görülen silikanın, alüminotermik reaksiyon gereği karışıma katılan metalik alüminyum tozunun XRD analizlerinde silika piklerinin yerini spinel piklerinin aldığı da gözlemlenmiştir. Bu pikler θ° (33-50-51-52-59-63) piklerde açık olarak görülmektedir. Karışıma ilave edilen metalik alüminyum tozu aynı zamanda ortamda bulunan zirkonyum oksit ve zirkon mineralindeki oksijenle reaksiyona girerek alüminyum nitürü oluşturmuştur. θ° (38-49-51.5-58.5-66-71.5-81°) pikler olarak görülmektedir.

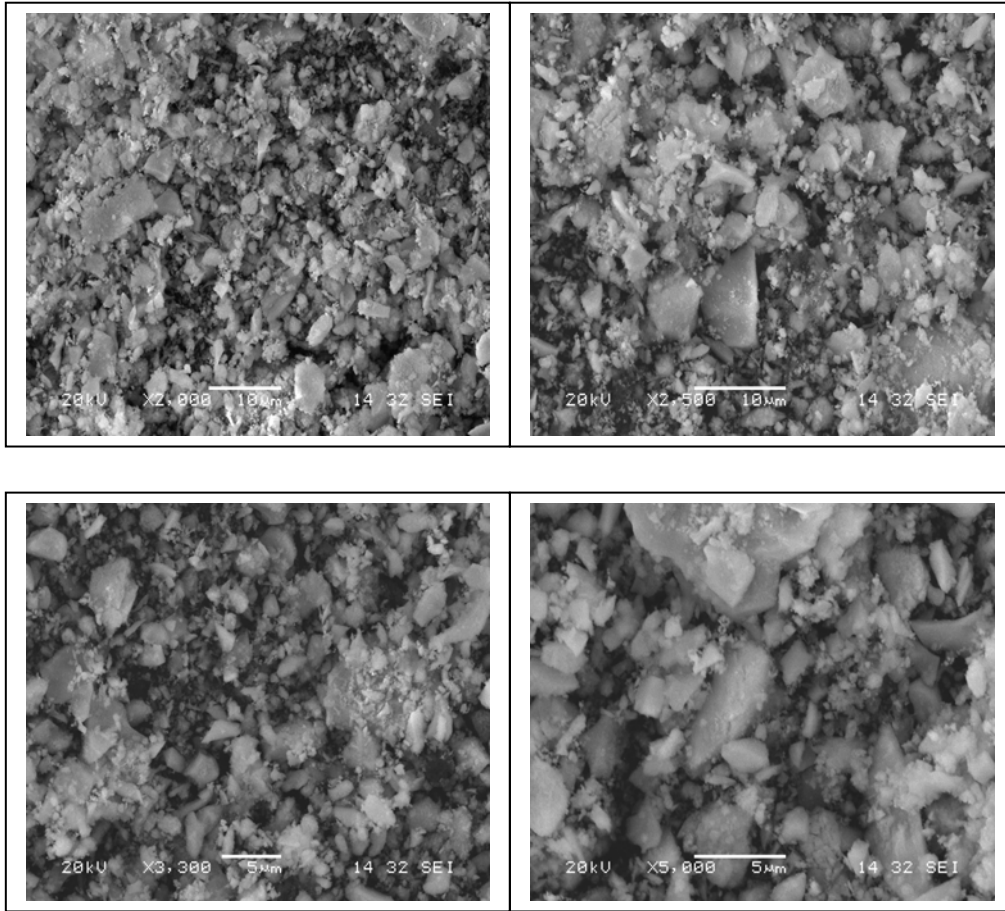
Yukarıda verilen reaksiyonlara göre oluşan reaksiyon ürünleri, zirkonyum karbür, zirkonyum nitür, alüminyum nitür, alümina ve Zr-Al spinel fazları belirlenerek şekil üzerinde verilmiştir.

Reaksiyon ürünlerinde başlangıç malzemesinde silika bulunmasına rağmen silisyum nitür ve silisyum karbür fazları belirlenememiştir. Bunun nedeni, yanma sentezi ile elde edilen karışım sodyum hidroksit ile liç işlemine tabi tutulmuş ve ortamdaki silisyum dioksit sodyum silikat şeklinde çözeltiye geçmiş ve ortamdan uzaklaşmış olabileceği düşünülmektedir.

Yanma sentezi sonucunda elde edilen XRD analizi, alüminotermik reaksiyon için hazırlanan deney tozu, alüminotermik reaksiyon sonucu elde edilen ürünler ve elde edilen ürünlerin preslenip sinterlenmesi sonucu elde edilen kompaktın XRD analizleri yukarıda sıralanmıştır.

6.4.1. SEM

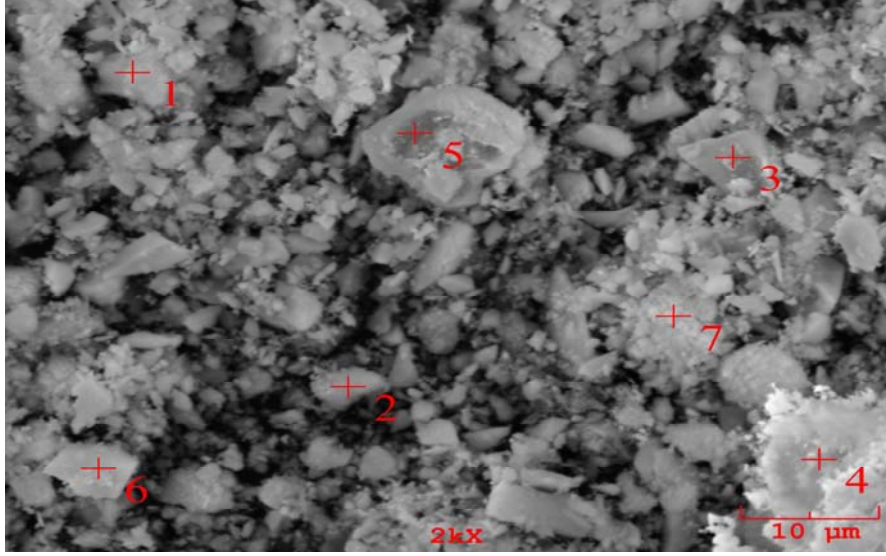
Deneyleri yapılan numunelerin yanma sentezi işlemine tabi tutulan numunelerin XRD analizleri yapılarak dönüşüm durumları tespit edilmiştir. Öncelikle numunenin taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yanma sentezi sonucunda elde edilen ZrN ' in morfolojik yapıları 1500-2000-2500-3300-5000 büyütme ve 15 kV enerjide ikincil elektronlardan faydalanılarak elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin noktasal elementel analizleri belirlenen noktalarda gerçekleştirilmiş bölgelerden noktasal analizler alınarak içerisinde bulunan elementler incelenmiştir.



