İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNANIN ÖZELLİKLERİNE, ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMİNİN, KATKILARIN VE SİNTERLEME SICAKLIĞININ ETKİSİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Yüksel PALACI
(506942015)

104261

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Kasım 2000
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Ocak 2001

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. E. Sabri KAYALI**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Serdar ÖZGEN**
	Prof.Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU
	Doç.Dr. Hasan MANDAL (A.Ü.)
	Doç.Dr. Engin ERKMEN (İ.Ü.)

OCAK 2001

104264

ÖNSÖZ

TÜBİTAK-MAM Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü'nde yürütülen "İleri Seramikler" projesi kapsamında gerçekleştirdiğim doktora tezim için bütün kapıları açan enstitümüzün değerli yöneticilerine ve tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Tezimin son aşamasına gelinceye kadar her türlü yardımı esirgemeyen hocam sayın Prof. Dr. Sabri KAYALI ve sabırlı eşi Peri hanımefendiye ve kıymetli değerlendirmeleriyle tezime katkılar yapan Sayın Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na ve ayrıca gerek derslerimde gerekse tezimin hazırlanmasında desteklerini gördüğüm tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tezimin deneysel kısımlarında yardımlarını esirgemeyen iş arkadaşım Ömer GÜNEŞ'e ve mikroyapı incelemelerinde büyük katkıları olan Zülal MISIRLI'ya ve projeden desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Şerafettin EROĞLU'na teşekkürü borç bilirim. Ayrıca saha testleri için ARDEM A.Ş. imkanlarını seferber eden genel müdür Ferhat ERÇETİN'e ve ağırlık ölçümlerinin alınması ve diğer konularda desteklerini esirgemeyen Semih OKYAR, Mümin KUŞÇU ve Yahya KARACAN'a da çok teşekkür ederim.

Akademik çalışmalarımın yürütülmesi aşamasında bana anlayış gösteren çocuklarıma ve desteğini hiç esirgemeyen sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

OCAK 2001 **Yüksel PALACI**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	**vi**
TABLO LİSTESİ	**vii**
ŞEKİL LİSTESİ	**ix**
SEMBOL LİSTESİ	**xii**
ÖZET	**xiii**
SUMMARY	**xv**
1 GİRİŞ	**1**
2. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ	**3**
2.1 Alümina bazlı seramikler	**6**
2.1.1 Alümina seramiklerin kompozisyonları ve kullanım alanları	6
2.1.2 Alümina Tozunun Üretimi	8
2.1.3 Alüminanın Mekanik Özellikleri	10
3. SERAMİKLERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ VE SİNTERLENMESİ	**17**
3.1 Seramik Şekillendirme Yöntemleri	**18**
3.1.1 Presleme yöntemiyle şekillendirme	19
3.1.2 Soğuk izostatik presleme yöntemiyle şekillendirme	21
3.1.3 Asıntı(Slip) döküm yöntemiyle şekillendirme	22
3.1.4 Ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme	24
3.1.5 Enjeksiyon kalıplama ile şekillendirme	26
3.1.5.1 Toz hazırlanması ve bağlayıcı formülasyonu	30
3.1.5.2 Karıştırma ve granülasyon	32
3.1.5.3 Enjeksiyon kalıplama	33
3.1.5.4 Bağlayıcı uzaklaştırma	35
3.2 Seramiklerin Sinterlenmesi	**36**
3.2.1 Katı hal sinterlemesi	38
3.2.2 Sıvı faz sinterlemesi	40
3.2.3 Sinterlemeyi etkileyen parametreler	42
3.2.4 Sinterlemede tane ve gözenek büyümesi	43
3.2.5 Alüminanın sinterlenmesi	45
3.2.6 Aluminanın sinterlenmesinde kullanılan katkılar ve etkileri	47
3.2.7 Alüminanın sinterlenmesine şekillendirme yönteminin etkisi	49
4. SERAMİKLERDE MİKROYAPI İNCELEMESİ	**51**
4.1 Ham Ürün Mikroyapısı	**53**
4.2 Tane Boyutu ve Tane Dağılım Özellikleri	**54**
4.3 Gözenek Şekil ve Dağılımları	**55**
4.4 Camsı Faz Oluşumları ve Etkileri	**55**

5. SERAMİKLERİN AŞINMA ÖZELLİKLERİ 57

5.1 Abrasiv Aşınma 57

5.2 Eroziv Aşınma 59

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 63

6.1 Alümina Tozun Karakterizasyonu 63

6.2 Saf Alüminanın Farklı Yöntemlerle Şekillendirilmesi 64
6.2.1 Hidrolik presleme yöntemiyle şekillendirme 64
6.2.2 Soğuk izostatik presleme yöntemiyle şekillendirme 64
6.2.3 Asıntı döküm yöntemiyle şekillendirme 65
6.2.4 Ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme 65
6.2.5 Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle şekillendirme 66
6.2.5.1 Katkılı alümina kompozisyonların hazırlanması 66
6.2.5.2 Katkılı alüminadan enjeksiyon kalıplama ile çubuk ve deflektör üretimi 67

6.3 Şekillendirilen Ürünlerin Sinterlenmesi 70

6.4 Alümina Seramiklerin Karakterizasyonu 70
6.4.1 Toz paketlenmesinin ölçülmesi 71
6.4.2 Sinterlenme davranışının ölçülmesi 71
6.4.3 Mikroyapı incelenmeleri 73
6.4.4 Yoğunluk ölçümleri 73
6.4.5 Sertlik ölçümleri 73
6.4.6 X-ışını ile yapılan faz analizi 74
6.4.7 3-Noktalı eğme deneyleri 74

6.5 Katkılı Alüminaların Endüstriyel Uygulamadaki Performans Testi 75

7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ 76

7.1 Saf alümina tozun karakterizasyon sonuçları 76

7.2 Şekillendirme yönteminin paketlenme yoğunluğuna etkisi 76

7.3 Şekillendirme yönteminin ve sinterleme sıcaklığının alüminanın fiziksel özelliklerine etkisi 79
7.3.1 Şekillendirme yönteminin ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın mikroyapısına etkisi 81
7.3.2 Şekillendirme yönteminin ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın yoğunluğuna etkisi 84
7.3.3 Şekillendirme yönteminin ve sinterleme sıcaklığının alüminanın sertliğine etkisi 87
7.3.4 Şekillendirme yönteminin ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın mukavemetine etkisi 90

7.4 Katkıların Düşük Basınç Enjeksiyon Kalıplama(DBEK) Aşamalarına Etkileri 93
7.4.1 Katkıların toz boyutu dağılımına etkisi 93
7.4.2 Katkıların karışım hazırlamaya etkisi 93
7.4.3 Katkıların kalıplama ve bağlayıcı giderme aşamasına etkisi 94
7.4.4 Katkıların paketlenme yoğunluğuna etkisi 97
7.4.5 Katkıların sinterleme sıcaklığına etkisi 100

YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

7.5 Katkıların ve Sinterleme Sıcaklığının Alüminanın Fiziksel Özelliklere Etkisi 102
7.5.1 Katkıların ve sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi 102
7.5.2 Katkıların ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın yoğunluğuna etkisi 106
7.5.3 Katkıların ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın sertliğine etkisi 109
7.5.4 Katkıların ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın mukavemetine etkisi 112

7.6 Alüminanın Aşınmadaki Performansına Kullanım Süresinin, Sinterleme Sıcaklığının ve Katkıların Etkisi 115
7.6.1 Kullanım süresinin alüminanın performansına etkisi 116
7.6.2 Alüminanın aşınma performansına sinterlenme sıcaklığının ve katkıların etkisi 118
7.6.3 Alüminanın aşınma davranışı ile malzeme özellikleri arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi 120
7.6.4 Performans testi sonunda deflektörlerin fiziksel olarak değerlendirilmesi 122

8.GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 127

KAYNAKLAR 130

EK-A ALÜMİNA DENGE DİYAGRAMLARI 138

EK-B FARKLI YÖNTEMLERLE ÜRETİLMİŞ SAF ALÜMİNA MİKROYAPILARI 141

EK-C FARKLI KOMPOZİSYONDAN ÜRETİLMİŞ ALÜMİNA MİKROYAPILARI 146

EK-D X-IŞINLARI FAZ ANALİZİ SONUÇLARI 152

EK-E AŞINMA HIZI GRAFİKLERİ 155

ÖZGEÇMİŞ 158

KISALTMALAR

DBEK	: Düşük Basınç Enjeksiyon Kalıplama
LPIM	: Low Pressure Injection Molding
YBEK	: Yüksek Basınç Enjeksiyon Kalıplama
TEK	: Toz Enjeksiyon Kalıplama
SİP	: Soğuk İzostatik Pres
CIP	: Cold Isostatic Pressing
HIP	: Sıcak İzostatik Pres
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Seramik ve metallerin spesifik modüllerinin karşılaştırılması[4]..	4
Tablo 2.2.	İleri teknoloji seramiklerinin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması[3].....	5
Tablo 2.3.	İleri teknoloji seramiklerinin malzemeye göre sınıflandırılması[3].....	5
Tablo 2.4.	Alümina yüzdesine göre kullanım alanları[3].....	7
Tablo 2.5.	Alümina bazlı seramiklerden endüstride yaygın olarak kullanılan bazı kompozisyonlar[9].....	7
Tablo 2.6.	Alüminanın kırılma tokluğu(K_{IC}) değerleri[16].....	13
Tablo 2.7.	Alümina esaslı bazı seramiklerde alümina miktarının mekanik özelliklere etkisi[16].....	14
Tablo 2.8.	Farklı özellikteki alüminalarda ölçülen sertlik değerleri.....	16
Tablo 3.1.	Klasik sinterleme aşamaları[64].....	39
Tablo 3.2.	Sinterleme prosesini etkileyen faktörler ve etkileri[64].....	43
Tablo 3.3.	Endüstride kullanılan alüminaların katkı tipi ve % Ağırlık oranlarına göre inceleme grupları, yoğunluk değerleri[24].....	48
Tablo 3.4.	Alüminanın sinterlenmesinde şekillendirme yönteminin özelliklere etkisi.....	50
Tablo 6.1.	Alcoa CT 3000 SG alümina tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri[105].....	64
Tablo 6.2.	Asıntı döküm çamurunun hazırlanmasında kullanılan kompozisyon.....	65
Tablo 6.3.	Al_2O_3 ekstrüzyonunda kullanılan selüloz bazlı sulu bağlayıcı sisteminin toz ile karıştırılmasında kullanılan kompozisyon.....	66
Tablo 6.4.	Katkılı alümina hazırlanmasında kullanılan tozlar ve özellikleri...	67
Tablo 6.5.	Katkılı alümina karışımlarının kimyasal kompozisyonu ve yoğunluğu.....	67
Tablo 6.6.	DBEK karışımı hazırlamada kullanılan bağlayıcı ve tozların oranları[45].....	68
Tablo 6.7.	DBEK cihazında numune kalıplama koşulları.....	70
Tablo 6.8.	Elektrostatik emaye tozu atımı işlemindeki koşullar.....	75
Tablo 7.1.	Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve 800°C bağlayıcısı giderilmiş alümina numunelerin paketlenme yoğunluğu, gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı ve 45μm üstü ve 45μm-15μm çapı arası gözenek sayısı.....	78
Tablo 7.2.	Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina numunelerin yoğunluk değerleri.....	84
Tablo 7.3.	Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina numunelerin sertlik değerleri.....	88
Tablo 7.4.	Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina numunelerin eğme mukavemeti değerleri.	90
Tablo 7.5.	Katkılı alümina tozların belirli kümülatif elek altı % değerlerine tekabül eden toz çapı değerleri.....	93

Tablo 7.6. Katkılı alümina çamurların kapileri reometre cihazıyla ölçülen viskozite değerleri..... 94
Tablo 7.7. Ham üründe yapılan üç noktada yaş eğme mukavemeti testi sonuçları..... 97
Tablo 7.8. 800°C bağlayıcısı giderilmiş katkılı alümina numunelerin paketlenme yoğunluğu, gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı ve 45µm üstü ve 45µm-15µm çapı arası gözenek sayısı..... 99
Tablo 7.9. Katkılı alüminaların yoğunluk değerleri..... 106
Tablo 7.10. Katkılı aluminaların sertlik değerleri..... 109
Tablo 7.11. Katkılı alüminaların eğme mukavemeti değerleri..... 112
Tablo 7.12. Katkılı alümina deflektörlerin performans deneyi sonucundaki ağırlıkları..... 115
Tablo 7.13. Katkılı alümina deflektörlerin performans deneyi sonucunda aşınma hızı ve aşınma direnci değerleri..... 118

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 1.1	: Seramiklerin üretim yöntemine bağlı olarak meydana gelen yapının mukavemete etkisi[4]	2
Şekil 2.1	: Alümina üretim prosesi[9]	8
Şekil 2.2	: Spinel yapısı[9]	10
Şekil 2.3	: Çoklu kristal alüminanın oda sıcaklığındaki mukavemetin tane boyutuna bağlı değişimi[15]	12
Şekil 3.1	: Tek hareketli preslemede II. aşama olan sıkıştırmanın başlangıcında ve bitişinde kalıp içinde sıkışan toz kütlesindeki basınç dağılımları[14]	19
Şekil 3.2	: Tek hareketli paketlemenin aşamaları[28]	20
Şekil 3.3	: Soğuk İzostatik Presleme (SİP) işleminde kullanılan farklı metotlarının şematik görüntüsü[26]	22
Şekil 3.4	: Asıntı döküm aşamaları[27]	23
Şekil 3.5	: Asıntı döküm ile üretilmiş bir alümina parça ve kalıbı[30]	24
Şekil 3.6	: Ekstrüzyon şekillendirme yönteminin şematik gösterimi[34]	25
Şekil 3.7	: Ektrüzyon yöntemiyle üretilmiş alümina seramikler[43]	26
Şekil 3.8	: Enjeksiyon kalıplama prosesinin akım şeması[53]	29
Şekil 3.9	: Farklı karıştırma teknikleri[53]	34
Şekil 3.10	: Isıl etkiyle bağlayıcı uzaklaştırılması: a)kapileri etkiyle bağlayıcının toz yatağına emilmesi ve b)buharlaşması[45]	37
Şekil 3.11	: Nikel tozların sinterlemede kaynama şekli[34]	37
Şekil 3.12	: Sinterleme prosesi haritası ve kilit proses parametrelerinin alt bölümleri[64]	38
Şekil 3.13	: Katı hal sinterlenmesinin aşamaları[64] a)Yapışma, b)Başlangıç safhası, c)Ara aşama, d)Son aşama	40
Şekil 3.14	: Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları[34]	41
Şekil 3.15	: a)Isıl dağlama açısı ve b)katı-katı-sıvı dengesinin dehedral açısı[18]	45
Şekil 3.16	: Aşırı sinterlemede katı hal ve sıvı faz sinterlemesiyle sinterlenmiş alüminalarda yoğunluğun düşmesi[13]	46
Şekil 5.1	: Bir parçacığın taşlamada meydana getirdiği şekil değiştirme ve çatlaklar[25]	58
Şekil 5.2	: Elektrik santrallerinde kullanılan, aşınmaya karşı seramik kaplanmış borular[87]	59
Şekil 5.3	: Kürenin düz bir yüzeye bastırılmasıyla oluşan Hertzian yüklemesi[25]	60
Şekil 5.4	: Erosiv aşınma oluşumu[88]	60
Şekil 6.1	: Deflektör ve eğme numunelerinin kalıplama ölçüleri ve parantez içerisinde sinterleme sonrası ölçüleri	68
Şekil 6.2	: Düşük basınç toz enjeksiyon kalıplama cihazının resmi(a) ve şematik görünümü(b)	69
Şekil 6.3	: DBEK ile şekillendirmede kullanılan deflektör ve eğme numunesi kalıpları ve basılan numuneler	71
Şekil 6.4	: Bağlayıcı gidermede kullanılan ısıtma programı	72

Şekil 6.5 : Sinterlemede kullanılan ısıtma programları 72
Şekil 6.6 : Eğme mukavemeti test düzeneği 74
Şekil 6.7 : a)Deflektörlerin kullanımı ile yapılan elektrostatik toz püskürtme işlemi, b)Toz püskürtmede, deflektör ile tozun etkileşiminin şematik görüntüsü 75
Şekil 7.1 : Saf alümüna tozlarının kümülatif(%) ve boyut tekrarı(%) dağılımları 77
Şekil 7.2 : 800°C bağlayıcısı giderilmiş alümina numunelerin paketlenme yoğunluk %'si ve ortalama gözenek çapı değerlerinin şekillendirme yöntemine göre değişimi 79
Şekil 7.3 : 800°C'de bağlayıcısı giderildikten sonra civalı porozimetre cihazında yapılan gözenek analizi ile a)gözenek çapına göre artımlı gözenek hacmi(o gözenek çapındaki gözeneklerin toplam hacmi) ve b)gözenek çapına göre birikimli gözenek hacmi dağılımı(o gözenek çapı ve yukarısındakilerin toplam hacmi) 80
Şekil 7.4 : 1450°C'de sinterlenmiş ürünlerin SEM fotoğrafı:a)presleme, b)SİP, c)asıntı dökümle), 1700°C'de sinterlenmiş ürünlerin SEM fotoğrafı:d)presleme, e)SİP, f)asıntı döküm 82
Şekil 7.5 : 1550°C'de sinterlenmiş ürünlerin SEM fotoğrafı:a)presleme, b)asıntı döküm 85
Şekil 7.6 : 800°C bağlayıcısı giderilmiş alümina numunelerin paketlenme yoğunluk %'si ve ortalama gözenek çapı değerlerinin şekillendirme yöntemine göre değişimi ve 1450°C sinterlenmiş numunelerin relatif yoğunluk değerleri 85
Şekil 7.7 : Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş parçalarda relatif yoğunlukların karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C, d)relatif yoğunluğa sinterleme sıcaklığının etkisi 86
Şekil 7.8 : Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş parçaların sertlik değerlerinin karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C, d)sertliğe sinterleme sıcaklığının etkisi 89
Şekil 7.9 : Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina örneklerin sertlik değerine a)% paketleme yoğunluğunun etkisi ve b)ortalama gözenek çapının etkisi 90
Şekil 7.10 : Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş parçalarda eğme mukavemeti değerlerinin karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C, d)mukavemete sıcaklığın etkisi 91
Şekil 7.11 : Karışım tozlarının kümülatif(%) boyut dağılımı 95
Şekil 7.12 : Karışım tozlarının boyut tekrarı(%) dağılımı 96
Şekil 7.13 : Katkılı alüminalardan üretilen ürünlerin 800°C'de bağlayıcısı giderildikten sonra civalı porozimetre cihazında yapılan gözenek analizi sonuçları:a)artımlı gözenek hacminin gözenek çapına göre dağılımı ve b)birikimli gözenek hacminin gözenek çapına göre dağılımı 98
Şekil 7.14 : 800°C bağlayıcısı giderilmiş alümina numunelerin paketlenme yoğunluk %'si ve ortalama gözenek çapı değerlerinin alümina kompozisyonunda katkılara bağlı olarak değişimi 99
Şekil 7.15 : Bağlayıcısı 1150°C'de giderilmiş ve dilatometre cihazında 1600°C'ye 10°C/dak ısıtma hızıyla ısıtılan numunelerdeki % büzülmelerinin, sıcaklığa göre değişimi 101

