

167952

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇANAKKALE KAOLEN KİL MİNERALİNİN
TEKNOLOJİ SERAMİĞİNE DÖNÜŞÜM
POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tek. Öğrt. Fatih ÇALIŞKAN

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI

ARALIK 2005

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇANAKKALE KAOLEN KİL MİNERALİNİN
TEKNOLOJİ SERAMİĞİNE DÖNÜŞÜM
POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tek. Öğrt. Fatih ÇALIŞKAN

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 29/12/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Jüri Başkanı

Prof. Dr. Fehim FİNDİK



Üye

Yrd. Doç. Dr. Recep ARTIR



Üye

Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI

TEŞEKKÜR

Öncelikle yetiştirilmem sırasında emeklerini esirgemeyen çok değerli anne, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Tezin hazırlanması aşamasında bana her türlü desteği veren danışmanlarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Zafer TATLI ve Yrd. Doç. Dr. Ali Osman KURT'a, ayrıca çalışmalarında verdiği desteklerden dolayı Doç. Dr. Adem DEMİR'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında benden desteklerini esirgemeyen ev arkadaşlarıma tek tek teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı'nca (DPT) desteklenen "Yüksek oranda aşınmaya maruz metalik parçaların kil minerallerinden elde edilmiş ucuz teknolojik seramikler kullanılarak makro-düzeyde kaplanması" konulu ileri araştırma projesi (2003K120970) kapsamında gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİKLER.....	3
2.1. Seramik Hammaddeleri.....	4
2.1.1. Özlü seramik hammaddeleri.....	5
2.1.1.1. Killerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması...	5
2.1.1.2. Killerin mineorolojik sınıflandırması.....	9
2.1.1.3. Killerin kullanım alanları ve teknolojisi.....	11
2.1.2. Özsüz seramik hammaddeleri.....	11
2.1.2.1. Kuvars.....	12
2.1.2.2. Feldspat.....	13
2.1.2.3. Kireç taşı ve dolomit.....	14
2.1.2.4. Talk.....	15
2.1.2.5. Magnezit.....	16
2.2. Üretim Yöntemleri	17
2.2.1. Presle şekillendirme.....	17

2.2.2. Plastik şekillendirme.....	17
2.2.3. Dökümle şekillendirme.....	17
2.2.4. Pişirme.....	18
2.2.5. Su uzaklaştırma, yanma ve bozunma tepkimeleri.....	18

BÖLÜM 3.

SERAMİKLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	20
3.1. Geleneksel Seramikler.....	20
3.2. İleri Teknoloji Seramikleri.....	21
3.2.1. Oksit seramikler.....	24
3.2.2. Oksit olmayan seramikler.....	29
3.2.2.1. Karbürler.....	29
3.2.2.2. Borürler.....	30
3.2.2.3. Sülfürler.....	31
3.2.2.4. Nitrürler.....	31

BÖLÜM 4.

SİLİSYUM NİTRÜR BAZLI SERAMİKLER VE ÜRETİM TEKNİKLERİ	34
4.1. Silisyum Nitrür.....	34
4.1.1. Silisyum nitrür 'ün kullanım alanları.....	35
4.1.2. Silisyum nitrür 'ün fiziksel ve kimyasal özellikler.....	36
4.1.2.1. Alfa Si_3N_4	37
4.1.2.2. Beta Si_3N_4	38
4.1.3. Si_3N_4 seramik tozlarının üretimi.....	40
4.1.3.1. Silisyumun doğrudan nitrülenmesi.....	41
4.1.3.2. Silisyum halojenürlerin nitrülenmesi.....	42
4.1.3.3. Sıvı faz prosesleri.....	42
4.1.3.4. Karbo-termal indirgeme ve nitrüleme (KTİN).....	43
4.2. SiAlON Seramikleri.....	44
4.2.1. SiAlON seramiğinin morfolojisi.....	48
4.2.1.1. α -SiAlON.....	48
4.2.1.2. β -SiAlON.....	51

4.2.2. SiAlON seramik tozunun karbotermal indigeme ve nitrürleme yöntemiyle (KTİN) üretimi.....	54
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	56
5.1. Kullanılan Malzemeler.....	56
5.1.1. Seramik hammaddesi (Kaolen).....	56
5.1.2. İndirgeyici - karbon.....	57
5.1.3. Nitrürleyici - azot.	58
5.2. Kullanılan Fırın, Düzenek ve İşlem.....	58
5.3. Karakterizasyon.....	60
5.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS).....	61
5.3.2. XRD.....	61
5.3.3. TG-DTA.....	61
5.3.4. Tane boyutu analizi.....	62
5.3.5. BET analizi.....	62
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE İRDELEME.....	63
6.1. Giriş.....	63
6.2. Deneysel Parametreler ve Ağırlık Kayıpları.....	65
6.3. TG-DTA Analizi.....	67
6.4. X-Işınları Difraksiyon Analizi.....	68
6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışmaları (SEM-EDS).....	75
6.6. Tane Boyutu Dağılımı Analizi.....	85
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	88
7.1. Sonuçlar.....	88
7.2. Öneriler.....	88
KAYNAKLAR.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	94

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Al_2O_3	: Alümina
$Al_6Si_2O_{13}$: Müllit
AlN	: Alüminyum Nitrür
ASTM	: Amerika Test ve Malzemeler Derneği (American Society for Testing and Materials)
B_4C	: Bor Karbür
BET	: Spesifik Yüzey Alanı (Brunauer, Emmet, and Teller Theory)
EDS	: Element Tarama Sistemi (Electron Detector System)
KTİN	: Karbotermal İndirgeme ve Nitrürleme
$MgCO_3$: Magnezit
MgO	: Magnezya
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
Si (NH) ₂	: Silisyum Dimide
Si_3N_4	: Silisyum Nitrür
SiAlON	: Silisyum Alüminyum Oksi Nitrür
SiC	: Silisyum Karbür
TiC	: Titanyum Karbür
WC	: Vanadyum Karbür
XRD	: X-Işınları Kırınımı (X-ray Diffraction)
ZrO_2	: Zirkonyum Dioksit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kaolen kristallerinin elektron mikroskopuyla alınmış mikro yapı fotoğrafı	6
Şekil 2.2.	Felspat çeşitlerinin birbirlerine kademeli geçişleri.....	14
Şekil 2.3.	MgCO ₃ miktarına bağlı olarak dolomite dereceli geçiş.....	15
Şekil 4.1.	Si ₃ N ₄ 'deki tabakalı kristal yapılar α-Si ₃ N ₄ (ABCD) β-Si ₃ N ₄ (ABAB)	37
Şekil 4.2.	Birbirlerine kenarlardan bağlı SiN ₄ tetrahedralardan oluşan β-Si ₃ N ₄ yapısı.....	38
Şekil 4.3.	Si ₃ N ₄ 'ün polimorflarının serbest enerji durumu.....	38
Şekil 4.4.	Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi.....	46
Şekil 4.5.	1700°C'de Si ₃ N ₄ -SiO ₂ -AlN-Al ₂ O ₃ faz diyagramı	47
Şekil 4.6.	Janecke prizmasını kullanarak a) M-Si-Al-O-N sistemi b) bu sistem üzerindeki P noktasının bulunduğu düzlem.....	50
Şekil 4.7.	c- eksenine dik α-SiAlON yapısının görünümü.....	51
Şekil 4.8.	c- eksenine dik β-SiAlON yapısının görünümü	51
Şekil 5.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan yatay tüp fırın.....	59
Şekil 5.2.	Deneysel çalışmalarda kullanılan yatay tüp fırının şematik görüntüsü.....	60
Şekil 5.3.	Deneysel çalışmalarda kullanılan ısı ve gaz akış grafiği.....	60
Şekil 6.1.	a) Kaolen + karbon karası karışımından hazırlanan toz numune b) KTİN işlemi sonrası c) X alanının kesitinin büyütülmüşü d) karbon yakma işlemi sonrası renk değişimleri.....	65
Şekil 6.2.	Kaolen + karbon karışımının 1400°C'de KTİN işleminde a) tutma süresi - % dönüşüm oranı ilişkisi b) sıcaklık - % dönüşüm oranı ilişkisi.....	67
Şekil 6.3.	Hammadde olarak kullanılan kaolen-143 M/63 kodlu mineralin TG-DTA analizleri	68

Şekil 6.4.	Reaksiyon sıcaklığı 1400°C olan numunelerin 4 saat süre ile farklı gaz akış hızlarında elde edilen β -SiAlON ($z=3$) tozlarının XRD sonuçları.....	69
Şekil 6.5.	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında 1 lt/dk N_2 gaz akış hızında numunelerin 4 saat süreyle tutulması ile elde edilen β -SiAlON ($z=3$) tozlarının XRD sonuçları	71
Şekil 6.6.	Reaksiyon sıcaklığı 1400°C olan numunelerin 1,8 lt/dk N_2 gaz akış hızında farklı tutma sürelerinde elde edilen β -SiAlON ($z=3$) tozlarının XRD sonuçları	72
Şekil 6.7.	Kaolen + karbon karışımlarından farklı reaksiyon sıcaklıklarında, 1,8 lt/dk N_2 gaz akış hızıyla ve 4 saat tutma süresiyle elde edilen seramik tozlarının XRD sonuçları	73
Şekil 6.8.	Yaş ve kuru karışım yöntemiyle hazırlanan toz numunelerden 1400°C reaksiyon sıcaklığında, 1,8 lt/dk N_2 gaz akış hızında ve 4 saat tutma süresinde elde edilen β -SiAlON ($z=3$) tozlarının XRD sonuçları	74
Şekil 6.9.	Yüzde ağırlıkça %10 olacak şekilde β -SiAlON katkılı ve katkısız hazırlanan kaolen + karbon toz karışımlardan 1400°C reaksiyon sıcaklığında, 1,8 lt/dk N_2 gaz akış hızında ve 4 saat tutma süresinde elde edilen tozlarının XRD sonuçları.....	75
Şekil 6.10.	Reaksiyon sıcaklığı 1475°C olan numunenin 4 saat süre ile 1 lt/dk N_2 gaz akış hızı sonrası elde edilen β -SiAlON ($z=3$) tozlarının genel SEM görüntüsü.....	76
Şekil 6.11.	Şekil 6.10'da ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları.....	76
Şekil 6.12.	Şekil 6.10'da verilen SEM görüntüsündeki A ile belirtilen alanın büyütülmüş hali.....	77
Şekil 6.13.	Şekil 6.12'te ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları	78
Şekil 6.14.	Reaksiyon sıcaklığı 1475°C olan numunenin 4 saat süre ile 1 t/dk N_2 gaz akış hızı sonrası elde edilen β -SiAlON ($z=3$) tozlarının SEM görüntüsü	79

Şekil 6.15.	Şekil 6.14'te ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları.....	79
Şekil 6.16.	Reaksiyon sıcaklığı 1475°C olan numunenin 4 saat süre ile 1 lt/dk N ₂ gaz akış hızı sonrası elde edilen β-SiAlON (z=3) tozlarının koyun yünü formundaki yapıların bol olduğu bir bölgeden alınan SEM görüntüsü.....	80
Şekil 6.17.	Şekil 6.16'da 1 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları.....	81
Şekil 6.18.	Şekil 6.16'da 2 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları.....	81
Şekil 6.19.	Şekil 6.16'da 3 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları.....	82
Şekil 6.20.	Reaksiyon sıcaklığı 1475°C olan numunenin 4 saat süre ile 1 lt/dk N ₂ gaz akış hızı sonrası elde edilen β-SiAlON (z=3) tozlarının kompleks ve farklı yapıların görüldüğü bir bölgesinden alınan SEM görüntüsü.....	83
Şekil 6.21.	Şekil 6.20'de 1 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları.....	83
Şekil 6.22.	Şekil 6.20'de 2 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları.....	84
Şekil 6.23.	Şekil 6.20'de 3 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları.....	84
Şekil 6.24.	Şekil 6.20'te verilen SEM görüntüsündeki A ile gösterilen alanın büyütülmüş hali.....	85
Şekil 6.25.	1475°C'de 1lt/dk gaz akış hızında 4 saat tutma süresiyle KTİN prosesinde üretilen β- SiAlON tozunun tane boyut dağılımı.....	86
Şekil 6.26.	KTİN prosesinde kullanılacak kalsine edilmiş hammaddenin tane boyutu dağılımı.....	86

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bentonitin yüzdelik olarak kullanım alanları.....	8
Tablo 2.2.	Talk'ın kullanım alanları.....	16
Tablo 3.1.	Bazı ileri teknoloji seramikleri özellikleri.....	22
Tablo 3.2.	Oksit olmayan seramikler.....	23
Tablo 3.3.	Değişik safsızlıklar içeren farklı Al ₂ O ₃ kompozisyonları.....	26
Tablo 3.4.	Bazı sert malzemelerin sertliklerinin kıyaslanması.....	30
Tablo 3.5.	Sülfürlerin sıralanması.....	31
Tablo 4.1.	Si ₃ N ₄ seramiklerinin uygulama alanları.....	36
Tablo 4.2.	α ve β-Si ₃ N ₄ 'ün birim hücre boyutları ve yoğunluk değerleri.....	36
Tablo 4.3.	Silisyum nitrürün kristalinin tipik özellikleri	39
Tablo 4.4.	Sentezleme ile değişik Si ₃ N ₄ üretim yöntemleri	41
Tablo 4.5.	α ve β -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması.....	46
Tablo 4.6.	β-SiAlON' un özellikleri.....	53
Tablo 5.1.	Seramik hammaddesi olarak kullanılan kaolen 4101-143M/63 kodlu kil mineralinin kimyasal kompozisyonu.....	57
Tablo 5.2.	Kaolen'in kimyasal ve mineral analiz sonuçlarında bulunan oksijen miktarı.....	57
Tablo 6.1.	Kaolen + karbon karışımına uygulanan KTİN işleminde kullanılan deneysel parametreler	66

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kaolen, karbon karası, SiAlON, karbotermal indirgeme ve nitrürleme (KTİN), kil minerali

SiAlON seramik malzemeler yüksek sıcaklıklarda çok iyi termal şok direnci göstermesi, korozyon dirençlerinin yüksek olması, sertlik dayanımlarını ve mukavemetlerini koruması gibi üstün özellikleri nedeniyle yapısal seramik malzeme uygulamalarında tercih edilmektedirler.

Bu çalışma ile β' - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z=3$) seramik tozlarının Çanakkale Çan mineral yataklarından elde edilen Kaolen 143 kodlu alüminyum-silikat kil mineralinden ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) karbotermal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) yöntemi kullanılarak toz formunda sentezlenmesi araştırılmıştır. Farklı proses parametrelerinin seramik tozu üretim sürecine etkileri incelenmiş ve sistem optimizasyonu yapılmıştır.

Karbotermal indirgeyici olarak yüksek saflıkta ve reaktif karbon karası kullanılmıştır. Eşzamanlı indirgeme ve nitrürleme işlemleri atmosfer kontrollü tüp fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Saf azot gazı (N_2) nitrürleyici eleman olarak seçilmiştir.

Yapılan testler ve elde edilen analiz sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda SiAlON tozu üretimini etkileyen temel faktörlerin sıcaklık, reaksiyon bölgesinde tutma süresi, gaz akış hızı ve karıştırma metodu olduğu tespit edilmiştir. Sistem optimizasyonu bu parametrelerin test edilmesi suretiyle belirlenmiş ve hammaddenin dönüşümü ile SiAlON oluşumu açısından optimum parametreler belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerin analizleri ve karakterizasyon işlemleri geleneksel test yöntem ve teknikleri (XRD, SEM, EDX, BET, vb) kullanılarak yapılmıştır.

Hammaddenin dönüşümü ve SiAlON tozu üretimi açısından karbotermal indirgeme-nitrürleme işlemleri sonucunda en iyi ürün 1475°C sıcaklıkta 4 saat süresince 1 lt/dk N_2 gaz akış hızında yapılan testlerde elde edilmiştir. En iyi sonuçların alındığı test numunelerinin karakterizasyonu neticesinde kaolen kil minerali yüksek oranda β' -SiAlON fazı içeren seramik malzemeye dönüşmüştür. Ayrıca SiAlON dışında KTİN sonrası en iyi dönüşümün sağlandığı ürünlerde az miktarlarda müllit, alümina ve alüminyum-nitrür fazlarının da mevcut olduğu görülmüştür.

INVESTIGATION ON THE TRANSFORMATION POTENTIAL OF ÇANAKKALE ORIGIN KAOLIN MINERAL TO TECHNOLOGICAL CERAMICS

SUMMARY

Keywords: Kaolin, black karbon, SiAlON, carbothermal reduction-nitridation (CRN), clay mineral

Silicon nitride based SiAlON ceramic powders, which are used for high temperature engineering applications due to their features like high strength, good fracture toughness, good high temperature strength, low thermal expansion coefficient, good oxidation resistance and excellent thermal shock resistance, were successfully produced in the form of powder from kaolin clay mineral ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) of Çanakkale-Çan origin. So far, there has been limited investigation on the production of single-phase β -SiAlON powders from natural alumina-silicate minerals.

In this study, the production of β' - $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z=3$) powders by the carbothermal reduction and nitridation (CRN) of Turkish origin kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was investigated using different processing parameters. Carbon black was used as a reducing agent and nitrogen gas was used as a reaction component for the nitridation process in order to produce SiAlON powders.

Factors affecting SiAlON powder production were temperature, holding time, gas-flow rate, preparation method, etc. System optimization was achieved following the results succeeded from numerous testing and characterization (with XRD, SEM, EDS, BET, etc.) of each test.

Changing in gas flow rate, temperature and holding time at plateau temperature had influences on the final powder yield and phase formations. The best conversion of kaolin clay mineral to SiAlON ceramic powder was the test run at 1475 °C for 4 hour under 1 lt/min N_2 -flow rate. Product after the process was mainly of β' - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ($z=3$) powder along with small amounts of Al_2O_3 , mullite and AlN phases.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Silisyum nitrür esaslı silisyum alüminyum oksit nitrür olarak bilinen SiAlON'lar ileri teknoloji seramik malzemelerinden biridir. Çeşitli alanlarda kullanılabilen teknik olarak önemli seramiklerdendir. Alümina (Al_2O_3), silisyum nitrür (Si_3N_4) ve alüminyum nitrürün (AlN) reaksiyon sinterlemesiyle elde edilebileceği gibi karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemiyle de elde edilebilir [1].

Karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN), doğal hammaddelerin ucuz olması ve bol bulunması sebebiyle ekonomik üretim potansiyeline sahip olup ilgi çeken bir üretim prosesidir. Bununla birlikte, birçok ardışık aşamayı içermesi ve saf olarak hazırlamanın zorluğu sebebiyle saflığı çok yüksek olmamaktadır. Gelişmiş seramik tozlarını elde etmek için doğal hammadde kullanma eğilimleriyle uyumlu olduklarından alümina silikat minerallerinin karbotermal indirgeme ve nitrüleme reaksiyonları büyük bir teknik öneme sahiptir. Alümina silikatlardan hazırlanan oksit-nitrür bileşenleri Si-Al-O-N sisteminin fazlarıdır. Büyük bilimsel ve teknolojik ilgi sonucu meydana gelen β -SiAlON'lar, O' -SiAlON'lar, çok tipli SiAlON'lar vs. fazlar bu sisteme aittir [2].

En önemli özellikleri yüksek sıcaklık mukavemeti, yüksek sıcaklıklardaki korozyon direnci, diğer seramiklerle karşılaştırıldığında düşük termal genişleme katsayılarından dolayı çok iyi termal şok direnci, düşük yoğunluğa sahip olması, yüksek sıcaklıklarda sertliğini korumasıdır. Bu yüzden SiAlON yüksek sertlik ve mukavemet istenen yerlerde (işleme teknolojilerinde kesici takım olarak), yüksek sıcaklık korozyonunun görüldüğü yerlerde (türbin elemanları gibi), rulmanların üretiminde kullanılması olarak sıralayabiliriz [1].

Bu çalışmanın amacı, mükemmel termal şok direnci, yüksek mukavemet, iyi kırılma tokluğu, iyi yüksek sıcaklık mukavemeti, düşük termal genleşme, iyi oksidasyon direnci özelliklerine sahip SiAlON seramik tozunun, doğada bol bulunan ve oldukça ekonomik olan bir hammadde (kaolen) kullanılarak kontrollü azot atmosferinde karbotermal indirgeme ve nitrürleme yöntemiyle sentezlenmesidir. Üretilen malzemelerin özellikleri çeşitli geleneksel karakterizasyon yöntemleri (XRD, SEM-EDS, tane boyutu, BET, TG-DTA) kullanılarak karakterize edilmiş ve bu proses için optimum şartlar belirlenmiştir.



BÖLÜM 2. SERAMİKLER

Seramik kelimesi, Yunanca pişirilmiş eşya manasına gelen “keramos” kelimesinden gelmektedir. Seramik üretimi eski çağlardan beri gerçekleştirilmekte olup arkeolojik buluntular seramik üretimini M.Ö 6500 yıllarına kadar dayanabileceğini ortaya koymuştur [3].

Yüzyıllar önce çömlekçilik olarak başlayan seramik çalışmaları, günümüzde birçok sanayi dalının üretim teknolojisine önemli katkısı olan bir bilim dalıdır. Seramik, doğada bileşikleri halinde bulunan elementlerin, uygun karışımlarının, ısı enerjisinden yararlanarak ürün elde etmek, şeklinde tanımlanabilir. Bu tanım çömlek, yapı malzemeleri, porselen refrakter ürünler, yalıtkan malzemeler, cam, çimento, emaye, abrasif (aşındırıcı), kesici, kapasitör ve piezo-elektrik (kuvars kristalleri ile ultra ses eldesi) malzemeleri kapsar [4].

Seramik malzemeleri çok eski zamandan beri var olmalarına rağmen, bilimsel olarak araştırmaları yakın zamanlarda yapılabilmektedir. Bu malzemelerin yapıları metallere oranla çok karışıktır. Tekniğinde ilerlemesiyle ancak içinde bulunduğumuz yüzyılın ikinci yarısından itibaren seramik alanında büyük gelişmeler olmuştur. Bu gelişmenin nedenlerini şöyle sıralayabiliriz.

1. Son zamanlarda, seramik konusunda çalışma koşulları geliştirilmiş, araştırmalar artmış ve en önemlisi araştırma sonuçları yayınlanmıştır. Çağdaş araştırma gereçleri seramik konusunda kullanılmaya başlanmıştır. (XRD analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel termal analiz (DTA), termal gravimetri (TG) gibi)
2. Hızla gelişmekte olan elektronik, tıp, nükleer enerji ve uzay çalışmaları alanlarında seramik malzemelere duyulan gereksinimin çok olması araştırmacıları zorlamıştır.

3. Jeoloji, mineraloji, kimya, fizik, fiziko-kimya, yüksek sıcaklık kimyası bilimleri ile seramik bilimindeki teoriler açıklanmıştır. Faz diyagramları ile oksitlerin ısı davranışı belirlenmiştir.
4. Seramik malzemelerin birçok özelliklerinin standart ölçülere dayandırılarak üretilmesi zorunluluğu çalışmaları yoğunlaştırmıştır.

Bütün bunlardan anlaşılacağı üzere, çok uzun geçmişine rağmen seramiğin dünyada özellikle ülkemizde çok yeni bir bilim dalı olduğu söylenebilir. Fakat Türk seramik sektörü, sanayisinin de 1980’li yıllardaki gelişmesi ile Dünya seramik pazarında söz sahibi olma başarısını göstermiş ve Türkiye bugün seramik konusunda dünyanın en büyük 3. ihracatçı ülkesi konumuna gelmiştir [5].

“Günümüzde seramik malzemelere ilginin artmasının sebepleri aşağıda belirtilmiştir. Teknolojik seramikleri önemli kılan üstün özelliklerden bazıları;

- Yüksek sıcaklıkta dayanımları,
- Kimyasal kararlılığın yüksek oluşu,
- Sertliklerin yüksek oluşu,
- Metallerle 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 seramik malzemelerde birtakım dezavantajları mevcuttur. Bunların en önemlisi gevrek karakterde olmaları yani kırılgenlikleridir. Kırılgen olmalarının nedeni ise yapılarında meydana gelen gözenek ve katmanlarından dolaydır” [3].

2.1. Seramik Hammaddeleri

Seramik endüstrisinde çok çeşitli hammaddeler kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak; kaolen, feldspat, kuvars, kiltası, talk, barit, profillit, magnezit vs. sayılabilir.

Seramik hammaddeleri genel olarak özlü ve özsüz seramik hammaddeleri olarak ayırabiliriz. Su ile çamurlaştırılıp kurutulduğunda dağılmayan türdeki seramik hammaddeleri özlü seramik hammaddeleri olarak adlandırılırken, su ile çamurlaştırılıp kurutulduğunda dağılan türdeki yani şekillendirilmesi için ilave malzeme katılması gereken hammaddeleri özsüz seramik hammaddesi olarak adlandırılır [4].

2.1.1. Özlü seramik hammaddeleri (Killer)

Bu grubu kil mineralleri oluşturmaktadır. Kil kelimesi tane boyu ölçüsü, petrografik ve mineorolojik bakımdan üç farklı anlam taşımaktadır. Tane boyutu olarak 2 ila 0,2 mikron arasındaki partiküller, petrografik olarak kohezif topraklar, kohezyonlu malzeme veya çok ince taneli sedimanter kayalar, mineorolojik olarak da bir mineral grubu anlamlarında kullanılmaktadır. Kil mineralleri kompleks alüminyum silikatlar olup, alüminyum, silis ve suyun farklı kompozisyonlarından oluşmuşlardır. Sayıları çok az olan ve az bulunan birkaç kil mineralinin dışında tüm kil mineralleri monoklinik veya triklinik sistemde kristalleşir. Killer ıslatılınca çok yumuşar ve parçalanmadan şekil değiştirebilir, yani plastik özellik kazanırlar. Bu sebeple elle veya aletle istenilen şekle sokulabilirler. Tekrar kurutulduklarında veya pişirildiklerinde çok sertleşir suyu ve elektriği geçirmediği gibi yüksek sıcaklıklara karşıda dayanıklı hale gelirler [6].

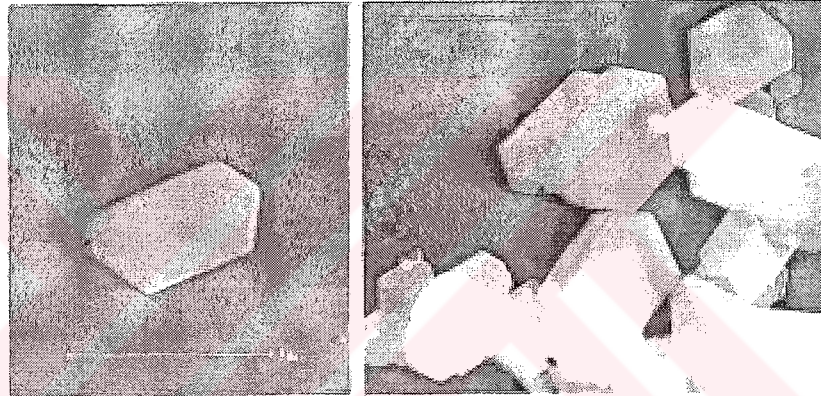
2.1.1.1. Killerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması

Killer, kullanım alanlarına göre çok değişik özellikler dikkate alınarak farklı şekilde sınıflandırılabilir. Kaba bir sınıflandırma ile kaolen, plastik killer, ateş kili, saksı kili, döşeme ve künk killeri ve tuğla/kiremit killeri (toprakları) olmak üzere 6 gruba ayırmak mümkündür [6].

Kaolen: Belli ortam ve koşullarda, yeraltı ve yerüstü sularının veya termal eriyiklerin andezit, dasit, porfir gibi volkanik kayaları bozuşmaya uğratması (alterasyon) sonucu oluşan alüminyum-hidrosilikat bileşiminde bir hammaddedir. Saf kaolen'in

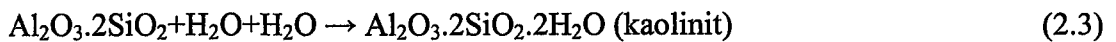
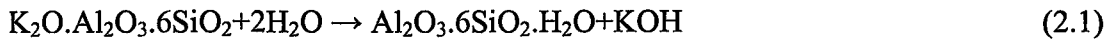
ergime derecesi 1760°C 'dir. Yüksek kaliteli kaolenlerin 0,002 mm' den küçük tane boyutuna sahip kısmı %90'dan fazladır. Plastiklik derecesi düşük veya ortadır [7].

Kaolenin üretimi şirketten şirkete değişir. Her şirketin kendi ekipmanları ve metotları vardır. Farklı noktalarda üretim süreci boyunca benzer metotları kullanabilirler [8]. Yüksek kaliteli killerin çoğunluğu genelde kaolen mineralinden oluşur. Bu mineral elektron mikroskopuyla alınan Şekil 2.1'deki mükemmel mikroyapı fotoğrafında görüldüğü gibi kabataslak, kaba olarak hegzagonal küçük düz tabakalardan oluşur. Ortalama tane boyutları yaklaşık 0,7 mikron çapta ve yaklaşık 0,05 mikron kalınlığındadır [9].



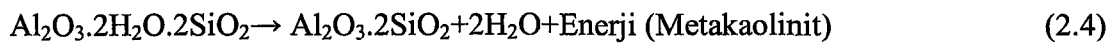
Şekil 2.1. Kaolen kristallerinin elektron mikroskopuyla alınmış mikro yapı fotoğrafı [9]

Kaolenin hammaddesini oluşturan en önemli mineral Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) olup alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır. Oluşum itibariyle, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının altere olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır [6].

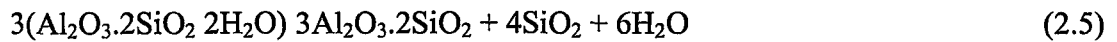


Bu oluşum modeline göre altere olan ana kayacın taşınmadan yerinde kalması sonucu kaolinit yatakları oluşur. Ana kayaçların bozunma öncesi taşınıp, taşındıktan sonra depolanması veya bozunma sonucu taşınıp sedimanter yataklarda depolanması sonucu kaolinit bileşimli kil yatakları oluşur [6].

Kaolinit, bir kil minerali olup, 2 tabakalı ve eş boyutlu özelliğinden dolayı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır. Bu ayrılma kristal yapısı dikkate alınarak yapılan bir mineralojik sınıflamadır. Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam şartı nedeniyle kaolinleşme, orijinal ana kayacın alterasyon (bozunma) işleminin yerinde gerçekleşmesiyle oluşan cevherleşmedir. Yani bir kaolin yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. İster kaolin yatağında ister kil yatağında ana mineral kaolinit olması halinde, kaolin olarak sınıflandırılabilir. Kil yatağında orijinal birincil mineralin başka mineral olması halinde kaolinden ayrılarak halloysit, illitik kil, montmorillonitik kil v.s gibi isimlerle orijinal kaynaktan itibaren ayrılmaktadır. Depolanma farkından dolayı, kaolinleşme ile orijinal mineralleri kaolinitten oluşan kil yatağı arasında kaolinit minerallerinde de bazı küçük farklılıklar olmaktadır. Kaolinit minerali, seramik yapımında ısıtıldığında 200°C'nin altında higroskopik suyunu bırakır. 500-600°C'de kimyasal formüldeki bağlı suyunu bırakarak metakaolinite dönüşür [10].



1000°C de metakaolinit, mullit ve silise (kristobalit) dönüşür.