Şekil 6.8. Alümino-termik reaksiyon sonucu elde edilen tozların SEM

6.4.2. EDX analizleri

Alümino-termik reaksiyon ile elde edilen numunelerin SEM analizleri ile morfolojik yapıları incelenmiştir. Aynı numunelere SEM mikroyapı görüntüsü üzerinde noktasal analiz yapılarak farklı noktalardan alınan ölçümler sonucu elementlerin dağılımları belirlenmiştir. Bu işlemde 7 farklı noktadan elementel analiz yapılmıştır.

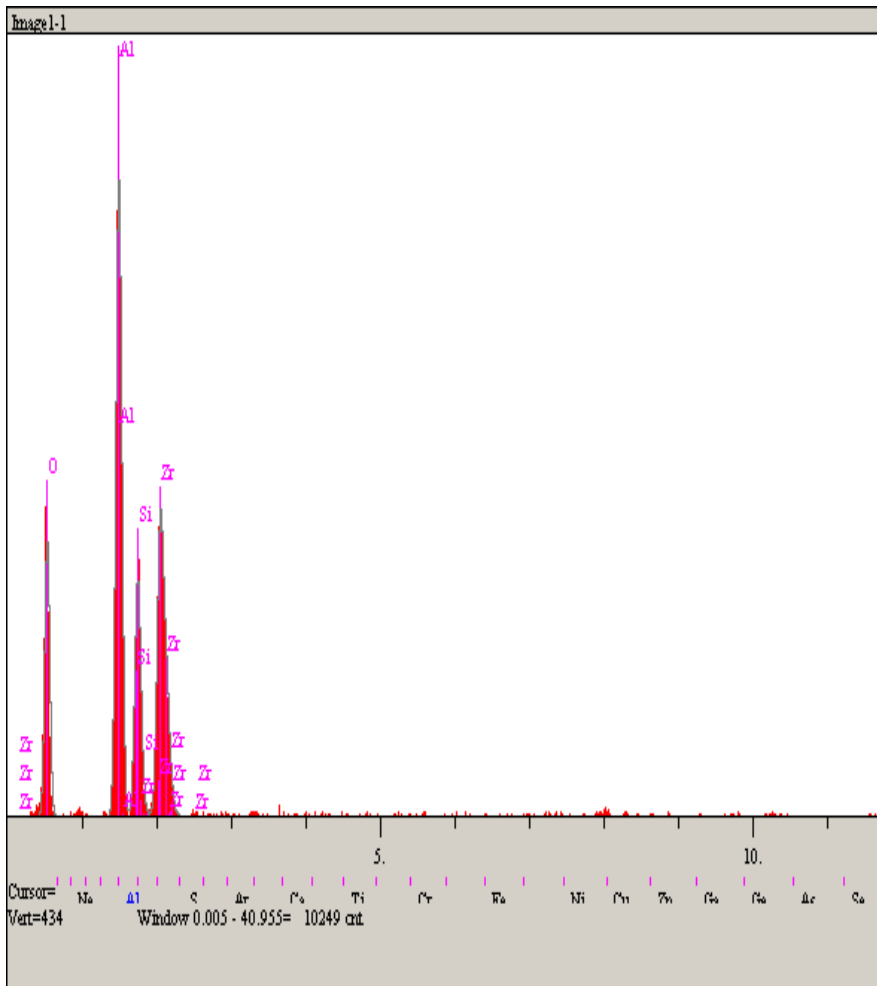
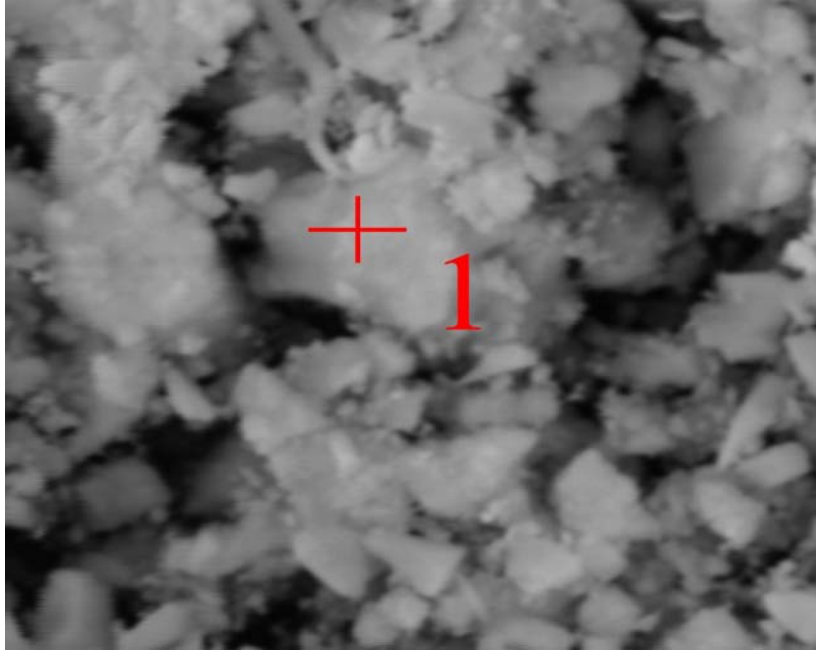