Şekil 7.16 : SEM fotoğrafları a) 1450°C'de sinterlenmiş pembe alümina, b)1550°C' sinterlenmiş saf alümina, c)1550°C'de sinterlenmiş pembe alümina kırık yüzeyi, d)1550°C'de sinterlenmiş kahverengi alümina mikroyapısı..... 103
Şekil 7.17 : 1550°C sinterlenen pembe alüminanın tane sınırlarındaki camsı fazda SEM'de yapılan elemental analiz spekturumu..... 104
Şekil 7.18 : 1450°C, 1550°C ve 1700°C'de sinterlenmiş saf ve %15 ZrO_2'katkılı numunelerin SEM mikrografları..... 105
Şekil 7.19 : 1550°C'de sinterlenen %5 ZrO_2 katkılı, pembe ve kahverengi alüminaların SEM görüntüleri..... 105
Şekil 7.20 : Farklı kompozisyondan üretilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina örneklerde yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C, d)yoğunluğa sıcaklığının etkisi..... 107
Şekil 7.21 : 800°C'de bağlayıcısı giderilmiş katkılı alümina numunelerin paketlenme %'si ve ortalama gözenek çapı değerlerinin kompozisyona göre değişimi ve 1450°C'de sinterlenmiş numunelerin relatif yoğunluk değerleri..... 108
Şekil 7.22 : Farklı kompozisyondan üretilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina örneklerde sertlik değerlerinin karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C, d)sertliğe sıcaklığının etkisi..... 111
Şekil 7.23 : Farklı sıcaklıklarda(1450°C, 1550°C ve 1700°C) sinterlenen saf ve katkılı alümina seramiklerin sertliklerinin a)% paketlenme yoğunluğu ve b)% relatif yoğunluk değerleriyle değişimi..... 112
Şekil 7.24 : Farklı kompozisyondan üretilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina örneklerde mukavemet değerlerinin karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C, d)mukavemete sıcaklığının etkisi..... 114
Şekil 7.25 : Farklı alümina kompozisyonlarından imal edilmiş ve a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C sinterlenmiş deflektörlerin emaye tozu püskürtme işlemindeki kullanım süresine bağlı olarak meydana gelen hacim kaybı..... 117
Şekil 7.26 : Farklı alümina kompozisyonlarından imal edilen ürünlerin a)aşınma hızlarının sıcaklığa göre değişimi, b)aşınma dirençlerinin sıcaklığa göre değişimi..... 119
Şekil 7.27 : Alüminadan imal edilen deflektörlerin relatif aşınma dirençlerinin a)% relatif yoğunluk, b)sertlik ve c)eğme mukavemeti değerine göre değişimleri..... 121
Şekil 7.28 : Katkılı alüminalardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen deflektörlerin emaye tozu püskürtme işleminde 216 gün kullanıldıktan sonraki fiziksel durumları..... 123
Şekil 7.29 : Katkılı alüminalardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen bir takım deflektörlerin emaye tozu püskürtme işleminde 216 gün kullanıldıktan sonraki fiziksel durumlarından tespit edilen iki ayrı aşınma a) koparmalı oyma, b)kazımalı oyma..... 124
Şekil 7.30 : Katkılı alüminalardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen deflektörlerin emaye tozu püskürtme işleminde 216 gün kullanıldıktan sonraki kamera ile alınmış yan görüntülerinin orijinal deflektörün yan görüntüsüyle karşılaştırılması..... 125

SEMBOL LİSTESİ

E, E_o	: Elastisite modülleri
ρ	: Yoğunluk
E/ρ	: Spesifik modül
a, b, k, s	: Sabit sayılar
P	: Gözenek oranı
r_o	: Atomlar arası mesafe
$\Gamma, \Gamma_o, \gamma_s, \gamma_{SL}$	: Yüzey enerjileri
γss	: Tane sınırı enerjisi
β	: Dehedral açı
σ, σ_o	: Gerilme
ç	: Tane çapı
K_x	: Tane büyüklüğü faktörü
K_I	: Gerilme şiddet faktörü
K_{Ic}	: Kritik gerilme şiddet faktörü(kırılma tokluğu)
c	: Çentik derinliği, çatlak boyu
θ	: Çatlak ve numune geometrisi faktörü
$\dot{\varepsilon}$	: Deformasyon hızı
F	: Çarpma kuvveti
U_k	: Çarpan parçacığın kinetik enerjisi
V	: Çarpma sırasında ayrılan hacim
M_1	: Kuru ağırlık
M_2	: Yaş ağırlık
M_3	: Sudaki ağırlık
L	: Mesnetler arası mesafe
y	: Yükseklik
g	: Genişlik
H	: Sertlik
ΔG_T	: Toplam serbest enerji
ΔG_v	: Hacimsel serbest enerji
ΔG_b	: Sınır serbest enerji
ΔG_s	: Yüzey serbest enerji
ΔA_s	: Yüzey alanı değişimi

ALÜMİNANIN ÖZELLİKLERİNE, ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMİNİN, KATKILARIN VE SİNTERLEME SICAKLIĞININ ETKİSİ

ÖZET

İleri teknoloji seramikleri bir çok kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı, ileri teknoloji uygulamaları için en önemli adaylardan biri olmaktadır. Farklı uygulamalar için, klasik ve yeni yöntemler kullanılarak bu tür malzemeler çok sayıda üretilmektedir. Bununla birlikte literatürde bu tür malzemelerin kompozisyonlarını, üretim koşullarını, ürün özelliklerini ve performanslarını birlikte irdeleyen sınırlı sayıda bilgi bulunmaktadır.

Bu tez, ileri teknoloji seramiklerinden alümina(Al_2O_3) esaslı (veya bazlı) seramiklerin, özellikleri ve performansına, şekillendirme yönteminin, katkıların ve sinterleme sıcaklığının etkisinin birlikte değerlendirildiği sistematik bir çalışmadır. Bu çalışmada, alümina ürünlerin yoğunluğuna, sertliğine, mukavemetine ve mikroyapısına kullanılan şekillendirme yönteminin, yapılan katkıların ve sinterlenme sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Şekillendirme yönteminin etkisi, hidrolik presleme, soğuk izostatik presleme, ekstrüzyon, asıntı döküm ve düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama(DBEK) yöntemleri kullanılarak saf alüminadan çubuk şeklinde üretilen numunelerde değerlendirilmiştir. Katkıların etkisinin incelenmesi, endüstride yaygın olarak kullanılan, pembe(Cr_2O_3), kahverengi(MnO_2, TiO_2), ve ZrO_2(%5, %10, %15) katkısı ile hazırlanan ürünlerin özelliklerinin saf alüminadan hazırlanan ürünlerin özellikleriyle karşılaştırılması ile yapılmıştır. Katkıların etkisinin incelenmesinde, saf ve katkılı alümina tozlardan DBEK yöntemi ile üretilen deflektör ve çubuk şeklindeki ürünler kullanılmıştır. Sinterlenme sıcaklığının etkisi, 1450°C, 1550°C ve 1700°C'de yapılan sinterlenmeler neticesinde oluşan özelliklerin kıyaslanmasıyla değerlendirilmiştir. Alümina esaslı seramiklerin karakterizasyonu; yoğunluk ve gözenek ölçümleri, sertlik, eğme mukavemeti, x-ışınlarıyla faz analizi ve mikroyapısal incelemeler ile yapılmıştır. Ayrıca bahsedilen katkılı alüminalardan, DBEK yöntemi ile üretilen deflektör şeklindeki ürünlerin, bir elektrostatik emaye toz atım tesislerinde servis koşullarında oluşan aşınma performansları, 85,156 ve 216 gün kullanım sonrasında ağırlık kayıpları ölçülerek değerlendirilmiştir.

Şekillendirme yönteminin özelliklere önemli ölçüde etkisinin olduğu görülmüştür. Şekillendirme yöntemine bağlı olarak ürün içindeki gözenek miktarının, gözenek boyut dağılımının ve iri gözenek sayısının değiştiği ve bunların ürün özelliklerine etkilerinin ise sinterlenme sıcaklığına bağlı farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. En yüksek toz paketlenmesine sahip olan asıntı döküm ile şekillendirilen ürünlerde, 1450°C'de sinterlenen ürünler içerisinde, en yüksek yoğunluk değerine ulaşılmış ve incelenen tüm özellikler için en yüksek değerler elde edilmiştir. Ancak, 1550°C ve 1700°C'deki sinterlenenlerde ise hemen hemen tüm ürünler %98 yoğunluğa ulaşırken, iri gözenek sayısı az olanların ürün mukavemetinin yüksek olduğu görülmüştür. Ancak ektrüzyon yöntemiyle üretilen ürünlerin ortalama gözenek çaplarının en yüksek olmasından dolayı sinterlenme sıcaklığı 1700°C'ye kadar çıkarılmasına rağmen yoğunluğu %96'nın üzerine çıkmamıştır. Bu yöntemle şekillenen çubukların düşük yoğunluğu ve yüksek eğme mukavemeti olmasının nedeninin, ekstrüzyon aşamasında geniş kesitten dar kalıp çıkışına doğru hareket ettirilen karışımda, kenarlardan merkeze doğru oluşan basınç ile ürün yüzeylerinin

daha iyi sıkışmasının sonucu olarak bu bölgelerde muhtemelen daha az sayıda iri gözenek bulunmasının olduğu tahmin edilmektedir. Bununla birlikte preslenmiş ürünlere SİP uygulanmasıyla iri gözeneklerin kapandığı, bu nedenle de ürün mukavemetinin daha da yükseldiği tespit edilmiştir.

Katkılar(Cr_2O_3, MnO_2, TiO_2), alüminanın DBEK bağlayıcı sistemi ile olan uyumunu bozmuştur. Katkılı alüminadan hazırlanan karışımlarda kullanılan bağlayıcı sistemi, yüksek viskozite ve zayıf toz-bağlayıcı bağı ile tüm DBEK aşamalarında zorluklar meydana getirmiştir. Özellikle kahverengi alümina için yapılan katkılarla hazırlanan karışımdan hasarsız numune üretilmesi imkansız olmuştur. Genelde karşılaşılan sorunlar; düşük akışkanlık, boşluklu yapı, düşük yaş mukavemet, bağlayıcı gidermede çatlama ve patlamalar olmuştur.

Mikroyapısal incelemelerde katkıların iki farklı şekilde sinterlenme mekanizması oluşturduğu tespit edilmiştir. Saf ve ZrO_2'lu alüminalar katı hal yayınması ile sinterlenirken, kahverengi ve pembe alüminalar sıvı faz sinterlenmesi ile sinterlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda sinterlemede pembe alüminada tane büyümesi sınırlı olurken, kahverengi alüminada yüksek sıcaklıklarda aşırı tane büyümesi tespit edilmiştir.

Katkılar alüminanın mukavemetini önemli ölçüde yükseltmiştir. Saf alümina ürünlerde 250MPa olan mukavemet, pembe alüminadan üretilen ürünlerde 650MPa'a çıkmıştır. Ancak yapılan katkıların alüminanın yoğunluk ve sertliğini düşürdüğü tespit edilmiştir. Yoğunluktaki düşüşün kahverengi alüminada şekillendirme aşamasında yapıya giren hava ile oluşan boşluklarından meydana geldiği mikroyapı incelemesinden anlaşılmıştır. Pembe alümina için yapılan katkılar relatif yoğunluğun %94.5 üzerine çıkmasını engellemiştir. ZrO_2 katkısı alüminanın mukavemetini az bir miktar yükseltmesi dışında, diğer incelenen özelliklerini azaltmıştır.

Genelde tüm özellikler için en yüksek değerler 1550°C'de sinterlenen ürünlerde elde edildiğinden, incelenen sinterleme sıcaklıklarından için 1550°C'nin optimum sinterleme sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır.

Performans testi sonucunda, katkılı alüminaların tümü, saf alüminadan daha düşük aşınma direnci göstermiştir. Ancak düşük sıcaklıkta yoğunlaşabilen kahverengi ve pembe alüminaların saf alüminaya yakın aşınma direnci gösterdiği görülmüştür. Yapılan saha testindeki uygulamada saf alüminadan üretilen ürünlerde en yüksek aşınma direnci 1700°C'de sinterlenmiş üründe görülmesine rağmen ekonomiklik açısından buna yakın aşınma direnci gösteren 1450°C'de sinterlenmiş saf alümina ürün önerilmektedir.

Aşınma direnci özelliklerle birlikte değerlendirildiğinde, mikroyapının en etkili parametre olduğu görülmüştür. Yoğunluğu, mukavemeti ve sertliği diğerlerine göre düşük olan kahverengi alüminanın saf alüminaya yakın aşınma direnci göstermesinin nedeni mikroyapısının değerlendirilmesiyle anlaşılmıştır. Bu sonuçla genelde mukavemet ve sertliğin birlikte artmasıyla aşınma direncinde artış olmasına rağmen, aşınma direnci hakkında karar vermede sadece sertlik veya mukavemet değerlerinin irdelenmesinin yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle bir alümina seramik ürünün performansının tahmin edilmesi gerektiği koşullarda ürünün kullanım koşulları, üretim yöntemi ve kompozisyonun yapacağı etkilerin mikroyapı ile birlikte değerlendirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

THE EFFECTS OF FORMING METHODS, ADDITIVES AND SINTERING TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF THE ALUMINA CERAMICS

SUMMARY

Advanced ceramic materials have several chemical and physical properties which make them attractive candidates for many high technology applications. For different applications, classical and new forming methods are used to form these materials in large quantities. Unfortunately, the evaluation of the properties and the performance of the advanced ceramics together with composition and forming methods are limited in the present literature.

This thesis describes a systematic study which was conducted to evaluate the effects of the forming methods, additives and sintering temperature on the properties and the wear performance of the alumina based ceramics. The effects of material processing methods, additives and sintering temperature on the alumina properties; such as the density, hardness, bending strength and the microstructure were investigated. The effects of forming methods were studied on alumina bend bars formed by using the following methods: hydraulic pressing, Cold Isostatic Pressing(CIP), extrusion, slip casting and Low Pressure Injection Molding(LPIM). The effects of different additives(pink(Cr_2O_3), brown(MnO_2, TiO_2) and ZrO_2 doped(5%, 10% and 15%)) on the alumina product properties were evaluated by comparing with the pure alumina product properties. To study the effects of the additives, deflector and bend bar shape products formed via LPIM were used. The effects of sintering temperature were studied by comparing the properties of material sintered at three different temperatures(1450°C, 1550°C and 1700°C). The characterization of alumina ceramics was made by measuring the density, pore structure, hardness, bending strength, phase analysis(X-ray difractometer), and the microstructure. In addition, the wear performance of the injection molded alumina deflectors made from the compositions mentioned above was examined by field test in electrostatic enameled coating practice, and evaluated by weight loss measured after 85, 156 and 216 days of service life.

The effects of forming methods on the properties of alumina products were observed. The pore characteristics such as porosity, pore size distribution and the number of coarse pores changed according to forming methods. These changes caused different effects on product properties depending on sintering temperatures. Because of higher solid loading(packing density), slip casted products reached higher densities and better mechanical properties than the other products when they were sintered at 1450°C. The samples which were sintered at 1550°C and 1700°C, had nearly 98% relative densities except the extruded products. Although the sintering temperature was increased to 1700°C, the density of the extruded products could not increased more than 96% because of their high mean pore diameter. The extruded samples had higher bending strength than expected because of fewer coarse pores present near the surface. This was caused due to better packing with a high pressure applied to the surface of samples during forming. Besides this, the application of CIP process to the pressed products diminished the coarse pores

present in the green compact and caused an increase in the bending strength of alumina samples.

The main effect of additives to green parts was pointed out as follows: disturbing the adaptation between the binder system and the alumina powders in injection molding feedstock. The alumina feedstock prepared with additives(Cr_2O_3, MnO_2, TiO_2) showed higher viscosity and a low bond strength between powders and binder system and caused many problems at each stage of LPIM processing. Especially, the additives of the brown alumina made almost impossible the injection of the parts without defects from the brown alumina feedstock. General problems encouraged by feedstock including the additives were bad flow behavior, entrapped air in the products, low green strength, crack and bubble formation during binder removal.

Two sintering mechanisms; solid state sintering and liquid phase sintering were deducted on the microstructure of samples. Pure and ZrO_2 added aluminas exhibited solid state sintering, pink and brown aluminas showed liquid phase sintering. During the sintering of pink alumina, the restricted amount of grain growth was detected. A typical liquid phase sintering phenomena, which is excessive grain growth occurred during sintering of brown alumina.

The additives significantly improved the bending strength of the sintered alumina samples from 250MPa to 650MPa. This was occurred especially in the case of pink alumina when added in to the pure alumina powders. In spite of this, the density and hardness of the alumina products were reduced during this process. Microstructural examination showed that the density reduction of brown alumina was due to porosity originated from the air bubbles entrapped during shaping. The additives for pink alumina limited the relative density to 94.5%. ZrO_2 addition to alumina, reduced the measured properties of these alumina samples except a little increase in bending strength.

The optimum sintering temperature was decided as 1550°C since the maximum values for all the measured properties were obtained at this temperature.

As a result of the performance test, pure alumina showed better wear resistance than the impure alumina ceramics. But the brown and pink alumina which could be sintered at lower temperature than pure alumina, had wear resistance properties close to the pure alumina. In the wear performance test performed in an electrostatic enameled coating process, the maximum wear resistance was obtained for the pure alumina deflectors sintered at 1700°C. However the pure alumina sintered at 1450°C which had a wear resistance close to the pure alumina sintered at 1700°C is recommended for economical reasons.

When the wear resistance of alumina was evaluated together with measured properties, microstructure was the most effective or dominant parameter to understand the wear resistance. Since the brown alumina has lower density, hardness and bending strength than the others, it could be claimed that it's high wear resistance close to the pure alumina could only be due to it's microstructure. Although the wear resistance of alumina increases with the increase in hardness and bending strength together, it is found that only hardness or bending strength is not enough to predict the wear resistance. As a result of this study, It is understood that the type of application, forming method, composition and microstructure must be evaluated together for the performance prediction of an alumina ceramic product.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

1. GİRİŞ

Seramik ve seramiğe benzer malzemeler binlerce yıl öncesinden kullanılmaya başlanmıştır. Tipik bir örnek verecek olursak, 6000-7000 yıl önce Assyrianlar kasabalarında kullanmışlardır[1]. Kapı açıp kapama işlemi için kapının alt ve üst kutuplarının içinde döndüğü taş soketler kullanılmıştır.