Ateş(şamot) killeri: Alüminyum yüzdesi yüksek olan sert yapıda killerdir. Kömür yataklarının katmanlarında bu tür killere rastlanır [4]. Sakin göl ortamlarında suyun tabanında bulunan feldspatça zengin volkanik kayaçların ayrışmasıyla oluşurlar. Genellikle açık bej, kurşuni ve açık kahve renklerinde olurlar. Pişme renkleri daha açıktır. Plastik olmaları ve suda hemen dağılmaları ile tanınırlar. Kurduğunda parmaklar arasında kolayca ufalanıp dağılmaktadır [11].

Bentonit: Esas olarak montmorillonitten (smektit) meydana gelir. Düşük miktarlarda kuvars, feldspat ve diğer kil minerallerinin içerir. Şişme ve plastik özellikleri çok yüksektir. Bentonitleri alkali (Na-Bentonit), yarı alkali (Ca-Na-Bentonit), toprak alkali (Ca-Bentonit), toprak alkali yarı bentonit ve aktifleştirilmiş bentonit olarak beş gruba ayrabiliriz. Kullanım alanlarının yüzdelik olarak dağılımı Tablo 2.1’de görülmektedir [12].

Tablo 2.1. Bentonitin yüzdelik olarak kullanım alanları [13]

Kullanım Alanı	% Oranı
Sondaj çamuru	40
Döküm kumu bağlama	30
Yağ ağartma	15
Diğer alanlar	15

Bağlama killeri: Refrakter ve plastik killerdir. Şamotun şekillendirilmesinde kullanılır. Bağlama kiline bindeten de denir [4]. Bünyelerinde bol miktarda organik madde bulundurlar. 1350°C’de erir ve tarçın rengini alırlar. Gri renkli olan bağlama killerinin taban kısımları demirce zengindir ve kömürü seviyelere geçiş gösterirler [14].

Şeyl’ler: Kil ve silt boyu tanelerden meydana gelen, laminalanmaya veya tabaklalanmaya paralel yapraklanma gösteren, diyajenez geçirmiş ve diyajenezden sonra mineralojik değişmeye uğramamış kayalara “şeyl” denir. Şeyl’lerin esas mineralojik bileşimini illit oluşturur [6].

Tuğla, kiremit ve kalıp killeri: Kaolinit ve/veya illit ve/veya klorit ile bazen düşük oranlarda montmorillonit, kuvars, feldspat, kalsit, dolomit ve anatas’tan meydana gelir. Orta veya yüksek derecede plastiktir. Kalıp killerinin ise plastisitesi yüksek olmalıdır. Kalıp killeri demirce zengin olduklarından kahve veya sarı renklidir. Bir miktar kum ve düşük karbonat içermeleri kalitelerini etkilemez. Demirce zengin killer metalurjide akışkanlığı artırıcı olarak kullanılırlar [6].

Halloysitik ve seramik killeri: Bu tür killerde bir miktar kuvars, feldspat, mika, karbonat mineralleri eşlik eder. Tane boyları plastik kaolenlerdeki gibi olup orta derecede plastiktirler [6].

Seramik killeri: Kaolinit grubu minerallerinden oluşmakta ve en çok fayans, seramik, iç yapı elemanı ve renkli malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Seramik sanayinde tüketilecek kilin eşit tane boyutuna sahip ve ince öğütülmüş olması gerekir. Seramik killeri piyasada fayans kili, seramik kili, döküm kili ve kumlu kil olarak dört alt gruba ayrılır [6].

Sepiyolitik ve atapulgitik killer: Değişik oranlarda montmorillonit, feldspat, kuvars ve mikayla karışım halinde ortaya çıkarlar. Şişme ve plastik özellikleri bentonite benzer [6].

Refrakter killer ve plastik kaolen: Yüksek sıcaklıktaki işlemlere dayanıklı killerdir ve daha çok ağır sanayi fırınlarının tuğlalarının yapımında kullanılırlar. Alümina oranı yüksek olan killerdir. Demir oksit ve alkali oksitleri bu türü killerde bulunmamalıdır. Kaolinit ile illit veya mika karışımından oluşurlar. Bazen kuvars da bulunabilir. Yüksek derecede plastiktirler. Fe_2O_3 oranları çok düşük (%0,7-3), Al_2O_3 oranları yüksek (%50-70) olmalıdır. Plastik kaolenlerde ise zayıf kristal yönelmesi vardır. Değişik oranlarda feldspat, mika, illit ve bazen organik materyal bulundurulur. Normal kaolenden daha ince tanelidir. Plastiklik derecesi orta veya yüksektir [6].

2.1.1.2. Killerin mineorolojik sınıflandırması

Killeri mineorolojik sınıflandırmada, amorf killer ve kristalli killer olmak üzere iki ana gruba ayırmak mümkündür. Kristalli killerde tabaka yapılarına göre kendi aralarında beş sınıfa ayrılır [6,10].

1. Amorf Killer :

Allofan (Yüzey ayrışması ürünü)

2. Kristalli Killer :

i-İki tabakalı killer (kaolinit grubu)

Kaolinit (Yüzey ayrışması ürünü)

Dikit (Hidrotermal ayrışma ürünü)

Nakrit (Hidrotermal ayrışma ürünü)

Anoksit (Hidrotermal ayrışma ürünü)

Halloysit (Yüzey ayrışması ürünü)

Endellit (Yüzey ayrışması ürünü)

ii-Genişleyen kafesli üç tabakalı killer (montmorillonit grubu)

Montmorillonit (Hidrotermal ayrışma ürünü)

Nontronit (Hidrotermal ayrışma ürünü)

Saponit (Hidrotermal ayrışma ürünü)

Baydellit (Hidrotermal ayrışma ürünü)

Hektonit (Yüzey ayrışması ürünü)

Vermikülit (Yüzey ayrışması ürünü)

iii-Genişlemeyen yapılı üç tabakalı killer (illit grubu)

İllit (Yüzey ayrışması ürünü)

Profilit (Yüzey ayrışması ürünü)

iv-Zincir yapılı killer

Atapulgit (Yüzey ayrışması ürünü)

Sepiyolit

v-Karışık tabakalı killer (klorit grubu)

Kaolinit Grubu Killer: Ana mineral olarak kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$) içerirler. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz. Genellikle demiroksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler.

Smektit Grubu Killer: Bu gruba giren killerin mineral yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşılık çok farklı bir görünüm içerisindedirler. Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler. Montmorillonit, saponit, stevensit vb. bu grupta yer alır.

İllit Grubu Killer: Smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermeleridir. Killerin bu grubuna mika grubu da denir. ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2H_2O = \text{Muskovit}$)

“Klorit Grubu Killer: Bu grup killeri ince taneli ve yeşil renklidirler. Bu grup killer bol miktarda magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içermektedirler” [6,14].

2.1.1.3. Killerin kullanım alanları ve teknolojisi

Bir kilin değeri kimyasal, mineorolojik ve teknolojik özelliklerinden anlaşılmaktadır. Killerin kimyasal bileşimi: Killerin analizinde Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO ve MgO değerlerine bakılır. Al_2O_3 oranının %20-40 arasında olması istenir. Bu değer seramik killerde düşük, refrakter killerde yüksektir. Fe_2O_3 oranı seramik killerde %1'in, diğer killerde %3'ün altında olmalıdır. SiO_2 oranı yüksek ise serbest kuvarsın varlığını gösterir. CaO ve MgO toplamı ile K_2O ve Na_2O toplamı ayrı ayrı %1'in olmalıdır. Bunların yüksek olması ateş zayıflığını artırır [6].

Dünya piyasasında, 1994 yılı itibariyle kurutulmuş yumrulu killer, yerinde yığın teslimi olarak 32-60\$/ton, yumrulu rafine kil nodülleri ise yine yığın teslimi olarak 65-90\$/ton üzerinde işlem görmüştür. 2000 yılı itibari ile dilimlenmiş ve hava ile kurutulmuş yumrulu killer yığın olarak teslim şartıyla 36-64 \$/ton, yumrulu rafine kil nodülleri yığın olarak teslim şartıyla 78-100\$/ton, havayla ayrılmış yumrulu toz killer ise torbalanmış teslim şartıyla 115-185\$/ton fiyatları uygulanmıştır [6].

2.1.2. Özsüz seramik hammaddeleri

Özsüz seramik hammaddelerini kısaca su ile çamurlaştırılıp kurutulduğunda dağılan türdeki yani şekillendirilmesi için ilave malzeme katılması gereken hammaddeler olarak tanımlayabiliriz. Bunlara örnek olarak; kuvars, feldspat, magnezit, dolomit vb. sayılabilir.

2.1.2.1. Kuvars

SiO_2 veya diğeri adı silis, kuvars halinde doğada bol miktarda bulunur. SiO_2 bileşiminde olan kuvarsın içinde teorik %46.7 Si ve %53.3 O bulunur. En saf kuvars bile eser miktarda Li, Na, K, Al, Fe, Mn, Ti bulundurulur. Sertliği 7 mohs özgül ağırlığı $2,7 \text{ gr/cm}^3$ tür. Kuvarsın 4 modifikasyonu vardır” [7]. Saf kuvars renksizdir. Mangana içerikli amatist adı verilen mineral pembe renkli bir kuvarsdır. Doğada en çok gri, sarı ve beyaz renklerde bulunur. En çok rastlanan minerallerden biridir. Eridiği ortamlarda genişleme katsayısını düşürücü bir etki yapar. Tam olarak erimemesi durumunda, aksine genişleme katsayısını yükseltir. Erimeyi kuvarsın genişleme katsayısı, erimeye göre 150 kat büyüktür. Kuruma ve pişme küçülmesini azaltır. Seramik yapılarda iskelet görevini yapar ve deformasyonu önler. Asitlere dayanıklılığı artırır. Kuvarsın kristalin yapısı tetra hedral düzendedir. Tetrahedral düzenli dizilirlerse silis minerali oluşur. Silis mineralinin katı halde üç kristal yapısı vardır.

- a- Kuvars
- b- Tridimit
- c- Kristobalit

Bu üç kristalden yalnız kuvars doğada bulunmaktadır. Diğer ikisine ise yalnızca gök taşlarında rastlanmıştır. Tridimit ve kristobalit polimorfizm sonucu oluşur. Bu dönüşüm sıcaklığın etkisiyle gerçekleşir, dönüşüm hızı çok yavaştır. Kristobalit haline geldikten sonra, kristal yapıları soğumayla tersinir dönüşümlü bir karakterdedir. Dönüşümler kabaca, α -kuvars 573°C , β -kuvars 870°C , tridimit 1470°C tersinir kristobalit 1723°C kuvars camı şeklinde oluşur. Dönüşümlerde teoriye göre Si-O₂ arası bağlar kopmakta, tetrahedra bozularak daha sonra farklı şekilde bir araya gelmektedir. Kuvars içerikli mineraller doğada küçük ya da büyük boyutta kristaller halinde bulunurlar. Küçük kristalli mineraller daha sert ve dayanıklıdır. Kalsedon, agat, sileks türü kayalar küçük minerallidir [4].

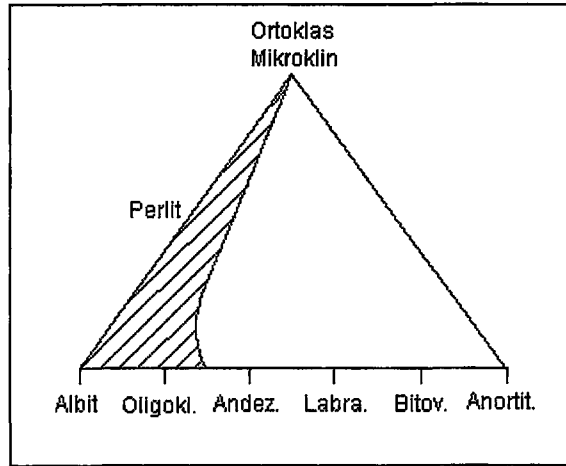
Kuvars başta agat olmak üzere kuvarsların birçoğu mil yatağı koruyucuları, saat taşları, hassas terazi yatakları ve havan yapımında kullanılmaktadır. Kuvarsa yeterli

bir basınç uygulandığı zaman bir elektrik şarjı meydana getir. Bunu tersine kuvars bir elektrik alanında bırakılırsa mekanik olarak deforme olur. Buna piezo elektrik özelliği denir. Gaz basınçlarını belirleyen radarlarda, mikrofonlarda, televizyon parçalarında, saatlerde, telefon santrallerinde yaygın biçimde kristal kuvars tüketilmektedir. Seramik sanayinde kullanılan kuvarsın ise %97-98 SiO_2 , %0.25-0.50 Al_2O_3 , en fazla % 0.25 Fe_2O_3 , %0.5-1.0 Ca ve %0.5–1.0 MgO bileşimi istenir. Kuvars doğrudan veya silisyum karbür elde edilerek aşındırıcı ve parlaticı olarak da değerlendirilir [4].

2.1.2.2. Feldspat

Potasyum, sodyum ve kalsiyum alümina silikat bileşimli bir mineral grubuna “feldspat” denilmektedir. Bu minerallerin yapılarını birkaç metal oksitten oluşan kompleks silikatler oluşturur. Yeryüzünde en çok bulunan kristal mineralidir. Taşıdıkları alkali oksitlere göre isimlendirilirler. Feldspatın en çok rastlanan cinsi ortoklas veya potasyum feldspat olup, formülü $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 'dir. Bunun dışında albit veya sodyum feldspat, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, celsian veya baryum feldspat, $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, pegmatit veya sodyum-potasyum feldspat'lar bulunur. Uzun zaman doğa koşullarında kalan feldspat, karbonik asitli sularla temas ettiğinde ayrışarak, potasyum karbonat, kaolen, silise dönüşür [4,6].

Özellikle geleneksel seramik ürünler için en önemli hammaddelerden birisidir. Bu hammaddelerin seramik hamurunda kullanılmasının sebebi, seramik ürünlerin bileşiminin K_2O , Na_2O , CaO , bileşiklerini kazandırmaktır. Seramik yapıdaki cam faz bu oksitlerin yardımıyla sağlanmaktadır. Bu oksitlerin eriticilik özelliklerinden yararlanır. Pişme sürecinde kuvars ile birlikte camsı fazı oluşturur [4]. Olügoklastan daha kalsik olan feldspatların hammadde olarak az bulunması, kullanma alanının sınırlı olması (sadece cam sanayi) ve aynı amaçla kullanılabilen hammaddeler göre maliyetinin yüksek olması sebebiyle ekonomik önemleri daha azdır. Feldspatların en önemli kullanım alanı seramik endüstrisidir. Feldspat çeşitlerinin birbirlerine kademeli geçişleri Şekil 2.2'de görülmektedir [6].

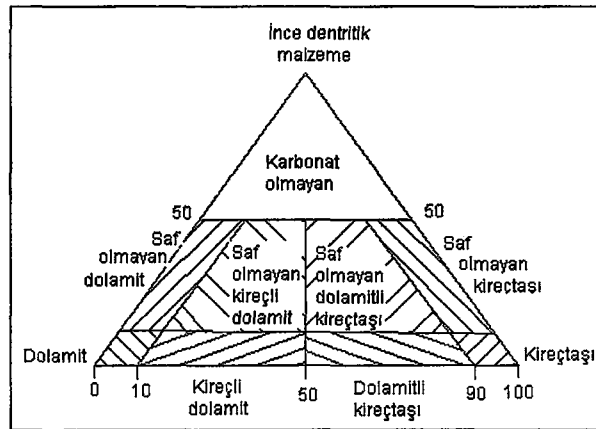


Şekil 2.2. Felspat çeşitlerinin birbirlerine kademeli geçişleri [6]

2.1.2.3. Kireç taşı ve dolomit

Kalsiyum karbonatın (CaCO_3) en çok bulunan şekli kalsittir. Çok saf kristal halde bulunan kalsiyum karbonata kalsit adı verilir. Mermer ise kalsiyum karbonatın diğer bir çeşidi olup ısı ve basınç ile değişmesinden oluşmuştur. Düşük sıcaklıktaki (950°C) CO_2 uçarak geriye CaO kalır. Bileşiminde %50 den daha fazla CaCO_3 bulunduran kimyasal, biyo-kimyasal veya dentritik çökelimli sedimanter kayalara “kireçtaşı”, magnezyum oranı yüksek olan kireçtaşlarına da “dolomit” denir. Sinterleşmeye yardımcı olur. Sır ile çamur arasında ara tabakanın daha iyi oluşmasını sağlar [4].

Kalsitin bünyesinde %56 CaO ve %44 CO_2 bulunur. Özgül ağırlığı 2.3 gr/cm^3 , sertliği 3 tür. Saf dolomit ise kayacı ile aynı adı taşıyan ve $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ bileşimli dolomitten oluşur. Teorik olarak monolit %30.4 CaO , %21.7 MgO ve %47.9 CO_2 bileşimindedir. Özgül ağırlığı 2.8 gr/cm^3 , sertliği 3.5-4 arasındadır. Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası $1925\text{-}2485^\circ\text{C}$ dir. Kireç taşları bileşimine giren kil ve silt boyu malzemeye bağlı olarak marn ve şeyle, MgCO_3 miktarına bağlı olarak ta dolomite dereceli geçiş gösterirler (Şekil 2.3) [4].



Şekil 2.3. $MgCO_3$ miktarına bağlı olarak dolomite dereceli geçiş [6]

Kireçtaşı ve dolomit en yaygın kullanılan hammaddelerden biridir. Genel olarak kullanım alanları çimento sanayi, metalurji, kırma taş, tarım, kireç yapımı, cam sanayi, yapıtaşı, kâğıt sanayi, şeker sanayi, kimya sanayi, seramik ve tuğla yapımı, matbaacılık, meyve suları ve oto lastiği üretimi olarak sayılabilir. Ayrıca dolomit yüksek kaliteli refrakter yapımında ve asbestle birlikte yalıtım maddelerinin üretiminde kullanılmaktadır [6].

2.1.2.4. Talk

Talk, bir sulu magnezyum silikat minerali olup, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ teorik formülü ile ifade edilen bileşime sahiptir. Saf halde iken $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ açık formülü ile belirtilir. Tali olarak demir ve daha az oranlarda Al içerebilir. Ticari anlamda talk cevherinin bileşimi hiçbir zaman teorik bileşime ulaşamaz ve işletilen talk cevherleri arasında çok önemli farklılıklar vardır. Sertliği düşük olup en yumuşak mineraldir. Kaygan olduğundan elle dokunulduğunda sabun hissi verir. Özgül ağırlığı $2.58-2.83 \text{ gr/cm}^3$ tür. Asitlerden etkilenmez, yüksek sıcaklıkta sertleşir ve $800-860^\circ\text{C}$ sıcaklıkta enstatit ve amorf silise dönüşür. Kullanım alanları Tablo 2.2'de verilmektedir.

Tablo 2.2. Talk'ın kullanım alanları [6]

KULLANMA ALANI	1980	2000
Seramik sanayi	% 34	%27
Boya sanayi	%18	%18
Haşerat ilaçları	%7	%2
Çatı kaplamaları	%9	%8
Kauçuk yapımı	%4	%8
Asfalt dolgusu	%3	%1
Kağıt sanayi	%3	%22
Kozmetik sanayi	%2	%4
Tekstil sanayi	%2	%1
Diğer alanlar	%15	%10

2.1.2.5. Magnezit

Magnezit, romboedrik karbonatların kalsit grubundan bir mineraldir. Kristalin (spatik magnezit) ve amorf (kriptokristalin veya jel magnezit) olmak üzere iki şekilde bulunur. Kimyasal bileşimi $MgCO_3$ olan magnezit saf halde iken %47,8 MgO ve %52,2 CO_2 'den meydana gelir. Magnezit kalsit benzer şeffaf kristaller oluşturabilir. Magnezitin kristalin formunun rengi beyazdan siyaha kadar değişir. Mavi, yeşil veya kırmızı olanları da vardır. Kristalin tane boyu 0,1-10 mm arasındadır. Amorf veya kripto kristalin magnezitlerin rengi beyaz, portakal sarısı, veya açık kahve rengidir. Tane boyu 0,004-0,01 mm arasındadır. Dolomit ve magneziti birbirinden ayırmada en pratik kriter, seyreltik HCl'de kalsitin köpürerek, dolomitin az köpürerek, magnezitin hemen hemen köpürmeyecek kadar yavaş reaksiyon vermesidir. Magnezit ısıtıldığında $400^\circ C$ 'den itibaren MgO ve CO_2 bileşenlerine ayrılmaya başlar. Isıtılmaya devam edilirse $680^\circ C$ sıcaklıkta bozunma tamamlanarak periklaza (MgO) dönüşür. Kalsine magnezitin hemen hemen hepsi refrakter sanayinde tüketilmektedir. Demir çelik sektöründe yüksek fırın duvarları yapımı ve kaplamasında kullanılır. Kostik magnezitin en önemli kullanım alanı magnezyum oksiklorit ve oksisülfat çimentolarının yapımıdır" [6].

2.2. Üretim Yöntemleri

2.2.1. Presle şekillendirme

Nem miktarı % 4-10 arasında olan hamur presteki kalıba otomatik olarak beslenir. Yeterli basınç altında kuru halde olan hamur kalıptaki boşluklara doğru akma gösterir. Nem içeriği çok düşük olduğundan küçülmede çok küçük olur. Kurumada deformasyon, çatlama gibi bozukluklar olmaz. Basınç kalıpların ebatlarına göre gerekirse artırılır. Genellikle refrakterler, karolar, fayansları ve elektro porselenler bu yöntemle şekillendirilir [4].

2.2.2. Plastik şekillendirme

Yeterli ölçülerde kil minerali içeren hamurlarda su ile istenen plastiklik elde edilebilir. Kil oranının düşük olduğu yüksek dereceli hamurlarda ise organik bağlayıcılarda kullanılır. Su plastikliği arttırdığı ölçüde küçülmeyi de artırır. İstenen kıvamda hazırlanan hamur dönen tablaların üzerine konarak el ile veya şablon ile şekillendirilir. Suyu daha aza indirilmiş plastik çamur (%20-30) boru gibi uzun malzemelerin yapımında havası iyice alındıktan sonra bir sonsuz vida yardımıyla kalıpların içine basılarak şekillendirilir [4].

2.2.3. Dökümle şekillendirme

Diğer yöntemler ile şekillendirmenin olanaksız olduğu karmaşık yapıların şekillendirilmesi bu yol ile yapılır. Hazırlanan döküm çamuru istenen şekle uygun alçı kalıplara dökülür. Suyu emen alçının yüzeyinde çamur tanecikleri tabakalaşarak istenen et kalınlığı elde edildikten sonra kalıptaki çamur boşaltılır. Kuruduktan sonra kalıptan çıkarılıp çapakları temizlenir ve pişirilir. Bu yöntemde verimliliğin sağlanabilmesi için dikkat edilecek en önemli nokta mümkün olan en az su ile çamurun akışkan hale getirilmesidir. Buda litre ağırlıklarının 1680gr/lt-1720gr/lt olması ile mümkündür. Fakat çamur bu kıvamda oldukça koyu olacağından Na_2CO_3 %0,1 ile Na_2SiO_3 %0,4 gibi elektrolitlerin süspansiyona katılmasıyla akışkanlık

sağlanır. Dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta da alçı kalıbın gözenekliliğidir. Gözeneklilik ise alçı/su ile sağlanır. En uygun oran 100/75'dir [4].

2.2.4. Pişirme

Şekillendirilmiş seramik çamurları suya ve kimyasal maddelere dayanıklı, kararlı bünyelere dönüştürülebilmeleri için bileşimine ve niteliklerine göre 700 – 2000°C arasında en az bir kere pişirilir. İkinci kez sır üstü dekorlanacaksa boyaların cinsine ve olgunlaşma derecelerine göre üçüncü ve dördüncü kez pişirilebilir.

Pişme süresini belirleyen etkenler :

- a- Bünye cinsi
- b- Fırınları doldurma sıklığı
- c- Malzeme kalınlığı
- d- Sıcaklığın fırının ortasını etkileme süresi (ısı homojenliği)
- e- Fırının hacmi

Bileşime bağlı etkenler :

- a- Serbest ve kimyasal suyun uzaklaştırılması
- b- Organik safsızlıkların yanması
- c- Kükürt bileşiklerinin yanması
- d- Pişirme ve soğutma süreçlerinde dönüşmelere bağlı ani hacim değişiklikleri [4].

2.2.5. Su uzaklaştırma, yanma ve bozunma tepkimeleri

Su uzaklaştırma: Yapıda üç tür su bulunur. Bunlar serbest su, hidroskopik su, kimyasal bağlı su olarak sayılır. Serbest su, pişirme öncesi kurutularak bir kısmı uzaklaştırılır. Higroskopik su, kurutma esnasında uzaklaştırılmayan higroskopik su bünyesinin fiziksel ve mineral yapısına bağlı olarak ısıtma hızı ve sıcaklıkla uzaklaştırılır. Bu işlem genellikle 200°C'de yapılır. Kimyasal bağlı su, yaklaşık 450–550°C'de kil mineralleri kimyasal bağlı sularını kaybetmek üzere bozunmaya başlar

ve higroskopik suyun uzaklaşması sırasında bünyede oluşan gözeneklerden kolayca çıkar [4].

Yanma ve bozunma tepkimeleri: Karbonun tepkimelerine bakacak olursak, gerek killerde bulunan karbonlu bileşikler, gerekse bazı hallerde şekillendirmeyi kolaylaştırmak için katılan organik bileşiklerde ki karbonun yanarak veya bozunarak ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir. Su buharı uzaklaştırılıp gözeneklerden oksijen girmeye başladıktan sonra karbon yanmaya başlar. Bu işlemin sinterleşmeden önce tamamen bitmesi gerekir [4]

“Karbonatların tepkimelerine bakarsak, 400–1000°C arasında bozunarak CO₂ gazını çıkararak oksitlere dönüştürürler. MgCO₃ 400°C’de gaz çıkarmaya başladığı halde, CaCO₃ 900°C’den itibaren gaz çıkarmaya başlar. Sülfatların tepkimelerine bakacak olursak, bozunma sonucu SO₂ gazı çıkararak metal oksitlere dönüştürürler. Pişirme hızının yüksek olduğu 500–550°C’de bozunma başlar. Sırlarda camlaşma başladıktan sonra bozunma devam ederse kabarma ve krater oluşur. Diğer sülfatlara oranla bozunma süresi daha uzun olan CaSO₄ anlaşılacağı gibi daha uzun süre SO₂ gazı çıkarır. Piritin tepkimelerine bakacak olursak, ısı etkisi ve yeterli O₂ ile bozunarak Fe₂O₃ ve SO₂ gazı verir. Bozunma 425°C’de başlar ve 510°C’de büyük bir kısmı uzaklaşır. Ortamda oksijen olmasa bile pirit bozunur. FeS₂ → FeS + S kükürt buharı çıkar, demir sülfat kalır” [4].

BÖLÜM 3. SERAMİKLERİN SINIFLANDIRILMASI

Seramikleri geleneksel ve yeni seramikler diye iki genel kategoride sınıflandırmak mümkündür. Geleneksel seramikler kapsamına kil, çimento ve cam gibi “Silikat Sanayi” mamülleri; yeni seramikler kapsamına da tek kristaller, sentetik kristaller, ferroelektrikler ($BaTiO_3$) sermetler, pür oksitler (Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO gibi) ve nükleer materyal girmektedir [15].

3.1. Geleneksel Seramikler

Seramik; Fransızca *c ramique*, ve Yunanca *keramos* kelimelerinden türetilmiŐ olup su ile karıştırılarak hamur haline getirilen killerin (*kerameikos*) yüksek sıcaklıklarda piŐirilerek çanak ve  omleğin üretilme sanatı olarak bilinir. Bağlayıcıları  imento, kireç veya kil olan yapılar geleneksel seramikler olarak bilinir ve pişmiş hamurun (*terra cotta*) yapısına göre gözenekli seramikler ve gözeneksiz (geçirimsiz) seramikler olarak iki gruba ayrılırlar. Geleneksel seramiklerin temel yapı malzemesi; plastikleŐtirici ve  zleŐtirici ögelere sahip kildir. Kilin yapı taŐlarından biri olan kaolin beyaz seramik, ince fayans ve porselende kullanılır.

Seramiklerin ısıya ve kötü hava koşullarına karşı gösterdikleri dayanıklılık çeşitli uygarlıklar tarafından gözlemlenmiŐ ve ilk kez YenitaŐ Döneminde Tuna bölgelerinde Őeritli kabartma, bezekli ve perdahlı (sırlı ve bezekli  omleklere sıvı halinde ince bir metal tabaka sürülerek elde edilen seramik; *Palafitta* ve *Cortailod* seramiği) olarak yapımına başlanmıştır. Seramiği su geçirmez hale getirmek üzere kili saydam ya da ıŐık geçirmez bir tabakayla kaplama fikri Antikçağda doĐmuŐtur. Fayansın ortaya çıkmasına yol açan beyaz ya da ıŐık geçirmeyen kalaylı sır Ortadoğu’da kullanılmaya baŐlandı. İlk kez  in’de üretilen porselen Avrupa’daki (Aue) kaolin yataklarının bulunmasının ardından 1709 tarihinde Saksonyada

(Meisssen) üretildi. Anadolu'da seramik yapımına Yeni taş döneminde (Çatalhöyük, Hacılar, Beycesultan, Demircihöyük v.b.) başlanılmıştır [16].

3.2. İleri Teknoloji Seramikleri

Geleneksel seramik üretim ve satış açısından önemli bir yer tutmakta beraber son çeyrek asırda bir takım süper özelliklere sahip yeni seramikler geliştirilmiştir. İşte bu seramikler günümüzde “ileri teknoloji seramikleri, teknolojik seramik, mühendislik seramiği, yeni seramikler veya ince seramik” gibi isimlerle bilinmektedir. Mükemmel özelliklerde malzeme arayışları son dönemlerde ilgiyi tamamen ileri teknoloji seramikleri üzerine toplamıştır. İleri teknoloji seramikleri, alışılmış seramiklerin aksine oldukça basit yapıdadır. Saf halde metal oksit, karbür ya da nitrürden oluşurlar. Teknolojik seramikler genel olarak oksit ve oksit olmayan olarak sınıflandırmakla birlikte ileride ayrıntılı olarak ele alınacaktır [3].

Teknolojik seramikler toz metalurjisi üretim tekniği kullanılarak üretilmektedir. Teknolojik seramikler günümüzde en yaygın olarak kullanılan çeliklere göre sertlikleri, aşınma ve oksidasyon direnci, yüksek sıcaklıklardaki mekanik ve ısı mekanik özellikleri daha iyi olan malzeme grubunu oluşturmaktadır. Sahip oldukları özelliklerden dolayı üstün performans gerektiren uygulamalar için geliştirilmiş mühendislik malzemeleri olarak kabul edilmektedir [4].

İleri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılan tozlar, son derece ince boyutlu olmalıdır. Bu özelliğinden dolayı bu konuda yüksek teknolojiye sahip olan Japonlar bu malzemelere “ince seramik” demişlerdir. Bu tozlar ne kadar ince olursa malzeme içindeki hata payı olma oranı o kadar azalacaktır. Fakat toz boyutunun ufalması ile birlikte ortaya çıkan problemlerinde dikkatli çalışmalarla çözülmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra da tozların da yüksek saflıkta olması gerekmektedir. İleri teknoloji seramik taksitler, karbürler, nitrürler ve borürler olarak sınıflandırılmaktadır. Tablo 3.1'de bazı ileri teknoloji seramiklerin özellikleri verilmektedir [3].