Şekil 6.9. EDX analizleri yapılan SEM resminin noktasal görüntüleri

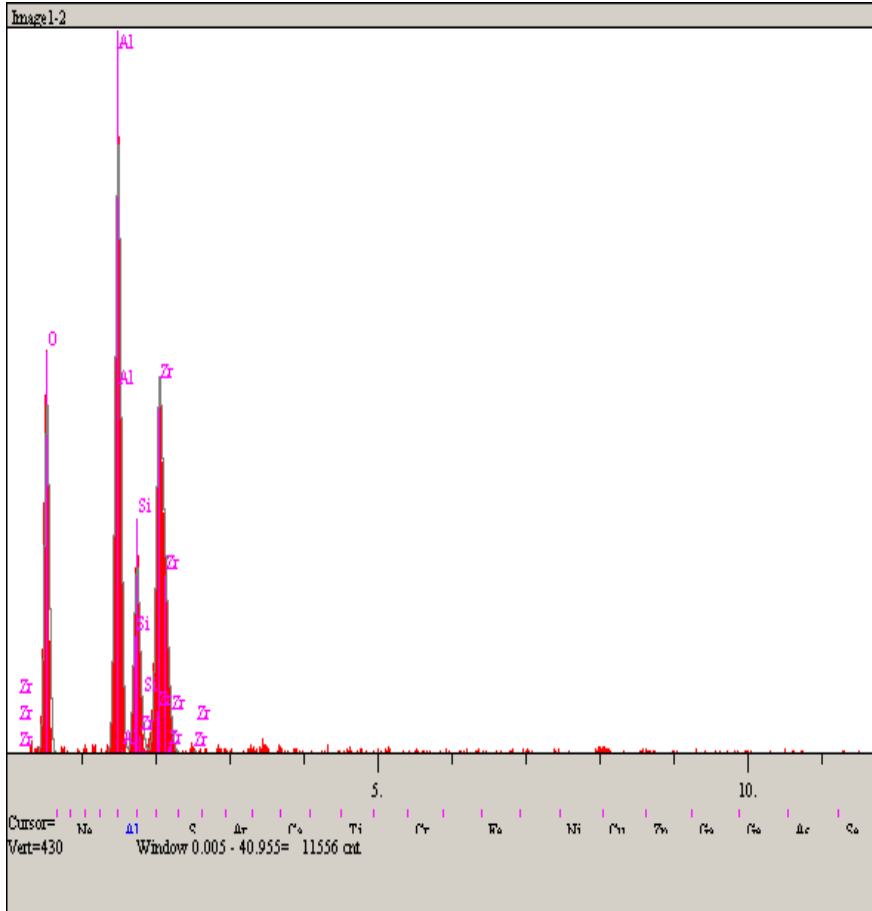
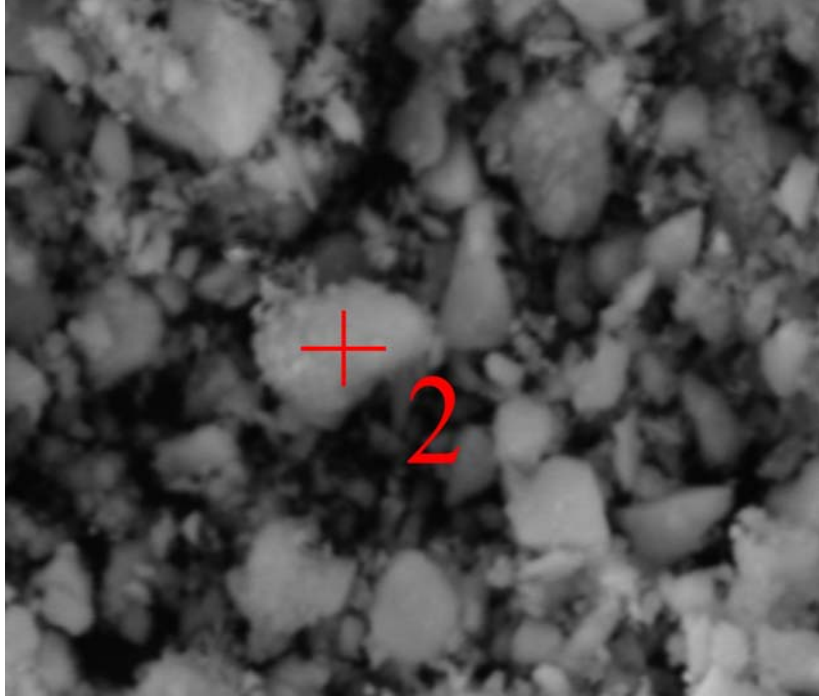
Analiz sonuçlarına göre, SEM resimlerine bakıldığında 1-2-4-7 numaralı EDX analizlerinden bu tanelerin alümina veya alüminyum nitür olduğu anlaşılmaktadır. Alümina, α -alümina yada korund olarak ta bilinmektedir. Yine bu tanelerin etrafında zirkonyum nitür yada zirkonyum karbür tanesi olabileceği anlaşılmaktadır.

3-5-6 numaralı EDX analizlerinin SEM görüntülerine bakıldığında da bu tanelerin zirkonyum nitür veya zirkonyum karbür taneleri olabileceği anlaşılmıştır.

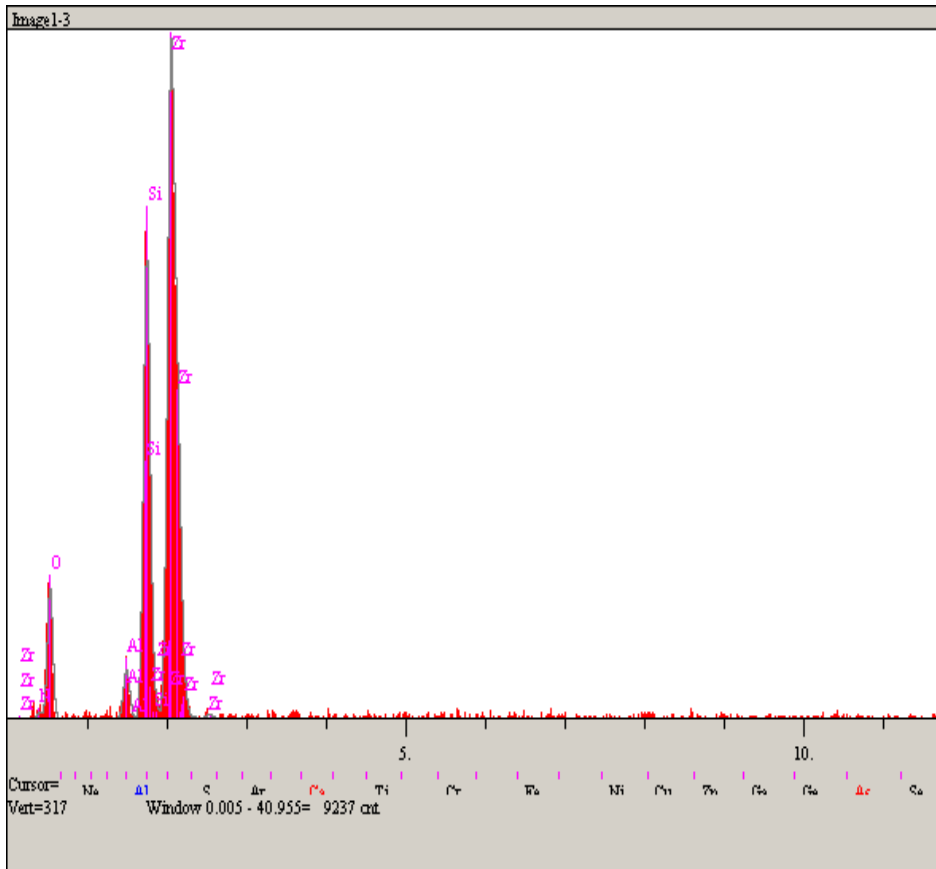
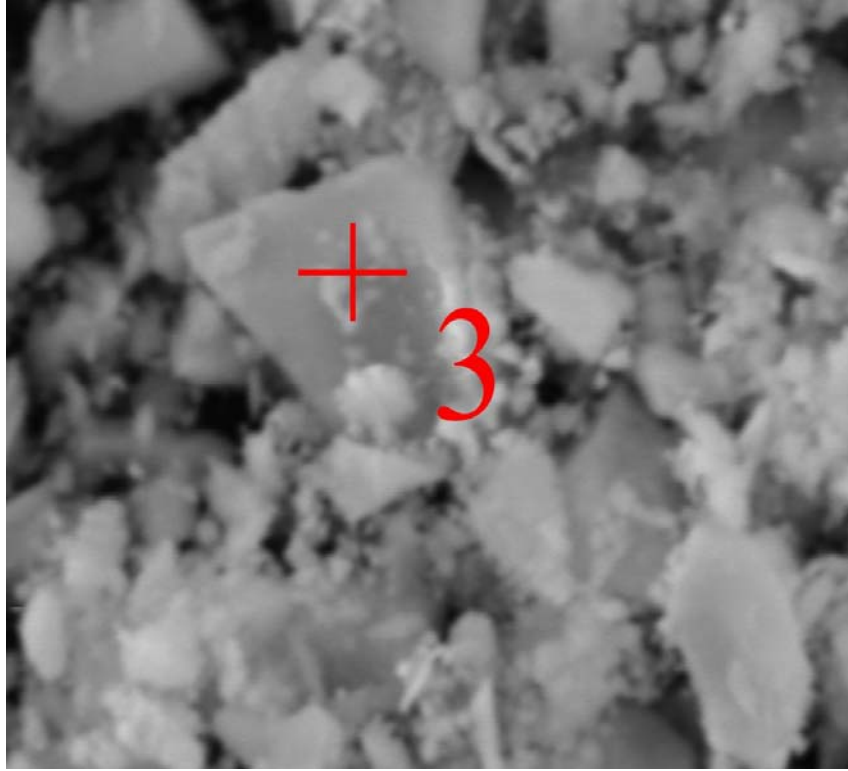
EDX analizlerine bakıldığında taneler hakkında bilgi verilebilmektedir. 1-2-4 nolu tanelerin yuvarlak, yuvarlağa yakın, köşesiz, gözenekli alümina yada alüminyum nitür taneleri olduğu anlaşılmıştır. Yine 3-5-6 nolu EDX analizlerine bakıldığında tanelerin köşeli olduğu gözden kaçmamaktadır, bu taneler ise zirkonyum nitür yada zirkonyum karbürü ifade etmektedir.