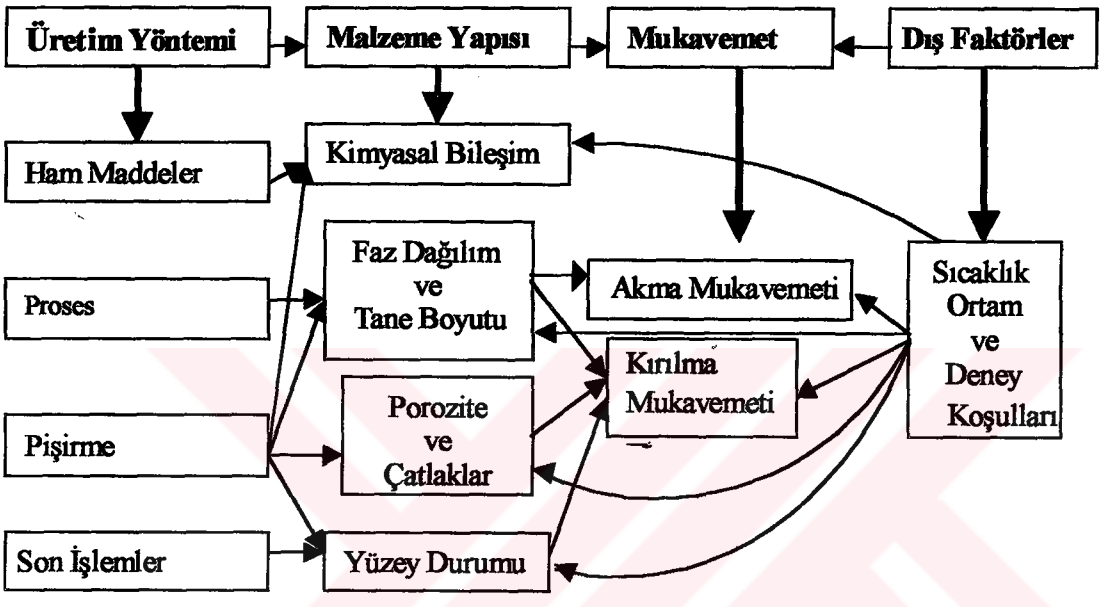
Günümüze doğru gelindiğinde, seramiklerin sahip olduğu üstün özelliklerden daha fazla yararlanıldığı, karmaşık tasarımlı uygulamalar yapılmıştır. Örneğin kol saati içinde iç aksamların tespitlendiği elmas veya safir yataklar kullanılmaktadır. Burada meydana gelen düşük sürtünme ve aşınma, bu malzemelerin uzun yıllar problemsiz çalışmasını sağlamaktadır. Satıcılar hala bu tür yatakların sayısının fazla olduğu saatleri tavsiye etmektedirler.

Son yıllarda, seramikler konusundaki gelişmeler sayesinde yeni yapısal veya ileri teknoloji seramikleri üretilmektedir. Günümüz teknolojisi ile oluşan uygulamalar daha fazla performans gerektirdiği için, yeni malzemelere ihtiyaç oluşturmuştur. Bunun sonucu olarak da hızla artan araştırmalar, konvansiyonel metallerin karşılayamadığı ortam koşullarını karşılayan yeni yüksek sıcaklık malzemeleri konusunda yoğunlaşmaktadır. Bu araştırmaların merkezindeki konular şunları kapsamaktadır; süper alaşımlar, toz metalürjisi, ve ileri teknoloji seramikleri.

İleri teknoloji seramikleri, ileri teknoloji uygulamaları için bir çok özelliğinden dolayı ideal bir aday olmaktadır. İleri teknoloji seramiklerinin Batı Avrupa'daki pazarı 1998 yılında 4 milyar USD dır. 2000 yılında 4.4 milyar USD tahmin edilmektedir[2]. Bu pazarın üçte biri yapısal seramiklere aittir. Yapısal seramiklerin içinde en büyük pay aşınmalı ortamlarda kullanılan seramiklerdir. Bunlar listelenecek olursa; a) salmastra, b) rehber, c) aşınma plakaları, d)yatak, e)nozül, ve f)çarpmalı aşınma parçaları dır. Bu kullanım alanları içinde malzeme olarak alümina %65'lik paya sahiptir[3]. Seramikler için gelecekte en yaygın uygulama alanı yüksek sıcaklık malzemesi olarak görünmektedir.

Dizayn aşamalarında malzeme seçimi, genel olarak ileri teknoloji seramiklerinin kimyasal ve mekanik özellikleri ve bulunabilme imkanına göre yapılmaktadır. Ancak seramiklerin özellikleri, diğer malzemelerde olduğu gibi atomlar arasındaki bağa,

mikro ve makro yapılarına bağlıdır. Seramiklerin yapısı üretim yöntemine bağlı olarak oluşur ve çeşitli özelliklerini belirleyen en önemli faktördür. Seramik malzeme üretiminde kullanılan hammaddeler, şekillendirme işlemi ile pişirme işlemleri seramik ürünün yapısını, dolayısıyla özelliklerini belirler. Bunun yanında ortam, sıcaklık ve çalışma koşulları da özellikleri etkileyen dış faktörler olarak sayılabilir(Şekil 1.1). Seramiklerin hangi yöntemle üretileceği ve uygulamada hangi koşullara maruz kalacağı çok önemlidir. Bundan dolayı malzeme seçiminde bu etkenlerin tümünün birlikte değerlendirmesi gerekir.



Şekil 1.1 Üretim koşullarına bağlı olarak oluşan yapının, seramiklerin mukavemetine etkisi[4].

Bu tezin amacı, ileri teknoloji seramiklerin, fiziksel özellikleri ve performansına, kompozisyonun ve prosesin etkisinin birlikte değerlendirildiği sistematik bir çalışma yaparak, malzeme seçiminde göz önünde bulundurulması gereken ancak genelde ihmal edilen şekillendirme yöntemi ve mikroyapı gibi parametrelere de dikkat çekmek ve yol göstermektir. Türkiye'de 60 milyon dolar civarında pazarı[5] olan ileri teknoloji seramikleri içinde, alümina bazlı yapısal seramiklerin 7 milyon dolar civarında pazarı olduğu ve bunun 1 milyon dolarlık[6] kısmının yurt içinden karşılandığı düşünülürse gelecekte bu konuda ülkemizdeki artacak olan üretime bu çalışmada sağlanan bilgiler faydalı olacaktır. Ancak bu çalışma, malzeme olarak saf alümina ile alüminaya ilave edilen Cr_2O_3, MnO_2, TiO_2, ZrO_2 katkılarla renklenen pembe, kahverengi kompozisyonları ile sınırlıdır. Şekillendirme yöntemi olarak sadece presleme, asıntı döküm, Soğuk İzostatik Pres(SİP), ekstrüzyon ve Düşük Basınçlı Enjeksiyon Kalıplama(DBEK) kullanılmıştır. Performans ölçümleri ise hava basıncı ile akan emaye tozlarının meydana getirdiği aşınma ile sınırlıdır.

2. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ

İleri teknoloji seramikleri, geleneksel seramiklerden hammadde, üretim yöntemleri ve mikroyapı açısından bariz farklılıklar göstermektedir. Geleneksel seramikler, doğal hammaddelerden üretilirken, ileri teknoloji seramiklerinin hammaddesi, işlem görmüş doğal hammaddeler veya sentetiktir. Bu şekilde malzeme, istenmeyen safsızlıklardan arındırılarak daha saf bir ürün meydana getirilebilmektedir. İleri teknoloji seramiklerin ayırıcı bir diğer özelliği, çok ince tozlardan üretilmeleridir. Öyle ki; 1μm' den daha küçük tozlar kullanılmakta ve böylece tamamen yoğun seramikler üretilebilmektedir. Bu nedenle, mekanik özellikleri son derece geliştirilebilmiştir. Bu parçaların en önemli özellikleri, yüksek sıcaklık kararlılığı, yüksek mukavemet ve sertlik, iyi bir aşınma ve korozyon dayanımı, düşük yoğunluk ve yüksek elektrik direncidir.

Bununla birlikte ileri teknoloji seramikleri çok kırılgan ve mikroskobik hatalara karşı çok duyarlıdırlar. Bu hataların en önemlileri; çatlak, gözenek ve inklüzyonlar dır. Uygulanan gerilme karşısında plastik deformasyon özelliğine sahip sünek davranış gösteren metallerden farklı olarak gevrek davranış gösteren seramiklerde, çatlama ve parçalanma ile önceden tahmin edilemeyen hasarlar oluşmaktadır. Bütün araştırmalar seramiklerdeki bu kırılganlığı giderme ve üretim hatalarını en aza indirmek için devam etmektedir.

Bir malzemeye uygulanan gerilme belirli bir değeri aştığında, o malzeme içinde dislokasyon hareketlerini başlatmaktadır. Kendine özgü yöntemlerle yapılan her mekanik deneyde, malzeme içindeki dislokasyon hareketlerinin zorluğu ölçülür. Bir metali oluşturmak için atomlar bir araya geldiklerinde, valans elektronlarını kaybederek elektron bulutu oluşturur. Metallerde bağ enerjisi, negatif elektron bulutu ile pozitif iyonlar arasındaki etkileşimden kaynaklanır ve metalik bağ bölgesel değildir. Eğer bir dislokasyon yapı içinde ilerlerse, kayma düzlemi altındaki atomların konumuna göre yer değiştirir. Fakat bu atomların yer değişiminin elektron bulutu ile atom çekirdeği arasındaki metalik bağ üzerinde küçük bir etkisi vardır. Bu nedenle metalik bağda dislokasyon hareketi üzerine az bir engelleme olmaktadır.

Metallerin aksine, seramiklerdeki iyonik veya kovalent bağlar dislokasyon hareketine karşı yüksek direnç gösterirler. Seramiklerde oda sıcaklığında dislokasyon

hareketini başlatabilmek için gerekli gerilme elastisite modülünün kesri şeklindedir. Bu değer E/30 mertebesindedir. Seramiklerde şekil değiştirme ancak yumuşadığı yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır.

Seramikler, metaller gibi iyi belirlenmiş elastisite modülüne(E) sahiptir. Seramiklerde elastisite modülü, basit oksidik yapıdaki iyonik bağın yüksek direnci ve silikatlardaki kovalent bağ'dan dolayı bütün metallerden daha yüksektir. Bu malzemeler, genellikle oksijen, karbon, silisyum, alüminyum gibi hafif elementlerden oluştuğu için yapıları genelde sıkı paket olmayıp yoğunlukları(ρ) da düşüktür. Bu nedenle seramiklerin spesifik modülü (E/ρ) metallerin spesifik modülünden çok yüksektir. Tablo 2.1'de seramiklerle metallerin spesifik modülleri verilmiş olup, E/ρ değeri alümina için 100 GPa/Mg.m^{-3} iken, çeliklerde 27 GPa/Mg.m^{-3}olmaktadır.

Tablo 2.1. Seramik ve metallerin spesifik modüllerinin karşılaştırılması[4]

Malzeme	Young Modülü E, (GPa)	Yoğunluk ρ, (Mg/m^3)	Spesifik modül (E/ρ), (GPa/Mg.m^{-3})
Çelikler	210	7.8	27
Alüminyum alaşımları	70	2.7	26
Silika	69	2.6	27
Çimento	45	2.4	19
Alümina (α-Al_2O_3)	390	3.9	100
Silisyum karbür(SiC)[1]	410	3.1	132
SiAlON[1]	288	3.2	90

Seramikler, katıların en sertidir. Alümina ve silisyum karbür (SiC) bu özelliğinden dolayı yaygın olarak aşındırıcı uygulamalarında kullanılmaktadır. Aşındırıcı olarak kullanılan bu seramik malzemelerin sertlikleri, alaşımlandırılmış metallerin sertliklerinden daha yüksektir. Bu durum, artan sıcaklıklarda dahi seramikler lehinedir.

İleri teknoloji seramiklerinin sınıflanmasında genelde üç farklı kriter kullanılmaktadır[3]. Bunlar uygulama alanına göre, yerine getirdiği fonksiyona göre ve malzemeye göre dir. Uygulama alanlarına göre; elektrik/elektronik parçalar ve mekanik/yapısal parçalar diye ikiye ayrılmaktadır. Yerine getirdiği fonksiyona göre; elektriksel, mekaniksel, termal, kimyasal, optik, magnetik, biyolojik, ve nükleer olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlar içinde en önemli olan mekaniksel ve termal olanlardır (Tablo 2.2). Malzemeye göre sınıflandırıldığında temel olarak oksit ve oksit olmayanlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Oksitler tekli ve çoklu olabilmektedir. Oksit olmayanlar; karbürler, nitrürler ve borürler olarak sınıflandırılmaktadır. Tablo 2.3'de ileri teknoloji seramiklerinin malzemeye göre sınıflandırılması ve özellikleri yer almaktadır:

Tablo 2.2. İleri teknoloji seramiklerinin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması[3]

Fonksiyon	Özellik	Malzemeler	Uygulamalar
Mekanik	Sertlik	Al_2O_3, SiC, Si_3N_4, WC, TiC_2, TiN	Kesme aletleri, kalıp içi, contalar, aşındırıcılar
	Aşınma direnci	ZrO_2, Al_2O_3, SiC, Si_3N_4	Yataklar, contalar, roket uçları, iplik rehberi, kaplamalar, türbin kanatları, hassas cihaz parçaları
	Yüksek sıcaklık mukavemeti	SiC, Si_3N_4, sialon, PSZ(kısmi stabilize zirkon)	Motor aksamı, türbin bıçakları, kaynak torç uçları, ısı dönüştürücüler
Termal	Genleşme	$LiAl_2SiO_6$, SiO_2, $MgAl_2Si_2O_6$	Geri dönüştürücüler, reküperatör, seramik-metal conta
	İletkenlik	ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, MgO, silikatlar	Isıl izolasyon, ısıtıcı eleman, refrakter
	Yanmazlık	Cam ve seramik fiberler, ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, BN, $AlBO_3$	Ateş güvenliği ve korunma, kompozit malzeme

Tablo 2.3. İleri teknoloji seramiklerinin malzemeye göre sınıflandırılması[3]

Seramik tipi	Örnekler
Oksitler	Al_2O_3, Cr_2O_5, Fe_2O_3, MgO, ZrO_2, BeO, Y_2O_3
Silikatlar	$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$, $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$, $MgO.SiO_2$, $Al_2O_3.SiO_2$
Karbürler	ZrC, TiC, VC, NbC, B_4C, SiC, WC
Nitrürler	BN, Si_3N_4, AlN, SiAlON, TiN
Borürler	LaB_6, TiB_2, ZrB_2

İleri teknoloji seramik pazarının %65'lik kısmı elektrik/elektronik uygulamasında kullanılan seramiklerden, diğer kısmı ise mekanik/yapısal uygulamasında kullanılan seramiklerden oluşmaktadır. İleri teknoloji seramiklerinin 2000 yılı tahmini pazarı, Batı Avrupa için 4.4 milyar dolar[2], ABD için 9,2 milyar dolar [7] ve Japonya için 60 milyar dolar dır[8].

Tablo 2.2. İleri teknoloji seramiklerinin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması[3]

Fonksiyon	Özellik	Malzemeler	Uygulamalar
Mekanik	Sertlik	Al_2O_3, SiC, Si_3N_4, WC, TiC_2, TiN	Kesme aletleri, kalıp içi, contalar, aşındırıcılar
	Aşınma direnci	ZrO_2, Al_2O_3, SiC, Si_3N_4	Yataklar, contalar, roket uçları, iplik rehberi, kaplamalar, türbin kanatları, hassas cihaz parçaları
	Yüksek sıcaklık mukavemeti	SiC, Si_3N_4, sialon, PSZ(kısmi stabilize zirkon)	Motor aksamı, türbin bıçakları, kaynak torç uçları, ısı dönüştürücüler
Termal	Genleşme	$LiAl_2SiO_6$, SiO_2, $MgAl_2Si_2O_6$	Geri dönüştürücüler, reküperatör, seramik-metal conta
	İletkenlik	ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, MgO, silikatlar	Isıl izolasyon, ısıtıcı eleman, refrakter
	Yanmazlık	Cam ve seramik fiberler, ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, BN, $AlBO_3$	Ateş güvenliği ve korunma, kompozit malzeme

Tablo 2.3. İleri teknoloji seramiklerinin malzemeye göre sınıflandırılması[3]

Seramik tipi	Örnekler
Oksitler	Al_2O_3, Cr_2O_5, Fe_2O_3, MgO, ZrO_2, BeO, Y_2O_3
Silikatlar	$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$, $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$, $MgO.SiO_2$, $Al_2O_3.SiO_2$
Karbürler	ZrC, TiC, VC, NbC, B_4C, SiC, WC
Nitrürler	BN, Si_3N_4, AlN, SiAlON, TiN
Borürler	LaB_6, TiB_2, ZrB_2

İleri teknoloji seramik pazarının %65'lik kısmı elektrik/elektronik uygulamasında kullanılan seramiklerden, diğer kısmı ise mekanik/yapısal uygulamasında kullanılan seramiklerden oluşmaktadır. İleri teknoloji seramiklerinin 2000 yılı tahmini pazarı, Batı Avrupa için 4.4 milyar dolar[2], ABD için 9,2 milyar dolar [7] ve Japonya için 60 milyar dolar dır[8].

2.1 Alümina Bazlı Seramikler

Alümina, oksit esaslı seramik hammaddeleri arasında tüketimi en fazla olandır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısısal kararlılık ve korozyona dayanımı gibi üstün özellikleri yanı sıra düşük maliyeti alümina tüketimini artırmaktadır.

Alümina, yerkürede doğal olarak en fazla bulunan minerallerden olan boksit içinde bulunur. Dünya alümina üretiminin yaklaşık %92'si alüminyum metal üretiminde kullanılırken, geriye kalan %8'lik kısım ise ısıya dirençli dolgu malzemeleri, pigment, katalist, refrakterler, aşındırıcılar ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Seramik sektöründe kullanılan alüminanın dünya yıllık üretimi 40 milyon ton civarındadır[9]. Bayer yöntemi neticesinde oluşan alüminyum hidroksitler, yapıdaki kristal suyunu uçurmak için yapılan kalsinasyon işlemleri sırasında birçok ara fazdan geçtikten sonra alfa veya gama formu olmak üzere iki kararlı nihai kristal yapısına ulaşırlar. Kristal yapısı sıkı paketlenmiş hekzagonal sistem olan alfa alüminanın ergime sıcaklığı 2053^{0}C'dir. Kristal yapı içerisinde alüminyum iyonlarının bulunduğu koordinasyon sayısı 6 olan sıkı paket pozisyonlarının 2/3'ü alüminyum iyonlarınca doldurulmuştur, 1/3'ü ise boş bulunmaktadır.