Tablo 3.1. Bazı İleri Teknoloji Seramikleri Özellikleri [3]

Malzeme	Ergime sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cc)	Mukavemet (MPa)	Elastik Modül (GPa)	Sertlik (Kg/mm ²)	Tokluk (K _{1c})
Al ₂ O ₃	2050	3,96	250-300	36-40	1000-1600	4,5
ZrO ₂	2700	5,6	113-130	17-25	1200	6-9
SiC	3000	3,2	310	40-44	2800	3,4
Si ₃ N ₄	1900	3,24	410	30,7	1300	5,0
WC	2700	15,7	350-550	54-70	2000	5-8

Sert maddeler metalik ve metal dışı bileşiklerden oluşmaktadır. Yüksek sertlik özellikleri yani sıra bir kısmının yüksek oksidasyon ve elektrik direnci de bu malzemelerin ısıtma elemanı (SiC) olarak kullanımını da 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 Si₃N₄ otomobil ve ağır kamyonların motor parçalarında olduğu gibi enerji ünitelerinin küçük gaz türbin motorlarında uygulama alanı bulabilmektedir çoğu durumda metallerle rekabet ettiklerinden tokluk değerlerinin de artırılması için yoğun çalışmalar devam etmekte metal içeren kompozitler (WC-Co) çokça kullanım alanı bulabilmektedir [17].

İleri teknoloji seramikleri arı bileşikler olup oksitler, nitrürler, sülfürler, borürler ve karbürlerden oluşurlar. Bunların sahip oldukları iyonik ve kovalent bağların oranı bileşimlerdeki elemanların elektro negatiflik dereceleri arasındaki farka bağlıdır. Seramikleri meydana getiren atomlar arasındaki ağır iyonik ve kovalent olması esnek modüllerinin ve sertliklerinin çok yüksek olmasını sağlar. Karbürler, nitrürler ve borürleri diğer metalik ve metalik olmayan malzemelerden ayıran üstün özellikleri uzun zamandır bilinmektedir [3].

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. Tablo 3.2'de oksit olmayan ileri teknoloji seramiklerini örneklerle görülmektedir.

Tablo 3.2. Oksit Olmayan Seramikler [3]

Karbürler	Nitrürler	Sülfürler	Silisitler	Borürler	Diğerleri
SiC	Si ₃ N ₄	MoS ₂	Mo ₂ Si	TiB ₂	Fosfürler
TiC	AlN	CdS	TaSi ₂	LaB ₆	
ZrC	TiN	ZnS	WSi ₂	ZrB ₂	
HfC	ZrN				

Teknoloji seramikleri genel olarak oksit ve oksit olmayan seramikler olarak sınıflandırılmakla beraber farklı şekillerde de sınıflandırmalara tabi tutulmaktadır. Bunlardan en çok kullanılan bir diğer sınıflandırma ise aşağıdaki gibi kullanım şekline göre yapısal ve fonksiyonel olarak sınıflandırılmaktadır.

a. Yapısal Amaçlı Seramikler: Kullanım alanlarını, sızdırmazlık elemanları, aşınma plakaları, contalar, kesici uçlar, nozüller olarak sıralayabiliriz. Yapısal amaçlı uygulamalar içinde yer alan seramik kesici takım uçları metalik ve tungsten karbür-kobalt sert metal takımlara göre daha yüksek hızlarda işleme ve kesme kabiliyeti, % 60-75'lere varan maliyet düşüşleri ve yüksek verimlilikleriyle önemli yer tutarlar. Günümüzde yaygın olarak kullanılan nümerik kontrollü tezgâhlarda vazgeçilmez takımlar olarak çok önemlidirler. Özellikle dökme demirlerin kesme ve işlemlerinde silikon nitrür ve SiAlON seramik kesici takımlar % 220'ye kadar üretim artışı sağlayabilmektedirler.

b. İşlevsel Amaçlı Seramikler: Kullanım alanlarını, piezoseramikler, membranlar, elektronik seramikler, filtreler, absorbanlar, ferritler olarak sıralayabiliriz. Bu gruba giren seramik malzemeler entegre devre kartlarında altlık olarak, kapasitör ve rezistör olarak elektrik-elektronik sistemlerde yaygın kullanıma sahiptirler. Bunların yanı sıra entegre optik olarak fiber-optik haberleşme sistemlerinde önemli bir teknoloji alanı haline gelmişlerdir. Ayrıca işlevsel amaçlı olarak seramikler yakıt hücreleri, piller ve güneş pilleri olarak kullanılmaktadırlar [18]. Metalik ve organik olmayan tüm malzemeler genel olarak "seramik malzeme" kapsamında nitelendirilebilir. "İleri seramikler" olarak adlandırılan seramikler şu iki ana grupta sınıflanabilir.

a. Metal Oksit Bazlı Seramikler: Al_2O_3 , ZrO_2 , MnO_2 , MgO , TiO_2

b. Oksit Olmayan (non-oksit) Seramikler: Karbürler (SiC , B_4C , TiC); nitrürler (Si_3N_4 , BN , TiN , AlN); borürler (TiB_2) [18].

3.2.1. Oksit seramikler

İleri teknoloji seramiklerinin önemli bir bölümünü oksit seramikleri teşkil etmektedir. Oksit seramiklerinden bazıları kendileri has üstün özellikleri sebebiyle kullanım açısından diğer oksit seramikler arasından sıyrılmaktadır. Seramik oksitler, yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya müsait metal veya metaloid elementlerin oksijenle yaptıkları bileşiklerdir. Birçok seramik oksitler iyonik bağlı olup, iyonik bağlı malzemelerin genel karakteristiklerine sahiptir. Bu özellikler, saydamlık, elektrik ve ısı iletimine direnç, diamanyetizma ve kimyasal kararlılıktır. Bu özelliklerin yanı sıra oksit seramikler yüksek elastik modül ve sertlik, gevreklik, refrakterlik, düşük termal genişleme ve korozyona karşı direnç göstermektedir. Oksitler, başlıca tek ve karmaşık olarak iki grupta toplanabilir. Tek oksitler, sadece bir metal veya metaloid element içerirler. Buna karşın karmaşık oksitler, iki veya daha fazla metal veya metaloid içermektedir. Karmaşık oksitler ya katı eriyikler olarak tek faz halinde ya da iki veya daha fazla fazın mevcut bulunduğu oksit karışımları içerir [3].

Karmaşık oksitlerden refrakter olarak önemli olanlar alüminyum ve zirkonyum silikatlarıdır.(Mullit ve zirkon) ayrıca magnezyum alüminat(magnezya spinel) refrakter endüstrisinde 1500°C ve 1700°C'nin üzerinde kullanılan bilen Alundum, yüksek alüminalı ateş tuğlası, krom, krom-magnezit forsterit ve magnezit gibi birçok oksitler mevcuttur. Bu refrakterler genellikle saf halde kullanılmazlar ve birçok oksitin karışımı şeklinde kullanılmaktadır. Hammaddeye bağlı olarak özellikleri geniş ölçüde değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda düşük ergime noktasına sahip ötektik oluşumuna neden olabilecek empüriteler, refrakterin yüksek sıcaklıkta kolayca deformasyonuna ve aynı zamanda kimyasal aşınmaya karşıda refrakterin dayanımının düşmesine neden olmaktadır [3].

Alüminyum oksit: Alüminyum oksit (Al_2O_3) yaygın kullanım alanına sahip çok önemli bir oksit seramik olup yıllık üretim yaklaşık 35 milyon tonun üzerindedir (1993 verileri). Bu üretimin yaklaşık % 93'ü alüminyum metalinin üretiminde kullanılmaktadır. Kalan miktar aşındırıcı ve parlaticı endüstrisinde ve refrakter ve seramik sektöründe yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır [19].

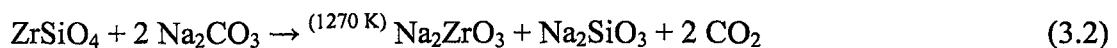
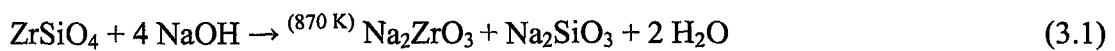
Yüzde 99.99 safiyette olan tozlar hariç tüm Al_2O_3 tozları Bayer Prosesi ile boksit mineralinden üretilmektedir. Bu işlemden ıslak alkali yöntemi kullanılmaktadır. Yöntemde sodyum alüminat oluşturmak suretiyle Al_2O_3 'i Fe_2O_3 ve diğer oksitlerden ayrıştırılmaktadır. Hidroliz yöntemi ile sodyum alüminat $Al(OH)_3$ ve daha sonra kalsinasyon işlemi ile Al_2O_3 'te dönüştürülmektedir. Al_2O_3 seramikler yaygın kullanım alanına sahip olup dayanımlarını %90 oranında 1100°C'nin üzerlerinde sıcaklıklarda dahi koruyabilmektedirler. Bu nedenle kesme takımlarında, aşındırıcılarda, yüksek sıcaklıklarda çalışan yatak ve burçlar gibi çok çeşitli mekaniksel parçalarda kullanılmaktadır. Yüksek safiyette alüminyum oksit tozları alüminyum tabanlı tuzların (sülfat, klorat, nitrat) ayrıştırılması ile üretilirler. Tablo 3.3'deki örnekte olduğu gibi alüminyum oksit tozları, içerisinde bulunan Na_2O ve toplam safsızlık miktarına göre sınıflandırılmaktadırlar [19].

Tablo 3.3. Değişik safsızlıklar içeren farklı Al₂O₃ kompozisyonları [19].

Alümina içeriği (%)	99,0 ¹	99,6 ²	99,8 ²	>99,95 ¹	99,99 ¹
Yüzey Alanı (m ² /g)	6	0.3-0.7	0.7	7-10	6
Kristal Boyutu (μm)	1	6	4.5	>0.5	>0.5
Sodyum Oksit (ağ.-%)	0.3	0.25	>0.1 ³	0.0075 ³	0.0005 ³
Silika (ağ.-%)	0.02	0.03	0.03	0.02	0.0060
Magnetit (ağ.-%)	0.03	0.03	0.03	0.01	0.0020
α-alümina (%)	>80	>80	>95		

1: Alcoa, AR, USA; 2: Martinswerk, Germany; 3: Düşük Na₂O içeriği

Zirkonyum Oksit: Yüksek refrakter özelliği sergileyen diğer bir seramikte zirkonya'dır (ZrO₂) ergime derecesi (2950 K). Büyük oranlarda hacimsel değişimle tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüşüm 1370 K'de gerçekleşir. Bu özelliğinden dolayı saf ZrO₂ yüksek yoğunluklarda ve çatlak oluşumsuz olarak sinterlenebilir mümkün olmamaktadır. Bu nedenle zirkonya seramik tozları bazı katkı maddeleri (CaO, MgO, Y₂O₃, CeO) kullanmak suretiyle sinterlenebilir. Zirkonya tozu üretiminde zirkon (Zirkon kumu diye de bilinir-Zr₂SiO₄) veya beddeleyit (*baddeleyite*) (ZrO₂) minerali kullanılmaktadır. Yöntemde zirkon (Zr₂SiO₄) NaOH veya Na₂CO₃ kullanarak aşağıda verilen yöntemlerden biri ile sodyum zirkonat'a dönüştürülür [19].



Na₂SiO₃'ün su ile uzaklaştırılmasından sonra Na₂ZrO₃, HCl asit kullanılarak ZrOCl₂'e dönüştürülür. Bu su içerisinde çözünür ve sinterleme de kullanılan yukarıda belirtilen maddelerle klorür içerisinde karıştırılır ve hidroliz yoluyla Zr(OH)₄ ve daha sonra kalsinasyon ile ZrO₂'te dönüştürülür. Mikron altı boyutta tozlar üretilebilir. Zirkonya tozları ile seramikler arasında en yüksek mekaniksel mukavemet değerine sahip parçalar üretilebilir [19].

Magnezya(MgO): MgO'nun ergime noktası 2800°C olup refrakter oksitlerin içerisinde en bol bulunandır. Alüminadan daha pahalıdır ve termal genişmesi çok yüksektir. Oksitleyici atmosferde, alüminadan daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Magnezya yüksek sıcaklıklarda kolayca redüklenebilir ve 2300-2400°C sıcaklıklarda buharlaşır. Redükleyici atmosferde yüksek buhar basıncı sebebiyle vakumda 1600-1700°C'nin üzerinde kullanılmaz. Yüksek sıcaklıklarda yoğun magnezyanın, mineral asitlerine, asit gazlara ve rutubete karşı direnci yüksektir. Magnezyanın aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda nötr tuzlara karşı direnci yüksektir. 1800°C'ye kadar karbonla temas halinde kararlıdır. Fakat 2000°C'de karbon ve karbürlerle hızla reaksiyona girmektedir [3].

Magnezyanın en önemli mineralleri manyezit, talk, asbest, dolomit ve spinel'dir. Doğada periklas halinde az miktarda da bulunmaktadır. Magnezya aşırı sinterlenmiş halde, bazik siemens martin çelik fırınlarının tabanında çok miktarda kullanılmaktadır. Ergimiş MgO %96-97 safiyette ve %99'dan daha saf magnezya, pulvarize halde ticari olarak piyasada bulunabilmektedir. Magnezyanın pek çok metalle temasta, alüminadan daha az kararlı olduğu bilinmektedir. Buna mukabil, magnezya potalarının Ni, Fe, Cu ve Pt ergitme için uygun olduğu tesbit edilmiştir. Magnezya aynı zamanda kurşun oksit ve kurşun tuzları içinde kullanılabilir [3].

Bariya(BaO): BaO'nun ergime noktası 1917°C'dir. Fakat yüksek sıcaklıkta yakılmasına rağmen, havada kararlı değildir. Isıtıldığında su, kükürt dioksit ve karbon dioksit ile derhal reaksiyona girer. Baryum oksit, baryum peroksit (BaO₂) olma eğilimi gösterir ve kuvvetli curuflaştırıcıdır. En önemli baryum mineralleri, sülfat(barit) ve karbonat (vitherit) yapıda olanlardır. Baryum birçok feldspat ve karışık silikatlar içerisinde iz halinde bulunmaktadır. BaO genellikle amorf olarak kabul edilse de hegzagonal ve kübik formları da bilinmektedir [3].

Berilya(BeO): Berilyanın ergime noktası 2550°C ve özgül ağırlığı sadece 3,01 gr/cm³'dür. Termal kararlılığı ve özellikle redüksiyona karşı direnci çok yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda karbon ile redüklenmeye karşı en dirençli oksittir. BeO'nun ısı iletkenliği son derece yüksek olmasına rağmen elektrik iletkenliği çok düşüktür.

BeO düşük sıcaklıklarda nispeten zayıftır. Fakat 1600°C sıcaklıklara kadar mekanik özellikleri oldukça sabit kalır ve 1600°C'de basma mukavemeti en yüksek oksitlerden biridir. BeO hegzagonal yapıda nispeten pahalı ve toksikdir. BeO'nun toz ve duman halinde vucuda girmesi engellenmelidir. Berilya yer kabuğunda %0,47 oranında bulunur. Berilyum oksidin önemli bir kısmı beril mineralinden sağlanır ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Yüksek safiyette BeO, $\text{Be}(\text{OH})_2$ 'ın 1200°C'den 1800°C'ye kadar kalsinasyonu ile elde edilmektedir. [3].

Yitriya (Y_2O_3): Yitriyanın ergime noktası 2410°C olup havada oldukça kararlıdır ve kolayca redüklenmez. Karbon dioksiti absorbe eder ve asitlerde çözünür. Yitriya, Nerst lambalarında flaman olarak, torya ve zirkonya ile alaşım halinde az miktarda kullanılmaktadır. Zirkonyaya ilave edildiğinde yapısını kübik yapıda kararlı kılar. Başlıca yitriya mineralleri, gadolinit, xenotim ve fergusonit'tir. Bunlardan gadolinit ($\text{FeO} \cdot 2\text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), en önemli mineral olup Teksas civarında bolca bulunmaktadır. Yitriya, fluorit yapısına benzer olarak kübik yapıdadır. Yitriyanın fevkalade refrakter olması ve birçok atmosferde kimyasal olarak kararlı olması sebebiyle, tüp, kayıkçık ve pota olarak özel amaçlar için kullanılmaktadır [3].

Hafniya (HfO_2): Hafniyanın ergime noktası 2777°C olup yüksek sıcaklıklarda refrakter malzeme olarak cazip özelliklere sahiptir. Zirkonyaya benzer şekilde, yüksek sıcaklıklarda kararlı ve kimyasal maddelere karşı ilgisizdir. Hafniyayı zirkonyum minerallerinden saf halde elde etmek çok güçtür. Hafniyum oksit, zirkonyum oksit veya zirkon içerisinde %1-7 katı eriyik halinde bulunmaktadır. Hafniya zirkonya gibi polimorfizma gösterir [3].

Torya (ThO_2): Torya, tüm oksitler içerisinde ergime noktası en yüksek olanıdır. ($3300 \pm 100^\circ\text{C}$) Torya, aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda düşük buhar basıncına sahip olmasının yanında birçok metal tarafından en az etkilenen oksittir. Bununla beraber, termal şok direnci nispeten zayıftır, pahalıdır ve radyoaktiftir. Diğer oksitlere benzer olarak, torya çok iyi kalsine edildiğinde asitlere karşı direnç gösterir. Baziktir dolayısıyla bazik curufa karşı dayanıklıdır. Torya, kübik yapıdadır ve bu yapı zirkonyada olduğu gibi ısıtma ile değişmez. Toryanın ısı iletkenliği alüminadan

daha düşüktür. Fakat genişmesi daha fazladır. Bu iki özellik toryanın termal şok direncinin zayıf olmasına sebep olmaktadır. [3].

3.2.2. Oksit olmayan seramikler

İleri teknoloji malzemelerinin önemli bir bölümü de bor karbür, silisyum nitrid, SiAlON, silisyum karbür gibi oksit olmayan seramikler teşkil etmektedir. Bu seramiklerden bor karbür, dünya bor rezervinin % 70'inin ülkemizde bulunması sebebiyle ülkemiz için diğerlerinden daha farklı bir öneme sahiptir [3].

3.2.2.1. Karbürler

Elementlerin çoğu, nispeten yüksek sıcaklıklarda, karbonla birleşerek M_xC_y şeklinde bileşik oluşturarak karbür ismini alırlar. Karbürler, en yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler olarak bilinmektedir ve sertlikleri de oldukça yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı karbürler önemli mühendislik malzemeleri haline gelmişlerdir. Oksidasyon direncinin zayıflığı, özellikle nemli atmosferde, karbürlerin kullanım alanını sınırlandırmaktadır (SiC hariç). Karbürleri genel olarak tuz benzeri, metal benzeri, elmas benzeri ve metalik olmayan elementlerin karbürleri olmak üzere dört gruba ayırmak mümkündür [20].

Tuz benzeri karbür oluşturan metalik elementler periyodik tablonun I-A, II-A, III-A, III-B, I-B ve II-B grup elementleri ile lantanitler ve aktinitlerden meydana gelmektedir, Ga, In, Tl ve B bu gruba dahil değildir. Çünkü Ga, In, Tl karbür oluşturmaz ve bor ise B_4C şeklinde elmas benzeri karbür oluşturmaktadır. Elmas benzeri karbürler yalnızca B_4C ve SiC' dir. Bu iki karbür son derece serttir ve bunların sertliğini aşan sadece elmadır. Bazen elmas benzeri karbürler içine B_2C de ilave edilmektedir. CO, CS₂ ve CCl₄ gibi metalik olmayan elementlerin karbürleri kovalent bağa sahiptir. Şekilde bazı metal karbürlerinin denge diyagramları ve Tablo 3.4 'de bazı sert malzemelerin sertlikleri kıyaslamalı olarak verilmektedir.

Tablo 3.4. Bazı sert malzemelerin sertliklerinin kıyaslanması [20]

Malzeme	Sertlik Vickers (Kg/mm ²)
Elmas	8000
Bor karbür	5000
Titanyum karbür	3330-4000
Titanyum borür	3400
Silisyum karbür	3400
Alüminyum oksit	3000
Titanyum nitrür	3000
Wolfram karbür(W ₂ C)	3000
Vanadyum karbür	2100-2700
Niyobyum karbür	1900-2500
Krom karbür	1700-2300
Demir borür	2000
Wolfram karbür (WC)	1600
WC+%3 Kobalt	1300
Nitrülenmiş çelik	1200
Sert krom kaplama	1100
Karbürize edilmiş çelik	900
İnşaat çeliği	150
Sertleştirilmiş takım çeliği	650-700

3.2.2.2. Borürler

Metal borürler boşlukta, çok yüksek sıcaklıkta elementlerin doğrudan bileşmesi ya da bir karbon borür (B₄C) ve karbon karışımının bir metal oksitle tepkimesinden elde edilir. B₄C şu anda uygulama alanı bulan bir malzemedir. Başlıca avantajı mükemmel yüksek sertliği ve düşük yoğunluğudur (2,5g/cm³). Bununla birlikte, B₄C'ün üretimi etkili yoğunlaşma için yüksek sıcaklık (>2000°C) gerektiğinden dolayı zordur. Bu sebepten çoğu durumda sıcak presleme gibi basınçla yoğunlaştırılır. Borürler sert, kaynama noktaları yüksek, iyi birer iletkenlerdir. Özellikleri bakımından metallerin ara durum nitrür ve karbürlerine benzer [21,22].

3.2.2.3. Sülfürler

“Sülfürler, cevher mineralleri içinde sayı bakımından önemli bir mineral sınıfıdır. Bu sınıfta selenür, tellür, arsenür ve antimonürler bulunur. Bazı sülfürler mağmatik kayalarda bulunur. Fakat çoğunlukla hidrotermal filonlarda ve indirgen bir ortamda öökeldmiş olan sedimanter kayalarda bulunur. Yerkabuğunda az olmalarına rağmen, sülfürler önemli bir mineral sınıfıdır. Çünkü demirsiz metallerin elde edilmesinde en önemli kaynağı oluştururlar. Sülfürün bileşenleri arasında genellikle iyonik bağ bulunmaktadır. Bir kısmında ise metalik bağ hakimdir. Genellikle opaktır (ışığı geçirmez), parlaklıları metaliktir ve yoğunlukları yüksektir. Yoğunlukları yüksektir. Isı ve elektrik iletkenlikleri iyidir” [23]. Tablo 3.5 sülfürlerin türleri görölmektedir.

Tablo 3.5. Sülfürlerin sıralanması [23]

A₂ X Tipi sülfürler			
Arjantit	Ag ₂ S	Kalkozin	Cu ₂ S
A₃ X₂ Tipi sülfürler			
Bornit	Cu ₅ Fe S ₄		
A X Tipi sülfürler			
Galenit	Pb S	Sfalarit	Zn S
Kalkopirit	Cu Fe S ₂	Nikelin	Ni As
Pirotin	Fe _{1-x} S	Milerit	Ni S
Pentlandit	(Fe, Ni) ₉ S ₈	Kovellin	Cu S
Zinober	Hg S	Realgar	As S
Orpiment	As ₂ S ₃	Bizmutin	Bi ₂ S ₃
A₂ X₃ Tipi sülfürler			
A X₂ Tipi sülfürler			
Pirit	Fe S ₂	Kobaltin	Co As S
Markasit	Fe S ₂	Arsenopirit	Fe As S
Molibdenit	Mo S ₂		
A X₃ Tipi sülfürler			
Smaltin	(Co, Ni) As ₃		
Sülfotuzlar			
A₃ B X₃ Tipi sülfürler			
Ag ₃ Sb S ₃	Ag ₃ Sb S ₃	Ag ₃ Sb S ₃	Ag ₃ Sb S ₃

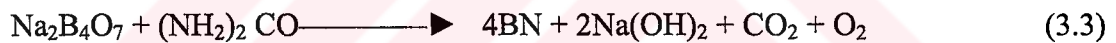
3.2.2.4. Nitrürler

Oksit olmayan teknolojik seramikler içerisinde önemli bir yere sahip olan inorganik nitrür seramikler genel olarak iyonik nitrürler, kovalent nitrürler ve ara yer 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 öneme sahip değildirler. Periyodik tabloda üçüncü ve dördüncü grup elementlerce oluşturulan kovalent nitrürler Paulins'in elektronegatiflik prensipleriyle ölçülenin % 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 yapısından dolayı bu gibi nitrürler metalik özellik gösterirler [24]

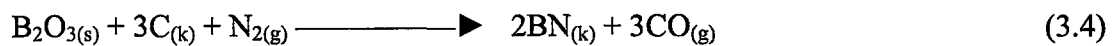
Bor nitrür (BN): Bor nitrür, düşük reaktifliği ve birçok uygulaması olan inorganik bir malzemedir. En sert insan yapısı malzemelerden bir tanesidir. Isıl, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, birçok uygulaması vardır. Farklı uygulamalar ile kullanılmasını sağlayacak şekilde bu niteliklerin çok çeşitli kombinasyonlarını içerir. Malzeme mühendisleri, çok çeşitli elektronik ve elektrik uygulamalarında yararlı olan, mükemmel bir ısıl şok özelliğine ilave olarak elektriksel yalıtkanlığın, yüksek ısıl iletkenliğin alışılmadık beraberliğini bor nitrürde bulmuşlardır [17]. Bor nitrür tozlarının üretim yöntemleri;

- Bor nitrür tozlarının endüstriyel üretimi



- Bor nitrür tozlarının plazma prosesi ile üretilmesi

- Bor nitrür tozlarının karbotermal redüksiyonu



Alüminyum nitrür (AlN): Elektronik ve yapısal seramik olarak iyi elektrik izolasyonu aranan, aşınma ve korozyon direncinin yüksek olması ve ergimiş metale dayanım göstermesi istenen yerlerde kullanılmaktadır. Alüminyum nitrür aynı zamanda elektronik paketlerde taban olarak berilyaya alternatif olarak kullanılmaktadır. Alüminyum nitrürün termal şok dayanımı berilyaya kıyasla %50 yüksektir ve aynı zamanda kopma modülü berilyanınkinin iki katıdır. Diğer taraftan, AlN berilyanın aksine toksik olmayıp saydam ve yarı saydam olarakta üretilebilmektedir. AlN, çeşitli şekillerde sentezlenebilir. Bunların içerisinde en çok uygulananı, alüminyumun doğrudan nitrürlenmesidir. Alüminyum nitrür

termodinamik olarak silisyum nitrürden daha karardır. Fakat rutubetle reaksiyona girme eğilimi fazla olduğundan geniş bir uygulama alanı bulamamıştır [3].

Titanyum nitrür (TiN): Titanyumla aynı özelliklerde üç nitrür vardır. Bunlar TiN, ZrN ve HfN 'dür. Bu nitrürlerin her üçü de yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sertliğe ve metalik yapılarından dolayı metalik iletkenlik özelliğine sahiptir. Bununla birlikte oksitlenmeye dirençleri çok zayıftır. TiN 700°C 'ye kadar oksitlenmeye karşı dirençli iken diğer iki nitrürün oksitlenme sıcaklığı 500°C' dir. N₂ atmosferinde kararlı olan bu nitrürlerden sadece TiN uygulama alanı bulabilmektedir. Bu nitrürler için en sık kullanılan üretim şekli elementin doğrudan nitrürlenmesidir [27].

Silisyum oksinitrür (Si₂N₂O): Si₂N₂O yapısal bir malzeme olarak kullanımı için yeterli araştırması yapılmamış bir refrakter malzemedir. İki ayrı teknikte elde edilmektedir. Yaygın olarak üretimi silisyum ve silisyum dioksit karışımının azot ortamında 1450 °C de reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. İkinci üretim şekli ise silisyum nitrürün (Si₃N₄) ve silisyum dioksitin yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşturmaları ile elde edilmektedir.



İkinci reaksiyonda karışım numune için bir miktar Al₂O₃ katılarak Al₂O₃-SiO₂ sistemde sıvı oluşumu amaçlanmaktadır [27].

Silisyum nitrür (Si₃N₄): Silisyum nitrür, yüzyıldan beri bilinmesine rağmen seramik malzeme olarak geliştirilmesi 1960'lardan sonradır. Silisyum nitrürün mukavemeti, sürünme direnci ve termal şok dayanımının iyi olması nedeniyle yüksek sıcaklıkta çalışan gaz türbün motorlarında, turbo charger rotorlarda, kesici takımlarda, kaynak torç nozulunda ve aşınan parçalarda metallerin yerini almıştır. Yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet (1000°C'de 900 MPa), düşük termal gerilmesi sebebiyle iyi termal şok direnci, bor nitrür (BN) gibi diğer yüksek sıcaklık yapısal malzemeleri ile kıyaslanırsa iyi bir oksidasyon direncine ve çok iyi aşınma direncine sahiptir [3].

BÖLÜM 4. SİLİSYUM NİTRÜR BAZLI SERAMİKLER VE ÜRETİM TEKNİKLERİ

4.1. Silisyum Nitrür (Si_3N_4)

Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde en yaygın kullanım alanı olan mühendislik malzemelerden birisidir. Yüksek mukavemet ve yüksek sıcaklıkta refrakter malzeme olarak geliştirilebilme potansiyeline sahiptir. Si ve N atomları arasındaki kuvvetli kovalent bağ sebebiyle geleneksel sinterleme yöntemleriyle sinterlenemez. Sert ortam şartlarına ve ağır yüklere karşı metallerin ve polimerlerin kötü sonuç verdiği sıcaklıklarda dayanıklıdırlar [25].

Silisyum nitrür, yüzyıldan beri bilinmesine rağmen seramik malzeme olarak geliştirilmesi 1960'lardan sonradır. Silisyum nitrürün mukavemeti, yüksek oksidasyon direnci, düşük yoğunluk, sürünme direnci ve termal şok dayanımının iyi olması nedeniyle yüksek sıcaklıkta çalışan gaz türbün motorlarında, rulman üretiminde, turbo charger rotorlarda, kesici takımlarda, kaynak torç nozulunda ve aşınan parçalarda metallerin yerini almıştır. Yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet, düşük termal gerilmesi sebebiyle iyi termal şok direnci, bor nitrür (BN) gibi diğer yüksek sıcaklık yapısal malzemeleri ile kıyaslanırsa iyi bir oksidasyon direncine ve çok iyi bir aşınma direncine sahiptir [3]. Ayrıca bu malzemelerde safiyet büyük önem taşır. Özellikle malzemelerin yüksek sıcaklıklarda mukavemetlerini koruyabilmeleri safsızlık ve katkı elemanlarının yapı içerisindeki oranlarına bağlıdır [19].

4.1.1. Silisyum nitrür 'ün kullanım alanları

Silisyum nitrür (Si_3N_4), oksit dışı nitrür seramikler içerisinde yer alan üstün mekanik ve termo-mekanik özellikleri olan bir teknolojik seramik malzemedir. Sahip olduğu sertlik, aşınma direnci, düşük ısıl genleşme katsayısından dolayı mükemmel ısıl şok direnci gibi özelliklerinden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda yüksek performans gerektiren uygulamalar için aranan bir malzeme konumundadır.

Si_3N_4 esaslı seramikler demir dışı metaller tarafından kolayca ısılatılamazlar. Bu nedenle endüstride çok faydalı bir refrakter olarak alüminyum endüstrisinde, çeşitli tüplerin ve termokupl kılıflarının imalatında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için demir çelik sektöründe belli alanlarda kullanılmaktadır. Alüminyum dökümünde, alüminyum ile temas eden yerlerde kullanılabilir [26].

Si_3N_4 , son 20–25 yıldır üzerinde en fazla araştırma yapılan malzemelerden biridir. Tablo 4.1'de uygulama alanları görülmektedir. 1971 yılında A.B.D. savunma bakanlığı tarafından geliştirilmesi istenen seramik motor programı için yukarıda belirtilen özellikleri nedeni ile uygun malzeme olarak seçilmiştir. Çalışmaların önemli bir kısmı, silisyum nitrür valfler, aşınma tamponları, piston pimleri, turbo-charger pervaneleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Dizel motorlarda yoğun Si_3N_4 esaslı seramik malzemeler fazla aşınmaya maruz kalan klasik çelik parçaların yerini almaya başlamıştır. Motorda düşük ısı kaybı için silindir gömleği ve piston başlığı gibi alanlarda denemeleri aktif olarak devam etmektedir. Yüksek performans gerektiren türbin kanatlarında düşük sürtünme katsayısından dolayı bilyeli rulmanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Metal işleme bileşenlerinde, tel çekme hadde makaraları, takım uçları, demir dışı ve kompozit malzemelerin işlenmesinde ve metal ergitme parçaları olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ısı kalkan plakaları ve ısı izoleli seramik tuğlalarda da kullanım alanı bulunmaktadır [27].