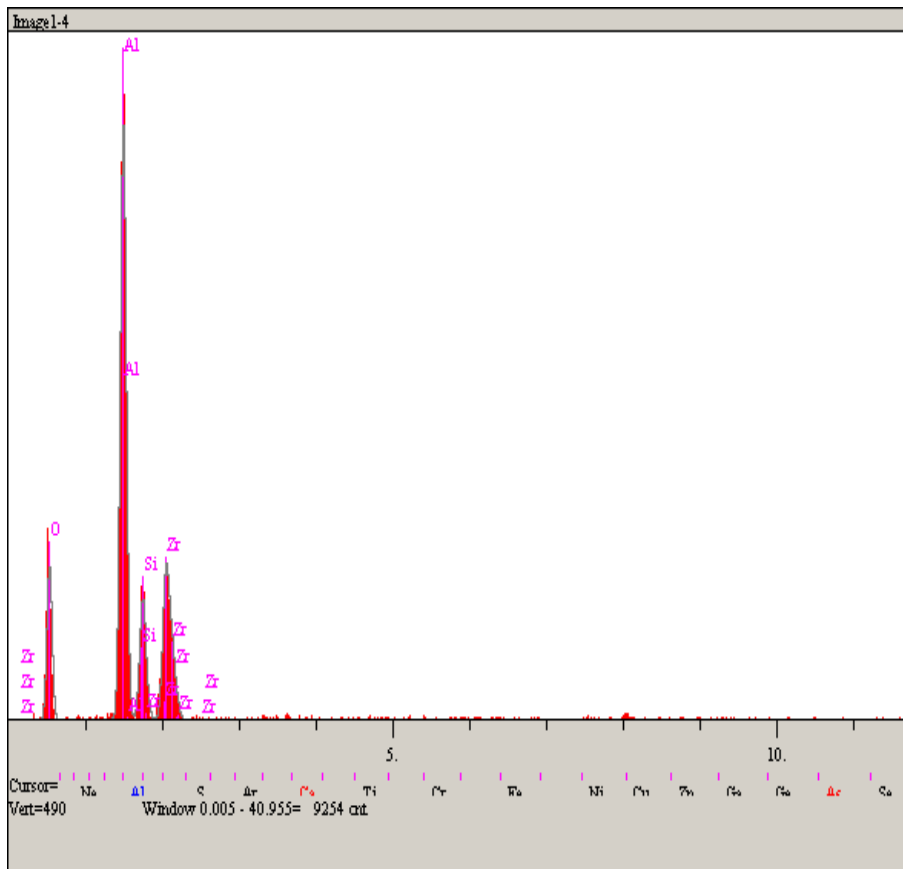
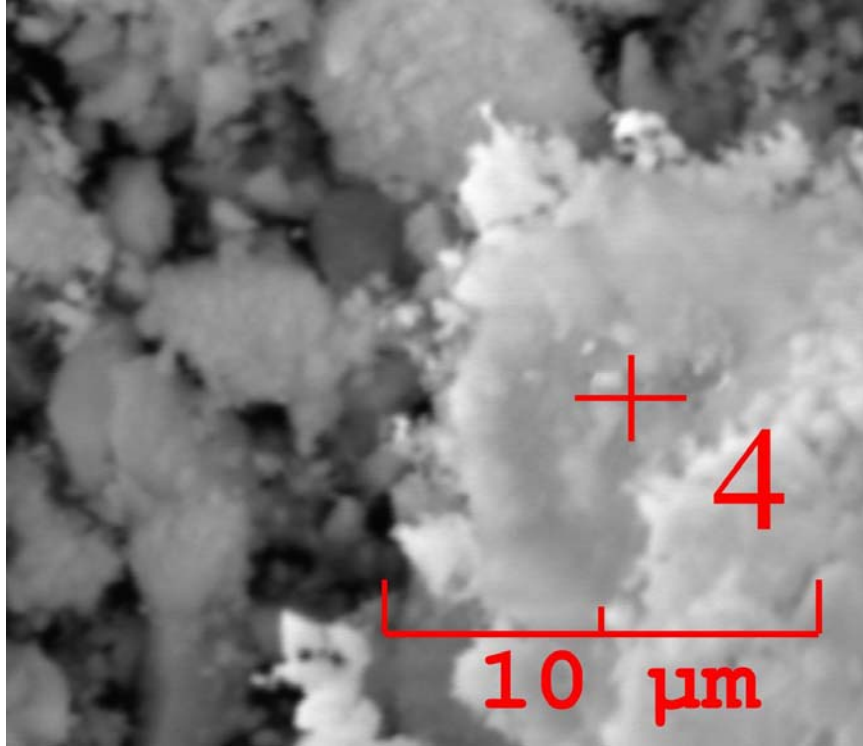
Şekil 6.10. 1 numaralı EDX analizinin görüntüsü