2.1.1 Alümina seramiklerin kompozisyonları ve kullanım alanları

Değişik modifikasyonlarda alüminalar olmasına rağmen, ticari kullanım alanına sahip olanı α-Al_2O_3'tür. Alümina seramiklerin özelliği içerdikleri alümina miktarının artmasıyla iyileşir. En arzu edilen kullanım %90 ve daha çok alümina içeriğidir. Alüminaya katkılar birçok nedenden dolayı yapılmaktadır. Bu nedenler şu şekilde sıralanabilir; a)üretim koşullarına karşı parça boyut toleransını arttırarak üretimi kolaylaştırmak, b)sinterleme sıcaklığını düşürmek, c)ucuz ve düşük saflıkta alümina kullanmak, d)presleme ve şekillendirme reolojisini kolaylaştırmak, ve e)son parça özelliklerini iyileştirmek[10]. Endüstride alümina seçimi istenilen özelliklere bağlı olarak yapılmaktadır. Endüstride alümina yüzdesine göre kullanım alanları Tablo 2.4'te özetlenmiştir. Alümina bazlı malzemelerde alümina dışındaki diğer oksitler; SiO_2, CaO, MgO olup spinel ve silikat formunda bulunurlar. Endüstride yaygın uygulaması olan 3 farklı kompozisyon içeriği Tablo 2.5'te verilmiştir. Ülkemizde de Seydişehir alüminyum işletmelerinde özellikle elek altı olarak tabir edilen alümina tam alfa yapısına dönüşmemiş ve özellikle Na içeriği yüksek olduğundan yapısal seramik uygulamalarında doğrudan kullanılamamaktadır.

Alümina başlıca; makina ve tezgahlarda aşınmaya dayanıklı malzeme olarak, kimya endüstrisinde korozyona dayanıklı malzeme olarak, elektronik ve elektro-teknikte

izolasyon malzemesi olarak, ısıtma sistemlerinde yüksek sıcaklık malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca optik ve tıp tekniklerinde özel amaçlı kullanım alanları mevcuttur.

Tablo 2.4. Alümina yüzdesine göre kullanım alanları[3].

Alümina(%)	Uygulama alanı
85	Elektrik ve mekanik uygulamalarının çoğunda: Yalıtkan, öğütme, nozül, tebeşir pompa daldırmalarında(piston)
90	Daha çok mekanik kullanımlarda
94	Entegre devre, transistör altlık
96	Özellikli elektronik uygulamalarında
98-99.5	İnce film altlık, bilgisayar bant rehberi
99.8	Korozyon ortamlarında kullanılan fırın tüpü, laboratuar gereçleri
99.9^{+}	Kesme uçları, nükleer seramik ve diğer gereksinimler.

Tablo 2.5. Alümina bazlı seramiklerden endüstride yaygın olarak kullanılan bazı kompozisyonlar[9].

Madde	Kompozisyonlar		
	1	2	3
Al_2O_3	87.80	95.00	99.70
SiO_2	7.00	3.30	0.10
TiO_2	0.20	0.02	0.01
Fe_2O_3	0.30	0.20	0.05
CaO	1.50	0.10	0.07
MgO	1.30	1.20	0.04
K_2O	0.30	0.04	0.01
Na_2O	0.60	0.01	0.02

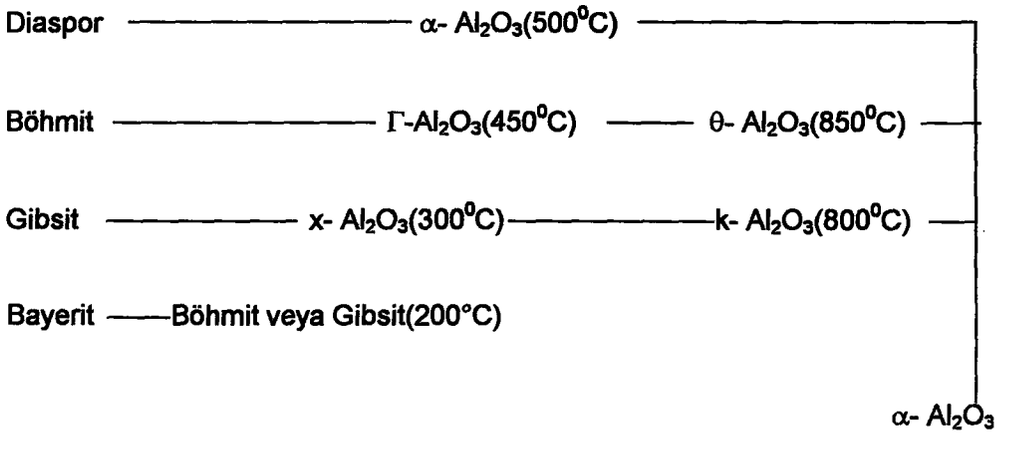
Alüminanın yüksek sertliği ve mekanik dayanımı çalışma esnasında aşınmaya maruz kalan makina elemanları ve mühendislik malzemeleri şeklinde olan kullanımını ön plana çıkarmıştır. Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında pompa salmastraları, musluk ve vana contaları tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, tarım sektöründe kullanılan basınçlı sulama ve ilaçlama nozülleri, metalleri taşlamada kullanılan seramik taşlama diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanları sayılabilir. Alümina pazarı ABD için 1991 yılında 425 milyon dolar dır, 2000 yılı için 720 milyon dolar tahmin edilmektedir[3]. Kullanım alanlarına göre dağılım verilecek olursa; refrakter(%55), buji(%15), aşındırıcı(%15), seramik(%10), ve diğerleri(%5) olarak sıralanabilir. Ülkemizde tekstil iplik kılavuzları gibi aşınmaya dirençli seramik parçalar üretilmekte ve pazar bulmakla birlikte son yıllarda alüminadan diğer endüstri kollarına ait parça üretimi de pazar bulmaktadır[11].

2.1.2 Alümina tozunun üretimi

Alümina büyük oranda Bayer prosesi ile üretilmektedir. Bayer prosesine giren hammadde, farklı alüminyum hidratlarının karışımından oluşan ve kısaca "boksit" adı verilen bir maddedir. Boksitte safsızlık olarak demir oksitler, silikatlar, titan bileşikleri her zaman bulunur. Alümina üretimi, daha az olmakla beraber farklı yöntemlerle de yapılabilmektedir. Farklı üretim metotları Şekil 2.1'de gösterilmektedir.

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

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



Şekil 2.1 Alümina üretim prosesi[9].

Diaspor, ≈500^{0}C'de termodinamik olarak kararlı bir şekilde α-Al_2O_3'ü oluşturmaktadır.

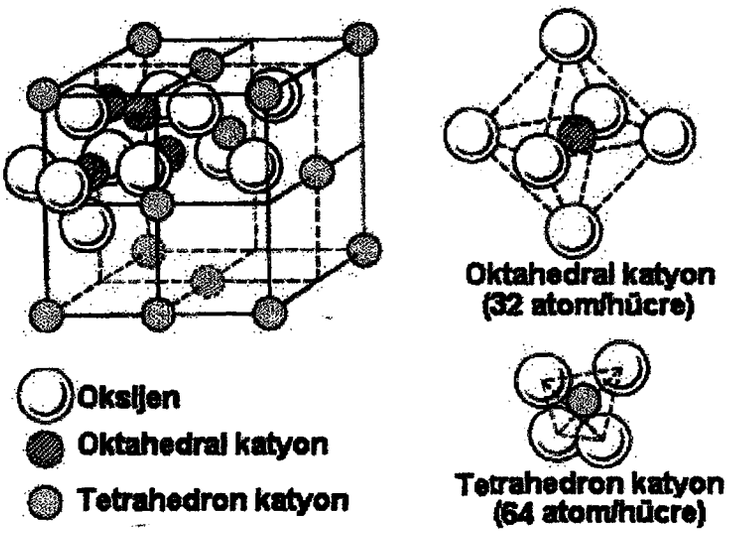
Böhmit, çıkan madde olarak önce kurutularak Γ-Al_2O_3 formunu alır. Sonra fazla bir -OH grubuyla kararlı olabilen Al_2O_3'ün kübik formundaki θ-Al_2O_3 şekline girmektedir. θ-Al_2O_3, son olarak 1100^{0}C'de alüminaya dönüşmektedir. Ancak böhmit, hidrotermal şartlar altında diaspor formunu alabilmektedir. Bu yapıldıktan sonra -diasporda olduğu gibi- ≈500^{0}C'de direkt alümina oluşmaktadır.

Gibsit veya bayerit son derece yavaş kurutulursa yaklaşık 300^{0}C'de suyunu terk etmektedir. Bu yolla işleme giren bu madde, x-Al_2O_3'ü ve bu form da yaklaşık 800^{0}C'de k-Al_2O_3 formunu meydana getirir. Daha sonra 1300^{0}C civarında çok yavaş işlenerek alümina elde edilir. Bu iki form, hidrotermal şartlar altında önce böhmit sonra diaspora dönüştürülebilmektedir.

Erime noktasına kadar en kararlı faz hekzagonal kafes yapısına sahip α- Al_2O_3 olmasına rağmen, çeşitli katı çözeltileriyle ve diğer oksitlerle oluşan reaksiyonlar neticesinde değişik spinel ve diğer fazlar ve kafes yapıları da olabilmektedir. Bunlar; α-, β-, Γ-, μ-, θ-, k-, x-Al_2O_3 şeklinde gösterilmektedir. Ancak α- Al_2O_3 endüstriyel kullanımda en fazla uygulaması olanıdır. α- Al_2O_3'nın koordinasyon sayısı 6 ve valensi 3 tür, birim kristal kafesinde taban yüzeyindeki atomlar arası mesafe 0.4758nm ve kafes yüksekliği ise 1.2991nm dir[9].

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

Al_2O_3'te, O^{2-} iyonları yaklaşık olarak hekzagonal kafes yapısında olup Al^{3+} katyonları oktahedral boşlukların 2/3'nü doldurur. Katyonların koordinasyon sayısı 6, anyonların ise 4 tür. Al_2O_3 spinel yapısında da bulunmaktadır, spinel yapı kübik kafes yapısında olup birim hücrede 32 oksijen iyonu, 16 oktahedral katyon ve 8 tetrahedral katyon içerir. Şekil 2.2'de şematik olarak görünen spinel yapı bir çok farklı çapta ve yükte iyon tarafından oluşturulabilmektedir, bunlara örnek olarak $FeAl_2O_3$, $ZnAl_2O_3$, $MgAl_2O_3$ verilebilir.



Şekil 2.2 Spinel yapısı[9]

2.1.3 Alüminanın mekanik özellikleri

Seramik malzemelerin yapısının mekanik özelliklerde belirleyici rolü olduğu ortaya atılmıştır[12]. Yüksek latis dirençli seramiklerin en büyük sınırlayıcı özellikleri gevrek oluşlarıdır. Malzemenin en temel mekanik özelliklerinden birisi olan elastisite modülü(E) üzerine hataların ve/veya gözeneğin önemli etkileri bulunmaktadır. Bu etki, gözeneğin büyüklüğü, geometrisi ve dağılım biçimi şeklinde kendini göstermektedir. Yapıdaki bu hataların oluşması birkaç farklı yoldan gerçekleşmektedir. En yaygını, seramik yapının üretimi sırasında, yapısında mikro boşlukların kalmasıdır. Örneğin; sinterlenmiş ürünler tane sınırlarında küçük gözenek içerirler. Bundan başka soğutma ya da sıcaklık değişimiyle oluşan ısıl gerilmeler de yapıda küçük çatlaklar meydana getirebilmektedir. Çatlaklar, gevrek bir malzemenin yüklenmesi sonucu tanelerin elastik anizotropisinden veya tek bir kayma sisteminde kolay kaymanın gerçekleşmesiyle de oluşabilmektedir.

Gözeneğin elastik modüle etkileri eksponansiyel olarak ifade edilebilmektedir. $E=E_0 \times e^{-bP}$ şeklindeki ifadede E_0 teorik elastisite modülü, b=3.5 olan bir sabit ve P de gözenek oranını temsil etmektedir[13]. Safsızlık ya da ilave edilen katkıların elastisite modülüne etkileri, katı çözelti içinde çözünüp çözünmeme veya ikinci bir faz oluşturup oluşturmama şartlarına bağlıdır. İkinci faz oluşumu özellikle yüksek sıcaklıklarda kendini göstermektedir. 1400^{0}C'ye kadar artan sıcaklıklarda, farklı saflıklardaki (%96'lık ile %99'luk) alüminalar için elastisite modülü ölçümlerinde oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir[12]. Özellikle %96 saflığındaki alüminanın

elastisite modülü 1000-1400^{0}C'ler arasında bağlayıcı fazın yumuşamasıyla hızlı bir şekilde düşüş gösterir. Çekme gerilmesi uygulanan sert bir yapının kopabilmesi için topladığı enerji ile atomlar arası bağı kırmalı ve iki parça haline gelmelidir. Kopmanın gerçekleşmesi için atomlar arası mesafenin(r_0) aşılması ve parçanın kopmasıyla oluşacak kırık yüzey için gerekli yüzey enerjisinin(Γ) karşılanması gerekmektedir. Elastisite modülünün de yardımıyla teorik mukavemete buradan hesap yoluyla ulaşmak mümkündür[12].

$$\sigma = \sqrt{(E\Gamma)/r_o} \qquad (2.1)$$

Burada;

σ: Mukavemet(N/m^2)

E: Elastisite modülü(N/m^2)

Γ: Yüzey enerjisi(N/m - malzemeye göre değişir)

r_o: Atomlar arası mesafe(m) dir.

Alümina (α-Al_2O_3) için (2.1) bağıntısında E= 4,1 x 10^{11} N/m^2, Γ= 1,2 N/m ve r_0= 2,7 x 10^{-10} m olarak alınırsa, alüminanın teorik mukavemeti σ= 4,3 x 10^{10} N/m^2 olarak bulunur.

Bir seramik yapının mukavemeti, tane büyüklüğü ile yakından ilişkilidir. Eğer tane boyutuna "ç" denirse, $\sigma \approx ç^{-1/2}$ şeklinde bir orantıdan söz etmek mümkün olmaktadır[12]. Tane boyutu büyüdükçe, mukavemet düşmektedir(Şekil 2.3). Mukavemet ile tane boyutu arasındaki ilişki Hall Petch bağıntısı ile bulunabilir[12]:

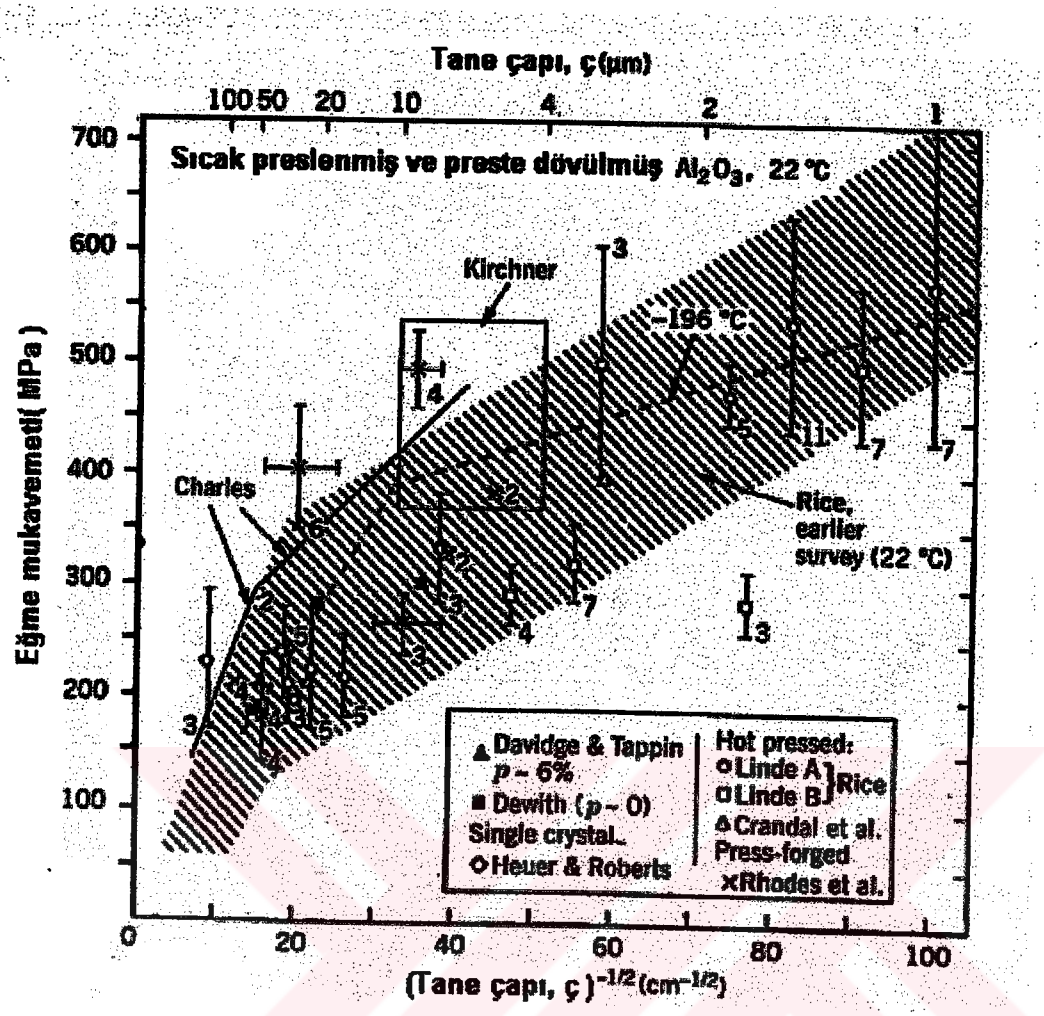
$$\sigma = k \times ç^{-1/2} \qquad (2.2)$$

Burada; k sabit değerdir ve malzemeye göre değişmektedir.

Tane büyüklüğünün ve gözeneğin mukavemete olan etkisi, birlikte şu şekilde değerlendirilmektedir[14];

$$\sigma = K_x \times ç^{-a} \times e^{-bP} \qquad (2.3)$$

Burada; σ= mukavemet, ç= tane çapı, P=gözenek oranı, K_x= tane büyüklüğü faktörü, a,b malzeme sabitleridir.