Tablo 4.1. Si₃N₄ Seramiklerinin Uygulama Alanları [27]

Motor Parçaları	Piston, Silindir astarı, Bujiler, Ateşleyiciler, Pervaneler, Vanalar
Aşınmaya ve Korozyona Dayanıklı Parçalar	Yataklar, Patlama memeleri, Nozullar, Kimyasal Sıvı Pompalama Parçaları
Metal İşleme Bileşenleri	Tel Çekme Hadde Makaraları, Çelik İşleme Parçaları, Metal Ergitme Kılavuzları
Aletler	Kesici Aletler Isı Kalkan Plakaları, Isı İzoleli Seramik Tuğlalar.

4.1.2. Silisyum nitrür'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Toz halinde üretilen Si₃N₄ malzemeler α ve β Si₃N₄ olmak üzere iki farklı poliformik yapıda kristallenmekte ve her iki yapıda da hegzogonal kristal kafes yapısına sahiptir. α ve β silisyum nitrürün c-kseninin yönü boyunca olan kafes uzaklığında farklılık gösterirler. α - Si₃N₄'ün c eksenindeki tekrar mesafesi β - Si₃N₄'kinin yaklaşık iki katıdır. α silisyum nitrürün artan sıcaklıkla β silisyum nitrüre dönüşen, enerji zengini, yarı kararlı bir biçimdir. Tablo 4.2'de hesaplanmış yoğunluklarıyla birlikte α ve β - Si₃N₄'ün birim hücrelerinin boyutları verilmiştir [28].

Tablo 4.2. α ve β -Si₃N₄'ün birim hücre boyutları ve yoğunluk değerleri [29]

Yapı	a(Å)	c(Å)	ρ (g/cm ³)
α - Si ₃ N ₄	7.748	5.617	3.190
β - Si ₃ N ₄	7.608	2.911	3.202

β yapısı α 'nın eriyik veya buharlaşmasıyla meydana gelir. Silisyum nitrür, silisyum ile azotun 1200 °C üzerinde doğrudan reaksiyonu ile üretilir. Nitrürleşme reaksiyonu şiddetli ekzotermik olup prosesin sıcaklığını kontrol etmede güçlük çıkarmaktadır.

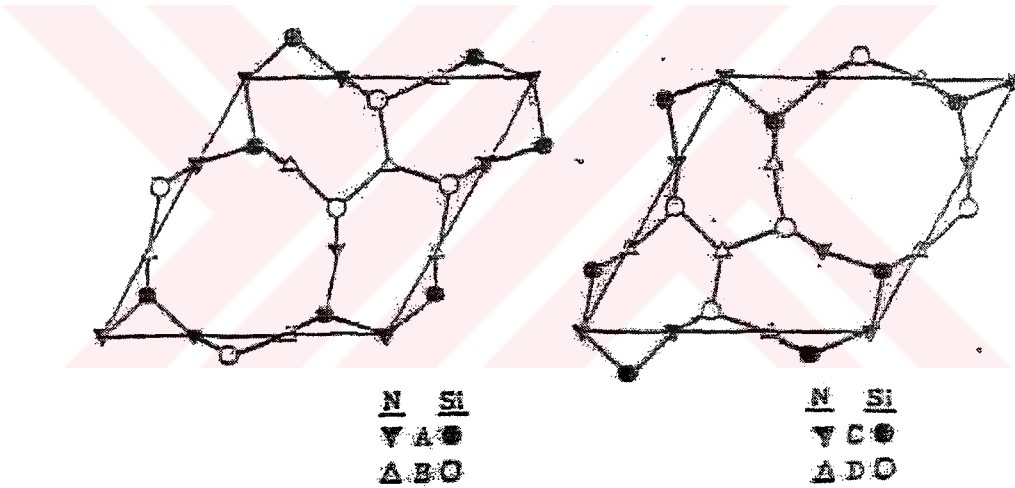


Silisyum nitrür normal basınç altında ergimez. Fakat azot ile sıvı silisyuma parçalanır. Ayrışma hızı 1800 °C'nin üzerinde oldukça şiddetlidir. Bu nedenle saf

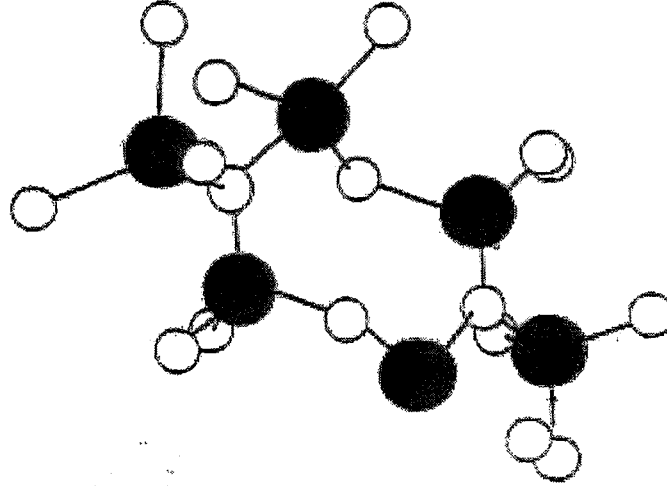
silisyum nitrürün %100 densifikasyonu mümkün değildir. Bu konudaki gelişme ancak sinterleme katkı maddelerinin ilavesi ile sağlanır [30].

4.1.2.1. Alfa silisyum nitrür (Si_3N_4)

Silisyum nitrürün 1400°C 'ye kadar kararlı olan bu polimorfu düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Hegzagonal yapıya sahip olup, 3 boyutlu kovalent paylaşılmış ağ oluşturan Si_3N_4 tetrehedraları içerir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de Si-N tabakaları ABCDABCD... şeklinde bir dizilim gösterirler (Şekil 4.1-4.2). $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ise ABAB... şeklinde bir sıralanmaktadır. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e göre, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'deki ekstra CD tabakasının varlığı, bu tabakanın AB tabakası üzerinde c- kayma düzleminde hareketiyle ilgilidir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'deki daha uzun dizilim nedeniyle bu polimorf daha sert bir yapıya sahiptir [31].



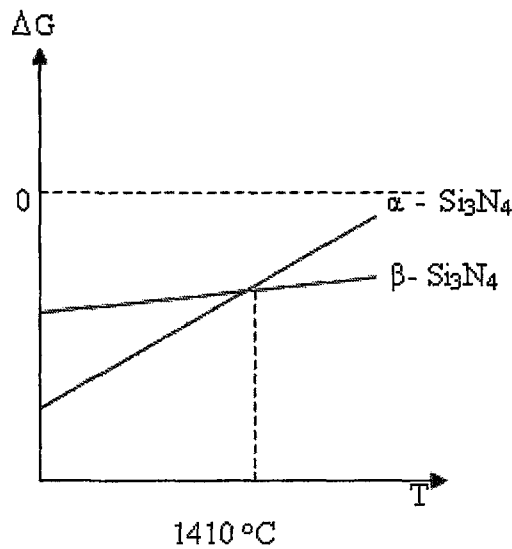
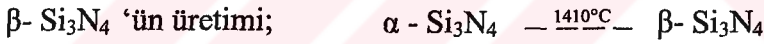
Şekil 4.1. Si_3N_4 'deki tabakalı kristal yapılar $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ABCD) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ABAB) [28]



Şekil 4.2. Birbirlerine kenarlardan bağlı SiN_4 tetrahedralardan oluşan $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ yapısı [28]

4.1.1.2. Beta silisyum nitrür ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)

Genel formülü $\beta\text{-Si}_3\text{O}_4$ seklindedir. 1400 °C'ye kadar kararlı olan $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, bu sıcaklığın üzerinde $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşmektedir. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tüm sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. α yapıdaki Si_3N_4 'den $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ü elde etmek için $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ü 1410 °C'nin üzerine ısıtırız. Bu arada unutulmaması gereken bir şey var ki oda $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'den $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşümün tek yanlı yani geri dönüşümsüz olmasıdır [30].



Şekil 4.3. Si_3N_4 'ün polimorflarının serbest enerji durumu [30]

1410 °C'den sonra β - Si_3N_4 'nin serbest enerjisi α - Si_3N_4 'den daha düşüktür (Şekil 4.3). Dolayısıyla daha kararlı olduğundan yüksek sıcaklık uygulamalarında β - Si_3N_4 'ü tercih ederiz. α - Si_3N_4 oksijence zengin bir polimorf iken, β - Si_3N_4 oksijence zengin değildir. Si ve N atomlarını içeren tabakalar yukarıda da belirtildiği gibi, ABAB... şeklinde bir dizilim gösterirler. Her ne kadar α - Si_3N_4 kristal yapısı, β - Si_3N_4 'e göre daha yüksek sertliğe sahip olsa da, β - Si_3N_4 mühendislik uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü bu form, çubuksu mikro yapısı nedeniyle kendinden takviyelidir ve bu da tokluk ve mukavemet açısından önemlidir [30].

Tablo 4.3. Silisyum nitrürün kristalinin tipik özellikleri [32]

Ayrışma Sıcaklığı	1900°C
Yoğunluk (gr/cm^3)	
Yoğun Si_3N_4	Teorik yoğunluğun %90-%100'ü
Reaksiyon bağlı Si_3N_4	Teorik yoğunluğun %70-%88'i
Termal genleşme katsayısı (20–1500 °C)	2.9–3,6
Termal iletkenlik (W/mK)	
Yoğun Si_3N_4	15–50
Reaksiyon bağlı Si_3N_4	4–30
Termal difüzyon katsayısı(cm/sn)	
Yoğun Si_3N_4	0.08–0.29
Reaksiyon bağlı Si_3N_4	0.02–0.22
Spesifik ısı ($\text{J}/\text{kg}^\circ\text{C}$)	700
Elektriksel direnç (Ωcm)	10^{13}
Mikro sertlik (Vickers, MN/m^2)	1600–2200
Young modülü (GN/m^2)	
Yoğun Si_3N_4	300–330
Reaksiyon bağlı Si_3N_4	120–220
Eğme mukavemeti (MN/m^2)	
Yoğun Si_3N_4	400–950
Reaksiyon bağlı Si_3N_4	150–350
Kırılma tokluğu (MN/m^2)	
Yoğun Si_3N_4	3.4–8,2
Reaksiyon bağlı Si_3N_4	1.5–2,8

4.1.3. Si₃N₄ seramik tozlarının üretimi

Kovalent bağı Si₃N₄ önemli seramik hammaddelerindedir. Bunun sonucu silisyum nitrür bağı malzemelerin birçok özellikleri de kovalent bağı getirdiği yüksek bağ enerjisi nedeniyle çok iyidir. Fakat ergime sıcaklığı yüksek olduğu için silisyum nitrür döküm teknikleriyle değil toz metalurjisi yöntemiyle üretilebilir. En ekonomik üretim yöntemini bulmak sürekli çalışmalar yapılmaktadır. Bu yönde çalışmalar büyük hızla devam ederken silisyum nitrür üretiminde ortaya konan en önemli üretim yöntemleri Tablo 4.4 'de verilmektedir [24].

Katı hal reaksiyonu kinetik olarak çok yavaştır. Uzun reaksiyon zamanına ve yüksek reaksiyon sıcaklığına ihtiyaç vardır. Katı hal reaksiyonu sonucu kaba silisyum nitrür üretilir ve silisyum nitrürün öğütülmesi ve artırılması gerekir. Yanma ile sentezleme yönteminde 700 atm 'in üzerinde bir azot basıncına ihtiyaç vardır. SiCl₄ ve NH₃ 'ün buhar-faz reaksiyonunda ince film şeklinde silisyum nitrür üretilir. Fakat bu yöntem kütle halinde silisyum nitrür toz üretimi için uygun değildir. Silisyum dimidenin bozunumunda ise 1600°C üzerinde bir sıcaklığa ihtiyaç vardır. Elde edilen elyaf yapıdaki silisyum nitrürün işlenmesi de oldukça zordur [24].

Tablo 4.4. Sentezleme ile Değişik Si₃N₄ Üretim Yöntemleri [24]

İŞLEM	GENEL REAKSİYON
Metalik Silisyum Tozunun Sinterlenmesi	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 \xrightarrow{1200-1500^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4$
SiO ₂ 'in Azot Ortamında Karbo-Termal İndirgenmesi ve Nitrürleşmesi	$3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + \text{N}_2 \xrightarrow{1200-1700^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$
Yanma ile Sentezleme	$3\text{Si} + \text{N}_2 \xrightarrow{700\text{ atm}} \text{Si}_3\text{N}_4$
Buhar-Faz Reaksiyonu	$3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{1100-1350^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$
Silisyum Dimide 'nin Çökmesi ve Bozunumu	$\text{SiCl}_4 + 6\text{NH}_3 \xrightarrow{-30 (+70\text{ oC})} \text{Si}(\text{NH})_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$ $3\text{Si}(\text{NH})_2 \xrightarrow{1600^\circ\text{C}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$
Lazerle Sentezleme	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{CO}_2 \text{ Lazer}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$
Plazma ile Sentezleme	$3\text{Si}_3\text{H}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Plazma}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Plazma}} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$

4.1.3.1. Silisyumun doğrudan nitrürleşmesi

Çeşitli toz üreticileri tarafından en çok kullanılan yöntemdir. Tepkime formülünden görüldüğü gibi, N₂ veya NH₃ atmosferine ince silisyum tozu kontrollü koşullarda konur ve sıcaklık 1200°C'ye çıkartılır. 1400°C ile 1500°C arasında nitrürleme tamamlandıktan sonra öğütme ve gerekirse arıtma işlemleri uygulanır.



Bu tepkime şiddetli ısı verici olup, sinterleme için malzemelerde istenen α oranını yüksek tutmak zordur. Kritik nokta sıcaklık yükselmesinin tutulup nitrürleme tepkimesinin ilerlemesinin sağlanmasıdır. Bu yöntemde, Si₃N₄ tozunun saflığını kontrol eden ana faktörler, silisyum saflığı ve tane iriliğidir. Silisyum nitrür tozunda kalan demir, alüminyum, kalsiyum gibi katışıklar sinter bünyenin özellikleri üzerinde önemli etkiler yaratır. Tozdaki oranına göre, başlangıç maddesi silisyum içindeki alüminyum olumsuz bir faktörken, demir olumlu bir faktör olarak etkilidir [24].

4.1.3.2. Silisyum halojenürlerin nitrülenmesi



Silisyum di imidin pirolizi için tepkime formülü (sıvı faz, vs.)



Gaz-fazı sentezinde SiCl_4 veya benzer bir gaz 1000 °C ile 1200 °C arasında NH_3 ile tepkimeye girer ve amorf Si_3N_4 oluşur. Bundan da ısıl işlem sonrasında α şekli elde edilir. Burada kalan klorun uzaklaştırılması gerekmektedir. İmid pirolizi yönteminde tepkime normal veya daha düşük sıcaklıkta organik bir çözücüde olur ve di imid oluşur. Bu da 1200°C ile 1350°C arasında N_2 veya NH_3 atmosferinde ısıtılarak amonyak uzaklaştırılır ve kristalleşme olur [33].

Bu yöntemlerle daha önce verilen yöntemlerden daha yüksek saflıkta ve çok ince toz elde edilir, fakat teknoloji ile ilgili tozların oksitlenmesinin önlenmesi, iyi ham preslenmiş parçaların üretimi gibi yüzeysel sorunlar vardı ki bunların ileride geliştirilmesi gereklidir. Başlangıç malzemesinin fiyatı yüksek olmakla birlikte kimyasal işlemler olarak büyük üretimde fiyat indirilmesi mümkündür. Gelecekte seramik malzeme üretiminde dikkate alınacak yöntemler arasındadır. Şu anda birkaç Japon ve diğer ülke firmaları bu yöntemlerle pilot ölçekte üretim yapmaktadır [33].

4.1.3.3. Sıvı faz prosesleri

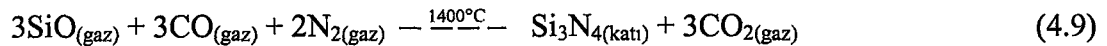
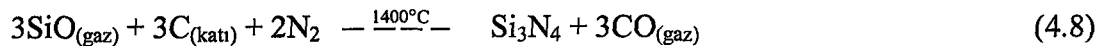
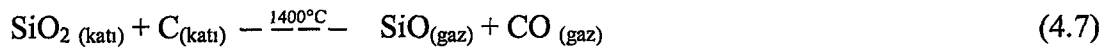
Silisyum nitrür birkaç farklı kimyasal metotla toz olarak üretilen insan yapımı bir bileşiktir, İyi özelliklere sahip olan bu parçaları üretmek için tozlar sinterlenir. Malzemenin rengi koyu griden siyaha doğru değişir. Yüzeyi çok düz ve yansıtıcı olacak şekilde parlatılabilir. Bu da parçalara çarpıcı bir görünüm verir. Yüksek kaliteli standart α -silisyum nitrür (Si_3N_4) tozu, genellikle sıvı fazda silisyum di imit [$\text{Si}(\text{NH})_2$] ara prosesiyle üretilir. Bu proses iki aşamadan meydana gelir: (1) Silisyum

tetraklorür (SiC_4) ve amonyaktan (NH_3) $\text{Si}(\text{NH}_2)$ oluşumu, (2) NH_3 'ün kalsinasyonu ve kristal $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün oluşumu. Gaz veya sıvı NH_3 ile gaz veya sıvı SiC_4 'ün kullanıldığı birkaç değişik proses vardır (gaz NH_3 -sıvı SiC_4 , sıvı NH_3 -sıvı SiC_4 , sıvı NH_3 -organik seyreltik SiC_4 , buhar halde SiC_4 -sıvı NH_3).

Ticari proseste reaksiyon sıvı NH_3 ile çözücü karışımında çözülmüş SiC_4 arasındaki ara yüzeyde meydana gelir. Çözücü karışımındaki SiC_4 'ün seyreltilmesi reaksiyon ekzotermalliğini azaltır ve prosesin daha iyi kontrol edilebilmesine olanak tanır. Amonyum klorür (NH_4Cl) reaksiyonun yan ürünü olarak üretilir. Sıvı faz reaksiyonuna ek olarak bu proseste yapılan diğer işlemler yıkama, filtrasyon, kurutma ve kalsinasyondur. Diğer proses basamakları, reaksiyona girmeyen SiCl_4 ve NH_3 'ün geri dönüşümüdür [17].

4.1.3.4. Karbo-termal indirgeme – nitrürleme (KTİN)

Karbo-termal redüksiyon yöntemiyle non-oksit seramiklerin üretimi, diğer toz üretim yöntemlerine nazaran tek bir reaksiyon kademesinde gerçekleşmesinde dolayı avantajlıdır. Bu yüzden karbo-termal redüksiyon yöntemi en ekonomik toz üretimi yöntemidir. Ayrıca karbo-termal redüksiyon yönteminde klor gazı ve HCl gibi çevreye zararlı atıklar oluşmadığından çevre koşulları göz önüne alındığında diğer toz hazırlama yöntemlerine nazaran da avantajlıdır. SiO_2 'den karbo-termal indirgeme ve nitrürleme ile Si_3N_4 toz eldesi ilk olarak 1925 yılında uygulanmış ve özellikle 1970'li yıllardan sonra geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Aşağıda verilen reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Karbotermal indirgeme ve nitrürleme de sıcaklık, C/SiO_2 molar karışım oranı, deney süresi, nitrürleme ortamının basıncı ve ortamdan geçen azot miktarı deney sonucunu etkileyen parametrelerdir. C/SiO_2 karışım oranı: Si_3N_4 oluşumu için gerekli olan

C/SiO₂ stokiometrik molar oranı 2/1 olduğu bilinmektedir. Fakat karbon miktarının artması reaksiyonu hızlanmakta ve nitrür dönüşümünü artırmaktadır. Yaygın kanı C miktarının SiO₂ 'den normal stokiometrik orana göre 4 veya 5 kat daha fazla olmasıdır. Karbon miktarının artması 4 kat ve altında bir problem meydana getirmezken, stokiometrik molar oranın 5 kat veya bunun üzerine çıktığında SiC oluşumu gözlenmiştir [34].

Kullanılan hammaddelerin içerdiği safsızlıklar açısından bakıldığında nitrürleme işlemi için gerekli karışım tozlar hazırlanırken silika ve karbon karasının saflık derecesinin yüksek olması gerekmektedir. Fakat %100 saflıkta toz malzeme üretmek mümkün değildir. Tozlardaki safsızlıklar tozun kaynağından veya üretim aşamalarından kaynaklanmaktadır. Normal, şartlar altında 1400°C' de yapılan nitrürleme işleminde yaklaşık olarak %90 α-Si₃N₄ ve %10 β-Si₃N₄ oluşmaktadır. Fakat karışım tozun sahip olduğu özellikle oksit bileşikleri α - Si₃N₄ ve β-Si₃N₄ faz oranları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Nitrürleme işlemi sonucunda ilk önce α - Si₃N₄ oluşurken, Fe, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O ve V₂O₅ gibi kalıntı oksitlerin, oluşturdukları düşük ergimeli ötektik yapıların etkisi sonucunda α- Si₃N₄ yerine kolayca β- Si₃N₄ oluşumu gerçekleşir [34].

4.2. SiAlON Seramikleri

SiAlON silisyum, alüminyum, oksijen ve azotun baş harflerinden oluşmuştur. SiAlON birkaç yolla üretilebilir. Fakat tipik olarak Si₃N₄, Al₂O₃ ve AlN'ün yüksek sıcaklıklarda reaksiyonuyla üretilir. SiAlON, orijinal bileşenlerinin değişik miktarlarıyla elde edilen bileşimlerin genel adıdır. SiAlON'un avantajları, düşük termal genişleme katsayısı ve iyi oksidasyon direncidir. Potansiyel uygulama alanları, silisyum nitrürüne benzerdir (otomotiv parçaları, makine takım parçaları gibi). Bununla birlikte, SiAlON'un kimyası karışıktır ve yeniden üretilebilirlik ticari olarak daha başarılı olmasının önündeki temel engeldir [35].

Gelişmiş seramik tozlarını elde etmek için doğal hammadde kullanma eğilimleriyle uyumlu olduklarından alümina silikat minerallerinin karbo-nitrürleme reaksiyonları (eşzamanlı nitrürleme ve karbonla redüksiyon) büyük bir teknolojik değere sahiptir.

İyi karakterize edilmiş minerallerden elde edilen seramik tozları, seramik parçalarının üretiminde katkıların seviyesini kontrol etmek için önceden saflaştırılır. Alümina silikat minerallerinin karbo-nitrüleme reaksiyonları, reaksiyon koşullarına ek olarak hammaddelere de dayanan SiC-oksinitrür karışımlarıyla çok çeşitli azotlu ürünleri elde etmeye izin verir. Sonuç olarak, reaksiyon ürünlerini öngörmek için reaksiyon mekanizmasını bilmek önemlidir [36].

Büyük bilimsel ve teknolojik ilgi sonucu meydana gelen β -SiAlON'lar, O'-SiAlON'lar, çok tipli SiAlON'lar, vs. gibi fazlar bu sisteme aittir. β -SiAlON'lar, örneğin; metal işleme için kesme aletleri üretimi, ekstrüzyon makineleri (kalıplar, boru tesisatları, kılavuzlar) için matrisler ve diğer bileşenler, gaz türbinleri için motor bileşenleri gibi teknolojik uygulamalarda en önemli fazlardır. Silisyum nitrür ile SiAlON arasındaki ilişki bakırla pirinç arasındaki ilişkiye benzer. Saf bakır yumuşak ve mukavemeti düşürürken, %40 çinko ilavesiyle, bakır atomları yapıda herhangi bir değişim meydana getirmeksizin çinko atomlarıyla yer değiştirdiğinde, bakıra nazaran daha sert ve mukavemetli ve daha düşük sıcaklıkta ergiyen dolayısıyla daha kolay üretilen bir alaşım oluşur [37].

SiAlON malzemeleri, sahip oldukları üstün mekaniksel, kimyasal ve ısıl özellikler sebebiyle mühendislik uygulamaları için oldukça avantajlı malzemelerdir. Mühendislik uygulamalarında kullanılan iki tip SiAlON seramiği vardır. Birincisi, SiAlON familyasının ilk üyesi olarak β -Si₃N₄ yapısından elde edilen β -SiAlON'dur. β -Si₃N₄, Al₂O₃ ile etkileşime girdiğinde Si⁴⁺ iyonlarının bir kısmının yerini Al³⁺ iyonları, N³⁻ iyonlarının bir kısmının yerini de O²⁻ iyonları alır, SiAlON katı çözeltilisini oluşturur. [β -SiAlON; Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} (z≤4.0)]. β -SiAlON seramiklerinin mikro yapısını β -Si₃N₄ gibi aspekt oranı yüksek (iğnemsitaneler) oluşturmaktadır. Bundan dolayı da kırılma tokluğu oldukça yüksektir. (8 MPa^{1/2}) [38].

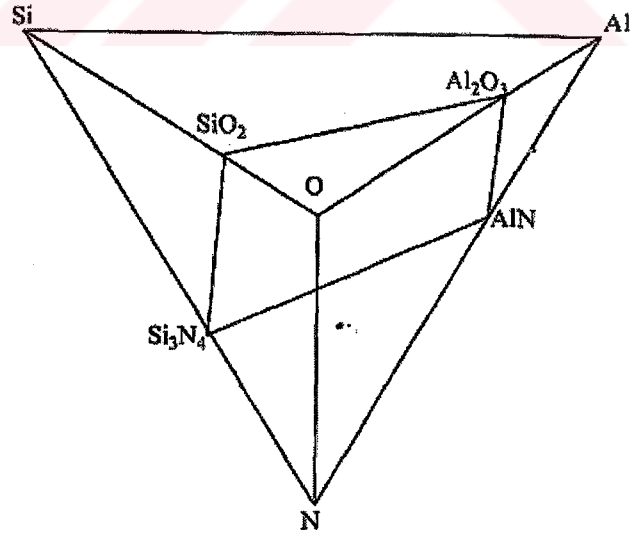
İkinci bir tip katı çözelti olan M-Si-Al-O-N, α -Si₃N₄ esaslı sistemde oluşur ve α -SiAlON olarak bilinir. Burada M; Li, Mg, Ca, Y, Ln (Yb ile Nd arasındaki tüm nadir elementler) gibi bir metal katyonunu temsil etmektedir. farklı katyonlarla stabilize edilebilen α -SiAlON'ların kararlı olduğu faz bölgesi, yapıyı kararlı tutan katyonların yarı çaplarına bağlıdır ve iyon yarı çapı azaldıkça α -SiAlON'un kararlılık bölgesi

genişlemektedir. Bundan dolayı da Yb^{3+} ($0,86\text{\AA}$) katkılı α -bölgesi, aynı sıcaklıkta Nd^{3+} ($0,99\text{\AA}$) katkılı α bölgesinden çok daha geniştir. Şekil 4.5 Si-Al-O-N sisteminin davranış diyagramı 1700°C 'lik bir sıcaklıkta ikili salt bir sistem olarak gösterilmiştir. α ve β -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması Tablo 4,5 de verilmiştir [38].

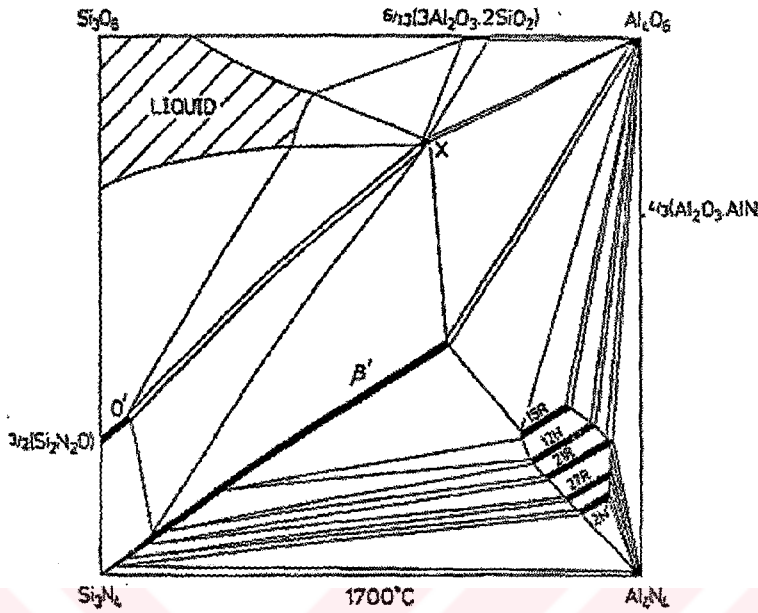
Tablo 4.5. α ve β -SiAlON seramiklerinin genel karşılaştırılması [38]

	Avantajlar	Dezavantajlar
α -SiAlON	<ul style="list-style-type: none"> Minimum tane sınır fazına sahip tek fazlı SiAlON üretimini sağlar. Yüksek sertlik 	<ul style="list-style-type: none"> Basıncsız sin terlemeyle zor sinterlenir. Sahip olduğu eşeksenli mikro yapı nedeni ile kısmen düşük tokluk
β -SiAlON	<ul style="list-style-type: none"> Ucuz ve kolay sinterlerne tekniği olan basıncsız sinterlenebilir Sahip olduğu çubuksu mikro yapı nedeni ile yüksek tokluk 	<ul style="list-style-type: none"> Daima camsı ya da kristalin tane sınır fazı mevcuttur. Kısmen düşük sertlik

SiAlON sistemi dört bileşenli olup her köşesinde bu elementlerden birinin yer aldığı bir eşkenar dörtgen ile tarif edilir. SiAlON'ların bağları kovalent olmasına rağmen, elementlerin normal yüklerini ve yük ekivalentlerini kullanmak bu sistemleri kolay tarif etmek açısından avantajlıdır [39].



Şekil 4.4. Si-Al-O-N sisteminin eşkenar dörtgenle gösterimi [28]



Şekil 4.5. 1700°C 'de Si_3N_4 - SiO_2 - AlN - Al_2O_3 faz diyagramı [28]

Şekil 4.5'de gösterilen sistemde AlN köşesine yakın oluşan 6 faz vardır ki bu fazlar birbirlerine yapısal olarak çok benzer olup wurtzite tipi AlN bileşiğindeki atomik düzene dayanır. Bu fazlar $4 < m < 9$ olduğu yerde $(\text{Si}, \text{Al})_m (\text{O}, \text{N})_{m+1}$ tipinin sabit metal/metale oranının çizgileri boyunca bir katı çözeltili dağılımı gösteren çoklu fazlar serisi sergiler. Yani bu fazların yapısı, metal (Al, Si) / ametal (O, N) oranına dayanır. Bunların homojenlik bölgesi M_xX_{m+1} ($4 < m < 10$) formülü ile ifade edilir ve çoğu uygun şekilde Ramsdell sembolleri tarafından sembolize edilir. 8H, 15R, 12H, 21R, 27R VE 2H δ (δ = düzensiz yapıdır) [40].