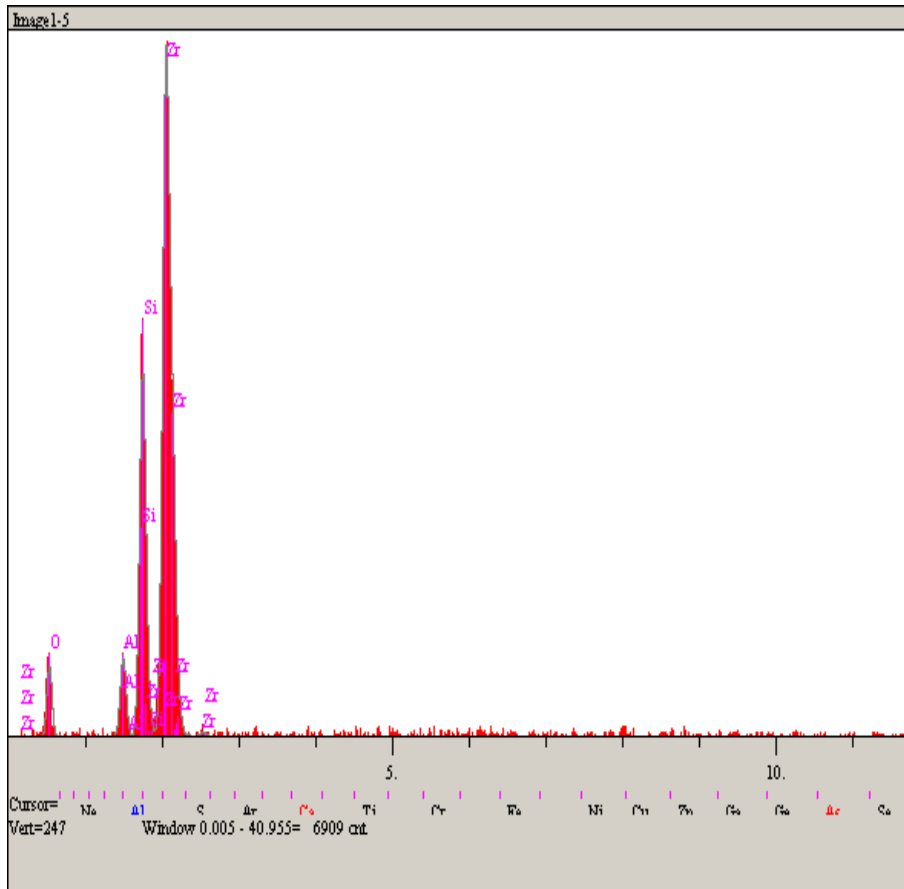
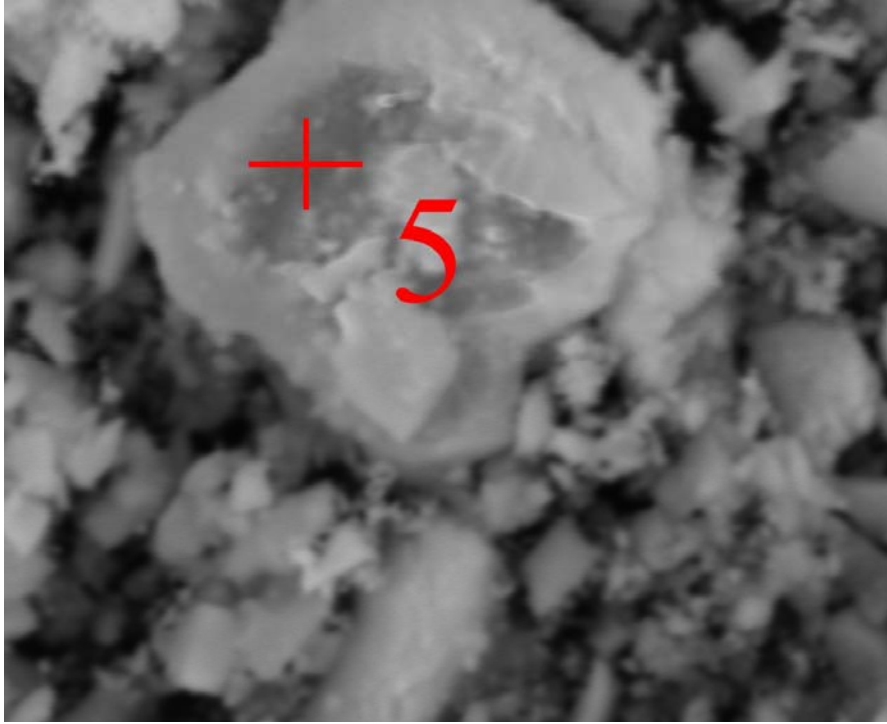
Şekil 6.11. 2 numaralı EDX analizinin görüntüsü