Şekil 2.3 Çoklu kristal alüminanın oda sıcaklığındaki mukavemetin tane boyutuna bağlı değişimi[15]

Seramiklerin sert ve gevrek olduğu daha önce belirtilmişti. Gerilme yoğunlaşmasının yüksek olduğu çatlak ucunda dahi latis çok zor kayma yapmaktadır. Seramiklerde, çatlak uçlarında çok az plastisite olabilmesine rağmen yine de bulunmaktadır. Malzemeye uygulanan gerilme sonucu çatlak uçlarında gerilme yoğunlaşması oluşur. Bu bir enerji meydana getirmektedir. Oluşan bu enerji, çatlağın gelişip ilerlemesine neden olmaktadır. Buna K_I, gerilme şiddet faktörü veya kırılma tokluğu indisi adı verilmektedir. Malzemeye uygulanan gerilme, artırılırsa bir süre sonra öyle kritik bir noktaya gelinir ki, malzeme artık dayanamayarak kopar. Bu noktadaki gerilme miktarına kritik gerilme, yine bu noktadaki kırılma tokluğu indisine K_{Ic}, kritik gerilme şiddet faktörü veya kırılma tokluğu adı verilmektedir. σ gerilmesi altında, c derinliğindeki bir çatlak, potansiyel kırılma başlangıcını ifade etmektedir. K_I'nın hesaplanması çeşitli şekil ve yöntemlerle gerçekleştirilmektedir[14].

$$K_I = \theta \times \sigma \times \sqrt{c} \qquad (2.4)$$

K_I: Kırılma tokluğu indisi (MN. $m^{-3/2}$=MPa.$m^{-1/2}$)

θ: Çatlak ve numune geometrisi faktörü

c: Çatlak boyu (m)

σ: Uygulanan gerilme (N/m^2)

Yüzeydeki çatlaklar için $\theta = \sqrt{\pi}$ ifadesi esas alınmaktadır. (2.4) Denklemi yüzey çatlakları için düzenlenirse,

$$K_{IC} = \sigma \times \sqrt{\pi c} \qquad (2.5)$$

şekline dönüşür. Burada;

K_{IC} = Kritik gerilme şiddet faktörü veya kırılma tokluğu

σ = Gerilme

σ yerine, 2.1 denklemindeki değeri($\sqrt{(E\Gamma)/r_o}$) konursa ve "r_0" yerine de çatlak boyu "cπ/2" alınırsa, K_{IC} aşağıdaki bağıntı şeklinde de ifade edebilir.

$$K_{IC} = \sqrt{(2 \times E \times \Gamma)} \qquad (2.6)$$

2.6 denkleminde de görüldüğü gibi Kırılma Tokluğu(K_{IC}) sadece elastisite modülü ve Γ faktörüne bağlı hale getirilerek birleştirilebilir. Γ, kırılma yüzeyi enerjisidir. Yani, malzemeye uygulanan gerilme sonucu çatlak ucuna yansıyan enerjiyle çatlak ilerlemektedir. Çatlak ilerleyişinin kırılmaya dönüştüğü andaki enerji, kırılma enerjisidir. Seramik malzemelerin kırılma tokluğu metallerin ≈(1/50) K_{IC} oranına sahiptir. Alüminanın K_{IC} değeri alüminanın tek kristal olup olmamasına, tek kristalde ölçüm alınan yüzeyin atomsal düzlemine ve tanelerinin büyüklüğüne göre değişmektedir(Tablo 2.6).

Tablo 2.6. Alüminanın kırılma tokluğu(K_{IC}) değerleri[16].

Malzeme	K_{IC} ($MN.m^{-3/2}$)
Al_2O_3-tek kristali	2,38-4,54
Al_2O_3-çoklu taneli	3.80-5,10

Çift fazlı yapılarda, çatlak ucunda oluşan kırılma enerjisinin ikinci faz tarafından absorbsiyonu ile çatlak ilerlemesi plastik şekil değiştirmelerle engellenebilmektedir.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Alümina içeren çift fazlı seramiklerde alümina miktarına göre mekanik özelliklerin değerlerindeki değişim Tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2.7. Alümina esaslı bazı seramiklerde alümina miktarının mekanik özelliklere etkisi[16].

Alümina (%-Ağ.)	85	95	>99.50
E-Modülü (GN/m^2)	210	400	400
Basma mukavemeti (N/mm^2)	2000	3000	4000
Eğme mukavemeti (N/mm^2)	250	300	400
Çekme mukavemeti (N/mm^2)	120	240	360
Vickers sertliği (N/mm^2)	$1.5*10^4$	$1.9*10^4$	$2.3*10^4$

Alüminanın mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kompozisyon, yapı ve üretim sırasında kullanılan yöntemler etkili olmaktadır. Ancak üretim sırasında oluşan hatalar ve yüzey durumu mekanik özellikler üzerinde en baskın etkenlerdendir. Örneğin, yüzey pürüzlüğünün mekanik özelliklere etkisinin incelendiği bir çalışmada, pürüzlülüğünü azaltmak için uygulanan yüzey taşlamasında kullanılan elmas tanelerinin boyutunun mukavemete etkili olduğu görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün(R_{max}) 0.8μm'den 0.02μm'ye düşürülmesi sırasında oluşan yüksek basma kuvveti ve ısı ile yüzey tabakasında oluşan gerilmelerin etkisiyle mukavemetin %10 düştüğü tespit edilmiştir[17]. Bununla beraber, Cr^{+3} ve Ti^{+3} gibi katyonlarla oluşturulan katı çözelti ile alüminanın mukavemeti yükselmiştir[9]. Yapıdaki ikinci ve/veya sıvı fazın yapının mukavemetine önemli derece etkide bulunduğu çalışmalarla ortaya konmuştur[10].

Kırılma mukavemeti üzerine tane boyutunun etkilerinin matematiksel ifadesi eksponansiyel olarak gösterilebilmektedir. Düşük sıcaklıklarda ince taneli yapılar kaba taneli yapılara göre daha mukavemetli olmasına rağmen, ince taneli yapılarda artan sıcaklığa bağlı olarak mukavemet düşüşü daha hızlı olmaktadır. İnce taneli de olsa, farklı tane boyutları içeren alümina yapısı artan sıcaklıkla beraber genel olarak mukavemet düşüşü göstermektedir. Safsızlıklar veya ilave edilen maddeler, çoğu zaman yüksek sıcaklıklarda güçlü tesiri olan kararlı bir faktördür.

Alümina seramiklerde de metallerde olduğu gibi plastik deformasyonlar olmaktadır, ancak bunlar yüksek sıcaklıklar ve düşük deformasyon hızlarında olmaktadır[9]. Bu malzemelere yüksek sıcaklıklarda mekanik yükleme yapıldığında, dislokasyon hareketi, sürünme deformasyonu ve ikizlenme deformasyonu göz önünde bulundurulmalıdır.

Alüminanın sürünme davranışına tane boyutunun önemli bir etkisi vardır[18]. 5-70μm arası tane boyut dağılımına sahip olan yapılarda 1400°C ile 2000°C arasında yapılan sürünme testinde Al iyonlarının latis içindeki yayınımının sürünme davranışını belirlediği(Nabarro-Herring sürünmesi), ancak 1400°C'nin altında ve ince taneli(1-10μm) yapılarda yapılan sürünme testinde Al iyonlarının tane sınırlarındaki yayınımı(Coble sürünmesi) sürünme davranışını belirlemiştir. Ağırlıklı olarak yayınıma bağlı sürünme davranışı görünmesine rağmen, iri taneli(>60μm) yapılarda sürünme davranışına dislokasyon hareketinin de önemli etkisi olduğu belirtilmektedir[18].

1600-1700°C arasında ve basma gerilmesi altında, farklı MgO konsantrasyonlu (1000-5000 ppm) ve farklı tane boyutlarındaki(14-30 μm) alüminanın sürünme davranışıyla ilgili yapılan araştırmalar sonucunda,

$$\dot{\varepsilon} \propto \sigma / \varsigma^2 \qquad (2.7)$$

ilişkisi tespit edilmiştir[13]. Burada; σ uygulanan gerilme, ç ise tane boyutudur

Sıcaklık değişimlerinin - ki buna termal şok denmektedir - zorlamasıyla alüminanın mukavemeti düşmektedir. Yapılan araştırmalarda, tane büyüklüğü ve mukavemetin termal şok etkilerine göre lineer bir ilişki içerisinde olduğu belirlenmiştir. Çok az MgO ilavesi ile, sinterleme aşamasında tane büyümesinin baskı altına alınmasının, termal şok direncinin artmasına etkisi kadar, faklı oranlarda ilave edilen TiC ve ZrO_2'nin de etkisi olmaktadır[9].

Alüminanın tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden biri de sertliğidir. Alüminanın sertliğiyle ilgili literatür bilgilerine geçmeden önce sertliğin tanımını verecek olursak; sertlik; yapının sınırlı bir alanına konsantre olmuş dışsal mekanik kuvvetin batma etkisine karşı yapı yüzey tabakasının direnci olarak tanımlanmaktadır[14]. İlk zamanlarda Mohs skalası olarak kullanılan sertlik ölçü birimi yerine, günümüzde batırma ucu şekline bağlı olarak Vickers, Knoop, Tukon ve Rockwell cinsinden ifade edilen sertlik birimleri kullanılmaktadır. Bu ölçüm metotları, yapının sertliği ile belirli bir batma derinliği için gerekli yük arasındaki ilişki ile değerlendirme yapmaktadır. Seramiklerin sertlik ölçümü için 2 N ve altındaki yüklerin kullanılması gerektiği ve makro ölçümlerde ise batma izinin tane çapının 10 katı kadar olması gerektiği bildirilmektedir[19].

Alüminanın sertlik değerini etkileyen bir çok parametre vardır. Bunların en önemlilerini; yoğunluk, tane çapı, katkılar, ikinci faz ve uygulanan yük olarak

sayılabilir. Bunlarla ilgili birçok çalışmalar yapılmaktadır[10, 20-23]. Çeşitli çalışmalarda alümina numunelerden alınan sertlik ölçümleri değerleri Tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2.8. Farklı özellikteki alüminalarda ölçülen sertlik değerleri.

Katkı(%)	Yoğunluk(%)	Tane çapı(μm)	Yük (kg)	Sertlik (Vickers) (kg/mm^2)	Referans
Beyaz	-	Mak. 200	1	1346-1468	[24]
Pembe	-	2-3,10	1	907-1529	[24]
Kahverengi	-	10	1	1315-1458	[24]
-	100	2	1	1885± 129	[20]
-	96-97	Orta	1	1202± 253	[20]
-	93.2-95.6	0.5-5	0.3	2077-2264	[21]
TiO_2(3)	95-97	7	0.3	2219-2388	[21]
MnO_2(3) +TiO_2(0.5)	98.2-98.5	10-30	0.3	1858-2350	[22]
MnO_2 (0.5-1.5)	88.2-98.1	0.5-50	0.3	1567-2238	[22]
Cr_2O_3 (0.5-1.5)	74.1-96.9	0.5-3	0.3	1360-2597	[22]
Cr_2O_3 (2-5 mol)	>98	5	0.2	1653-1738	[23]
-(1.4% göz.)	97.5	3.6	1	1449± 59	[10]
-(2.2% göz.)	97.5	4.8	1	1388± 72	[10]
-(1.6% göz)	97.5	15.5	1	1432± 140	[10]

3. SERAMİKLERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ VE SİNTERLENMESİ

Şekillendirme, tozların uygun sıkıştırma yöntemleri kullanarak yarı ürün ya da son ürün boyutlarında, belirli bir mukavemette sahip parça üretme tekniği olarak tanımlanabilir. Seramiklerin şekillendirilme yöntemlerine her geçen gün bir yenisi eklenmektedir. İleri teknoloji seramiklerinin şekillendirme açısından klasik seramiklerden en önemli farkı, kil içermedikleri için su yerine özel bağlayıcı ve yağlayıcı organik katkılara ihtiyaç duymasıdır. Bu nedenle, ileri teknoloji seramikleri, daha çok toz metalürjisinde metal tozların şekillendirilmesinde kullanılan yöntemler ile üretilmektedir. Bu tür malzemeler için üretim yöntemlerinin açıklandığı çok sayıda yayın bulunmaktadır[17,25-27]. Genel anlamda üretim süreçleri oldukça geniş bir alanı kapsamaktadır. Bu süreçler sırasıyla şöyledir: i)toz hazırlama, ii)toz şekillendirme, iii)ön sinterleme, iv)sinterleme, v)ısıl işlem, vi)mekanik işleme.

Bu süreçlerdeki her bir aşamaya ilişkin, alt yöntem ve mekanizmalar vardır. Örneğin toz hazırlama aşamasında, kimyasal yöntemler ya da diğer yöntemlerle üretilen tozlar, bileşimine göre homojen bir toz karışımı oluşturacak şekilde karıştırıcılarda karıştırılır. Başlangıç tozların şekli, tane boyutu, yapısı, kimyasal bileşimi, akıcılık, preslenebilirlik ve görünür yoğunluk gibi özellikleri sonuç özellikler üzerinde doğrudan etkilidir. İstenilen nitelikte ve homojen olarak karışmış tozlardan ancak arzu edilen özellikte ürünler şekillendirilebilir.

Seramikler metaller gibi yük altında şekil değiştirmedikleri için malzeme içindeki hatalarda yoğunlaşan gerilmelerle meydana gelen çatlaklarla kırılırlar. Seramik malzemeler bu hatalara karşı duyarlı oldukları için hiçbir zaman teorik mukavemet değerlerine erişemezler. Bu malzemenin özelliklerini etkileyen mikroskobik hatalar şekillendirme sırasında oluşmaktadır. Bundan dolayı minimum düzeyde hata oluşturacak şekillendirme yapmak çok önemlidir. Ancak şekillendirme yöntemi seçilirken sadece şekillendirme yönteminin prosesinin kontrol edilirliği tek başına incelenmemektedir. Şekillendirme yönteminin seçiminde en etkili olan faktörler şu şekilde sıralanabilir[27]; a)ürünün boyutları ve fiziksel özellikleri, b)üretilecek parça sayısı, c)maliyet ve e)süre.

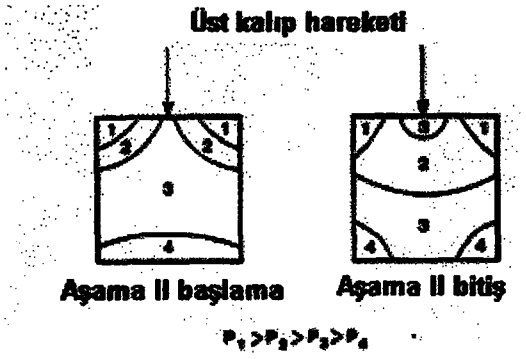
3.1 Seramik Şekillendirme Yöntemleri

Seramik şekillendirme ilk zamanlarda asıntı döküm ve tek eksenli presleme olarak uygulanmaktaydı. Asıntı döküm, bir sıvı içerisinde süspansiyon halinde tozlardan oluşan karışımın, atmosferik koşullarda, suyu emen alçı kalıplara dökülerek, alçı yüzeyinde tozların birikmesi ile parça oluşumudur. Ancak ince plaka halinde parçaların üretimi için şerit döküm yöntemi, çok miktarda üretim yapabilmek için ise alçı yerine gözenekli plastik ve basınçlı döküm zaman içerisinde gelişen alternatif yöntemler olmuştur.

Günümüzde üretimde kullanılan şekillendirme yöntemleri olarak; tek eksenli preslerde sıcak ya da soğuk presleme, enjeksiyon kalıplama, soğuk izostatik presleme(SİP), sıcak izostatik presleme(HIP), asıntı döküm, şerit döküm ve ekstrüzyon kullanılmaktadır.

Tek eksenli presleme yöntemi, uygulanan ilk yöntemlerden biri olup, seramik tozların istenilen şekle sahip kalıplar içerisinde sıkıştırılmasını içerir. Bu yöntem en seri üretim metodu olarak uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu tür bir preslemede tek yönlü bir sıkıştırma olduğu için Şekil 3.1'de görüldüğü gibi sadece sıkıştırmanın olduğu yüzeyde iyi bir toz paketlenmesi oluşur ve bu durum özellikle kalın ve kompleks şekilli parçaların şekillendirilmesinde önemli bir problemdir. Bu tür problemler izostatik preslemenin kullanıma girmesiyle ortadan kalkmıştır. Presleme ve asıntı döküm ve de bunların türevleri dışında seramik ve plastik şekillendirme yöntemlerinden adaptasyonlar ile toz enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve toz haddeleme gibi yöntemler de kullanılmaktadır.

Tozların preslenmesi ile paketlenen yapılardaki değişimleri incelemek için taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu, optik mikroskop, X-ışınları difraktometresi, sertlik, mikrosertlik, yüzey alanı, cıva porozimetresi, geçirgenlik ve küçük açılı nötron saçılımı gibi bir çok ölçüm ve gözlem aleti kullanılmaktadır. Bu tip çalışmaların sonuçlarında toz sıkıştırmanın Şekil 3.1'de rakamlarla gösterilen işlemsel olarak dört bölgeye ayrıldığı kabul edilmektedir. Basıncın uygulanması ile birlikte ilk anda noktasal temaslarda elastik deformasyon meydana gelir. Artan basınç ile parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve gerçekleşen kayma ile temas etrafındaki plastik deformasyon bölgesi yayılır. Daha sonra yüksek basınçlarda sıkıştırmada yeniden düzenlenme biter ve yoğunlaşma temas genişlemesiyle gerçekleşir. Temas noktalarında konsantre olan basınç; gözenek boyutu ve gözenekliliği azaltacak şekilde komşu gözeneklere kütle akışına sebep olur.

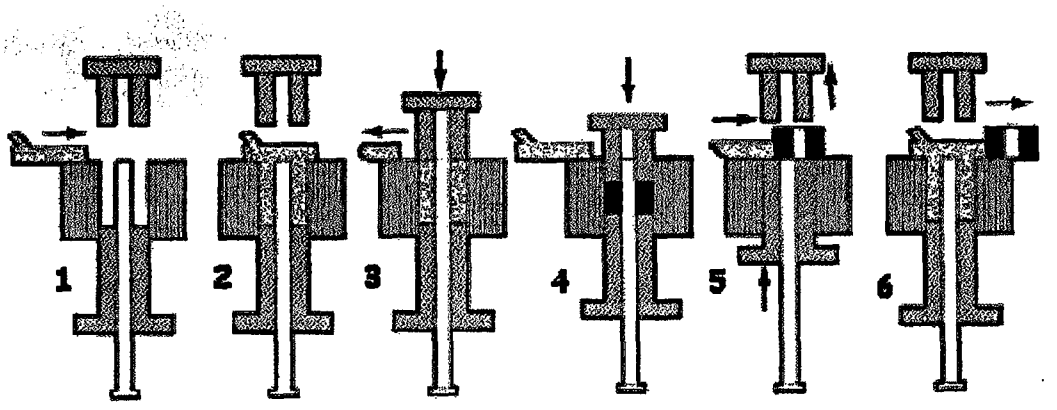


Şekil 3.1 Tek hareketli paketlemede II. aşama olan sıkıştırmanın başlangıcında ve bitişinde kalıp içinde sıkışan toz kütlesindeki basınç dağılımları[14].