α -SiAlON seramikleri, β -SiAlON seramikleri ile karşılaştırıldığında, iki büyük avantaja sahiptir. Bunların ilki, başlangıç karışımında bulunan metal oksit, sıvı faz oluşturarak malzemenin yoğunlaşmasını artırır. Buna ilave olarak bu metal katyonu sinterleme sıcaklığında α -SiAlON yapısına girer. Böylece, minimum tane sınır fazına sahip tek fazlı SiAlON seramiği elde edilir. Bu şekilde üretilmiş bir malzemenin sertliği de yüksek olacaktır. Ancak α -SiAlON'un kırılma tokluğu, eş eksenli mikro yapıya sahip olmasından dolayı, β -SiAlON ve β - Si_3N_4 'e göre daha düşüktür. Bu nedenle kırılma tokluğunu arttırmak için son yıllarda çubuksu tanelerden oluşan α -SiAlON üretimi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Chen ve Rosenflanz tarafından yapılan çalışmada ise α - Si_3N_4 başlangıç tozu yerine, çekirdekleştirici görevi yapmak üzere β - Si_3N_4 tozu kullanılarak hazırlanandan elde edilen iğnemsiz mikro yapıya

sahip ve çok az sıvı içerecek şekilde α -SiAlON üretilmiştir. Bu çalışma ile elde edilen α -SiAlON'un oda ve yüksek sıcaklık özellikleri çok iyi olmasına rağmen, üretim tekniği olarak kullanılan sıcak preslemenin oldukça zor ve pahalı bir yöntem olması dezavantajıdır [41].

β -SiAlON, 1300C'e varan oksitlenme ve sürünme direnci ile güçlü bir mühendislik seramiğidir. α -SiAlON'un mükemmel bir sertliği olmakla birlikte β -SiAlON'a göre mukavemeti tokluğu ve oksitlenme direnci daha kötüdür. Özel bir fazın (veya iki fazın kombinasyonu) seçilmesi ile mekanik özelliklerinin optimum olduğu bir kombinasyon tam olarak belirlenebilir. α - β SiAlON kompozisyonları termo dinamik olarak dengede bulunabildiğinden bu şekilde, optimize edilmiş malzeme üretilebilir.

α - β SiAlON yukarıda bahsedilen olumlu özellikleri sebebiyle kesici takım uygulamaları için ilgi çekmiştir. β -SiAlON ve α - β SiAlON kompozitler dökme demir ve nikel bazlı alaşımların işlenmesinde kullanılmaktadır. SiC_w-Al₂O₃ uçların geliştirilmesini takiben, özellikle yüksek hızlarda süper alaşımların işlenmesinde SiAlON kesici takımlarının kullanılması önemli ölçüde azalmıştır. α - β SiAlON'ların dökme demirin işlenmesinde Si₃N₄'le benzer özelliklere sahip olmasına rağmen, SiAlON başlangıç kompozisyonunun AlN içermesinden dolayı sulu ortamda hazırlanması oldukça güçtür. Ayrıca alkolle çalışılması durumunda yüksek maliyet ve kurutma esnasındaki güvenlik faktörlerinden dolayı, halen Si₃N₄ ideal malzeme olarak marketlerde yerini almaktadır. SiAlON kristal kimyasının anlaşılması ile son yıllarda bu malzemeye olan ilgi tekrar artmış, oda sıcaklığında yüksek kırılma tokluk ve yüksek sertlik değerlerine sahip α -SiAlON'lar geliştirilmiştir. Bununla birlikte, SiAlON'un düşük ısıl iletkenliği kesici takım uygulamalarındaki kullanımını sınırlamıştır [42].

4.2.1. SiAlON seramiklerinin morfolojisi

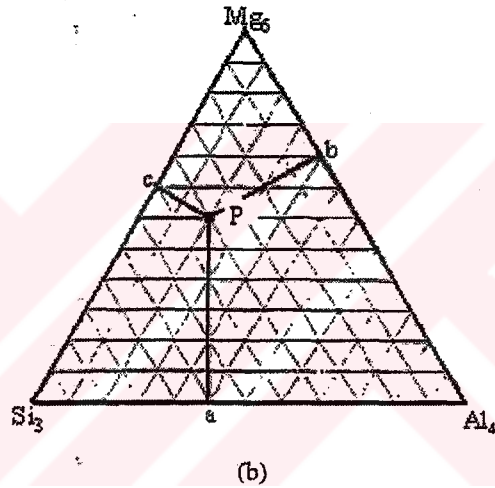
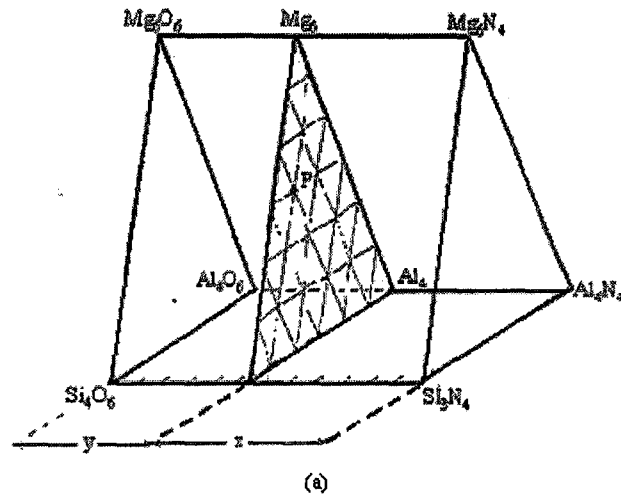
4.2.1.1. α -SiAlON

α -SiAlON, α -Si₃N₄ birim hücresi üzerine kurulu bir katı çözeltilidir. Genel gösterimi M-Si-Al-O-N şeklindedir. Burada M Li, Ca, Y ve C'e den Lu'a kadar bütün nadir

toprak elementlerini kapsamaktadır. α -SiAlON' un birim hücrelerinde iki atomlar arası boşluk vardır ve bu boşluklara ilave atomlar girebilmektedir. α -SiAlON' un oluşumunda iki türlü, yer değiştirme mekanizması görülür. İlk yer değiştirme β -SiAlON' un ki gibi Si ve N atomları, eşit miktarda Al ve O atomları ile yer değiştirir. İkinci mekanizmada ise, Si iyonu ile Al iyonu yer değiştirir. Bu kısmi yer değiştirme sonucunda oluşan yük dengesizliği, yapıya giren ve formülde M ile gösterilen katyon ile korunur [38].

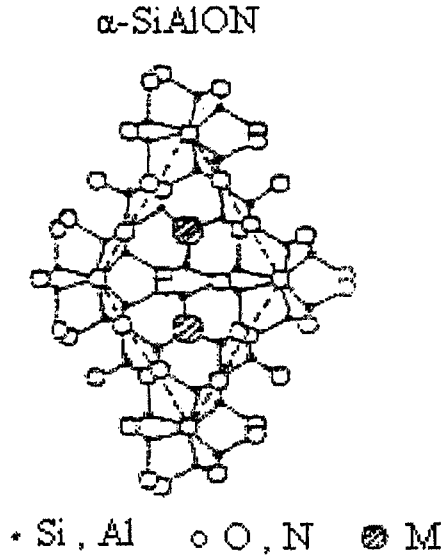
α - Si₃N₄ ile aynı yapıya sahip α -SiAlON'un genel formülü $M_xSi_{12-m-n}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ $x \leq 2$ olup M, α -SiAlON yapısını kararlı kılan katyonu ifade etmektedir. formülasyondaki m değeri α - Si₃N₄'de Al-N ile yer değiştiren Si-N bağ sayısını göstermektedir. Formülasyonda yer alan x değeri m'nin M katyonundaki değerliğine bölünmesiyle elde edilir. M ile gösterilen, α -SiAlON oluşturan elementler Li, Mg, Ca, Y ve nadir toprak elementlerinin La, Ce, Pr ve Eu hariç tümüdür. α -SiAlON seramiklerinin kararlılık bölgesi kullanılan sinterleme ilavesinin boyutuna ve sinterleme sıcaklığına bağlıdır [43].

Burada x, yapıya ne kadar metal atomunun girdiğini; m ve n değerleri ise Si₃N₄ yapısında meydana gelen yer değişim miktarını gösterir. X değeri m değerinin katyonun valans değerine bölünmesiyle elde edilir. α -SiAlON da sıvı faz sinterlemesiyle yoğunlaşır ancak α -SiAlON' u basınçsız sinterlemeye yoğunlaştırmak β -SiAlON'dan daha zordur ve çoğu zaman sıcak presleme gerekebilir. α -SiAlON un oluşumu sırasında metal katyonları yapıya girdiğinden, sıvı faz miktarında azalma görülür. Yoğunlaşmayı zor kılan bu özelliğidir. Ancak tane sınır fazını hemen ortadan kaldıran bu özellik yüksek sıcaklık mekaniksel özellikleri açısından çok avantajlıdır [43].

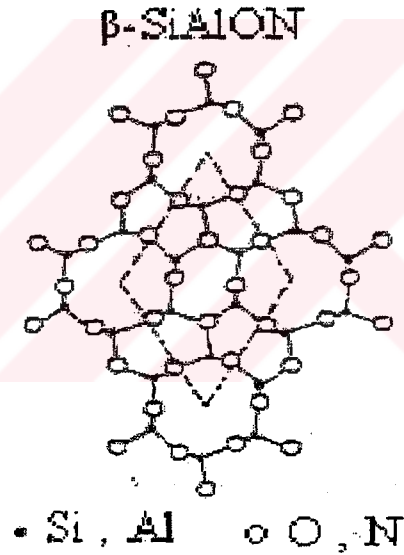


Şekil 4.6. Janecke prizmasını kullanarak a) M-Si-Al-O-N sistemi b) bu sistem üzerindeki P noktasının bulunduğu düzlem [17]

Si-Al-O-N sistemine üçüncü bir metal ilave edildiğinde, sistem M-Si-Al-O-N beşli sistemine dönüşür. Şekil 4.6'da gösterilen Janecke prizmasıyla ifade edilir. Üçüncü metal konsantrasyonu üçüncü boyut olarak dikey gerçekleştirilir. Prizmanın ön üçgenel yüzü nitrürleri, arka yüzü ise oksitleri temsil eder. Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi P noktasının ön yüze olan mesafesi $O/(O+N)$ ekivalentinde konsantrasyon oranını ifade eder. Yine Şekil 4.6'da ki gibi, metal atom konsantrasyonları, ekivalent olarak her üç komponentli sistemde olduğu gibi genel yolla ifade edilir. Prizmadaki her nokta 12 pozitif, 12 negatif değerliğin kombinasyonunu gösterir ve prizmanın kenarı değerlik birimleri ile ölçümlendirilir [17].



Şekil 4.7. c- eksenine dik α -SiAlON yapısının görünümü [34]



Şekil 4.8. c- eksenine dik β -SiAlON yapısının görünümü [34]

4.2.1.2. β -SiAlON

β -SiAlON' lar atomik düzlemlerinden dolayı silisyum nitrüre benzer mekanik ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bunlar, yüksek mukavemet, düşük sürtünme katsayısı, yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet, düşük genleşme katsayısı, yüksek termal şok direnci, yüksek oksidasyon ve korozyon direnci gibi özelliklerdir. Örneğin $z = 3$ olan β -SiAlON' lar da termal genleşme

katsayısı $\alpha=2.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ olup, β - Si_3N_4 'kinden ($3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) daha düşüktür. β - Si_3N_4 'de silisyum, yapının değişimi olmaksızın alüminyumla yer değiştirilebilir. Aşağıdaki denklem gereğince oksijenle eşit bir miktarda nitrojenin yeri de değişebilir.



Bu yüzden $\text{Si}_{6-z} \text{Al}_z \text{O}_z \text{N}_{8-z}$ genel formülü tarafından gösterilen ve β -sialon olarak söz edilen bir katı çözeltili serisi oluşması için β -silisyum nitrit, Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN sisteminde geniş homojen dağılım gösterir. Yani β - Si_3N_4 'lerde yapısal bir bozulma olmadan Si_3N_4 ile Al_2O_3 arasında bir yer alan katı eriyik meydana gelmiştir. Oluşan β - SiAlON 'un genel formülü silisyum nitritin birim hücresi (Si_6N_8) esas alınarak $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_x\text{N}_{8-z}$ şeklinde oluşmuştur. β - SiAlON fazının bileşiminde z değeri 0 ile 4,2 arasında değişebilmektedir. Formüldeki z silisyum atomları ile yer değiştirebilen alüminyum atomlarının sayısını göstermektedir. Bu bileşik kimya terminolojisinde oksinitrit olarak kabul edilmesine rağmen genel olarak ticari kullanımda ve literatürde SiAlON olarak adlandırılmaktadır. β - SiAlON yapısındaki seramik malzeme genellikle Si_3N_4 , Al_2O_3 ve AlN veya Si_3N_4 , SiO_2 ve AlN tozların karışımından üretilmektedir [44].

Yüksek sıcaklıklarda kullanılan malzemenin yüksek sıcaklıkta mukavemet göstermesi isteniyorsa sıvı fazının minimum, sıvı fazın viskozitesi yüksek yani ergime sıcaklığının yüksek olması ve ısı işlemlerle sıvı fazın kristallendirilmesi gerekir. Fakat sinterleme de yüzeyde oluşan SiO_2 oksit tabakası oranı yeterli gelmediğinden sıvı faz oluşturucu ilave oksitler katılır. Bunu 4 bileşenli faz diyagramlarından faydalanarak ne kadar ilave edilmesi gerektiğini buluruz. İlave edeceğimiz oksitin viskozitesinin (yani bağ mukavemetlerinin) yüksek olması gerekir. β - SiAlON 'larda Al oranı(z) artarsa alüminanın özelliğinden dolayı aspekt oranı (boy/en) azalır. z azalırsa aspekt oranı artar, mukavemet oranı artar. Sinterleme için ilave edilen Al_2O_3 oranı az M_2O_3 oranı fazla olursa, β - SiAlON 'un aspekt oranı fazla, mukavemeti de fazla olur [30].

β - SiAlON 'un sertliği sıvı fazın fazlalığından dolayı düşük, kırılma tokluğu (K_{IC}) yüksek, aspekt oranı yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda ise, sıvı fazın azlığından dolayı

α -SiAlON daha üstündür. β -SiAlON' un buhar basıncı katı çözelti olmasından dolayı, buhar basıncı saf çözeltininkinden yani silisyum nitrürünkinden daha düşüktür. Böylece silisyum nitrüre oranla, yapılan ilavelerle birlikte (MgO, Y₂O₃), düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluştururlar. Oluşan bu sıvının miktarının kontrolü basınçsız sinterleme ile malzeme üretimini sağlar. Ayrıca düşük sıcaklıkta sinterleme tane büyümesine engel olur, böylece de küçük tane boyutuyla yüksek mukavemet sağlanır. Bununla birlikte düşük buhar basıncı yüksek sıcaklıkta buharlaşmayı ve ayrışmayı önlediğinden, β -SiAlON termodinamik olarak β - Si₃N₄'den daha stabildir. β -SiAlON' un bazı özellikleri Tablo 4.6'da verilmiştir. β -SiAlON' un z değeri arttıkça termal iletkenlik, termal genleşme katsayısı ve elastik modül azalır [38].

Tablo 4.6. β -SiAlON' un özellikleri [3]

Üç nokta eğme mukavemeti, (20°C)	945 MPa
Çekme mukavemeti, (20°C)	450 MPa
Basma mukavemeti, (20°C)	3500 MPa
Young modülü, (20°C)	300 GPa
Sertlik (20°C)	1800 HV 0.5
Kırılma tokluğu (K _{1c})	7.7 MPa m ^{1/2}
Poisson oranı	0.23
Yoğunluk	3.25 gr/cm ³
Termal genleşme katsayısı	3.06x10 ⁻⁶ /°C
Termal iletkenlik (20°C)	22 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Elektrik direnci (20°C)	10 ¹⁰
Isıl şok direnci (soğutulmuş suda)	900 °C
Sürtünme katsayısı (SiAlON-SiAlON)	0.04

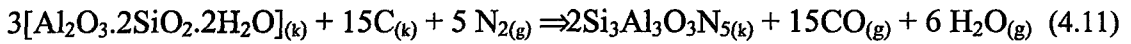
β -SiAlON' ların en başarılı uygulaması, yüksek sertlik, mukavemet, aşınma direnci, termal şok direnci ve termal stabilitesi nedeniyle metallerin işlenmesinde kullanılan kesici uçlardır. Refrakter endüstrisinde yüksek sıcaklıkta çeşitli korozif ortamlara dayanıklı ve termal kararlılıkları yüksek malzemelere olan ihtiyacın artması, ergimiş demir ve demir dışı esaslı metallere dirençli ve termal şok direnci oksit seramiklere

nazaran çok daha yüksek olan β -SiAlON'ların refrakter malzeme olarak geliştirilmesine ve kullanımına neden olmuştur. SiAlON'lar çelik dahil birçok ergimiş metale karşı dirençlidirler. Fakat cürüflardan etkilenirler. SiAlON'lar döküm ve metal püskürtme işlemlerinde kullanılan döküm kalıbı ve vakum kalıbı altında yapılan hassas dökümlerde kullanılan potaların üretiminde kullanılırlar [17].

4.2.2. SiAlON seramik tozunun karbo-termal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) yöntemiyle üretimi

Son yıllarda SiAlON bazlı malzemeler, mükemmel özellikleri, yüksek mekanik özellikleri (sertlik, tokluk, mukavemet vb), kimyasal inert olması, iyi aşınma ve korozyon direnci ve sıradışı termal direnci sebebiyle önemli ve ilgi çekici yapısal seramikler/refrakterler olarak büyük ilgi çekmiştir. Bununla birlikte, bu malzemelerin makul fiyata güvenilir üretimi gerekmektedir [43,45].

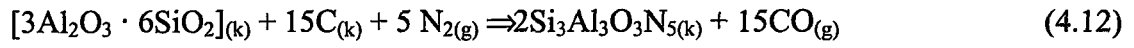
Geleneksel olarak SiAlON bazlı malzemelerin hazırlanması, yüksek saflıkta silisyum nitrür ve çeşitli ilavelerin kullanımını kapsar. Bu yüzden yeni SiAlON malzemeleri veya alternatif üretim yöntemlerinin yoğun bir şekilde araştırılmasına devam ediliyor. Son yirmi yıldır, Lee ve Cutler tarafından bulunan karbo termal indirgeme nitrürleme (KTİN) metodunda büyük gelişmeler kaydedildi [45]. β -SiAlON tozlarının sentezlenmesi için genel reaksiyon aşağıdaki verilen gibidir;



Bu reaksiyon, göreceli olarak basit bir teknikle ve ekonomik olarak ham maddelerden daha düşük maliyete SiAlON'un sentezlenmesi için alternatif bir yoldur. Şimdiye kadar pahalı olmayan mineral malzemelerin (holloysit, montmorillonit, bentonit ve Si ve Al içeren endüstriyel atık) geniş oranda β -SiAlON sentezlenmesinde benzer bir yolla denenmiştir. Bu sonuçlar, β -SiAlON tozlarının bu hammaddelerin çoğundan elde edilebiliyor olduğunu ve KTİN'nin pahalı olmayan ve doğada bol bulunan hammaddeler kullanılarak ekonomik üretim yöntemi olma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir [46].

“SiAlON seramikleri genelde Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN ve sinterlemeye yardımcı olmak için bazı oksit katkılarıyla sinterleme karışımlarıyla 1500°C 'nin üzerinde hazırlanır. SiAlON seramikleri aynı zamanda, kaolen gibi doğal kil mineralleri, karbon ve N_2 gazı kullanılarak aşağıdaki kimyasal reaksiyonu takip ederek karbo termal indirgeme ve nitrürlemeyle toz formunda kolayca elde edilebilir” [47,48].

Şekil 4.11’de görülen reaksiyonda kalsinasyon sonrası suyu uzaklaştırılan mineral KTİN prosesinde Şekil 4.12’de gösterildiği gibi reaksiyona girer.



Kaolen, SiAlON’un sentezlenmesinde gerekli bileşenler için iyi bir kaynaktır. Karbotermal indirgeme ve nitrürleme işlemi öncesinde kalsinasyonda suyun uzaklaştığı zaman kaolenin kimyasal formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ’dir. N_2 gazının akışıyla fazla oksijeni almak için farklı veya monomer formda karbon kaynağı kullanılır [49].

Aynı zamanda, Al veya Al_2O_3 tozlarının az miktarda ilavesiyle SiAlON’un sentezlenmesi için başlangıç malzemesi olarak, montmorillonit, halloysit, bentonit ve vermikulit gibi SiO_2 ve Al_2O_3 ’ca zengin bazı diğer kil mineralleri de kullanılır [43,45,47]. Reaksiyon genelde yavaştır ve yüksek sıcaklıklar kullanılır (yaklaşık 1700°C). Reaksiyonlar aynı zamanda müllit, Si_3N_4 , SiC, AlN oluşumuna sebep olur. Kaolen $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, OH grupları gibi kimyasal olarak bağlı su içeren tabakalı alümina silikattır. Bileşen olarak oksitlerin bulunması durumunda kaolenin formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ’dur. Kaolende Al:Si oranı 1’dir. Kaolenden beta SiAlON üretiminde dikkat edilmesi gereken durum temiz bir reaksiyon olmasıdır [49].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Malzemeler

Karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemiyle ileri teknoloji seramiklerinden SiAlON seramik tozu elde etmek için hammadde olarak KALEMADEN A.Ş.'nin Çanakkale ili Çan bölgesinden çıkardığı kaolen kil minerali (Kale-kaolen 4101-143M/63) kullanılmıştır. İndirgeyici olarak ise COBAT firmasından temin edilen yüksek saflıkta karbon karası ve nitrürleyici olarak da yüksek safiyette azot gazı (N₂) kullanılmıştır. Aşağıda bunlar ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

5.1.1. Seramik hammaddesi (Kaolen)

Karbotermal indirgeme prosesinde, Çanakkale ili Çan bölgesinden temin edilen Kale-Kaolen 4101-143M/63 kodlu toz formundaki yarı-işlem görmüş Kaolen kil minerali kullanılmıştır. Üretici firma verileri ile mineral -63 µm elek altı tane boyutunda yıkanmış ve elenmiş olarak sunulmaktadır. Kullanılan hammaddenin kimyasal bileşimi Tablo 5.1'de verilmiştir. Temin edilen kaolen tozu karbotermal reaksiyon öncesi istenilen fiziksel özellikleri kazandırmak maksadı ile bir dizi işleme tabi tutulmuştur. Başlangıç malzemesi içerisindeki suların (fiziksel, higroskopik, kristal bağlı su) uzaklaştırılması için mineral 650 °C'de 4 saat bekletilmiştir. Etüv fırınından alınan mineral suyu uzaklaştırılmış toz formundaki numune reaksiyon fırınına atılmadan önce indirgeyici olarak kullanılan karbon karası ile yaş ve kuru olarak karıştırılmıştır.

Tablo 5.1. Seramik hammaddesi olarak kullanılan Kaolen 4101-143M/63 kodlu kil mineralinin kimyasal kompozisyonu [50]

Fazlar	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₄	MgO	Na ₂ O	LoI*
İçerik (%ağ.)	52,12	33,83	0,55	0,15	0,13	0,45	0,13	0,05	0,01	12,58
Mineral Bileşimi										
Kuartz	Feldspat		Kaolen				Diğerleri			
13,59	0,88		83,85				1,68			

(*)1000°C'deki yanma kaybını göstermektedir.

Yukarıdaki tabloda bulunan minarelerin tek tek oksijen miktarları bulunarak % oranları Tablo 5.2'de verilmiştir. Buradan elde edilen sonuca göre ağırlıkça mineralin % 44,3'ü oksijen içermektedir. Karbotermal indirgeme ve nitrüleme işlemi için hazırlanacak karışımın içerisine fazla miktardaki oksijenin karbon monoksit veya karbon dioksit şeklinde birleşerek sistemden uzaklaşması için sitokiometrik orandan bir miktar fazla olacak şekilde (kaolenin %45'i kadar) karbon ilave edilmiştir.

Tablo 5.2. Kaolen'in kimyasal ve mineral analiz sonuçlarında bulunan oksijen miktarı.

Ürün	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	SO ₄
% Bileşik	52,12	33,83	0,55	0,15	0,13	0,01	0,05	0,45	0,13
% ağır. O	27,79	15,92	0,20	0,04	0,02	0,02	0,02	0,10	0,01

5.1.2. İndirgeyici -karbon

İndirgeyici olarak % 99,7 safiyette "Cabot Carbon" firmasından tedarik edilen Vulcan XC72 kodlu karbon karası seçilmiştir. Ortalama tane boyutu 5 µm ve spesifik yüzey alanı 110 m²/g olan karbon karası ile kalsine edilmiş kaolen kil minerali homojen bir şekilde sıvı ve kuru olarak alümina bilyeler kullanılarak "ball mill" yöntemiyle karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Sıvı ortam olarak saf su kullanılmış ve sulu karışım filtre kâğıtlarıyla süzülerek fazla su alınmış daha sonra etüv içerisinde 75°C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutulmaya bırakılmıştır. Kekleşmiş kuru yapı agat havanda dövülerek toz formuna getirilmiştir. Kuru karışım ise yine "ball mill" yöntemiyle alümina bilyeler kullanılarak karıştırılmıştır. Hazırlanan bu karışımlar alümina kayıkçıklar içerisinde reaksiyon

fırınına alınarak değişik parametreler altında karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) işlemeine tabi tutulmuştur.

5.1.3. Nitrürleyici-azot (N₂)

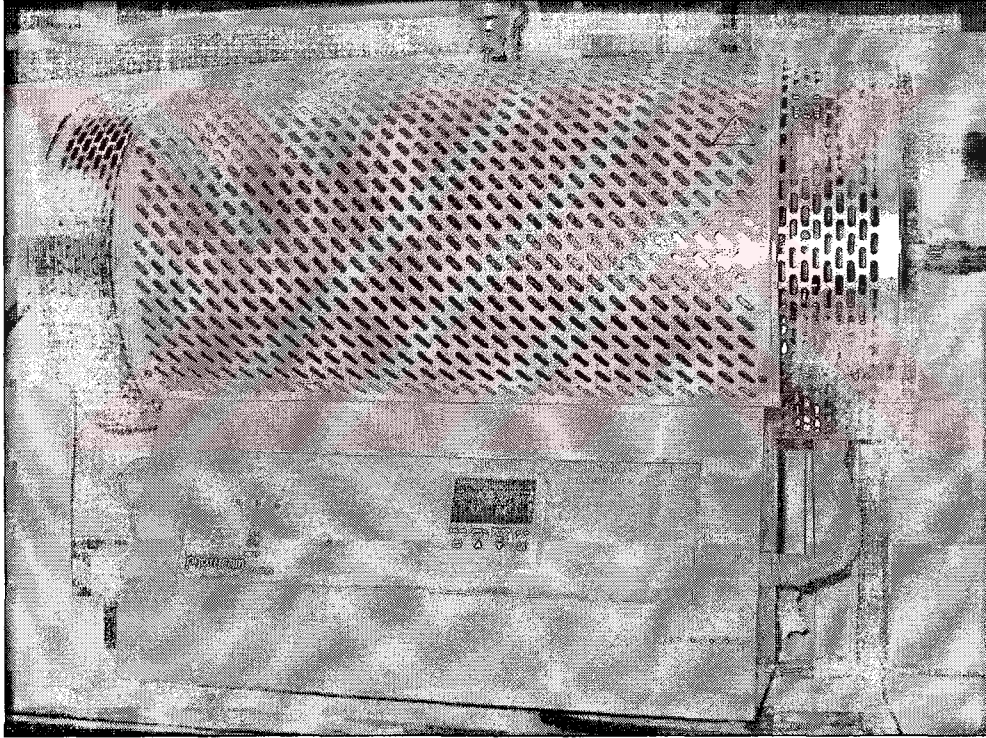
Karbotermal indirgeme ve nitrüleme prosesi boyunca SiAlON oluşumuna katkı sağlayan en önemli reaksiyon parametrelerinden biri azot gazıdır. Azot gazı nitrürleyici olarak görev yaparken aynı zamanda reaksiyon sırasında ortaya çıkan eksoz gazlarının reaksiyon bölgesinden uzaklaşmasını da sağlar. Böylece atmosfer kontrollü bir ortam elde edilmiş olur. Reaksiyon deneyleri yüksek safiyette azot gazı (%99,99) akışında yapılmıştır. Deneylerde kullanılan azot gazı Birleşik Oksijen Sanayi (BOS) isimli firmadan 230 bar basınçlı standart tüplerde temin edilmiştir.

5.2. Kullanılan Fırın, Düzenek ve İşlem

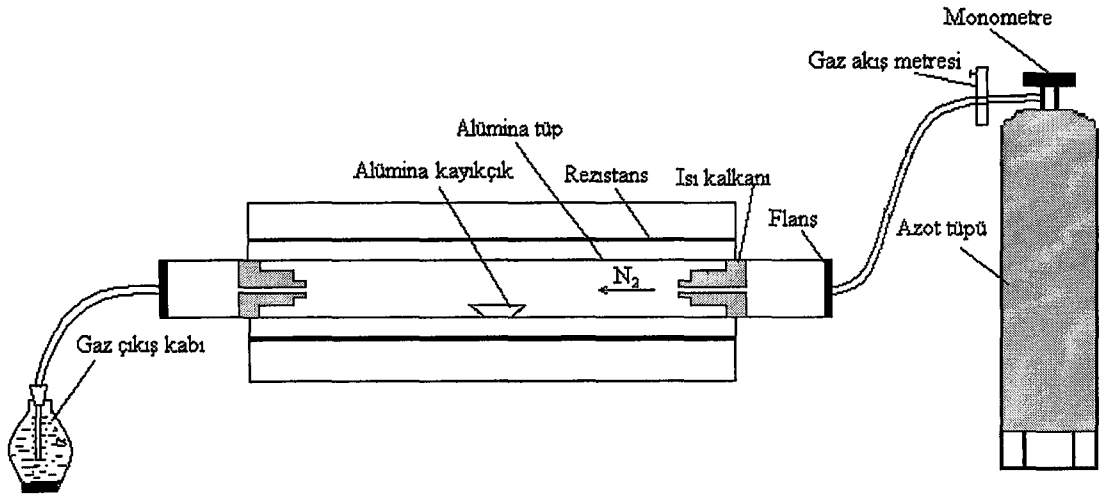
Karbotermal indirgeme - nitrüleme işlemi için maksimum 1600 °C'ye kadar çıkabilen, ısıtma ve soğutması kontrol edilebilen ve programlanabilen atmosfer kontrollü ve istenildiği takdirde vakum cihazı ile desteklenebilen tüp fırın (Protherm - Alser Teknik A.Ş.) kullanılmıştır (Şekil 5.1). Azot gazı debisi bir akış metre (gas flow meter) yardımı ile ölçülmüştür. Gaz çıkışı, fırın çıkışına yerleştirilen bir su kabı ile kontrol edilmiştir (Şekil 5.2). Atık gazlar su içerisinden geçirilerek, suda çıkan kabarcıklar yardımıyla gaz akışı kontrol altında tutulmuştur.