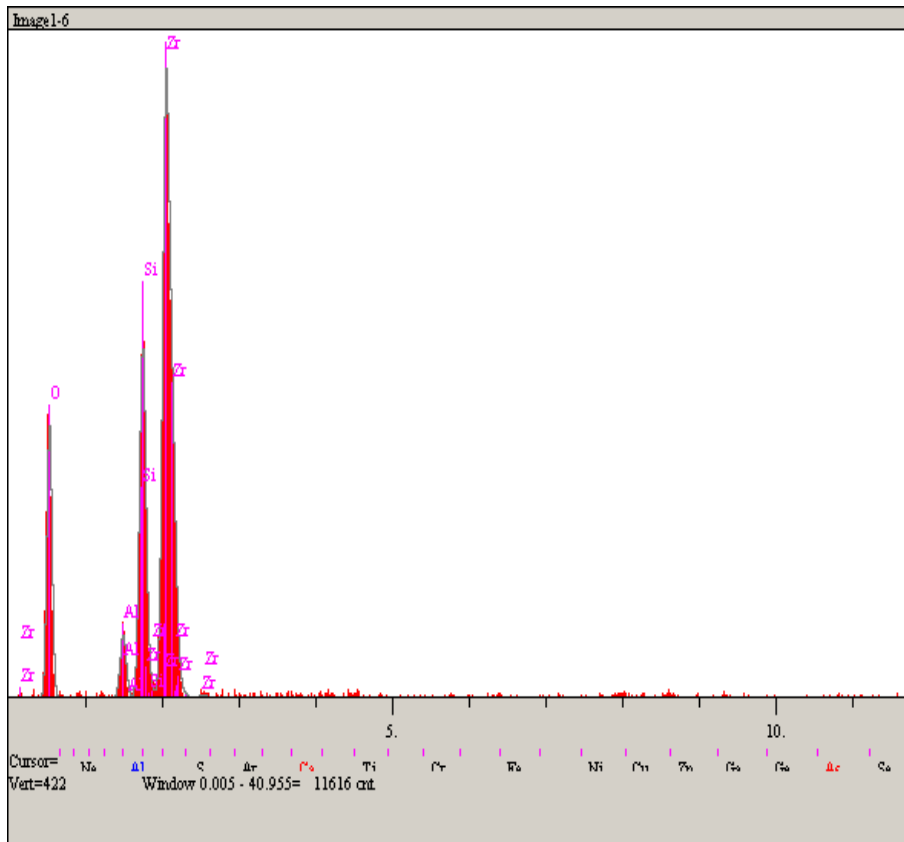
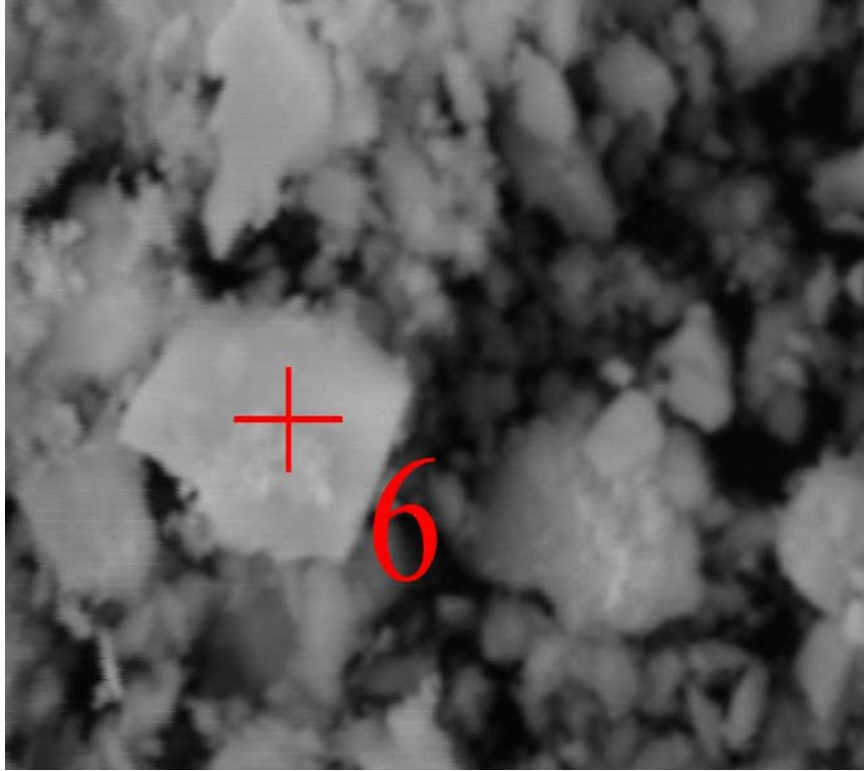
Şekil 6.12. 3 numaralı EDX analizinin görüntüsü



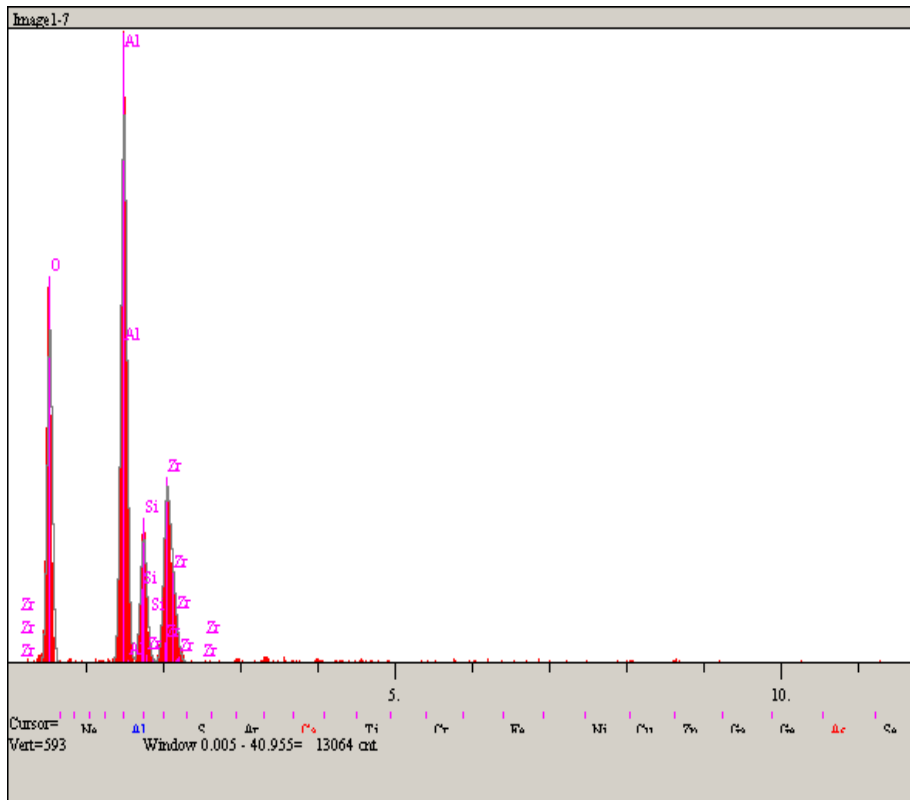
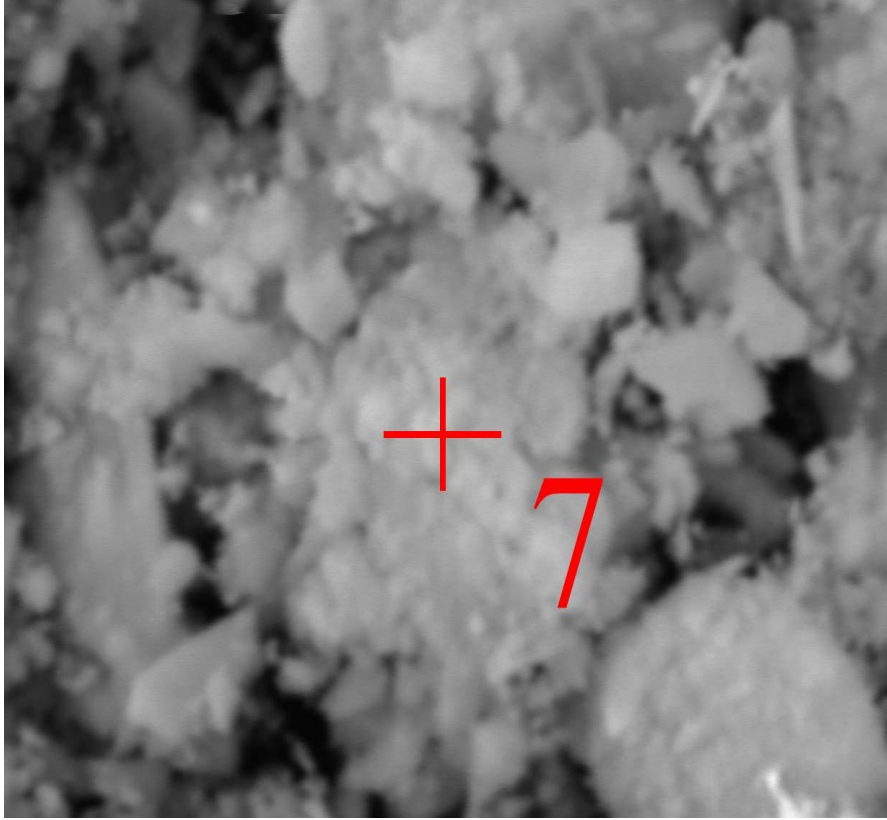
Şekil 6.13. 4 numaralı EDX analizinin görüntüsü