Preslenen parçalar istenilen bir mukavemete sahip değillerse ön sinterlemeye tabi tutulurlar. Bu şekilde preslenmiş ve mukavemetleri arttırılmış parçaların istenilen yoğunluğa ulaşmaları için sinterlenmeleri gerekmektedir. Yoğunluktaki gerçek artış ve mikroyapısal gelişim bu aşamada gerçekleşir ve ürünün son özellikleri üzerinde bu aşamanın çok büyük bir etkisi vardır. Sinterleme aşamasında katı hal sinterlemesi, aktive edilmiş sinterleme veya sıvı faz sinterlemelerinden bir tanesi uygulamaya göre tercih edilir

3.1.1 Presleme yöntemiyle şekillendirme

Presleme yaygın olarak kullanılan seri üretime uygun bir paketleme yöntemidir. Uygulanan basınç düşük veya yüksek olabilir. Bu yöntemle aynı kalıpta doldurulan toz miktarını değiştirerek farklı kalınlıkta, paketleme basıncını değiştirerek farklı yoğunlukta ürün üretilebilir. Kalıp içerisinde paketlemeyi sağlayan sistemin elemanlarını enerji kaynağı olarak mekanik veya hidrolik presleri, kalıp alt ve üst basınç pistonları ve maça çubukları oluşturur. Kalıp içerisinde paketlemenin farklı teknikleri vardır. Bunlar şu şekilde sınıflandırılabilir; A)Tek hareketli paketleme, B)Çift hareketli paketleme, C)Çift yönlü dalgalanmalı paketleme ve D)Üç eksenli paketleme. Bunları özet olarak sırasıyla açıklarsak, Tek hareketli paketleme yönteminde kalıp ve alt piston sabit olup basınç tek yönlü olarak tatbik edilir. Üretim hızı yüksek olmasına karşılık parça içinde gerilmeler ve yoğunluk homojen değildir. Bu yüzden tek hareketli paketleme yönteminin boy/ çap oranı yüksek parçalara ve karmaşık şekilli parçalara uygulanması avantajlı değildir. Şekil 3.2'de tek hareketli paketleme işleminin aşamaları şematik olarak görülmektedir. Paketlenen parçanın kalıptan çıkarılmasında öncelikle üst piston kaldırılır ve daha sonra alt piston yardımıyla kalıptan alınır.



Şekil 3.2 Tek hareketli paketlemenin aşamaları[28].

Çift hareketli paketlemede, basınç çift yönlü olarak alt ve üst piston yardımıyla uygulanır. Aynı hareket hızlarına sahip olan pistonlar, aynı anda hareket ettirilerek tek yönlü paketlemeye göre daha homojen yoğunluk dağılımı elde edilir. En düşük yoğunluk ise parçanın merkezine yakın olan bölgede görülür.

Çift yönlü dalgalanmalı paketlemede, basınç tatbiki sırasında alt piston sabit kalarak basınç üst piston yoluyla uygulanır. Toz taneleriyle kalıp yüzeyi arasında sürtünme kalıbı besleyen kuvvetin üstüne çıkarsa kalıpta toz kütle ile beraber aşağıya doğru hareket eder. Bunun sonucunda da alt piston yukarı doğru basınç tatbik eder hale gelir. Paketlemeden sonra, kalıp ile temas halinde olan parça alt piston hareketiyle kalıp boşluğuna gelir.

Üç eksenli paketleme prensip olarak kuru izostatik paketlemeye benzemektedir. Paketlenen parça üzerinde ayrı ayrı kontrol edilebilen farklı değerlerde çevresel ve eksensel gerilmeler oluşturulur. Eksensel ve çevresel asal gerilmeler arasındaki fark parça üzerinde kayma gerilmelerinin meydana gelmesine neden olmaktadır. Bu yöntemle paketlenen parçanın yoğunluk ve mukavemet değerleri diğer yöntemlerle elde edilen değerlerden daha yüksektir.

Çok hareketli paketleme sistemlerinde çok elemanlı piston hareketleriyle karmaşık şekilli parçalar rahatlıkla paketlenebilmektedir. Kalıp içinde yapılan paketleme, seramik tozlarında istenilen yoğunluk artışını vermeyebilir, bu durumda genellikle sıcak presleme uygulanır. Paketlemeden sonra yapılacak olan sinterleme işlemi yüksek sıcaklık ve uzun bir sürede yapılsa bile, son üründe yoğunluk ancak %80-90 mertebesindedir. Bunun yanı sıra yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterleme tane büyümesi ve mevcut fazların kararlılığını olumsuz etkilediğinden ve çok yüksek sıcaklıklarda çalışmak ekonomik açıdan uygun olmadığından sıcak presleme tekniği

uygulanır. Sıcak presleme, hidrolik presleme tekniğine benzemektedir, ancak presleme fırın içerisinde ve tek yönlü basınç etkisiyle gerçekleşmektedir.

3.1.2 Soğuk izostatik presleme yöntemiyle şekillendirme

Soğuk izostatik presleme(SİP), önceden tespit edilmiş kalıp içerisindeki toz kütlesine yüksek sıvı basıncının uygulandığı bir toz pekiştirme tekniğidir. Toz kütlesi kısmen yoğun bir kompakt şekilde birleştirilir. Basınç ortamı olarak genellikle su veya yağ kullanılır. Kompaktlama basıncı genel olarak yaklaşık 400MPa olmasına rağmen 1380MPa gibi yüksek basınçların kullanıldığı durumlar da söz konusudur[25]. Kompaktlama işlemi çevresel sıcaklıkta gerçekleşir ve SİP sonrası parçalar teorik yoğunluklarının %60-80'i arasında yoğunluk kazanır.

SİP'de her ikisi de kompaklanacak tozu preste tutmak için ön şekillendirilmiş kalıpları kullanan, başlıca iki ana teknik vardır. Eğer elastomerik kalıp basınç kabına sabitlenmiş ise bu teknik kuru kalıp olarak isimlendirilir. Eğer kalıp basınç kabından çıkartılabiliyorsa bu süreç ıslak kalıp olarak isimlendirilir. Bu iki metot Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir.

Preslenmiş parçalar "ham" tabir edilen sinterlenmemiş durumdadırlar. SİP sonrası parçalar yoğunluklarının arttırılması ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için sinterlenirler. Eğer parçanın son şekli zaten verilmiş ise malzeme özelliklerini geliştirmek amacı ile sıcak izostatik presleme ile tam olarak yoğunlaşma sağlanabilir.

SİP ilk olarak metal tozlarının şekillendirilmesinde,

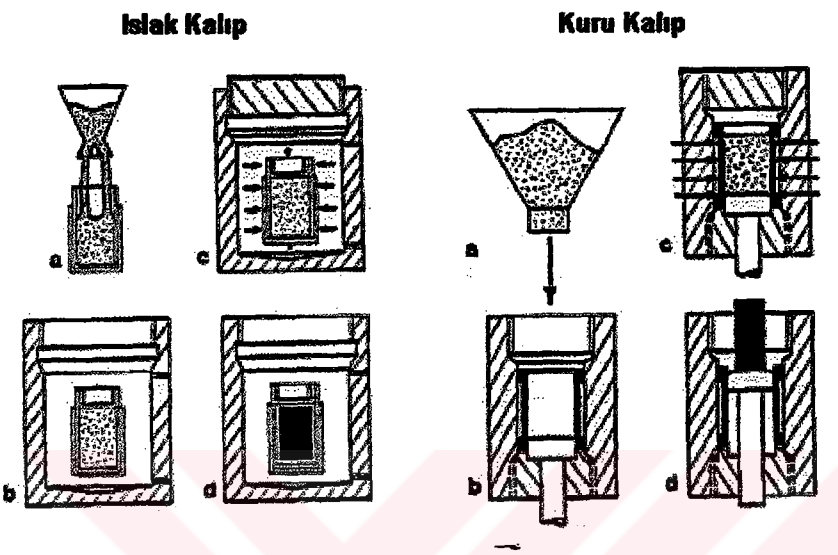
-Tozların ekonomik olarak son şekle yakın preslenebilirlikleri ,

-Döküm teknikleri yoluyla üretimleri mümkün olmayan yeni alaşımların eldesi,

-Zor işlenen (volfram karbür gibi) malzemelerin bu yolla kolayca şekillendirilebilmelerinden dolayı kullanılmış ve daha sonraları seramik tozlarının şekillendirilmesinde de kullanılmıştır.

Diğer yöntemlere kıyasla üstünlüğü, parçanın tüm yüzeyinde basınç izostatik olarak uygulandığı için çok eksenli preslemeye göre tüm parça boyunca daha üniform yoğunluk sağlanır. Ayrıca, kompaktlama ve sinterleme sırasında tatmin edici üniform çekilme neticesinde karmaşık şekillerin yakın boyut toleransları içinde üretilmesi mümkündür. Kalıp duvarı sürtünmesi olmadığı için gerçekte malzeme içerisinde kalıcı gerilme yoktur. İzostatik olarak preslenen ham bir kompakt, preslemede

uygulanan basıncın tüm yönlerde eşit olarak uygulanması sebebi ile üniform bir mukavemete sahiptir. Böylesine bir mukavemet ham malzemenin sinterleme öncesi rahatlıkla taşınabilmesine olanak tanır. Bazı malzemelerde ham yada kısmen sinterlenmiş durumda mekanik işleme mümkündür ki böylesine bir avantaj hem tam sinterlenmiş numuneye kıyasla daha kolay işlenebilirlik hem de malzeme talaşı yerine malzemenin toz halde eldesi gibi iki büyük kazanç sağlar.



Şekil 3.3 Soğuk İzostatik Presleme (SİP) işleminde kullanılan farklı metotlarının şematik görüntüsü[26]

Bağlayıcıların yada yağlayıcıların tozlara katılması gerekli değildir. Bütün yönlerden uygulanan basınç, üniform yoğunlukta bir parça oluşumuna sebebiyet verir ki bu durum parçada sinterleme sırasında çok az yada hiç çarpılmaya uğramayan bir çekilmeye yol açar. Sonuçta elde edilen malzeme homojen bir mikro yapıya sahiptir.

Geleneksel presleme ile üretimleri pratikte mümkün olmayan yüksek uzunluk/çap oranına sahip uzun ve dar parçalar bu yöntemle kolaylıkla üretilebilir. İzostatik presleme ayrıca diğer metotlarla üretilmeleri imkansız olan şekil ve boyuttaki parçaların üretimini mümkün kılar. Daha büyük parçaların üretimi için yegane sınırlama pres ünitesinin boyutlarıdır.

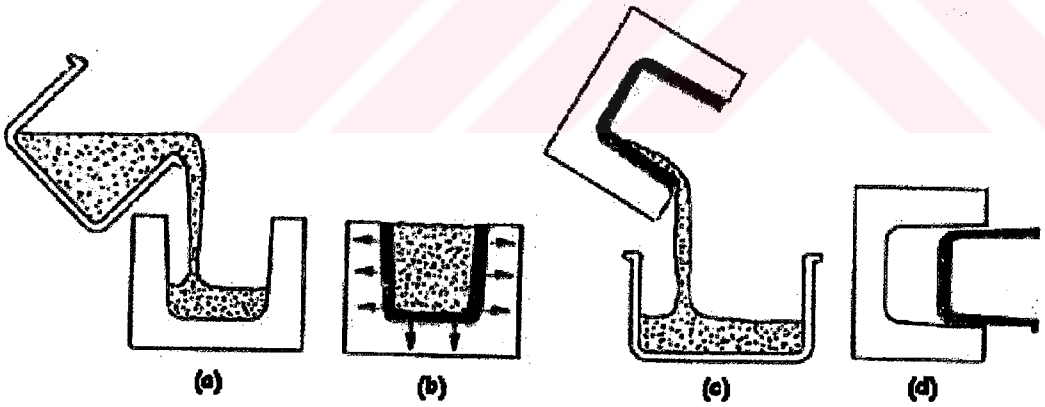
3.1.3 Asıntı(Slip) döküm yöntemiyle şekillendirme

Asıntı döküm bir toz şekillendirme yöntemi olup, temeli toz malzemenin uygun bir taşıyıcı sıvı içerisinde asıntı haline getirilerek, bu asıntının emici özelliğe sahip kalıp içerisine dökülmesiyle istenilen şekilde parça üretilmesine dayanır. Şekil 3.4'te proses şematik olarak gösterilmiş, bu yöntemle üretilen çeşitli örnekler de Şekil

3.5'de verilmiştir. Bu işlemlerle, asıntı içindeki taşıyıcı sıvı kalıptaki kılcal gözenekler vasıtasıyla kapiler etkiyle emilir ve istenilen şekilde bir toz paketi oluşturulur. Daha sonra kalıptan çıkarılan parça, sırasıyla kurutulup pişirildikten sonra nihai ürün elde edilir.

Daha önceleri suyla plastikleşen malzemeler(örneğin kil, vb.) için uygulanan asıntı döküm yöntemi, son yıllarda suyla plastikleşmeyen alümina ve saf oksitlerin şekillendirilmesi için de kullanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli özelliği, maliyeti yüksek kalıp ve yüksek basınç ekipmanları gerektirmeden kendi şeklini koruyabilen ve belli bir ham mukavemete sahip olan parça üretilmesidir. Bunların yanında bu yöntemin de karşı karşıya kaldığı bazı zorluklar vardır. Öncelikli olarak asıntı içerisine belli bir toz yüklemesi gerekmektedir. Toz partikülleri asıntı içinde hemen çökelmemeli ve belli bir süre içinde kek belli bir kalınlığa ulaşıncaya kadar asıntı halinde kalmalıdır. Bu nedenle çok küçük partikül boyutuna ve bazı ilavelere az miktarda ihtiyaç vardır. Eğer bu ilaveler düşük sıcaklıklarda uçarak bozulmazsa pişirme sırasında parçada hatalar oluşmasına sebep olmaktadır.

Bir asıntı sistemi dizayn etmek için katı-sıvı asıntısının karakteristikleri iyi anlaşılmalıdır. Asıntının özelliklerini incelemek için şu parametrelere bakılmalıdır; viskozite, çökelme hızı, zeta potansiyel, pH, süzülme özelliği, döküm hızı, küçülme, ayrılma hızı, mukavemet, asıntı içindeki hava ve tekrarlanabilirlik.



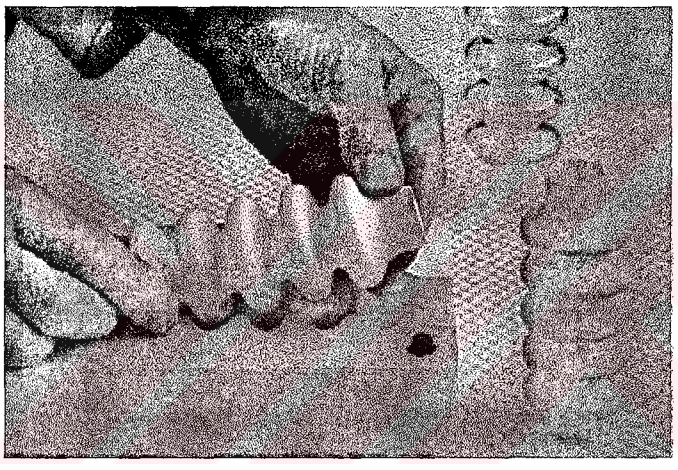
Şekil 3.4 Asıntı döküm aşamaları[27].

Asıntı içine konan maddeler, ayrı ayrı incelenecek olursa; bunlardan ilki toz olacaktır. Kararlı bir asıntı küçük partikül boyutlu toz gerektirmektedir. Genelde partikül boyutunun 10μm'den düşük olması istenir, en azından partikül boyutunun %50'si 1-5μm arası ise daha iyi olacaktır. Çoğunlukla asıntı hazırlamadan önce tozlar öğütülmektedir. Partiküller büyük olduğu zaman yerçekiminden kaynaklanan ağırlık kuvveti baskın olmakta ve asıntı elde edilememektedir. Bunun yanında

partiküllerin çok küçük olması(0,1μm'den küçük olması) durumunda da yine asıntı hazırlanması zorlaşmaktadır. Bu durumda tozların yüzey özellikleri baskın olduğundan, ufacık bir değişim ile asıntının reolojik davranışı çok faklılaşmaktadır. Gereğinden fazla küçük partiküller sinterlemeyi iyileştirmediği için büzülme ve son şekil farklı olmaktadır[29].

İkinci olarak da asıntı içine konan maddelerden olan sıvının, bir çok özelliği sağlaması gereklidir. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir; fiyat, reaksiyona girmeme, kararlılık ve uçuculuk, viskozite ve çözünürlük.

Kalıp için en yaygın kullanılan malzeme alçı tozudur. Alçı kalıbın ömrü, bileşime ve asıntının asitlik ölçüsüne göre değişmektedir. Nötr asitle hazırlanmış asıntıların döküldüğü kalıpların ömrü daha uzun olmaktadır. Kalıp ömrünü arttırmak için kalıp yüzeyi, pudra, grafit ve cilalarla kaplanabilmektedir.



Şekil 3.5 Asıntı döküm ile üretilmiş bir alümina parça ve kalıbı[30].

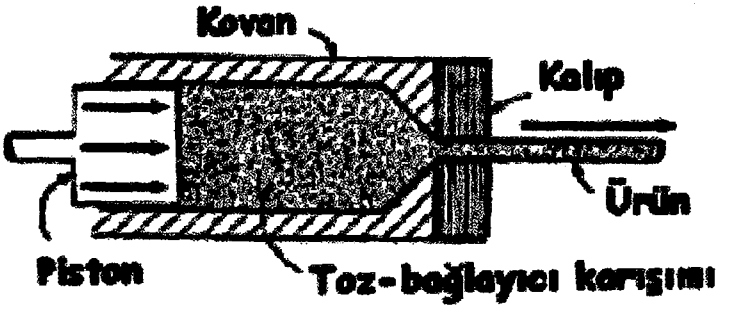
Döküm oluşumu yayınma kontrollü fiziksel bir olay olup, suyun kalıp malzemesi tarafından emilmesidir. Burada itici güç alçı kalıptaki kılcal gözeneklerin oluşturduğu emme kuvvetidir. Başlangıçta döküm oluşumu hızlı iken daha sonra yavaşlamaktadır.

Yeni asıntı döküm metotları şu şekilde sıralanabilir; Dondurma döküm, Basınçlı döküm, Santrifüj döküm, Ultrasonik döküm, Şerit döküm.