Numuneler toz formunda homojen karışım halinde hassas terazide (0,0001 gr hassasiyetli) tartılarak kristalin Al₂O₃ kayık tabaklara yerleştirilmiştir. Kayık tabaklar tüp fırın içerisindeki reaksiyon bölgesine (fırının orta kısmı) yerleştirilmiş olup tüp çıkış ve giriş ağızları contalı paslanmaz malzemeden mamül metal flanşlarca kapatılarak sızdırmazlık sağlanmış ve ortama N₂ gazı verilmiştir. Fırına numuneler yerleştirildikten hemen sonra azot gazı sisteme (yaklaşık 2lt/dk akış hızında 15 dakika süre ile) verilerek içerideki istenmeyen atmosferik ortam sistemden süpürülmüştür. Arzu edilen tutma (reaksiyon) sıcaklığının 200-250°C altında

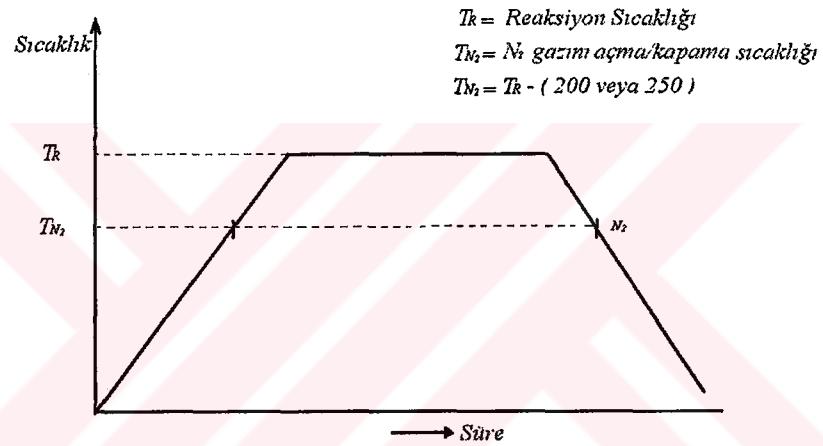
sıcaklıklara ulaşıldığında ise azot gazı önceden belirlenen akış hızlarında (0,6–1,8 lt/dk arası) tüp içerisinde verilmiştir. Gazın sisteme verildiği sıcaklığa reaksiyon sonrasında erişildiğinde ise gaz akışı kesilmiş ve fırının oda sıcaklığına soğuması sağlanmıştır. Şekil 5.3`de bu durum şematik olarak gösterilmiştir. Fırın ısıtma ve soğutma hızı tüm testler için sabit olup 5 °C/dk olarak tespit edilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan fırın içerisinden reaksiyona giren ürünler toz formunda çıkartılarak hassas terazide dönüşüm miktarlarını ve ağırlık değişimini tespit etmek amacı ile tartılmıştır. Tüp fırından alınan numuneler daha sonra reaksiyona girmemiş durumda olan kalıntı karbonun yanması için 900 °C`de 1 saat (15 °C/dk ısıtma hızı ile) atmosfere açık kül fırında tutulmuşlardır. Yine her işlem öncesi ve sonrasında numuneler hassas terazide tartılarak ağırlık değişimleri izlenmiştir.



Şekil 5.1. Deneylerde kullanılan yatay tüp fırın.



Şekil 5.2. Deneylerde kullanılan yatay tüp fırının şematik görüntüsü.



Şekil 5.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan ısı ve gaz akış grafiği.

5.3. Karakterizasyon

Doğal kaolen mineralinin karbon karası ile karıştırılarak azot atmosferinde karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemiyle değişik parametreler denenerek elde edilmiş olan ürünleri karakterize edebilmek ve karşılaştırabilmek amacı ile çeşitli analizler yapılmıştır. Bu çalışmada XRD, BET, tane boyutu dağılımı analizi ve EDS donanımlı SEM analizleri kullanılmıştır. TG-DTA analiz sonuçları ise hammaddeyi sağlayan firmanın verilerine dayanmaktadır.

5.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS)

SEM ve EDS cihazı tozların, seramik ve diğer malzemelerin yüzey ve kesitlerinin, yüksek büyütme (50.000 kata kadar) morfolojik ve kimyasal analizi için kullanılmaktadır. Malzeme yüzeyi ve kesitinde bulunan her türlü hatalar (örneğin sır yüzeyinde bulunan siyah nokta, pinhole ve diğer hatalar) rahatlıkla incelenebilir ve mikron boyutunda bölgelerin kimyasal analizleri, faz haritalaması, renkli kompozisyon görüntülemesi ve benzeri analizler yapılabilir [51]. Bu çalışmada numunelerin SEM mikro yapı fotoğraflarının çekilmesinde ve EDS analizlerinde Philips XL30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

5.3.2. X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi

XRD analizi hammaddelerin, pişmiş ve pişmemiş seramik bünyelerin, sırların ve diğer malzemelerin bünyesinde bulunan mineral bileşiklerinin kalitatif ve yarı-kantitatif ölçümleri için yapılmaktadır. Mineralin kimyasal yapısı ve mineralojik kompozisyonu (Shimadzu XRD-6000 cihazı ile Cu-X ışın tüpü) kullanılarak tespit edilmiştir. Analiz sonuçları bu tezin sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir. Bu yöntemle karakteristik X-ışını, yüksek hızlı elektronlar bir metal hedefe (Cu gibi) çarptırılarak elde edilir. Karakteristik X-ışınları kristal yapılu bir maddeye çarptırıldığı zaman kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından kırınım uğrayarak belli açılarda yansıtılırlar. Bu paternler bileşimi belli standart paternler ile karşılaştırılması sonucu, maddenin kristal özellikleri ve bileşimi saptanmış olur [52].

5.3.3. TG-DTA (termal gravimetri - diferansiyel termal analiz)

Bu analizler bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen değişimleri belirlemede kullanılır. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri termogravimetri (TG) ile, ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri ise diferansiyel termal analiz (DTA) ile tespit edilir. Özellikle seramik hammaddelerinin sıcaklık artışı ile uğradığı ağırlık kayıplarının ve bünyelerinde meydana gelen reaksiyonların hangi sıcaklıklarda

meydana geldiği, reaksiyon cinsi ve şiddeti, böylelikle de hammaddelerin termal davranışları belirlenmektedir. TG-DTA analizleri yardımıyla, minerallerdeki kristalografik dönüşümler, ergime, bileşimsel bozuşma, su kaybı gibi özellikler belirlenir. TG-DTA analizi oda sıcaklığından başlayıp, 1300°C kadar ulaşan sıcaklık aralıklarında uygulanabilir. Analiz edilecek olan maddelerin monomirallik (tek mineralli) olması tercih edilir [53].

5.3.4. Tane boyutu dağılımı analizi

KTİN prosesiyle üretilen seramik tozlarının ve bu tozları elde etmek için hammadde olarak kullanılan kaolen kil mineralinin toz boyut dağılımını öğrenmek amacıyla tane boyut dağılım histogramı veren tane boyut dağılım analizi yapılmıştır. Bu analiz için Gebze İleri teknoloji Enstitüsünde (GYTE) mevcut MASTERSIZER Hydro 2000G (A) marka toz boyutu analiz cihazı kullanılmıştır.

5.3.5. Yüzey alan ölçüm (BET analizi)

Spesifik yüzey alanı ölçümleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan Quantochrome/Autosorb-1 marka yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yüzey alan ölçüm cihazı malzemelerin m²/g cinsinden yüzey alanlarını ve gözenek miktarlarının belirlemede kullanılır.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Giriş

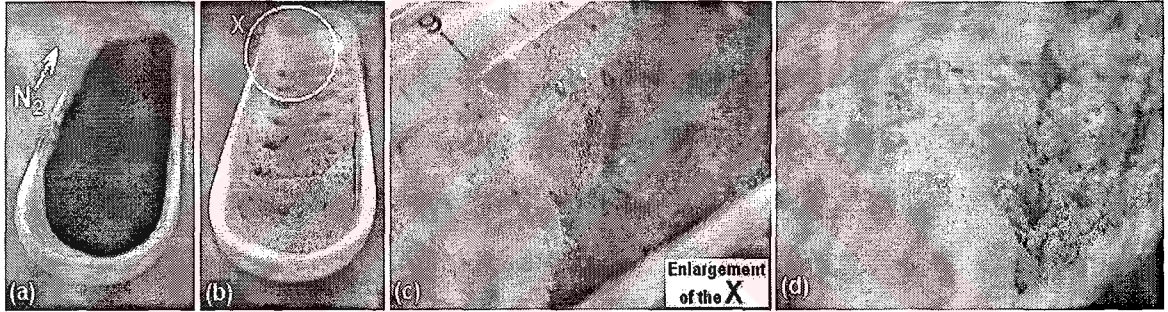
Bu çalışmada karbotermal indirgeme ve nitrürleme (KTİN) yöntemi ile SiAlON seramik tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için KALEMADEN A.Ş.'nin Çanakkale Çan maden yataklarından çıkararak işlediği 1 – 63 μ m arası (çoğunlukla 63 μ m elek altı) tane boyutuna sahip Kale-Kaolen 4101-143M/63 kodlu kil mineral tozları kullanılmıştır. Hammadde olarak kullanılan kaolen hakkında daha ayrıntılı bilgi bu tezin beşinci bölümünde verilmiştir. İndirgeyici olarak ta COBAT CARBON firmasından temin edilen %99,7 safiyetteki Vulcan XC72 kodlu karbon karasından yararlanılmıştır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan kaolen mineralinin içerisindeki bazı organikler ve su moleküllerinin (mineral su, yapı suyu ve hidroksitler gibi) uzaklaştırılması için 650°C sıcaklıkta 4 saat bekletilerek kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş kil mineral tozları ile karbon tozu karışımları yaş ve kuru yöntemlerle yapılmıştır. Yaş karışım yönteminde ağırlıkça kaolenin %45'i kadar karbon karası, mineraldeki oksijenin stokimetric oranının biraz üzerinde kalsine edilen kaolenin üzerine ilave edilmiştir. Homojen bir karışım elde etmek amacıyla saf su ile Al₂O₃ bilyalar kullanılarak polietilen kap içerisinde 1 saat süreyle yatay döner tablalı cihaz ile karıştırma işlemi yapılmıştır. Bu karışım daha sonra filtre kağıtları kullanılarak *Buchner* Hunisi ile süzülerek ayrıştırılmış ve elde edilen nemli kek formundaki yapı 75°C sabit sıcaklıktaki etüv fırında 24 saat süre ile kurutulma işlemine tabi tutulmuştur. Fırından nemi alınmış kekleşmiş katı yapı bir

havan içerisinde tokmak yardımıyla elle öğütülmüştür. Kuru karışım ise yaş karışımla aynı işlemlerden geçirilerek sıvısız ortamda yapılmıştır. Her iki yöntemle de hazırlanan tozlar kristalin alümina (Al_2O_3) kayıkçıklar kullanılarak PROTHERM marka yatay atmosfer kontrollü tüp fırında KTİN işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan karışımlar Al_2O_3 kayıkçıkların içerisine yaklaşık 7 gr olacak şekilde doldurularak kontrollü azot (%99,99 saflıkta) atmosferi altında yatay tüp fırının içerisine yerleştirilmiştir. Kayıkçıklar içerisindeki numuneler 1100, 1200, 1300, 1400, 1425, 1450, 1475, 1500°C'lik sıcaklıklarda, 0.6, 1, 1.4, 1.8lt/dk N_2 -gaz akış hızlarında ve 0.1, 1, 2 ve 4 saat tutma sürelerinde reaksiyona tabi tutulmuşlardır. Fırın ısıtma ve soğutma hızı sabit seçilmiş olup her ikisi içinde 5°C/dk'dır. Tüp fırında KTİN işlemine tabi tutulan numuneler içerisinde atık kalan karbonun sistemden uzaklaştırılması amacı ile açık atmosferde PROTHERM marka kül fırında 900°C'de 1 saat süre ile karbon yakma işlemi yapılmıştır. Her işlem öncesi ve sonrası toz formundaki numunelerin ağırlık değişimleri 1/10000g hassasiyetli dijital terazi ile belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sırasında her aşamada göz ile görülebilen net bir renk değişimi olduğu gözlemlenmiştir. Öncelikli olarak kayıkçıklar içerisinde kalsinasyon işlemi için fırına yerleştirilen başlangıç malzemesi olan kaolenin rengi işlem öncesi pembemsi bir renkte iken, 650°C'de gerçekleşen kalsinasyon işlemi sonucunda kaolenin renginin açılarak açık pembe halini aldığı görülmüştür. Kaolen ve karbon karasının, yaş veya kuru karıştırma yöntemiyle hazırlanmasından elde edilen karışımın rengi karbon karasının etkisiyle Şekil 6.1-a'da görüldüğü gibi siyahlaştığı gözlemlenmektedir. Azot atmosferi altında yatay tüp fırında yüksek sıcaklıklara çıkılarak elde edilen dönüşüm sonucunda Şekil 6.1-b'de görülebileceği gibi kayıkçıktaki toz karışımın rengi siyahtan gri bir tona dönmüş ve yüzeyde pamuk yünü şeklinde görünüm veren bir tabaka oluşmuştur. (Kayıkçık içerisine doldurulan tozlar ile ortam gazı N_2 'nin daha kolay ve etkili reaksiyona girmesi amacı ile KTİN öncesi fırına konan kayıkçık içerisindeki tozlara Şekil 6.1-b görüldüğü gibi toz yüzey alanını arttıracak şekilde dalgalı form verilmiştir.) KTİN reaksiyonu sonrası koyu siyah renkli tozlar parlak beyazımsı gri renkte kalın film tabakası ile örtülmüştür (Şekil 6.1-b). Kayıkçığın üst bölümündeki tozlar açık beyazımsı gri renk alırken altta kalan bölümdeki yapıda siyahımsı koyu gri renk dönüşümü olmuştur. Bu durum

Şekil 6.1-c'deki resimde Şekil 6.1-b'deki X bölgesi kesit alınarak gösterilmiştir. Koyu siyahımsı gri renk yapı içerisinde reaksiyona girmemiş fazla karbon elementleri kaldığını göstermektedir. Reaksiyona girmeyen kalıntı karbonun sistemden uzaklaştırılması için 900°C'de 1 saat boyunca hava ortamında yakma işlemine tabi tutulan numunenin üst bölümleri beyazlığını korurken iç bölümlerinde siyahımsı gri renk tonundan açık gri renk tonuna dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu son renk tonu Şekil 6.1-d'de açıkça görülmektedir. Böylece karbonun açık havada 900°C de 1 saat tutulmasıyla sistemden tamamen uzaklaştığı görülmüştür. Bununla birlikte, Şekil 6.1-c'de görülen yüzeydeki pamuksu yünlü yapı Şekil 6.1-d'de de varlığını sürdürmüştür. Bu yapının SEM ile alınan üç boyutlu yakın çekim görüntüsünde koyunyünü formundaki lifsi yapılar (ör: Şekil 6.15'te okla gösterilen bölümler) olarak tanımlanan şekiller olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 6.1. a) Kaolen + karbon karası karışımından hazırlanan toz numune b) KTİN işlemi sonrası c) X ile gösterilen alanın kesitinin büyütülmüşü d) karbon yakma işlemi sonrası renk değişimleri

6.2. Deneysel Parametreler ve Ağırlık Kayıpları

Deneysel çalışmalarda kullanılan parametreler Tablo 6.1'de verilmiştir. Bu tabloda değişik sıcaklık, gaz akışı ve tutma süreleriyle yapılan karbotermal indirgeme-nitrürleme ve karbon yakma işlemlerinden sonra numunelerin ağırlık değişimleri ve dönüşüm oranı açısından durumları hesaplanmıştır. Seri üretim açısından ağırlık kayıpları önemli bir etkidir. Bu yüzden KTİN prosesinde XRD analizleri göz önünde bulundurularak baskın SiAlON yapısının ortaya çıktığı ve minimum ağırlık kayıplarının olduğu şartlar optimum olarak belirlenmiştir. Örneğin, zaman açısından bakıldığında Tablo 6.1'de görüleceği gibi tutma süresinin artışıyla ağırlık kaybı artışı olmuştur. Bu durumda SiAlON'un yüksek oranda oluştuğu test şartları için optimum

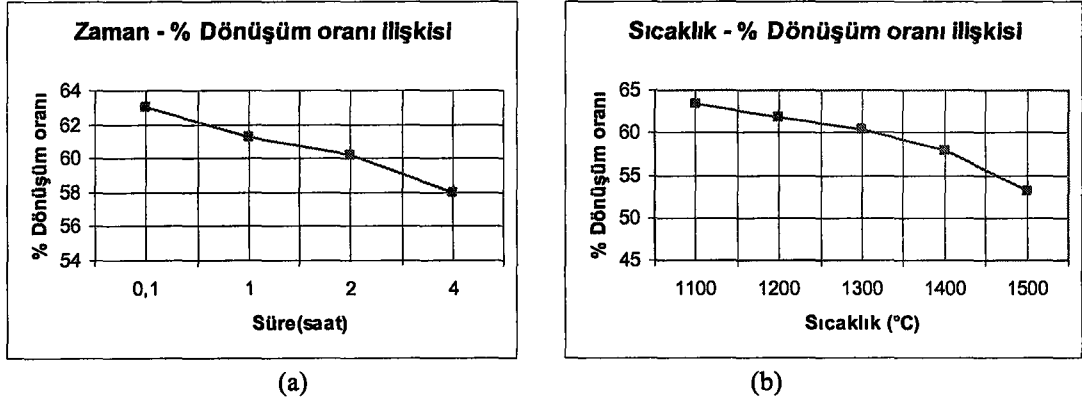
parametre süre açısından en kısa olanı seçilmelidir. Fakat Şekil 6.7'deki XRD analizinde de görüleceği gibi 4 saat tutma süresinin altındaki sürelerde SiAlON pikleri dominant değildir. Bununla birlikte sistemde istenmeyen ve tanımlanmayan fazlar mevcuttur. Bu yüzden 4 saat tutma süresinin altına düşülemediğinden optimum tutma süresi olarak 4 saat belirlenmiştir. Şekil 6.2-a'da zamanla % dönüşüm oranı arasındaki lineer ilişki görülmektedir. Şekil 6.2-b 'de ise sıcaklık % dönüşüm oranı arasındaki lineer ilişki görülmektedir.

Tablo 6.1. Kaolen + karbon karışımına uygulanan KTİN işleminde kullanılan deneysel parametreler

No	Ön İşlemler	Karbotalermal İndirgeme-Nitrürleme				Karbon Yakma		** Dönüşüm (%)
		T (°C)	Süre (saat)	N ₂ (lt/dk)	*Kalan (%)	T (°C)	Süre (saat)	
1	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1400	0,1	1	80.34	900	1	63.06
2	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1400	1	1	73.84	900	1	61.28
3	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1400	2	1	68.87	900	1	60.18
4	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1500	4	1	57.52	900	1	53.21
5	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1400	4	1	65.74	900	1	57.94
6	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1300	4	1	75.44	900	1	60.46
7	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1200	4	1	88.82	900	1	61.80
8	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1100	4	1	89.94	900	1	63.40
9	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1400	4	1,8	71.43	900	1	59
10	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1400	4	1,4	73.26	900	1	72
11	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C yağ karıştırıldı	1400	4	1	72.03	900	1	67
12	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1400	4	0,6	71,43	900	1	68
13	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1425	4	1	68.49	900	1	66
14	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1450	4	1	66.56	900	1	64
15	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı	1475	4	1	64.34	900	1	62
16	650 °C, 4 saat kalsinasyon. Kaolen + C karıştırıldı + son ürünün %10'u kadar SiAlON ilaveli	1400	4	1	62.09	900	1	58.43

(*) KTİN sonrası kalan (%) formülü = KTİN'den çıkan ağırlık / KTİN öncesi x 100

(**) Dönüşüm (%) formülü = Karbon yakmadan sonraki ağırlık / KTİN öncesi ağırlık x 100

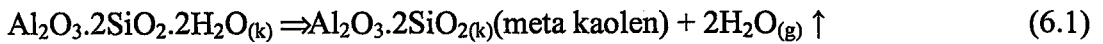


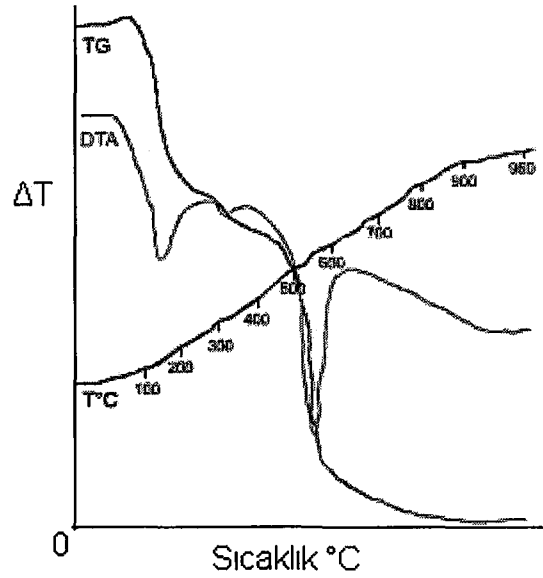
Şekil 6.2. Kaolen + karbon karışımının 1400°C'de KTİN işleminde a) tutma süresi - % dönüşüm oranı ilişkisi b) sıcaklık - % dönüşüm oranı ilişkisi

6.3. TG-DTA Analizi

Şekil 6.3'de kaolen kil mineralinin TG-DTA analiz sonucu elde edilen eğriler verilmiştir. Kaolen hammaddesinin karbon ile karışım öncesi kalsinasyon sıcaklığı bu diyagrama göre belirlenmiştir. DTA eğrisine bakıldığında 150°C civarında ve 570°C civarında iki tane keskin endotermik pik olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıklarda sistemde var olan su molekülleri uzaklaşmaktadır. Bu piklerden 150°C'de görülen pik muhtemelen mineral içerisindeki fiziksel suya ait olup sistemden kolayca uzaklaştırılabilmektedir. 570°C'de görülen pik ise kristal bağlı su olduğu düşünülmüş ve nispeten kararlı ve daha yüksek sıcaklıkta uzaklaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada fiziksel ve kristal bağlı suyun sistemden tamamen uzaklaşması için kaolen 650°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi denklem 6.1'de görülen reaksiyon gibidir.

650°C'de kalsinasyon reaksiyonu;





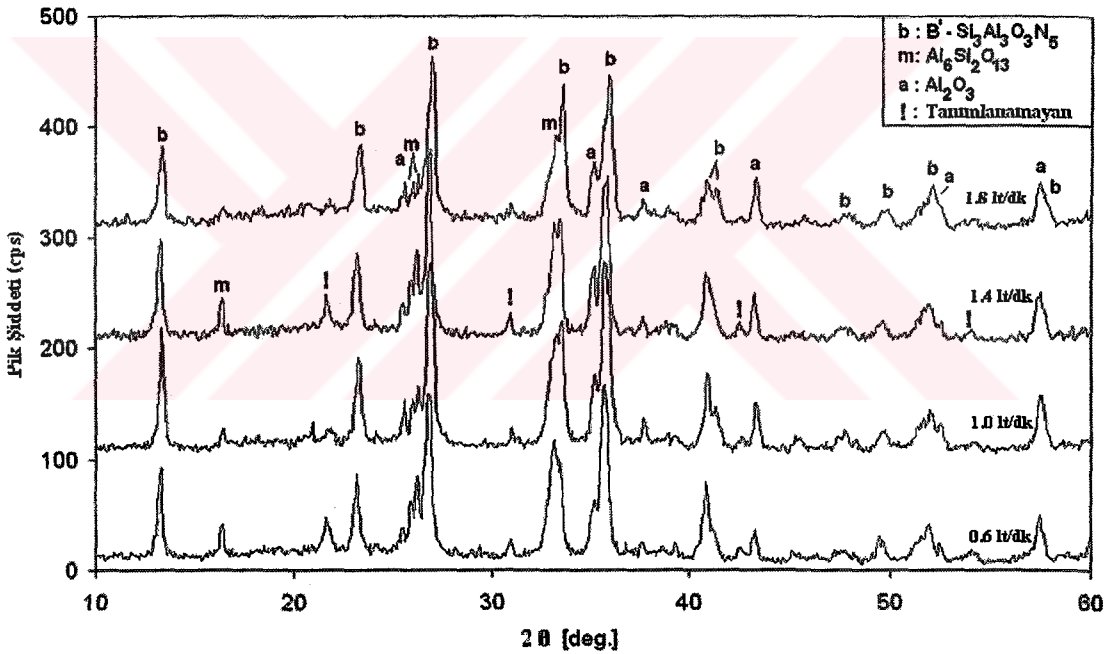
Şekil 6.3. Hammadde olarak kullanılan Kaolen-143 M/63 kodlu mineralin TG-DTA analizleri (üretici firmanın verileri)

6.4. X-Işınları Difraksiyonu Analizi

Karbotermal indirgeme ve nitrüleme (KTİN) yöntemiyle kaolen kil mineralinin başlangıç malzemesi olarak teknoloji seramiğine dönüşüm potansiyelini araştırmak ve sistem optimizasyonu yapmak amacıyla farklı gaz akışı, tutma süresi, sıcaklık, karıştırma şekli ve çekirdekleşme etkisi gibi parametrelerin etkilerini incelemek amacıyla mineralin kimyasal yapısını ve mineorolojik faz yapılarını saptayabilen X-ışını difraksiyon (XRD) analizi yapılmıştır. Elde edilen difraksiyon sonuçlarının incelemesi ve bileşimin standart ASTM sonuçlarıyla karşılaştırılması sonucu, maddenin kristal özellikleri ve yapısı saptanmıştır. Üretilen tozlardan elde edilen XRD sonuçları tezin bundan sonraki bölümlerinde sunulmaktadır.

Şekil 6.4'de görülen XRD sonuçları farklı gaz akışlarının (0.6, 1, 1.4 ve 1.8 lt/dk) SiAlON oluşumuna etkisini göstermektedir. Numuneler sabit sıcaklık (1400°C) ve tutma sürelerinde (4 saat) test edilmişlerdir. Şekilde azot gazı akış hızının SiAlON oluşumu üzerine etkisi açıkça görülmektedir. 0.6 lt/dk'dan 1.4 lt/dk'ya kadar tanımlanamayan bazı piklerin yanı sıra az miktarda müllit ve alüminanın da varlığı görülürken, 1.8 lt/dk gaz akışıyla yapılan deneyde tanımlanamayan piklerin kaybolduğu, müllit piklerinin de minimize olarak yapının baskın bir şekilde SiAlON'a dönüştüğü görülmektedir. 2θ değeri 33° olan müllit pikinin şiddetinin

1.8 lt/dk gaz akış hızına doğru gidildiğinde küçüldüğü bunun yanında 2θ değeri 34° olan β -SiAlON pikinin ise şiddetinin arttığı gözlenmiştir. 1.8 lt/dk akış hızı altı gaz akış hızlarında elde edilen numunelerin içerisinde mevcut tanımlanamayan pikleri kompleks ara oksit bileşikleri olabileceği tahmin edilmektedir. Bununla birlikte özellikle 1.8 lt/dk gaz akış hızı ile test edilen numune olmak üzere tüm gaz akış hızlarında test edilen numunelerin reaksiyon sonrası β -SiAlON fazı baskın faz olarak görülmüştür. Cho ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda 1400°C 'de sistemde müllit ve β -SiAlON'un yanı sıra alüminyum oksit-nitrür ve SiC varlığı da tespit edilmiştir [54]. Liu ve arkadaşlarının [48] yaptığı çalışmalarda ise optimum olarak belirledikleri 1450°C 'de 2.5 lt/dk gaz akış hızıyla 6 saat tutma süresiyle elde ettikleri sonuçlara benzer sonuçlar bu çalışmada Şekil 6.4'de daha düşük sıcaklık (1400°C), daha düşük gaz akışı (1.8 lt/dk) ve daha düşük süre (4 saat) ile elde edilmiştir.



Şekil 6.4. Reaksiyon sıcaklığı 1400°C olan numunelerin 4 saat süre ile farklı gaz akış hızlarında (0.6-1.8 lt/dk) elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

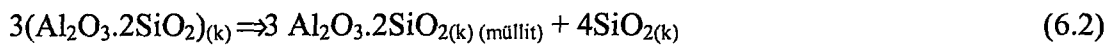
Kaolenin SiAlON'a dönüşümü öncesi oluşan ara fazları belirlemek amacıyla 1100, 1200, 1300, 1400 ve 1500°C sıcaklıklarda 1.8 lt/dk N_2 akış hızında ve 4 saat süreyle K_TİN işlemi uygulanarak elde edilen faz yapıları XRD analizi ile belirlenmiş ve Şekil 6.5'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere 1100°C 'de baskın faz kuvars (SiO_2) olmuştur. Sıcaklık 1200°C 'ye çıkarıldığında yapıda silikanın yanında müllit

(Al₆Si₂O₁₃) fazı da ortaya çıkmaya başlamıştır. 1300°C'ye gelindiğinde ise yapıda dominant faz müllittir. Sıcaklık 1400°C'ye çıkarıldığında yapıda mullit kalmış olmakla beraber dominant faz β-SiAlON'dur (Şekil 6.5). Bu fazların yanında sistemde az miktarlarda alümina ve alüminyum nitrür de görülmektedir. Sıcaklık 1500°C'ye çıkarıldığında yapıda SiC'ün yanında β-Si₃N₄ de hissedilir miktarlarda olduğu gözlemlenmiştir. Fakat baskın faz halen β-SiAlON'dur. Bu durumda SiAlON oluşumu açısından sistemin sıcaklık açısından optimizasyonu için KTİN aşamasında reaksiyon sıcaklığının 1400°C ile 1500°C sıcaklıklar arasından seçilmesi gerekmektedir.

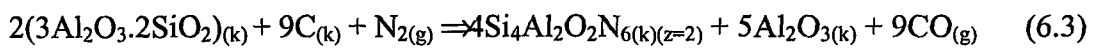
Kaolen içerisinde bulunan Al₂O₃ ve SiO₂'nin oksijenleri karbon karası ile 1350°C'de reaksiyona girerek CO gazı indirgenmiş ve Al, Si metali ve/veya SiO gazını açığa çıkışmış olduğu düşünülmektedir. Bu serbest metalik fazlar azot gazıyla reaksiyona girerek SiAlON fazını oluştururlar. Dolayısıyla, kaolende atomik düzeyde karışmış kararlı fazlar olan Al₂O₃ ve SiO₂ karbon indirgemesiyle kararsız hale getirilerek azotla reaksiyonu sağlanmıştır. Bunun sonucu olarak da, yüksek sıcaklıkta kararlı β-SiAlON dönüşümü gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmada 1300°C'de sistemde Al₆Si₂O₁₃ ve bir miktarda SiO₂ fazı olduğu saptanmıştır. 1400°C'de ise sistemde β-SiAlON (z=3) olduğu görülmüştür. KTİN işlemi sırasında sıcaklık artışına göre 6.2, 6.3 ve 6.4 denklemlerinde gösterilen reaksiyonların meydana geldiği söylenebilir.

KTİN prosesinde sıcaklığa göre meydana gelen reaksiyonlar;

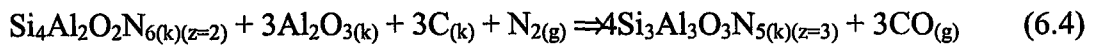
1300°C'de



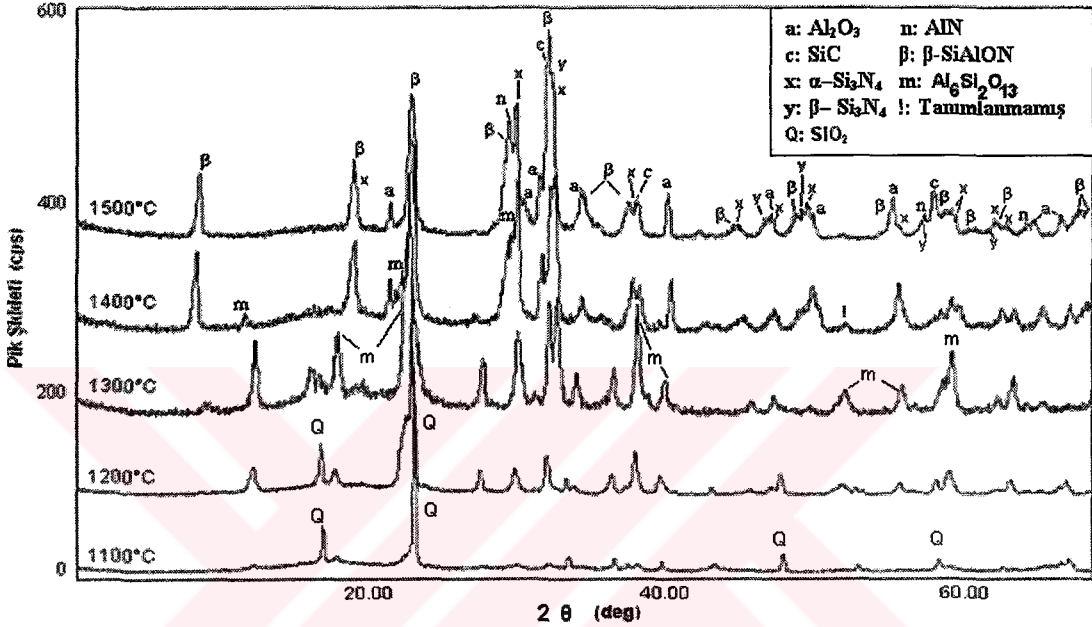
1350°C'de



1400°C'de



Liu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada 1300°C'de 2,5 lt/dk azot gaz akışında 2 saat tutma süresinde yapının müllite dönüştüğü görülmüştür [48]. Cho ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda 1400°C'de β -SiAlON, β -SiC, alüminyum oksit nitrür, müllit, 15R fazları tespit edilmiştir [54]. Şekil 6.5'de görüleceği gibi bu çalışmada ise SiC, alüminyum oksit nitrür fazları sistemde ilk olarak 1500°C'de görülebilmıştır.