Şekil 6.14. 5 numaralı EDX analizinin görüntüsü



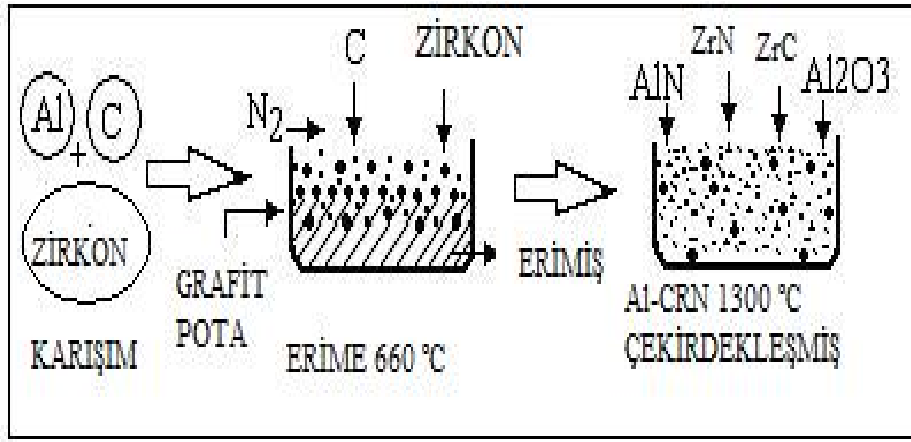
Şekil 6.15. 6 numaralı EDX analizinin görüntüsü



Şekil 6.16. 7 numaralı EDX analizinin görüntüsü

6.5. Reaksiyon Mekanizması

Yanma sentezi sonucunda elde edilen numuneye alüminyum tozu ve karbon ilave edilmiştir. Bir grafit pota aracılığıyla alümino-termik reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu işlem yukarıda da belirtildiği gibi yatay tüp fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Azot gazı, alüminyum tozu, karbon ve işlem görmüş tozlar neticesinde istenilen seramik kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.17. Al-CRN şematik reaksiyon mekanizmasının resmi

6.6. Yoğunluk

Alümino termik sonucu elde edilen seramik kompozit tozun yoğunluğu yaklaşık olarak 1.8 gr/cm³ olduğu bulunmuştur. Üretilen toz 150 MPa da CIP' te preslenerek 1300 °C 3 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu sıcaklık dikkate alındığında reaksiyon ürünleri üzerinde herhangi bir etkisi yoktur. Amaç, CIP yapılmış numunenin yaklaşık olarak yoğunluğunu elde etmektir. Deney sonucunda sinterlenmiş ürün kütle - hacim ilişkisinden yoğunluğunun 2.01 gr/cm³ olarak gerçekleştiği görülmüştür.

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, zirkonyum karbür/nitrür seramik kompozit toz üretimi çalışılmıştır. Bu amaç için yanma sentezi, diğer bir ifade ile SHS metodu ve metalotermik yöntem aşamalı olarak uygulanmıştır. Elde edilen seramik kompozit toz numunesinin analizleri sonucunda, zirkonyum nitrür, zirkonyum karbür, zirkonyum dioksit, zirkonyum alüminat ve alümina fazları elde edilmiştir. Üretilen toz, çok amaçlı yüksek sıcaklık gerektiren yerlerde kullanılabilir. Elde edilen ürünün yoğunluğu yaklaşık olarak 2.01 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. Tane boyutu ise ortalama 1-5 mikron aralığında olduğu SEM sonuçlarından anlaşılmaktadır. Zirkon mineralinin prosesi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, aşağıdaki çalışmalar tamamlanabilir;