3.1.4 Ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme

Ekstrüzyon, geleneksel seramik ve refrakter alanında uzun bir geçmişi olan en eski seramik şekillendirme yöntemidir. Ekstrüzyon yöntemi uzun boyutlu seramiklerin üretiminde yaklaşık 150 seneden beri uygulanmaktadır. 1950 senesine kadar

teknolojide az bir değişime uğramakla beraber, o tarihten itibaren sürekli değişimle geliştirilmiştir[31]. Ekstrüzyon prosesi uzun boyutlu seramik ürünlerin üretiminde gerekli ve ekonomik açıdan düşük maliyetli bir teknik olarak kendini ispatlamıştır[32]. Ekstrüzyon tekniği ile uzun zamandır fırın tüpleri , tuğlalar, izolatörler, kapasitör boruları, katalitik altlıklar, termokupl koruyucu tüpler, elektronik altlıklar üretilmektedir. Son zamanlarda ekstrüzyon tekniği ısı değişim tüp ve bal peteği şekilli altlık üretmekte de kullanılmaktadır[33]. Proses şematik olarak Şekil 3.6'de gösterilmiştir, bu yöntemle üretilmiş çeşitli ürünler Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



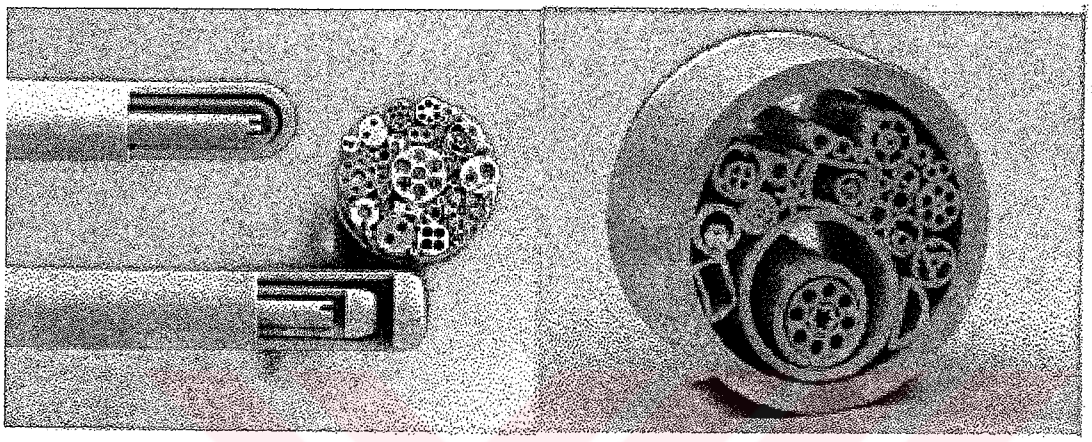
Şekil 3.6 Ekstrüzyon şekillendirme yönteminin şematik gösterimi[34]

Ekstrüzyon bir plastik şekil verme metodudur. Ekstrüze edilen çamur toz veya parçacıklar, sıvı veya sürekli faz ihtiva eden iki bileşimli sistem olarak düşünülebilir. Belirli bir plastikliğe sahip ekstrüzyona uygun özellikte bir karışım elde edebilmek için seramik tozuna, katkı maddeleri ilave etmek gerekmektedir[35] Geleneksel seramikler, kaolinit gibi kil mineralleri ihtiva ederler ve su ile karıştırıldığında yüksek plastisite özelliği kazanırlar. Killer hidratlı bir alümina-silikat yapısına sahiptir ve tabakaları arasında suyu absorblayarak doğal bir plastik özellik gösterirler[36]. Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, MgO, ve $BaTiO_3$ gibi kil ihtiva etmeyen modern seramik kompozisyonların ekstrüzyon prosesi için uygun şartlarda plastik özelliğe sahip karışımların hazırlanması için organik katkılara ihtiyaçları vardır. Kil ihtiva etmeyen oksit tozlar polimer bir çözelti ile karıştırıldığında aynı kil-su sisteminde olduğu gibi plastik dispersiyon olarak davranış gösterirler[37, 38].

Ekstrüzyon prosesi seramik toz ve katkılardan oluşan yüksek viskoziteli plastik karışımın şekillendirilmiş bir kalıptan basınç ile itilmesinden ibarettir. Seçilen katkı maddelerinin doğası seramik tozu ve sıvıya bağlıdır. Ekstrüzyon prosesinde bir çok değişken rol oynamaktadır, bu etkenlerin içerisindeki en önemli faktör ekstrüze edilen karışımın akış özelliği, yani reolojik davranışıdır. Sıvı faz, oksit taneleri yağlayarak kolay işler hale getirmeli, yeterli ve homojen viskozite kıvamı temin etmelidir. Karışımdaki sürekli olan sıvı fazın seçimi, prosesin başarısı için en kritik

hususdur[39]. Karışım basınç altında kalıptan itilecek şekilde yeterli bir plastiklikte akışkanlığa sahip olmalı ve aynı zamanda karışım kalıptan çıktıktan sonra işlem esnasında şekil değişikliğine uğramaması için yeterli ham sertlikte olmalıdır. Sıvı ve seramik toz, uygulanan basınç altında birbirinden ayrılmamalıdır.

Al_2O_3'in plastik şekil verilmesinde bağlayıcı olarak, organik katkılar kullanılarak bir çok incelemeler yapılmıştır[40-42]. Bu çalışmalarda kil ihtiva etmeyen oksitlerin plastik şekil verilmesinde organik polimer çözeltilerin sağladığı viskozite şartları incelenmiştir.



Şekil 3.7 Ektrüzyon yöntemiyle üretilmiş alümina seramikler[43]

3.1.5 Enjeksiyon kalıplama ile şekillendirme

Seramik üretim yöntemlerinin içinde en yenilerinden birisi de toz enjeksiyon kalıplama yöntemidir[44]. Toz enjeksiyon kalıplama yöntemi son ürün özelliklerini zincirleme etkileyen bir çok aşamadan oluşmaktadır. Bu yöntemle ilgili ülkemizde de akademik çalışmalar yapılmıştır[45,46].

Enjeksiyon kalıplama düşük maliyette kompleks şekilli parçaların üretimi için plastik endüstrisinde çok geniş amaçlı kullanılmaktadır. Bu yöntemin plastik sanayisinde kullanım şekli, plastik malzemenin eritilip, önceden şekillendirilmiş kalıp içine enjekte edilip kalıpta soğutulmasıdır. Bu proses diğer üretim yöntemlerine göre daha hassas ölçülü ve daha düzgün yüzeyli kompleks şekilli parça üretimine imkan vermektedir.

Plastik enjeksiyon kalıplama endüstride uzun yıllardan beri kullanılmasına rağmen, 1949'larda yapılan yayınla[47] başlayan ve son zamanlarda büyük ilgi gören yeni bir uygulaması gelişmiştir. Bu konuyla ilgili bir çok makale[48-52] ve kitaplar basılmıştır[53-54]. Toz Enjeksiyon Kalıplama(TEK) diye adlandırılan bu uygulama, erimiş plastik malzeme içine maksimum miktarda katı toz parçacıkları katılmasıyla

seramik ve metal tozlarının şekillendirilmesidir. TEK yöntemi; küçük, karmaşık şekilli, yüksek boyutsal hassasiyet gerektiren, düzgün yüzeyli, işlenmesi zor olan parçaların, uygun metal ya da seramik tozlarından hızlı ve ekonomik bir şekilde üretildiği bir şekillendirme yöntemidir.

TEK yöntemi, Düşük Basınç Enjeksiyon Kalıplama(DBEK) ve Yüksek Basınç Enjeksiyon Kalıplama(YBEK) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bunlar arasındaki fark bağlayıcı formülasyonu, karıştırma, enjeksiyon ve bağlayıcı giderme aşamaları ile ilgilidir. Bağlayıcı formülasyonunda YBEK için daha yüksek sıcaklıkta eriyen, daha yüksek viskoziteli çoklu bağlayıcı kullanılmaktadır. Karıştırmada YBEK için daha fazla toz içeren ve yüksek viskoziteli karışım için daha kuvvetli mikserler kullanılır. Enjeksiyon aşamasında da YBEK için daha yüksek basınçlara çıkabilen ve seri üretim yapabilen enjeksiyon makinaları kullanılır. YBEK de ikiden fazla bağlayıcı içeren toz karışımından, bağlayıcının giderilmesi iki aşamada olur. Önce düşük ergime sıcaklığı olan bağlayıcılar alınır. Geriye kalan kısım açık gözeneklerden yakılarak veya buharlaştırılarak uzaklaştırılır.

DBEK özellikle sınırlı sayıdaki yedek parça üretiminde, deneme veya araştırma uygulamalarında kullanılmaktadır[55,56]. Bu yöntem özel karıştırıcı ve pahalı makine gerektirmediği için daha çok araştırma merkezleri ve üniversite laboratuarlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Günümüzde özellikle alümina, silisyum nitrür, zirkonyum ve porselen esaslı seramik parçalar ile çelik, paslanmaz çelik, bakır, wolfram esaslı metalik parçalar enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmektedir. Bu proses,: hassas döküm, metal enjeksiyon, asıntı döküm ve soğuk izostatik presleme proseslerine alternatif olmuştur.

Dünya çapında 225'ten fazla firma TEK yöntemini kullanmaktadır[57]. Bu yöntemle üretilen ürünlerin ticari pazarı şu anda yaklaşık 400 milyon USD düzeyindedir. Yıllık büyümesi %22 olan bu sektörün yıllık satış hacmi, 2010 yılında 2.1 milyar USD olarak tahmin edilmektedir. Bu yöntemle, dişçilik, kamera ve büro makinaları parçaları, döküm refrakter malzemesi, kesici takım uç, mikroelektronik paketlemede, tel sarımında ve diğer montaj aletlerinde, kol saati gövdesinde, kuyumculukta, hassas döküm maçası, iplik kılavuzu, sprey nozülü, aşınma parçaları, oksijen sensörü, cerrahi aletlerde ve araç hava yastık parçaları üretilmektedir[57].

TEK, üretim sırasında diğer yöntemlere göre kolaylıklar sağlamaktadır. Kolaylıklar, proses kontrol, yönlendirilebilme ve otomasyon olarak sıralanabilir. Çok miktarda üretim için uygun olmakla beraber küçük çaplı üretimlere de imkan vermektedir. 5000 parçaya kadar olan üretimler ekonomik olmaktadır. Bu da prosese

yönlenebilirlik kazandırmaktadır. Yeni bir üretim için, toz kompozisyonu ve aletler değişirken cihaz ve diğer tüm ekipman sabit kalmaktadır. TEK yöntemi Şekil 3.9'da görüldüğü gibi;

a)Toz hazırlama ve bağlayıcı formülasyonu,

b)Karıştırma ve granülasyon,

c)Karışımı kalıplama,

d)Bağlayıcı giderme,

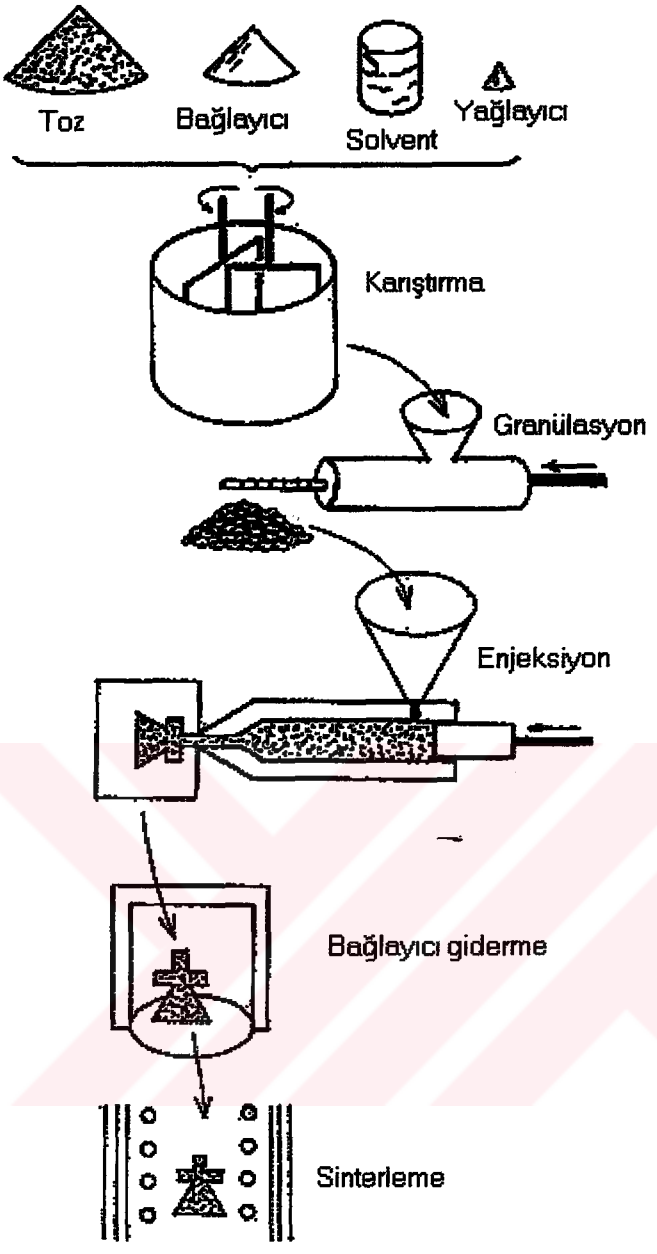
e)Sinterleme

safhalarını içermektedir.

Bu aşamalara sırasıyla bakıldığında, toz hazırlama ve bağlayıcı formülasyonunda; uygun toz seçimi yapılır ve bu toz için kullanılacak bağlayıcı çeşitleri ve oranlar belirlenir. Küçük boyuttaki tozların kullanımı pişirme esnasında daha yoğun parça elde etme imkanı vermektedir. Ancak toz inceldikçe fiyatı artmaktadır. Genel uygulamada 100μm'ye kadar olan tozları kullanmak mümkündür. Bu bağlayıcılar ana bağlayıcı, yağlandırıcı ve diğerleri olacaktır. Bağlayıcı olarak kullanılan malzeme genelde termoplastik polimerik malzemedir. Fakat su, bir çok inorganik malzemelerle termoplastik malzemelerin yerine başarıyla kullanılmıştır. Bağlayıcı miktarı genelde hacimsel olarak %15 ila %50 oranlarında değişmektedir.

İkinci aşama olan karıştırma ve granülasyonda ise, seçilmiş toz ve formülasyonu yapılmış bağlayıcı uygun bir karıştırıcıda bağlayıcıların eridiği sıcaklıkta homojen bir şekilde karıştırılır. Homojen olan bu karışım, daha sonra enjeksiyon makinasına beslenmesini kolaylaştırmak için granül haline getirilir. Bir sonraki aşama olan kalıplamada ise, makinaya beslenen granüllerin uygun akışkanlığa gelmesi için ısıtılır. Bu ısıtılarak eritilmiş karışım, önceden şekillendirilmiş kalıba basınç altında doldurulur ve orada soğutularak istenilen ürün elde edilir.

Dördüncü aşama olan bağlayıcı gidermede ise tozların şekillendirilmesinde yardımcı olan polimer, yani bağlayıcı olan kısım uygun bir sıcaklık ve ortam yardımıyla parçadan uzaklaştırılır. Bağlayıcının uzaklaştırılması yavaş olmalıdır ve büyük hassasiyet gerektirmektedir. Çünkü bağlayıcının uzaklaştırılması sırasında iç gerilmeler oluşmaktadır. Bir çok ısısal, solvent ve kılcal ekstraksiyon yaklaşımlarıyla distorsiyon ve/veya çatlak oluşturmadan bağlayıcılar parçadan uzaklaştırılmaktadır.



Şekil 3.8 Enjeksiyon kalıplama prosesinin akım şeması[53]

En son aşama olan sinterlemede, şekillendirilmiş ve bağlayıcısı alınmış tozlar ergime sıcaklığının 1/3-2/3'ü arasında bir sıcaklıkta pişirilerek istenilen boyut ve şekilde teorik yoğunluklarına yakın bir yoğunlukta üretilmiş olurlar. Pişirme esnasında bağlayıcıların uzaklaştırılmasıyla oluşan gözenekler pişirme büzülmesiyle ortadan kalkmaktadır. İzotropik toz paketlemesi sayesinde parçada homojen büzülme ve yoğunluk gözlenmektedir. Bu özelliği, diğer toz paketleme yöntemlerine olan en büyük üstünlüğüdür. Parça üretilmesi safhasında büzülme göz önüne

alınarak şekli oluşturan tüm ekipmanların ölçüsü büzülme miktarı kadar büyük yapılmalıdır.

Bütün teknolojilerde olduğu gibi her şey ekonomide düğümlenmektedir. TEK kompleks şekilli parçalar ve özellikli malzemeler için ekonomik bir yöntem olması yanında ikinci işlemleri de azaltmaktadır. Bu prosesin bütün safhaları aşağıdaki bölümlerde daha detaylı açıklanmıştır.

3.1.5.1 Toz hazırlanması ve bağlayıcı formülasyonu

Kullanılan tozlar ve bağlayıcılar TEK'in tüm aşamalarını etkilemektedir. Bundan dolayı bu ikisinin etkilerini yakından tanımak çok yararlı olacaktır[58]. Toz seçiminde veya toz hazırlanmasında toz özellikleri önem kazanmaktadır;

a)Tozun büyüklüğü ve yüzey alanı,

b)Tozun boyut dağılımı,

d)Tozların kimyasal kompozisyonu

c)Toz şekli,

e)Tozun sürtünme özelliği ve tozların paketlenebileceği yoğunluk.

Bir kısım toz özelliklerinin her bir TEK aşamasında farklı etkileri olabilmektedir. Bazı aşamalar için gerekli olan bir özelliğin diğer bir aşamada istenmeyen bir etkisi olmaktadır. Örneğin küresel olmayan şekilli seramik toz, bağlayıcısı uçurulan parçanın mukavemeti açısından tercih edilirken, düşük paketleme yoğunluğu oluşturacağından, sinterleme için küresel şekilli toz arzu edilmektedir. Karıştırma ve enjeksiyon aşamalarında, düşük viskozite ve az miktarda bağlayıcı gerektireceği için yine küresel şekilli toz arzu edilmektedir. İnce uzun kanatçıkları olan parça için bağlayıcısı giderilmiş parçanın mukavemeti en önemli özellik olurken, fazla kompleks olmayan ve kalın parçada bu özellik daha az önemlidir. Bu durumda birincisi için küresel olmayan, ikincisi için küresel şekilli tozlar tercih edilmelidir.