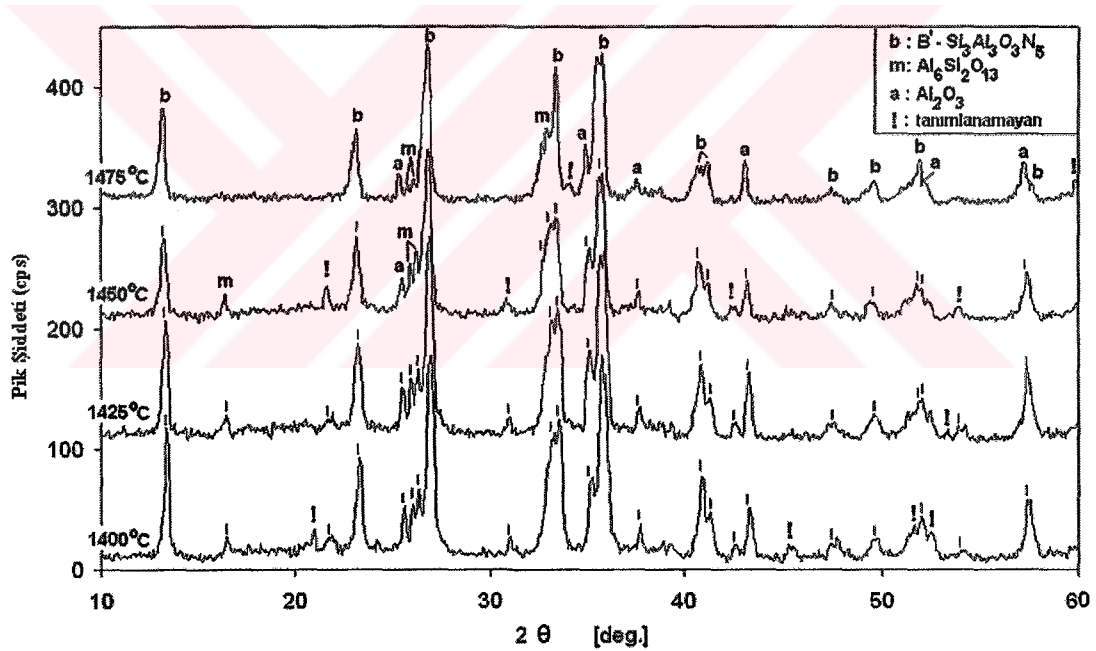


Şekil 6.5. Kaolen + karbon karışımlarından farklı reaksiyon sıcaklıklarında (1100-1500°C), 1,8 lt/dk N_2 gaz akış hızıyla ve 4 saat tutma süresiyle elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

Şekil 6.6'da görülen XRD sonuçlarını veren numuneleri elde etmek için hazırlanan karışım farklı sıcaklıklarda (1400°C, 1425°C, 1450°C ve 1475°C) 1 lt/dk sabit N_2 akış hızında ve 4 saat süreyle KTİN işlemine tabi tutulmuşlardır. Şekil 6.6' daki piklerinden de görüleceği üzere tüm sıcaklıklarda baskın faz β' -SiAlON'dur. Diğer fazlar olarak da $Al_6Si_2O_{13}$ ve Al_2O_3 'ün farklı sıcaklıklarda çeşitli miktarlarda oluştuğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, sıcaklık artışıyla ara faz ve/veya ikincil faz oldukları düşünülen $Al_6Si_2O_{13}$ ve Al_2O_3 fazlarının miktarı azalmaktadır. Bütün toz formundaki ürünlerin XRD analiz sonuçlarında görülen tanımlanamamış pikler bazı kompleks oksit ara fazlarına bağlanabilir. Bu numuneler içinde SiAlON fazı açısından en iyi sonucu 1475°C'de sıcaklıkta 4 saat süre ile 1 lt/dk azot gaz akış hızında elde edilen numune vermiştir. Bu numune diğer düşük sıcaklıklarla karşılaştırıldığı tanımlanamayan ve kompleks oksit ara fazları olabileceği düşünülen

tanımsız fazların miktarının azaldığı görülmektedir. Dolayısıyla sıcaklık ve süre baz alındığında SiAlON oluşuma açısından 1 lt/dk gaz akışında, 4 saat tutma süresinde 1475°C sıcaklık optimum olarak tespit edilmiştir.

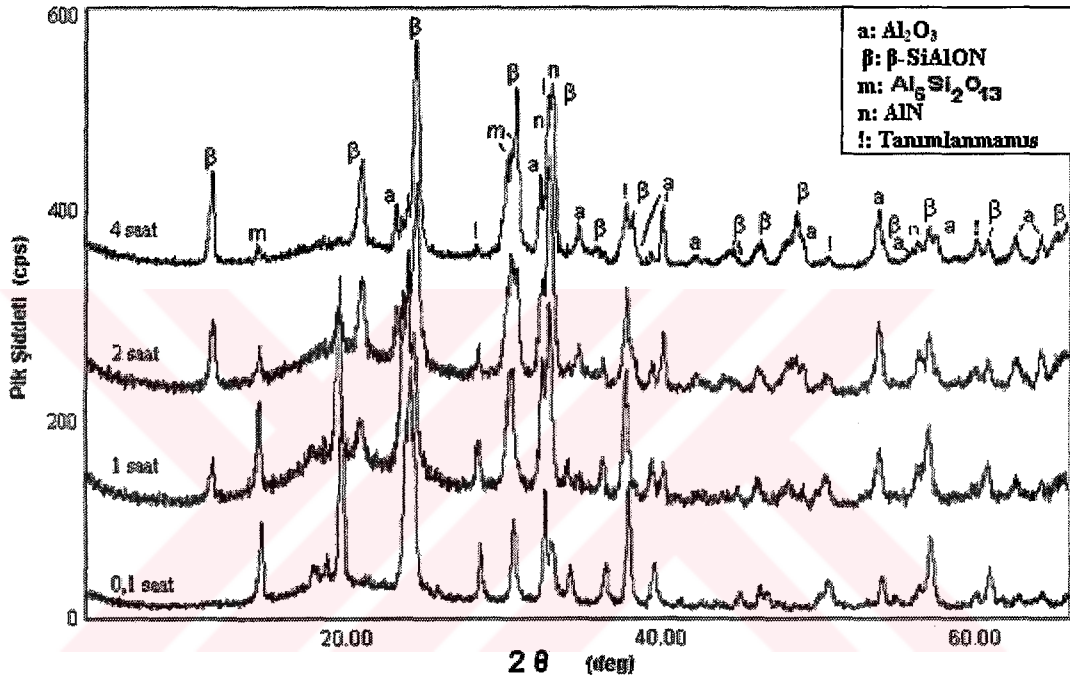
Şekil 6.6'da görülen 1475°C'de 1 lt/dk azot gaz akışında 4 saat tutma süresiyle elde edilen sonuçlara benzer sonuçları Liu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada 1450°C'de 2,5 lt/dk azot gaz akışında 6 saat tutma süresinde elde edebilmişlerdir [48]. Görüldüğü üzere bu çalışmada daha kısa tutma süresi, daha düşük gaz hızıyla birlikte sıcaklığın biraz yükseltilmesiyle benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte, Cho ve arkadaşlarının [54] yapmış olduğu çalışmada 1400°C'den itibaren sistemde SiC, alüminyum oksit-nitrür mevcudiyeti tespit edilirken Şekil 6.6'da görüleceği gibi bu çalışmada 1475°C'ye kadar SiC vb. kararlı fazlar sistemde görülmemektedir.



Şekil 6.6. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında (1400-1475°C), 1 lt/dk N₂ gaz akış hızında numunelerin 4 saat süreyle tutulması ile elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

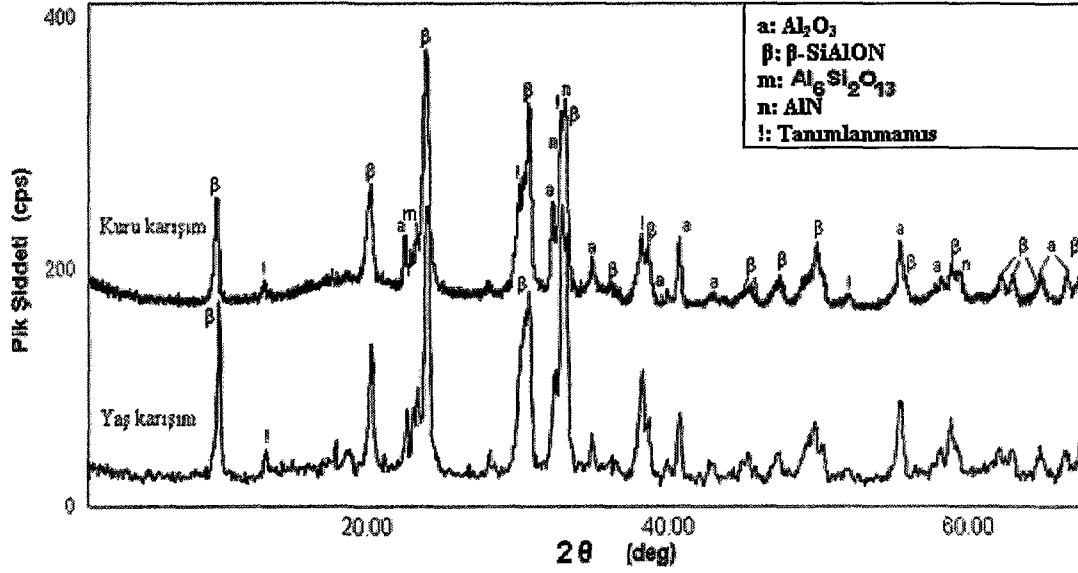
Şekil 6.7'de farklı tutma sürelerinde, 1400°C sabit sıcaklıkta, 1.8 lt/dk gaz akış hızında K_TİN işlemine tabi tutulan numunelerin XRD sonuçları görülmektedir. 0.1 saat süre ile tutulan numunede dönüşüm için yeterli zaman olmadığı için β-SiAlON fazının pikleri tam olarak oluşamadığı görülmüştür. Tutma süresinin 1 saate çıkarılmasıyla β-SiAlON pikleri daha net ortaya çıkmaya başlamıştır. Tutma

süresinin artışıyla (2–4 saat) β -SiAlON dominant faz halini almaktadır. Bu testlerde de kompleks oksit faz ara bileşiklerine ait olabileceği düşünülen tanımlanmayan pikler tespit edilmiştir. Bununla birlikte sistemde tutma süresinin 4 saate çıkarılmasıyla müllit ve alümina miktarlarında azalma olduğu görülmüştür. Bu bulgulara dayanılarak tutma süresi (reaksiyon süresi) açısından da 1400°C sabit sıcaklıkta, 1.8 lt/dk gaz akış hızında 4 saat tutma süresinin SiAlON oluşumu açısından optimum olduğu tespit edilmiştir.



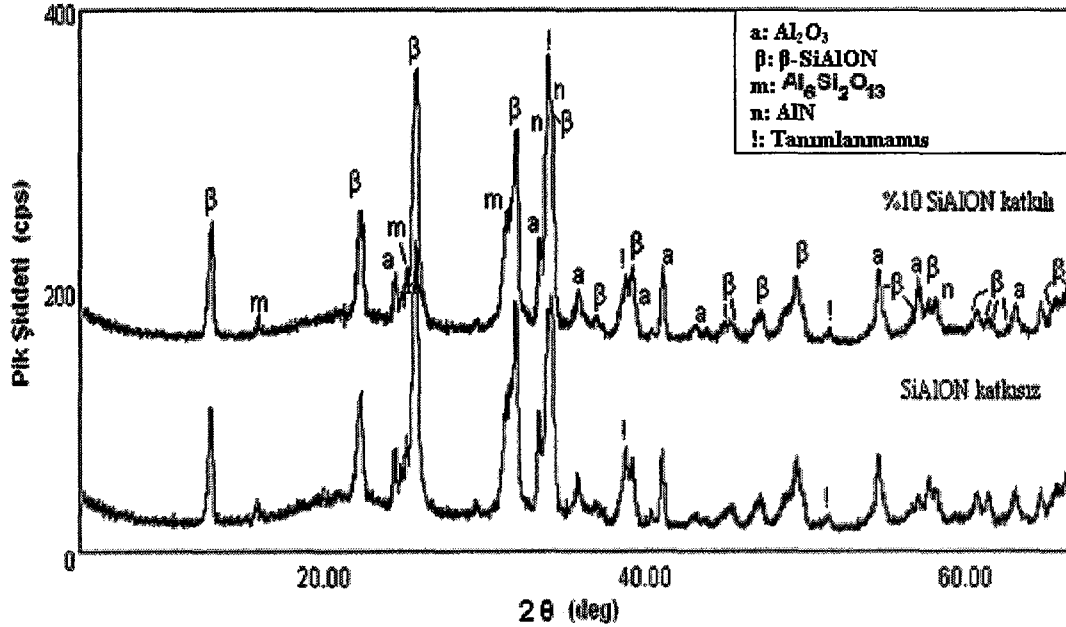
Şekil 6.7. Reaksiyon sıcaklığı 1400°C olan numunelerin 1,8 lt/dk N₂ gaz akış hızında farklı tutma sürelerinde (0.1–4 saat) elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

Şekil 6.8’de biri yaş diğeri kuru olarak karıştırılan seramik tozları 1400°C sabit sıcaklıkta, 1.8 lt/dk gaz akış hızında ve 4 saat KTİN işlemine tabi tutulan numunelerin XRD sonuçları görülmektedir. Kuru ve yaş karıştırılan karışımların her ikisindeki fazların aynı olduğu, karışımın faz yapısına önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte yaş karışımla hazırlanan numunelerin KTİN sonrası elde edilen XRD grafiklerinde β -SiAlON piklerinin daha baskın olduğu görülmüştür (Şekil 6.8). Yaş karışımla hazırlanan numunedeki SiAlON dönüşümünün az miktarda daha iyi olmasının sebebi yaş yöntemle daha homojen bir karışımın elde edilmesi sonucu reaktantların daha iyi reaksiyona girebilmesi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.8. Yaş ve kuru karışım yöntemiyle hazırlanan toz numunelerden 1400°C reaksiyon sıcaklığında, 1,8 lt/dk N₂ gaz akış hızında ve 4 saat tutma süresinde elde edilen ürünlerin XRD sonuçları

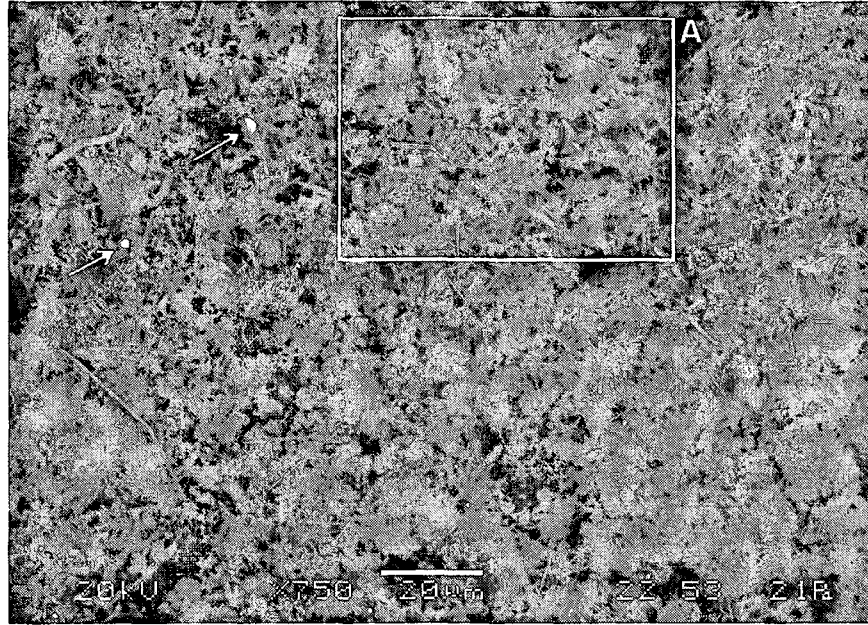
Şekil 6.9’da ise çekirdekleştiricinin SiAlON oluşumuna etkisi verilmektedir. KTİN öncesi karışımlardan birisinin içerisine ağırlıkça %10 β-SiAlON ilave edilmiştir. β-SiAlON ilavesi en iyi dönüşümün sağlandığı önceki testlerden elde edilen seramik tozlardan seçilerek alınmıştır. Diğer karışım ise ilavesiz olup sadece kalsine edilmiş kaolen ve karbon karışımından oluşmaktadır. Hazırlanan karışımlar 1400°C sabit sıcaklıkta, 1.8 lt/dk gaz akış hızında ve 4 saat KTİN işlemine tabi tutulmuştur. Her iki tozda da baskın faz β-SiAlON olmakla birlikte, Al₂O₃, müllit AlN fazları da mevcuttur (Şekil 6.9). Bununla birlikte kompleks oksit yapıdaki ara bileşikler olarak tahmin edilen tanımlanamamış piklerde mevcuttur. Ağırlıkça %10 β-SiAlON içeren tozların KTİN sonrası elde edilen faz bileşenleri içerisindeki tanımlanamayan yapıların katkısız olarak kullanılan karışıma oranla daha az olduğu söylenebilir. Bu kanaate tanımlanamayan ve aynı 2 θ açısındaki piklerin relatif şiddetlerinin mukayesesi sonucu varılmıştır.



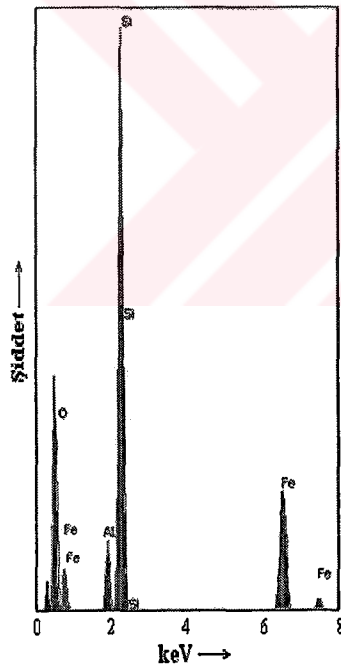
Şekil 6.9. Yüzde ağırlıkça %10 olacak şekilde β -SiAlON katlı ve katkisiz hazırlanan kaolen + karbon toz karışımlardan 1400°C reaksiyon sıcaklığında, 1.8 lt/dk N_2 gaz akış hızında ve 4 saat tutma süresinde elde edilen tozlarının XRD sonuçları

6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışmaları (SEM-EDS)

Şekil 6.10'da 1475°C 'de 4 saat süre ile ve 1 lt/dk N_2 gaz akış hızı altında KTİN prosesiyle sentezlenerek üretilmiş numuneden alınmış SEM mikro yapı fotoğrafı görüntüsü verilmiştir. Mikro yapı fotoğraflarındaki kısa, lifsi ve yünsü şekilli yapılar, göreceli olarak kalın fiber şekilli yapılar, mikron altı büyüklükte ince partiküller ve parlak beyaz nokta şeklindeki yapılar olmak üzere değişik şekil ve formdaki yapılardan oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 6.10 üzerinde oklarla gösterilen beyaz parlak nokta şeklindeki oluşumlardan EDS ölçümleri alınarak analizler yapılmıştır. Bu analiz sonucu Şekil 6.11 verilmiş olup bu parlak noktaların başta Si olmak üzere ağırlıklı olarak O, Fe ve Al elementlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Fe muhtemelen hammadde içerisinde mevcut olması nedeniyle sistemde var olup KTİN sırasında ortaya çıkan gaz fazındaki SiO ile birleşerek demir silikatları oluşturmuştur. Kaolenin üretimde yeteri kadar saflaştırılmamasından dolayı yapıda bir miktar Fe kalabilmektedir. Al-Si metalik davranış gösterecek şekilde topaklanarak ayrılmaya neden olduğu düşünülmüştür.



Şekil 6.10. Reaksiyon sıcaklığı 1475°C olan numunenin 4 saat süre ile 1lt/dk N₂ gaz akış hızı sonrası elde edilen β-SiAlON (z=3) tozlarının genel görüntüsü



a)

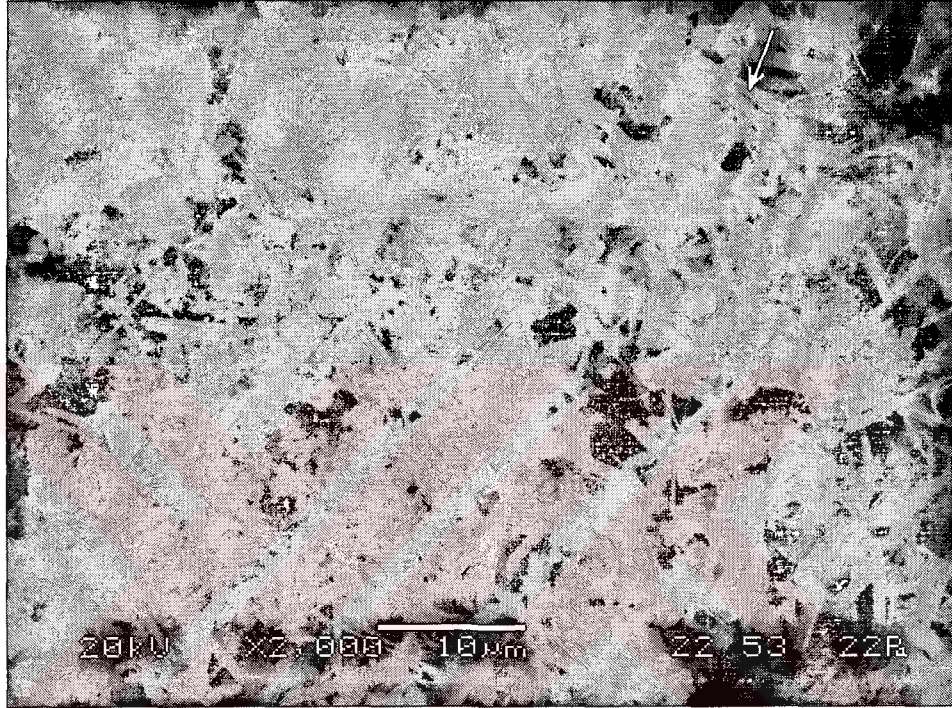
Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.	Birim
O	Ka	110.43	3.837	40.751	ağ.%
Al	Ka	47.18	2.508	4.264	ağ.%
Si	Ka	386.86	7.181	32.353	ağ.%
Fe	Ka	125.66	4.093	23.35	ağ.%

b)

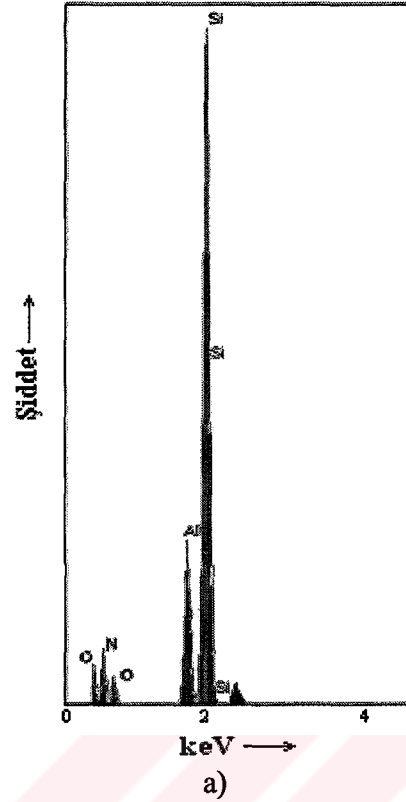
Şekil 6.11. Şekil 6.10'da ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları

Şekil 6.10'da verilen SEM görüntüsünde göreceli olarak kalın fiber şekilli yapılar olarak bahsedilen oluşumlar çok net tespit edilememektedir. Bu nedenle Şekil 10'da beyaz kare ile belirlenmiş bölümün yüksek büyütmede alınan görüntüsü Şekil

6.12'de verilmektedir. Şekil 6.12'de kalın fiber şekilli olarak tanımlanan yapılardan okla gösterilen fiber üzerindeki noktadan EDS elementel analizi alınmıştır. Şekil 6.13'da görülen EDS analiz sonuçlarına göre bu altıgen kesitli formdaki lif içerisinde başta Si olmak üzere Al, N, O elementleri bulunmuştur. Bu elementler lifin SiAlON fazında oluştuğunu göstermektedir. Altıgen kesitli çubuksu yapı sebebiyle bu türden lifsi yapıların β form SiAlON olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 6.12. Şekil 6.10'da verilen SEM görüntüsündeki A ile belirtilen alanın büyütülmüş hali



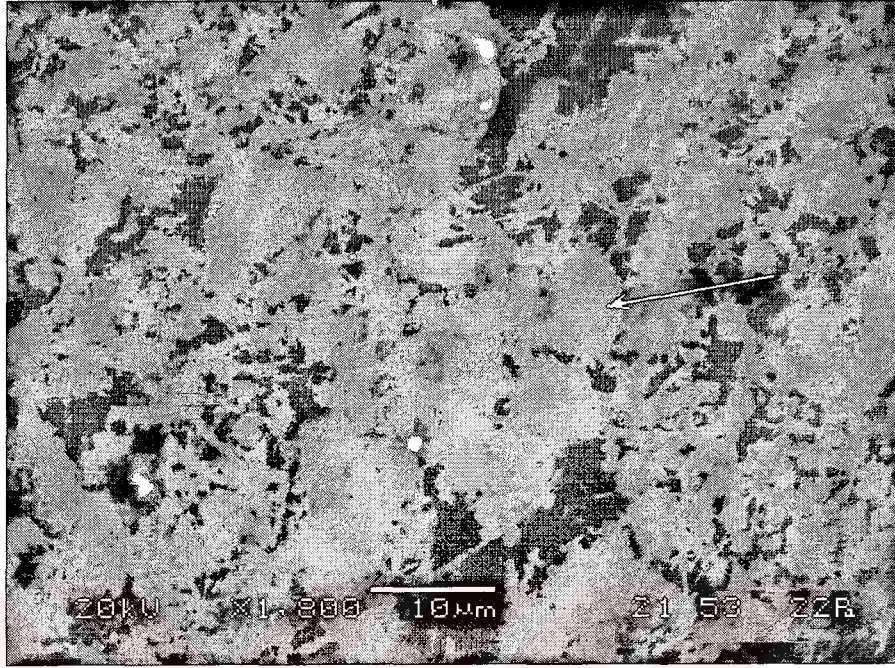
Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.	Birim
N	Ka	23.66	1.776	48,759	ağ.%
O	Ka	14.08	1.370	15,878	ağ.%
Al	Ka	123.88	4.064	6,664	ağ.%
Si	Ka	543.76	8.514	28,699	ağ.%

b)

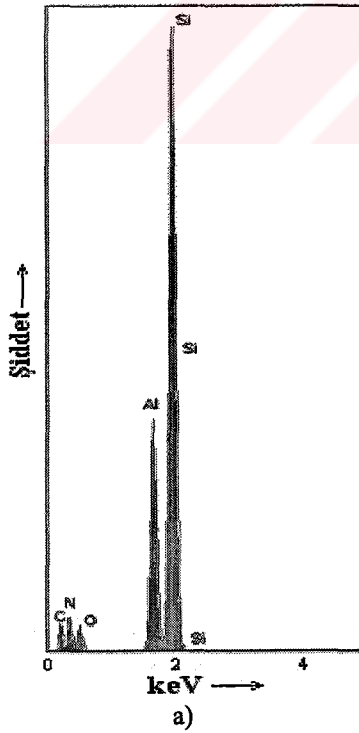
Şekil 6.13. Şekil 6.12'te ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları

Şekil 6.14'te görülen SEM mikro yapı fotoğrafı 1475°C'de (4 s. tutma süresi, 1 lt/dk gaz akışı) koruyucu azot atmosferi altında KTİN prosesiyle sentezlenerek, 900°C'de 1 saat karbon yakma işlemi uygulanarak üretilmiş olan seramik tozuna aittir. Şekil 6.14'deki mikro yapı fotoğrafında kısa ve lifsi koyunyünü formundaki kompleks şekiller çokça görülmektedir. Bunun yanı sıra parlak nokta şeklinde görülen yaklaşık 1-3 mikron arası büyüklükte tanelerde göze çarpmaktadır. Şekil 6.14'de kısa ve lifsi koyunyünü formundaki kompleks şekiller olarak tanımlanan 1 ile gösterilen noktadan EDS elementel analizi alınmıştır. Şekil 6.15'de görülen EDS analiz sonuçlarına göre Si, Al, N, O ve C elementleri görülmektedir. Burada Si, Al, O, N elementleri SiAlON seramiğini oluşturmaktadır. Fakat karbonun sistemde var olması atık karbon kalmış olabileceği veya kararlı karbonlu fazların olduğu düşüncesini

doğurmuştur. Karbon yakma işlemine rağmen karbonun sistemde var olması, kararlı karbon bileşimlerinin olduğu düşüncesinin ağırlık kazanmasına sebep olmaktadır.