- a) Zirkon minerali çok fazlı ürün elde etmek için uygun bir mineraldir,
- b) Çalışma tek fazlı karbür veya nitrür üretimi üzerine uygulanabilir,
- c) Yanma sentezi prosesi optimize edilebilir, özellikle gerekli basınç sağlanması nitrür üretimi için önemli olduğu görülmüştür,
- d) Alüminotermik reaksiyon için, SIALON seramik malzemelere katılan alümina miktarı dikkate alınarak, metalik alüminyum ilavesi buna göre optimize edilebilir,
- e) Üretim yöntemlerinde nitrürleme ve karbürleme reaksiyonları sıcaklıklarının tam olarak belirlenebilmesi için TG/DTA deneyleri ve ilgili kinetik çalışmaları yapılabilir,
- f) Elde edilen seramik kompozit tozu, gerekli ilave oksitler katıldıktan sonra yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek mekanik özellikleri belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] ANTON, D.L., SHAH, D.M.,DUHL, D.N.and GIAMEI, A.F. : “Selecting High Temperature Structural Intermetallic Compounds: The Engineering Approach”, JOM, 12-17, 1989
- [2] BOGOVİSKAYA, I. P. : "Combustion Processes and Chemical Synthesis"; p. 29 in Proceedings of the 3d International Symposium on Combustion Processes, Kazimierz, Poland, 1973.
- [3] ROUKHOV, B. I. OST and BONDERAVA, G. G.: "New Materials for a New Technology - High-Melting Fusion Bypasses High-Temperature Furnaces," *Soviet Export*, 6 [93] 10 (1974)
- [4] ANONYMOUS : "Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Sotsialisticheskaya Industriya*, 144 [2126] (1976)
- [5] ISTOMİN, V : "Self-Propagating High-Temperature Synthesis for Making Refractory Compounds," *Sotsialisticheskaya Indusiriya*, 50 [3241] 4 (1980)
- [6] MERZHANOV, A. G. : "Method of Synthesizing Refractory Materials. Hard Alloys Merits Support." *Izvestiya*, 99 [19448] 2 (1980)
- [7] LEVİTSKYİ,L. : "Unique Alloys from High-Temperature Self-Propagating Synthesis," *Izvestiya*, 99 [19469] 3 (1980)
- [8] BHUSHAN, B. : (2001). Modern Tribology Handbook Vol. I and Vol. II, The Mechanics and Materials Science Series, CRC press, New York, USA
- [9] AGARWAL, R.P. (1997).: Surface coatings for advanced materials, Trans Tech Publications, Switzerland.
- [10] KNOTEK, O., MÜNZ, W.D., LEYENDECKER T., (1987) : Industrial deposition of binary, ternary and quaternary nitrides of titanium, zirconium and aluminum, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A5, 4, 2173-2179.
- [11] TÜRKÜZ, C., GÜNDÜZ,O., SALMAN,S. : “FBB Yöntemi ile Biriktirilen ZrN Kaplamaların Özelliklerinin İncelenmesi”, Denizli Malzeme Sempozyumu ve Sergisi, 14-15-16 Nisan , (2004).
- [12] TOPLAN,Ö. : İleri teknoloji seramikler 2

- [13] HUANG,J.H., HSU,C.Y., CHEN,S.S., YU,G.P. : “Effect of substrate bias on the structure and properties of ion-plated ZrN on Si and stainless steel substrates” ,Materials Chemistry and Physics 7714–21, (2002) .
- [14] WEIMER, A.W. : "Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing" ,s.389,392-399,401,403
- [15] KINIKOĞLU. : "İleri Teknoloji Seramik Malzemeler",Yıldız Teknik Üniversitesi ,s.25-29, 1993
- [16] NAKAE, H., FUJII, H., NAKAJIMA, K., GOTO, A. : “Infiltration and Combustion Synthesis of and Intermetallic Compound Ni3Al”, Materials Sci. And Eng. A223, 21-28, 1997
- [17] GERMAN,D.E. : “Reactive Sintering”, Powder Metal Tech. And App., ASM Handbook, 516-521
- [18] HİGGİNS,R.A. : Engineering Metallurgy Applied Physical Metallurgy, London, 197
- [19] TOTH, L.E.: In Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, 1971.
- [20] ANSELMİ,U.-TAMBURİNİ et al., Combustion Synthesis: An Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials, Chemica & Industria, 2000.
- [21] ANUBHAV, JAIN. Synthesis and processing of nano crystalline zirconium carbide formed by carbothermal reduction, Master of Science Thesis, Georgia Institute of Technology, 2004.
- [22] MASSALSKİ, P.R. SUBRAMANIAN, H. OKAMOTO, L. KACPRZACK (Eds.), Binary Alloys Phase Diagrams, 2nd ed., ASM International, Materials Park, oh, 1990.
- [23] GODİN,YU.G., A.I. Evstyukhin, V.S. Emelianov, Metallurgy and Materials Science of Pure Metals, M. Atomizdat, 1966, p. 25 (in russian)
- [24] VELİKANOVA L.V. ARTYUKH, A.A. BONDAR, O.V.GORDİYCHUK, P. Metall. 9 (1989) 49 (in Russian) [Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 28(9) (1989) 711].
- [25] CHAİTANYA,K. NARULA AND LOWRENS, ALLARD, F.Chemistry Departmnt, Ford Motor Co., P.O. Box 2053, MD 3083, Dearborn, MI 48121, USA, High Temperature material laboratory Oak Ridge National L aboratory, Oak Ridge, TN 37831-0117, USA
- [26] TOTH, L. E., Refractory Materials, V7, Transition Metal Carbides, Academic Press, New York, 1971, p 6-9

- [27] ZENDER, H. et al 'ZrO₂ materials for applications in the ceramic industry' Inter Ceram 39, 1990, p. 33-39
- [28] EVANS, A. G., 'Perspective on the development of high toughness ceramics' J. Am. Ceram Soc 73, 1990, p 187-194
- [29] DAS, K AND BAND,K.,YAPADHAY,T.K. ' Synthesis and characterization of ZrC reinforced iron-based composite', Mat Sci Eng 379,2004, p. 983-991
- [30] KOTIĆ, Z. G. ' Optimal thermal plasma process for ZrC powder production from zircon concen trate', Ceram Inter. 27, 2001, p. 547-557
- [31] GARRIDO, L. B. 'Zircon based ceramic by colloidal processing' Ceam Inter 27, 2001, p. 491-502
- [32] MERZHANOV, A. G. 'History and development in SHS' Ceram Inter 21 1995, p 371-379
- [33] MOORE, J AND FENG, H, 'Combustion synthesis of advanced materials' Prog. Mat.Sci. 39, 1995, p 243-273
- [34] ATASOY, A.: "Zirkon Müllit Esaslı Seramikler", VI. Seramik Kongresi, Sakarya, 2006.
- [35] ATASOY, A., 'The effect of nitriding condition and the addition of metallic powder on the production of silicone nitride' (will be presented in the 5th Inter. Powder Metall. Con. 2008 in Ankara)
- [36] ATASOY, A and TÜMER, M. "Karbotermal İndirgenme ve Nitrürleme (KTIN) Prosesinde Deney Şartlarının (t/T) Si₃N₄ Oluşumuna Etkileri", Proc 4th Int. Powder Metall. Conference Sakarya, 2005. 1299-1308
- [37] ATASOY, A. "The growth and the reaction mechanism of Si₃N₄ powder from silica", Material Science Forum, 2007, vol. 554, p.157-162

ÖZGEÇMİŞ

18.10.1981 tarihinde Sakarya'da doğdu. İlk ve orta öğretimini Sakarya'da tamamladı. Sakarya Fatih Endüstri Meslek Lisesinin Tesviye bölümünden 1998 yılında mezun oldu. 2 yıl sonra Sakarya Üniversitesi Sakarya MYO' da Makine bölümünü kazandı ve 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim fakültesi Metal İşleri Öğretmenliğine geçiş yaptı. 2006 yılında mezun oldu. Yine aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Ana Bilim Dalında Yüksek lisansa başladı.