Şekil 6.14. Reaksiyon sıcaklığı 1475°C olan numunenin 4 saat süre ile 1lt/dk N₂ gaz akış hızı sonrası elde edilen β-SiAlON (z=3) tozlarının SEM görüntüsü



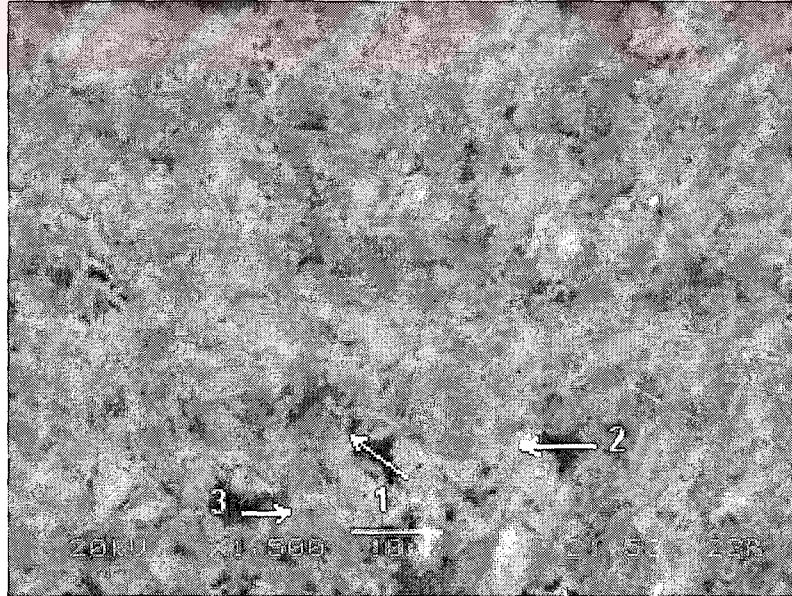
Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.	Birim
C	Ka	12.84	1.308	28.426	ağ.%
N	Ka	12.30	1.281	28.473	ağ.%
O	Ka	10.78	1.199	10.773	ağ.%
Al	Ka	164.62	4.685	8.333	ağ.%
Si	Ka	454.21	7.782	23.994	ağ.%

b)

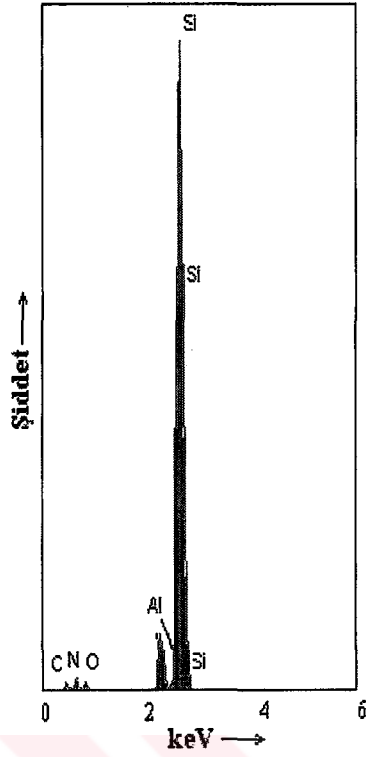
Şekil 6.15. Şekil 6.14'te ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları

Şekil 6.16'da görülen SEM mikro yapı fotoğrafı 1475°C'de (4 s. tutma süresi, 11lt/dk gaz akışı) koruyucu azot atmosferi altında KTİN prosesiyle sentezlenerek, 900°C'de 1 saat karbon yakma işlemi uygulanarak üretilmiş olan seramik tozuna aittir. Şekil 6.16'daki mikro yapı fotoğrafında bol miktarda lifsi koyunyünü formunda oluşumlar, hem mikron altı hem mikron boyutta uzun formda lifsi yapılar görülmektedir. Bu mikro yapı fotoğrafı üzerinden koyunyünü formundaki lifsi yapıdan, mikron boyutlu uzun formda iki farklı lifsi yapıdan EDS analizi alınmıştır.

Şekil 6.17, 6.18 ve 6.19'da sırasıyla "1, 2, 3" ile gösterilen noktalardan alınan EDS elementel analizlerin sonuçları verilmektedir. Bu noktalardan "1" noktasında Al, Si, O, N ve C'nin varlığı tespit edilmiştir. Burada C hariç diğer yapıda olması istenen elementlerdir. Fakat karbon istenmemekle birlikte, 900°C'de karbon yakma işleminde uzaklaşmamış olup, yapıda kararlı bir bileşik oluşturarak varlığını sürdürdüğü tahmin edilmektedir. "2" numaralı noktadan alınan EDS elementel analizinin sonucu Si, Al, O, N elementleri tespit edilmiştir. Bu elementler SiAlON yapısını oluşturduğu için istenen elementlerdir. "3" numaralı noktadan alınan "2" noktasındaki sonuçlara çok yakın sonuçlar çıkmıştır.



Şekil 6.16. Reaksiyon sıcaklığı 1475°C olan numunenin 4 saat süre ile 11lt/dk N₂ gaz akış hızı sonrası elde edilen β -SiAlON ($z=3$) tozlarının koyunyünü formundaki yapıların bol olduğu bir bölgeden alınan SEM görüntüsü

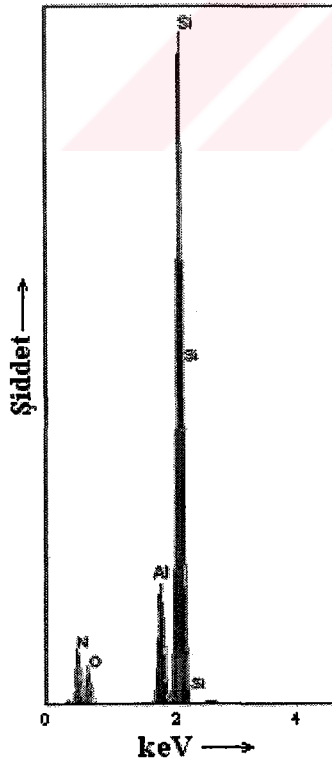


a)

Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.	Birim
C	Ka	9.53	1.127	26.030	ağ.%
N	Ka	10.92	1.207	25.617	ağ.%
O	Ka	10.08	1.159	9.356	ağ.%
Al	Ka	71.87	3.095	3.420	ağ.%
Si	Ka	760.05	10.066	35.577	ağ.%

b)

Şekil 6.17. Şekil 6.16'da 1 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları

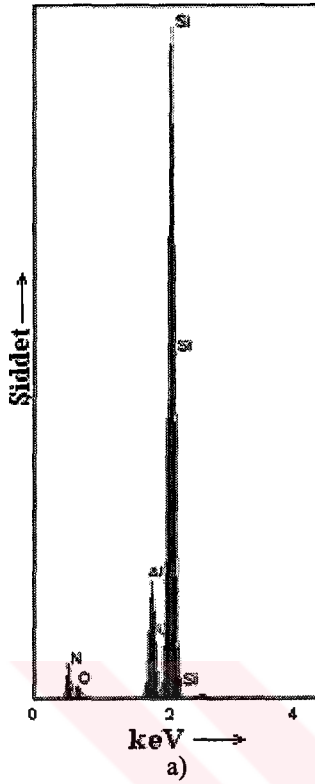


a)

Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.	Birim
N	Ka	34.07	2.131	39.859	ağ.%
O	Ka	21.01	1.673	19.665	ağ.%
Al	Ka	107.13	3.779	6.005	ağ.%
Si	Ka	618.24	9.078	34.472	ağ.%

b)

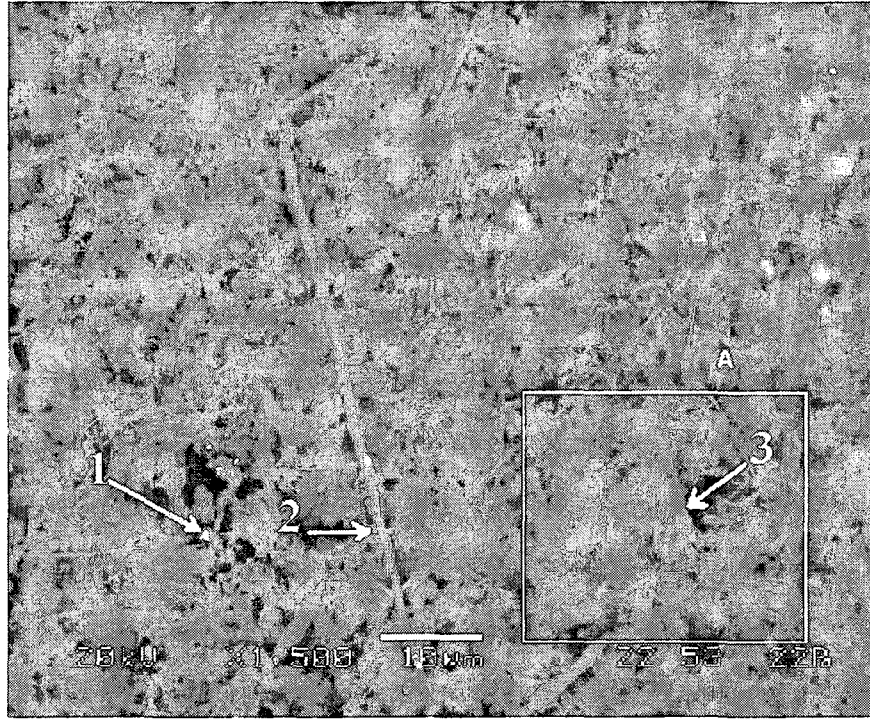
Şekil 6.18. Şekil 6.16'da 2 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları



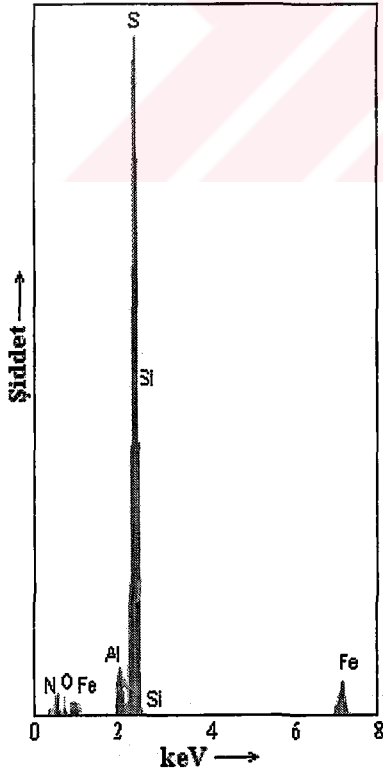
Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.	Birim
N	Ka	13.54	1.344	33.627	ağ.%
O	Ka	7.60	1.007	11.025	ağ.%
Al	Ka	93.25	3.526	7.723	ağ.%
Si	Ka	545.25	8.526	47.625	ağ.%

Şekil 6.19. Şekil 6.16'da 3 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları

Şekil 6.20'te görülen SEM mikro yapı fotoğrafı 1475°C'de (4 s. tutma süresi, 11t/dk gaz akışı) koruyucu azot atmosferi altında KTİN prosesiyle sentezlenerek, 900°C'de 1 saat karbon yakma işlemi uygulanarak üretilmiş olan seramik tozuna aittir. Şekil 6.20'teki SEM mikro yapı fotoğrafında bir iki mikron kalınlığında bir kaç on mikrondan 100 mikrona kadar boyutlarda uzun ve kısa fiber şekilli yapılar, lifsi koyunyünü formunda karmaşık şekilli oluşumlar ve parlak beyaz mikron altı nokta şeklinde ölçekli taneler görülmektedir. Şekil 6.20'de 1, 2 ve 3 noktalarına EDS elementel analizleri yapılmıştır. Şekil 6.21'te parlak beyaz nokta şeklinde mikron altı ölçekli tanelerden seçilen "1" noktasından alınan analiz sonuçları verilmiştir. Burada Si, Al, O, N elementlerinin yanı sıra Şekil 6.11'de görüldüğü üzere yine bu toz numunelerde de Fe elementinin ağırlıklı olarak yapı içerisinde bulunduğu gözlemlenmiştir. Şekil 22 ve Şekil 23 ise Şekil 6.20 görülen yapı üzerindeki farklı noktalardan alınan elementel analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 6.20. Reaksiyon sıcaklığı 1475°C olan numunenin 4 saat süre ile 1lt/dk N₂ gaz akış hızı sonrası elde edilen β-SiAlON (z=3) tozlarının kompleks ve farklı yapıların görüldüğü bir bölgesinden alınan SEM görüntüsü

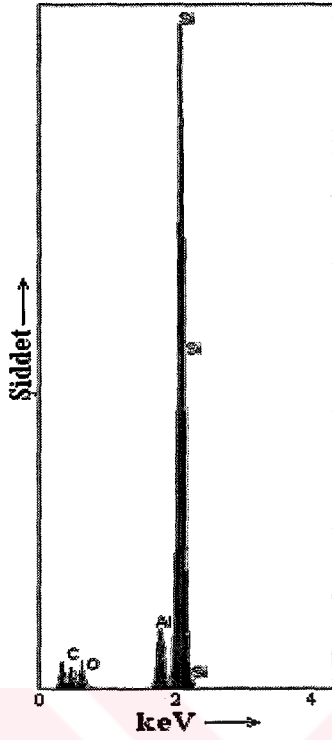


El.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.	Birim
N	Ka	1.48	0.445	20.239	ağ.%
O	Ka	1.17	0.396	6.429	ağ.%
Al	Ka	9.91	1.150	4.366	ağ.%
Si	Ka	128.12	4.133	55.703	ağ.%
Fe	Ka	9.96	1.152	11.974	ağ.%

a)

b)

Şekil 6.21. Şekil 6.20'de 1 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları

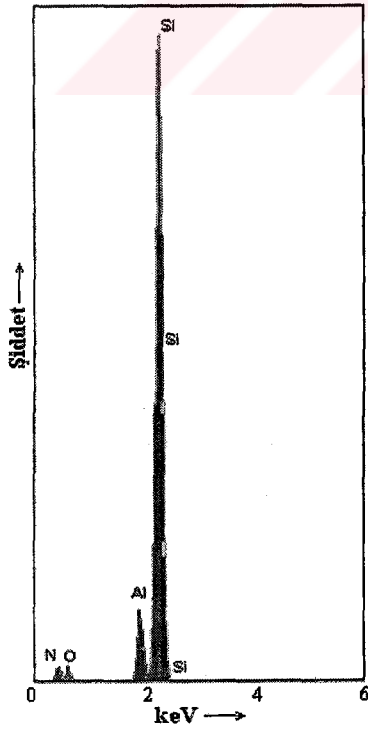


Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.	Birim
C	Ka	3.94	0.725	33.296	ağ.%
N	Ka	2.57	0.585	26.013	ağ.%
O	Ka	2.52	0.579	9.918	ağ.%
Al	Ka	14.09	1.370	2.727	ağ.%
Si	Ka	150.49	4.479	28.047	ağ.%

a)

b)

Şekil 6.22. Şekil 6.20'de 2 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları



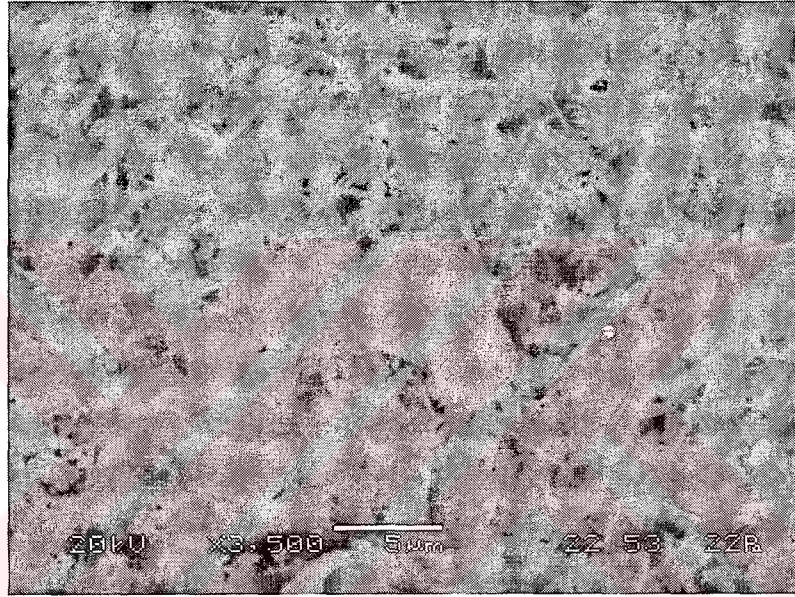
Elt.	Işın	Pik şiddeti (c/s)	Hata payı 2-sig	Konsant.	Birim
N	Ka	2.08	0.527	29.598	ağ.%
O	Ka	1.35	0.424	9.689	ağ.%
Al	Ka	13.29	1.331	5.522	ağ.%
Si	Ka	128.08	4.132	55.190	ağ.%

a)

b)

Şekil 6.23. Şekil 6.20'de 3 numaralı ok ile gösterilen noktanın a) EDS grafiği b) EDS sonuçları

Şekil 24'de görülen SEM mikro yapı fotoğrafı, Şekil 6.20'te görülen SEM mikro yapı fotoğrafında A ile gösterilen alana odaklanılmasıyla elde edilmiştir. Burada lifsi yünsü formdaki yapı nispeten daha net görünmektedir. Fakat yine de bu tanelerin morfolojileri çok net değildir. Daha yüksek büyütmelerde ise netlik kaybolduğundan partikül ve liflerin tamamının morfolojik özelliklerinin (özellikle lifsi yapıların kesit şekillerinin) belirlenmesi mümkün olmamıştır. Ancak Şekil 24'te mikron altı ve mikro ölçekli uzun ve kısa fiberimsi yapılar ile az miktarlarda mikron altı ölçekli parlak beyaz nokta şeklindeki yapı görülmüştür.

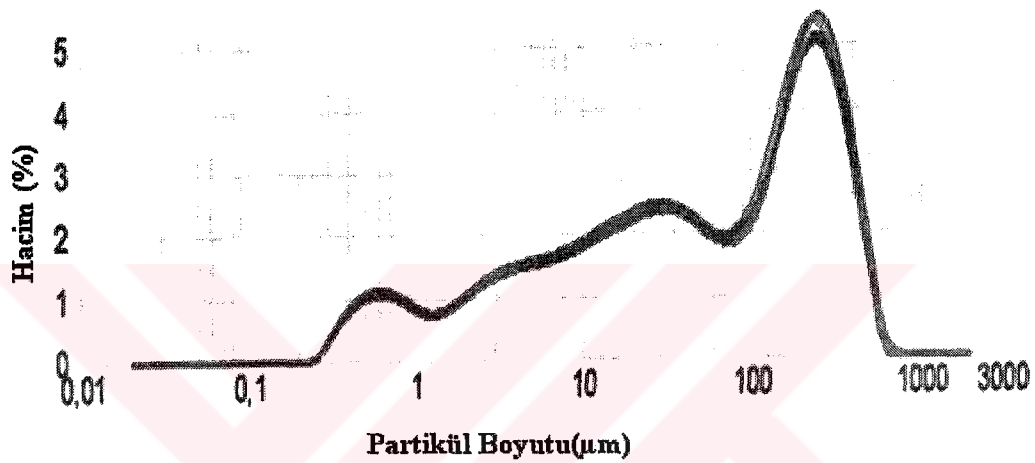


Şekil 6.24. Şekil 6.20'te verilen SEM görüntüsündeki A ile gösterilen alanın büyütülmüş hali

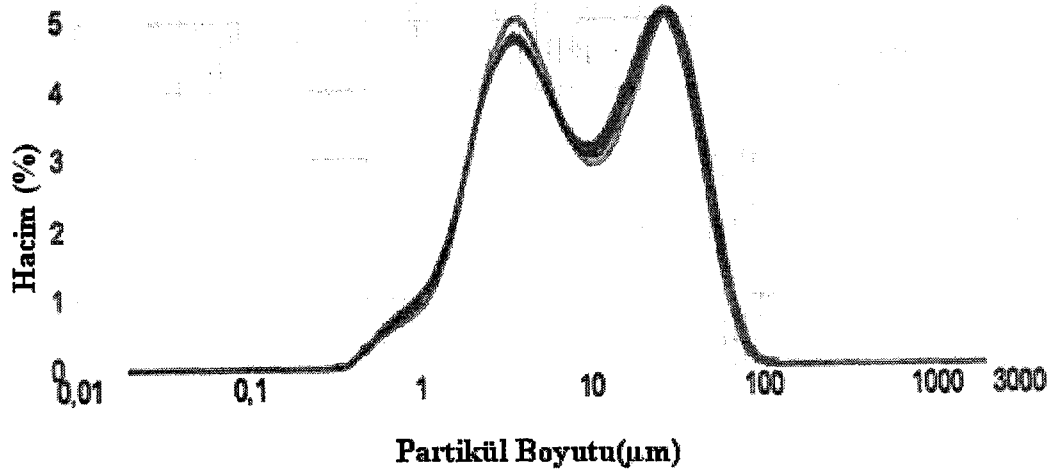
6.6. Tane Boyutu Dağılımı Analizi

MASTERSIZER Hydro 2000G-A markalı tane boyut analiz cihazı ile karbotermal indirgeme ve nitrüleme yöntemiyle elde edilen β -SiAlON seramik tozu ile üretimde kullanılan kaolen hammaddesinin kalsinasyon sonrası tane boyutu dağılım analizi sonuçları sırasıyla Şekil 6.25 ve Şekil 6.26'de verilmiştir. Şekil 6.25'de verilen toz boyutu dağılımı analiz sonuçları koruyucu azot atmosferi altında (1 lt/dk) 1475°C'de 4 saat tutma süresinde karbon yapma sonrası üretilen SiAlON tozuna aittir. Şekil 6.26'da verilen toz boyutu dağılımı ise KTİN reaksiyonu için hammadde olarak kullandığımız kalsine edilmiş kaolen mineraline aittir.

Şekil 6.25’de SiAlON tozuna (1475°C 4 saat 1 lt/dk) ait ortalama toz tane boyutu gibi görülen yapılar üç farklı kümeleşme olduğu söylenebilir. Birinci kümeleşme 0,6 μm , ikinci kümeleşme 30 μm ve üçüncü kümeleşmenin ise 250 μm civarındadır. Bununla birlikte, tane boyut dağılımı en yoğun olarak 250 μm civarında olduğu görülmektedir. Bu numunenin Quantachrome marka Autosorb 1C model cihaz yapılan 7 noktalı BET analiz sonucuna göre spesifik yüzey alanı ortalama 5.5 m^2/g olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.25. 1475°C’de 1lt/dk gaz akış hızında 4 saat tutma süresiyle KTİN prosesinde üretilen β - SiAlON seramik tozunun tane boyut dağılımı



Şekil 6.26. KTİN prosesinde kullanılacak kalsine edilmiş hammaddenin tane boyutu dağılımı

Şekil 6.26'de kalsine edilen kaolen hammaddesine ait tane boyut dağılımı görülmektedir. İlk göze batan durum, ortalama tane boyutunun tek olmayışı yani bimodal tane boyut dağılımı göstermesidir. İlk ortalama tane boyutu kümeleşmesi 3 - 4 μm civarında olup ikinci tane boyutu kümeleşmesi ise 28 μm civarındadır.



BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, kaolen kil mineralinden karbotermal indirgeme ve nitrürleme prosesiyle β - SiAlON tozları üretilmiş ve sistemin optimum şartları araştırılmış olup işlem sıcaklığı ve gaz akış hızı optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca KTİN prosesiyle kaolenden kil mineralinden β - SiAlON üretiminde çekirdekleştirici ilavesinin ve karıştırma yönteminin etkisi araştırılmıştır. Deneysel verilere göre 1475°C'de 1 lt/dk gaz akış hızında 4 saat reaksiyon süresinde ve 1400°C'de 1,8lt/dk gaz akış hızında 4 saat reaksiyon süresinde en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Sonuç olarak; z=3'lük SiAlON tozlarının önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında nispeten daha kısa zamanda (4 saat) ve daha düşük gaz akışında (1 lt/dk) başarılı bir şekilde üretilmiştir. İleri teknoloji seramiği olan, yüksek mekanik ve ısıl özellikleri ile bilinen β -SiAlON'un kil mineralinden KTİN prosesi ile üretilmesi kil mineralinin ucuz olması ve bol bulunmasının yanında KTİN prosesinin nispeten kolay bir yöntem olması hem ekonomiklik hem kolaylık sağlamaktadır ki bu da günümüz sanayisinde rekabet şartları için önemli bir özelliktir.

7.2. Öneriler

- Karbon yakma işlemi KTİN işlemi sırasında eş zamanlı olarak yapılarak işlem adımları azaltılmaya çalışılabilir.
- Bu çalışmada indirgeyici olarak karbon karası seçilmiştir. İleriki çalışmalarda kömür tozu gibi değişik karbonlar denenebilir.

- Hammaddeye ayrıca bir saflaştırma işlemi uygulanırsa tek faz β -SiAlON elde edilebilir.
- Üretilen β -SiAlON'un içerisine çeşitli katkı maddeleri koyularak sintirlenebilirliği araştırılabilir.
- Elde edilen tozların seramik preform üretimde kullanılabilirliği araştırılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] QIU, J.Y., ZHANG,C., KOMEYA, K., MEGURO, T., TATAMI, T., CHENG, Y.B., “Mg- α -SiAlON Produced by Carbothermal Reduction Nitridation of Talc and Halloysite”, The Journal of the Australasian Ceramics Society, Vol. 37, No. 1, 2001, p. 45-49
- [2] ZHENG, J., AND FORSLUND, B., “Carbothermal Preparation of SiAlON Powder at Elevated Nitrogen Pressures” Journal of the European Ceramic Society, Volume 19, Number 2, February 1999, p.175-185
- [3] GEÇKİNLİ, E., “İleri Teknoloji Malzemeleri” İ.T.Ü. Kimya- Metalurji Fakültesi Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul,1992, 1-9, 121-126
- [4] DOĞAN, Ş., “Seramik Teknolojisi” Birsen Yayınları, 2000, s.7-24, 29-44
- [5] www.ege.seramik.com
- [6] TEMUR, T., Endüstriyel Hammaddeler”, Çizgi Kitabevi Yayınları, Eylül 2001
- [7] www.etimaden.gov.tr/tr/madensozluk/II.htm
- [8] <http://www.kaolin.com/ccpmin.htm>
- [9] NORTON, F.H., “Elements of Ceramics” Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, 1974, s.16
- [10] www.madencilik.org/hm_masse/kaolen.doc
- [11] www.ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik477c1.pdf
- [12] <http://www.serki.com/index.php?bolumsec=terimler&id=t86ora>
- [13] www.kimyadersi.com/meraklisina/kimya%2520sanayi%2520ham%2520madeleri.htm
- [14] www.ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik477c2.pdf
- [15] <http://www.migem.gov.tr/links/kaynakca/sozluk/sozluk-s.htm>
- [16] www.fizik.mu.edu.tr/aras/seramik/tarih.htm

- [17] TÜMER, M., “Silisyum Nitrür Tozu Üretimi ve Sinterlenmesi” Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002, s.24-28
- [18] www.ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/kimya/oik602.pdf
- [19] web.sakarya.edu.tr/~aokurt/dersler/toz_dersnotu.pdf
- [20] ŞEN, Ş., “Kaplama Teknikleri Dersi Notları” Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü, 2003
- [21] http://dokumanlar.com/dokuman/2005_6/bor-ve-teknolojideki-kullanim- Alanlari-port110881dosya.asp
- [22] “Cutting Tool Materials” Volume 16 of 8 th Edition of ASM Handbook, s. 100-101
- [23] www.kimyaokulu.com/mineral/siniflama/sulfur/sulfurler.htm
- [24] ARIK, H., SÜLEYMAN S., “Silisyum Nitrür Tipi Seramiklerin Üretilemesi ve Mekanik Özellikleri”, I. Ulusal Toz Metyalurjisi Konferansı, Gazi Üniversitesi, ANKARA, 1996
- [25] GAZZA, G.E., “Progress in Nitrogen Ceramics”, Ed Riley., Publ. Martinus Nijhoff, The Hague, s. 273
- [26] www.hitachimetals.com/product/ceramics
- [27] ATASOY, A., “Silisyum Nitrür Tozunun üretimi ve Elde edilen tozun İncelenmesi” Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Sonuç Raporu, 2000 Sakarya Üniversitesi, s.3-9
- [28] JACK, K. H., J. Mater. Sci. 11, 1135, 1976
- [29] HARDIE, D., AND JACK, K.H., Nature s.180-192, 1957
- [30] H. MANDAL, ”Ders Notları” Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, 2002
- [31] WILD, S., GRIEVESON, P. AND JACK, K.H., “Special Ceramics 5”, Ed. By Popper, 1972, p. 271
- [32] ZIEGLER, G., HEINRICH, J. AND WÖTTING, G., J. Mater. Sci., 1987, p.22, 3041
- [33] KINIKOĞLU, S., “İleri Teknoloji Seramik Malzemeleri”, Yıldız Teknik Üniversitesi, 1993, s.25-29

- [34] ŞAHİN, F.Ç., “ Kaolenden karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile Sinterlenebilir β -SiAlON Tozlarının Sentezi”, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1997, s.5-36
- [35] “Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials” Volume 2 of 8 th Edition of ASM Handbook, p.1022-1023
- [36] PANNEERSELVAM, M., RAO, K.J., “A Microwave Method for The Preparation and Sintering of β -SiAlON” Materials Research Bulletin, 2003
- [37] MAZZONI, A.D., AGLIETTI, E.F., “Mechanism of the carbonitriding reactions of SiO_2 - Al_2O_3 minerals in the Si-Al-O-N systems”, 1998
- [38] KUŞHAN, R.Ş., “ Si_3N_4 Başlangıç Tozlarının α -SiAlON Seramiklerinin Mikroyapısına Etkisi” Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, 5. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, 2001
- [39] SILAN, M., “Pressureless Sintering of Silicon Nitride With Yttrium Oxide and Aluminium Oxide As Sintering Additives” Middle east technical University, 1993, s.5-8
- [40] THOMSON, D.P., AND KORGUL, P., “Progress in Nitrogen Ceramics”, Ed. Riley, F.L., Publ. Martinius Nijhoff, The Hague, p. 375, 1983
- [41] KUŞHAN, R.Ş., “Farklı Çekirdekleşme Sıcaklıklarının α -SiAlON Seramiklerinin Mikro yapısına Etkisinin İncelenmesi” Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, 5. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, 2001
- [42] MANDAL, H., KARA, F., TURAN, S., KARA, A., ÇETİNKAYA, A., “Yeni Geliştirilen SiAlON Seramiklerinin Kesici Takım Ucu Olarak Kullanımı” Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, 5. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, 2001
- [43] KALEMTAŞ, A., KUŞHAN, Ş.R., MANDAL, H., “Çekirdeklendirme Isıl İşleminin α -SiAlON Seramiklerinin Tane Morfolojisi Üzerine Etkisi” Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, 5. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, 2001
- [44] JACK, K.H., AND WILSON, W.I., Nature 238, 1972, p.28
- [45] KUDYBA, A.A., JANSENA, B., HINTZENA, H. T., METSELAARA, R., “Ca- α/β -SiAlON Ceramics Synthesised From Fly Ash Preparation, Characterization and Properties”, Materials Research Bulletin, 2001, p. 1215-1230

- [46] TATLI, Z., DEMİR, A., YILMAZ, R., ÇALIŞKAN, F., KURT, A.O., “Effects of Processing Parameters on the Production of β -SiAlON Powder From Kaolinite” Ecers, Slovenia, 2004
- [47] JACK, K. H., “The Crystal Chemistry of The SiAlON’s and Related Nitrogen Ceramics”, Noordhoff International, Leyden, The Netherlands, 1976, p.109–126
- [48] LIU, X., SUN, J., ZHANG, X.W., PU, J.J., GE, X.P., Q.M & HUANG, L. P. “Fabrication Of β -Sialon Powder From Kaolin”, Materials Research Bulletin, 2003, 1948, p. 38, 1939
- [49] DIJEN, V., METSELAAR, R., “Reaction-Rate-Limiting Steps in Carbothermal Reduction Processes”, 1985, p.16–19
- [50] <http://www.kalemaden.com.tr/kaolen143.asp>
- [51] www.mmf.anadolu.edu.tr
- [52] ŞEN, U., “Analiz Yöntemleri Dersi Notları” Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilimdalı, 2003
- [53] www.mta.gov.tr/matlab/mineraloji/DTA.asp
- [54] Y. W. CHO, J. A. CHARLES, “Synthesis of Nitrogen Ceramic Powders by Carbothermal Reduction and Nitridation” Mater. Sci. Technol. 7, 1991, p.399-406

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Adana'nın Karaisalı ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini burada tamamladı. 2000 yılında Sakarya Üniversitesi Metal İşleri öğretmenliği Bölümünü kazandı. 2004 yılında başarıyla mezun oldu. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı ve halen bu bölümde eğitimini sürdürmektedir. 2005 yılı itibari ile 304M312 kodlu TÜBİTAK projesinde çalışmaya başladı. Halen çalışmalarını sürdürmektedir.