Bağlayıcı formülasyonu yine TEK'in en önemli parametrelerinden biridir. Bağlayıcılar, toz için geçici taşıyıcı araç olmakla birlikte tozların istenilen şekilde bir arada kalmalarını pişirilinceye kadar sağlar. Tozlarla karıştırılan bu bağlayıcılar kalıplama için uygun homojen bir karışım hazırlanmasına olanak verir. Bağlayıcının etkileyeceği özellikler şöyle sıralanabilir. Toz paketlenmesinin derecesi, aglomerasyon, karıştırma, reoloji, kalıplama, bağlayıcı giderme, boyutsal hassaslık,

hatalar ve parçanın son kimyasal durumu. Aynı bağlayıcının bu özelliklerin tümünü birden iyi yönde etkilemesi mümkün değildir. Bu nedenle bir yerine daha çok sayıda bağlayıcı kullanılmaktadır. Bir ana bağlayıcı ve bazı özellikleri iyileştirmek için de yardımcı bağlayıcılar kullanılır. Bağlayıcıların sahip olması gereken temel özellikleri aşağıdaki gibi 4 ana başlık altında toplamak mümkündür;

i)Akışkanlık özelliği:

a)Kalıplama sırasında 10 Pa x s altında viskoziteye sahip, b)sıcaklığa karşı az değişen viskoziteye sahip, c)kalıptan çıktıktan sonra kuvvetli ve rijit(elastik şekil değiştirmeyen), d)tozların arasına girebilecek kadar küçük moleküllü

ii)Tozla olan etkileşim:

a)Düşük ıslatma açılı ve iyi yapışma özellikli, b)tozlar arası kapilari kuvveti oluşturması, c)kimyasal olarak toza karşı pasif

iii)Bağlayıcı giderme:

a)Çok sayıda bağlayıcı, farklı özellikleriyle korozyon ve zehirleyici etki yapmayan bozunmuş gazlar çıkarması, b) az miktarda kül ve metal içeriğine sahip olması, c)bozulma sıcaklığı, kalıplama ve karıştırma sıcaklığından yüksek.

iv)Üretimdeki rolü:

a)Ucuz ve kolay bulunması, b)güvenli ve çevreye zararsız, c)uzun ömürlü ve uçucu maddeler içermemesi, d) tekrar kullanılabilirliği, e) iyi yağlama özelliği, f) yüksek mukavemetli ve sünek, g) ısıyı iletmesi, h) düşük genleşme katsayısı, ı) kolayca solventlerde çözünebilmesi, i) kısa zincirli ve oryantasyonsuz moleküller yapı.

Genel olarak sınıflandırıldığında 5 çeşit bağlayıcının TEK'te kullanıldığı görülmektedir. Bunların çoğu polimerdir, şu şekilde sıralanabilirler;

1)Termoplastik komponent

2)Termoset komponent

3)Su bazlı sistemler

4)Jel sistemler

5)İnorganikler

Birçok bağlayıcı olmasına rağmen en çok kullanılanları termoplastikler olmaktadır. Bunlar polietilen, polistiren, polipropilen ve vakslardır. Bu ana termoplastik bağlayıcının yanında yine yağlanma, viskozite kontrolü, ıslatma özellikleri ve bağlayıcı giderme için yardımcı bağlayıcılara ihtiyaç vardır.

3.1.5.2 Karıştırma ve granülasyon

Kalıplamaya geçmeden önce, toz ve bağlayıcıların homojen bir şekilde karışmış olması çok kritik bir noktadır. Bu homojenlik moleküler boyutta olmalıdır. Bütün bağlayıcılar her bir toz parçacığına ulaşmalıdır. TEK'te kullanılan tozların boyutunun, şeklinin ve yoğunluğunun değiştiğini düşünülürse ayrışarak çökme ihtimaliyle de karşı karşılaşılabilir. Eğer toz boyutu küçültülürse bu durumda segregasyon azalır, ancak aglomerasyon oluşur. Çünkü, parçalar arası yapışma ve sürtünme artar. Sadece toz boyutunun değiştirilmesi tüm özelliklerde iyileşme sağlamaz.

Karıştırma işlemi ilk olarak bağlayıcının ısıtılarak eritilmesi ve daha sonra tozların karıştırılarak yedirilmesiyle yapılır. Bu karıştırma işlemine de en yüksek erime sıcaklığı olan bağlayıcıdan başlanır ve en düşüğüne doğru gidilir, böylece bağlayıcıların bozulması ve buharlaşması önlenir. Daha sonra karıştırma sırasında ısı artabilir; kontrol etmek gerekir. Çünkü düşük sıcaklıkta eriyen bağlayıcıları kaybetmek mümkündür. Toz eklendiğinde karışımın ısısı düşer. Böylece karıştırıcının torku yükselir. Çünkü homojen olmayan karışım ve düşük sıcaklık karışımın viskozitesini yükseltir. Burada toz azar azar eklenmelidir, aksi halde karıştırıcı bozulabilir. Toz eklenmesi bittikten sonra, vakum altında karıştırmaya devam edilmelidir. Vakum uygulanmayan karışımlarda, hava kabarcıkları kalır. Bu kabarcıklar da, kalıplamayla birlikte malzemenin içine girer. Uzun süreli karışımlarda ısınma olur, düşük sıcaklıkta eriyen bağlayıcılar buharlaşabilir veya bozulabilir, bunun için uygun homojen karışım oluşturulduktan sonra karıştırma işlemi durdurulmalıdır. Karışımın uygun bir homojenlikte olduğu, torkmetre ile yapılan karıştırma deneylerinde torkun belirli bir değere ulaşmasıyla anlaşılır. Torkmetre cihazının olmadığı durumlarda, karışım esnasında, gözle yapılan incelemede tozların tamamen dağılıp, karışımın pürüzsüz bir görünüm almasından karışımın uygun bir homojenlikte olduğu anlaşılır.

Karışımda genellikle kayma gerilmesine bağlı olarak değişen bir akışkanlık gözleneceğinden, kayma gerilmesinin büyüklüğüne göre değişik bölgelerde değişik viskoziteler ölçülebilir. Bu nedenle, karışımın her yerinde aynı viskoziteyi elde etmek için yüksek kayma gerilmeleri oluşturabilecek karıştırıcılara ihtiyaç vardır. Bunlara örnek olarak; çift bıçaklı iç içe dönen plaka, tek vidalı ekstrüder, piston ekstrüder,

ikizvidalı ekstrüder, ikizkam ve sigma veya Z karıştırıcılar verilebilir. Bu karıştırıcı çeşitleri Şekil 3.9'da verilmiştir.

Homojen hazırlanmış karışım daha sonra soğutulur ve granül yapılır. Böylece saklanması, taşınması ve makinaya beslenmesi daha kolay olur. Diğer bir avantajı da kalıplama sırasında artık olarak oluşan karışım parçalarının da diğer ana karışıma katılabilmesi ve kullanılabilmesidir.

3.1.5.3 Enjeksiyon kalıplama

Enjeksiyon kalıplama, bağlayıcılarla karıştırılmış tozların istenilen şekilde bir araya getirildiği bir işlemdir. Enjeksiyon kalıplamada tozlar, erimiş bağlayıcı içinde, soğuk kalıp boşluğuna basıncın etkisiyle hareket eder ve bağlayıcının katılaşmasıyla belirli bir mukavemete ulaşan parça kalıptan çıkarılır. Buradaki amaç tozları, istenilen şekilde boşluksuz, hatasız ve homojen olarak bir araya getirmektir. Homojen olmayan kalıplamada, parçanın her bölgesi ayrı toz paket yoğunluğunda olur. Bu durum, sinterleme aşamasında her bölgede meydana gelen farklı büzülmeler ile parçanın şeklinin bozulmasına neden olur. Bu problem ince ve uzun parçalarda daha da önemli olmaktadır.

Enjeksiyon kalıplama sırasında sıcaklık ve basınç en önemli iki değişken olmaktadır. Malzeme kalıba doldurulurken, hazneden hareket eden karışım nozülden sonra yolluk ve girişten geçip kalıp boşluğuna dolmaktadır. Bu kadar yolu giderken hazırlanan çamur geçtiği veya dokunduğu her yerde soğuyarak ilerleme yolu daralan malzemenin akışkanlığı azalır. Bu nedenle çamura uygulanan basıncı devamlı arttırmak gerekmektedir. Kalıpta soğuyan parça daha sonra kalıptan çıkartılır. Kalıplama ile ilgili olan parametrelerin ayarı, genelde şu özelliklere göre yapılmaktadır;

a)Parça karakteristiğine,

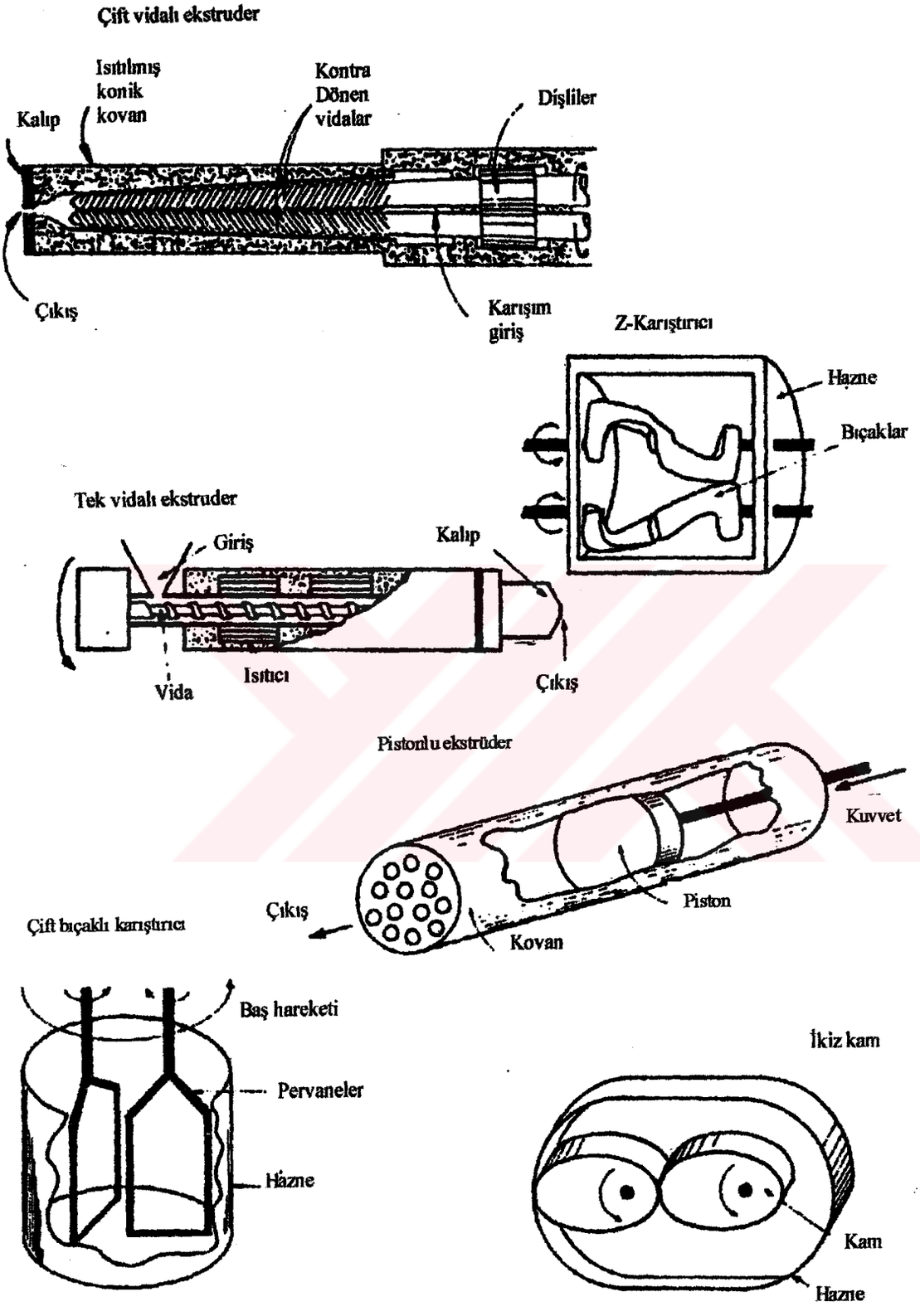
b)Bağlayıcı formülasyonuna,

c)Çamur viskozitesine,

d)Alet dizaynına,

e)Makine özelliklerine.

Makinede parça basımı genellikle 5-60 saniye arasında ve tipik olarak 20 saniyedir. Kalıp doldurmada geçen çamurun hızı 1,5 cm^3/s, basınçta 60 MPa'a kadar çıkabilir.



Şekil 3.9 Farklı karıştırma teknikleri[53]

Çamur sıcaklığı da 200°C civarında olmaktadır. Çamura uygulanan kayma hızı da de 1500 s^{-1} olabilmektedir.

3.1.5.4 Bağlayıcı uzaklaştırma

Bağlayıcı giderme aşaması, parçanın kalıplanmasıyla görevi biten bağlayıcının yapıdan uzaklaştırılmasıdır. Parçanın şeklini bozmadan bağlayıcıların uzaklaştırılması çok hassas bir işlem olup, çok dikkatlice, bir çok aşamada yapılmalıdır[59-61]. Bağlayıcılar sıvı veya gaz olarak parça içinden dışarıya doğru alınmalı ama parçaya hiç bir tahribat yapılmamalıdır. Bağlayıcı, tozları bir arada tutmakta ve şekilli parçaya mukavemet vermektedir. Bağlayıcı uzaklaştırılması aşamasında parça ısıtıldığı zaman yumuşayarak, kayma gerilmelerine artık karşı koyamayacak hale gelmektedir. Yerçekimi etkisi, ısısal gradyanler veya buhar paketlenmesiyle oluşan basınca karşı, mukavemetini yitiren parçayı ancak tozların birbirine olan sürtünmesi bir arada tutmaktadır. Bu nedenle TEK yönteminde bağlayıcı uzaklaştırma aşaması, en önemli ve kritik olanıdır. Bu aşamada uygulanan yanlış metotlar bir çok hatalar oluşturmakta ve parçanın kullanılamaz hale gelmesine sebep olmaktadır[62,63].

Bu aşamanın çok kritik olmasından dolayı, işlem çok yavaş yapıldığı için çok uzun süre gerektirmektedir. Bağlayıcı uzaklaştırma TEK yönteminin en uzun süre gerektiren aşamasıdır. Bu aşamaya gelinceye kadar toz ve bağlayıcıların seçiminden başlayarak geçen tüm safhaların etkisi olmaktadır. Bu nedenle TEK yöntemiyle ilgili yapılan ve yapılmakta olan çalışmaların çoğu bu konuyla ilgili olmaktadır. Bağlayıcı giderme süresini azaltmak ve hatalı parça sayısını azaltmak için bir çok bağlayıcı formülasyonu ve giderme yöntemi önerilmiştir [45] Bağlayıcı gidermeyi 6 temel teknik ve iki gurupta toplamak mümkündür. Grupların birincisi solvent, ikincisi ise ısı ile bağlayıcı giderme proseslerdir. Bunlar şu şekilde guruplaşabilir;

1)ISISAL; a)Yayınma(Düşük basınç),

b)Geçişme(yüksek basınç),

c)Emme(kapilari akış)

2)SOLVENT; a)Ekstraksiyon(Daldırma)

b)Yüksek basınç(Süper kritik),

c)Isı yardımlı(Isı ve solvent)

Solvent ekstraksiyonunda parça solvent içine daldırılır ve parçadaki bazı bağlayıcıları çözer, böylece bir sonraki buharlaştırma için açık gözenekler oluşmuş olur. Eğer solventle basınç uygulanırsa böylece sıvı gaz kritik noktası geçilmiş olur ve sıvı-buhar farkı anlaşılamaz. Böylece sıvıdan buhara geçme ve hacim değişimi problemi kalmaz. Diğer yöntem ise solventin ısıtılarak buhar yağlayıcı çözümünü sağlamaktır.

Diğer gurup ise ısısal bağlayıcı uzaklaştırma yöntemleridir. Bunlardan emme veya sıvı ekstrasyonu, parçayı bir toz içine gömme ve daha sonra ısıtarak parça içindeki bağlayıcının belli bir akışkanlığa ulaşıp bu toz yatağın içine doğru kapilari etkiyle emilmesiyle olur. Bağlayıcının ısı etkisiyle bozulması veya zincir bağlarının kopmasıyla buharlaşır ve parçadan uzaklaşırlar. Eğer basınç düşükse yayınma ile, eğer gözenekler büyük ve basınç'ta yüksekse geçişme yoluyla oluşacaktır. Genelde bu altı temel teknikten bir kaçı bir arada yapılarak bağlayıcı uzaklaştırma işlemi hızlandırılmaktadır.

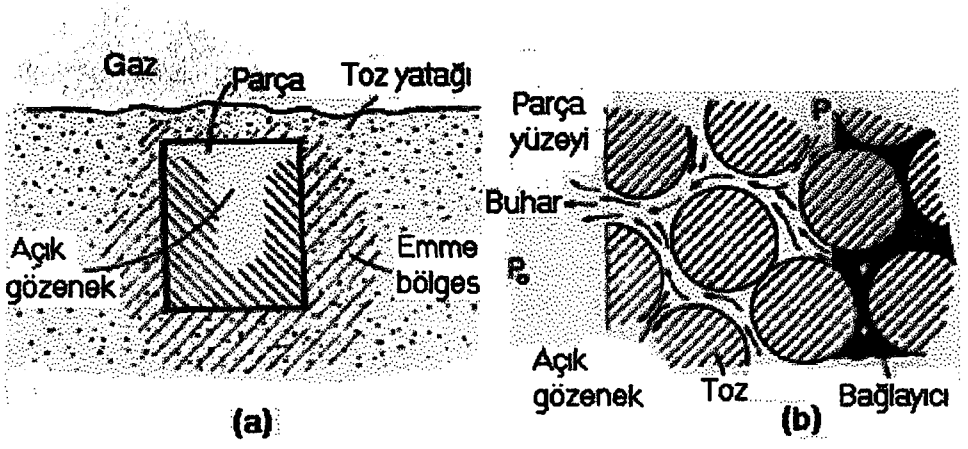
Bağlayıcı uzaklaştırmada, parçadaki gözenek yapısı, bağlayıcı kimyasal özelliği, bağlayıcı uzaklaştırma koşulu, işlem süresi ve parçanın son durumu bağlayıcı uzaklaştırma hızını belirleyecektir. Bağlayıcı uzaklaştırmada en uygun ve kolay çözüm çok katışıklı bağlayıcı kullanmaktır. Bağlayıcının biri uzaklaştırılırken diğeri tozları bir arada tutacak ve parçanın tahrip olmasını önleyecektir.

Bağlayıcı uzaklaştırma sadece ısısal buharlaştırmayla olanlarda 300 saatte çıkarken daha sonra daha kolay çözünen ve zincirleri kolay kırılan bağlayıcılarla 2 saatte kadar düşürülmüştür [45]

Kapileri etkiyle parçadaki bağlayıcıların, toz yatağı içine emilmesi(Şekil 3.10a) ve daha sonra açılan gözeneklerden geriye kalan bağlayıcının buharlaştırılarak uzaklaştırılması (Şekil 3.10b) yöntemi ile ilgili detaylı çalışmalar vardır[45].

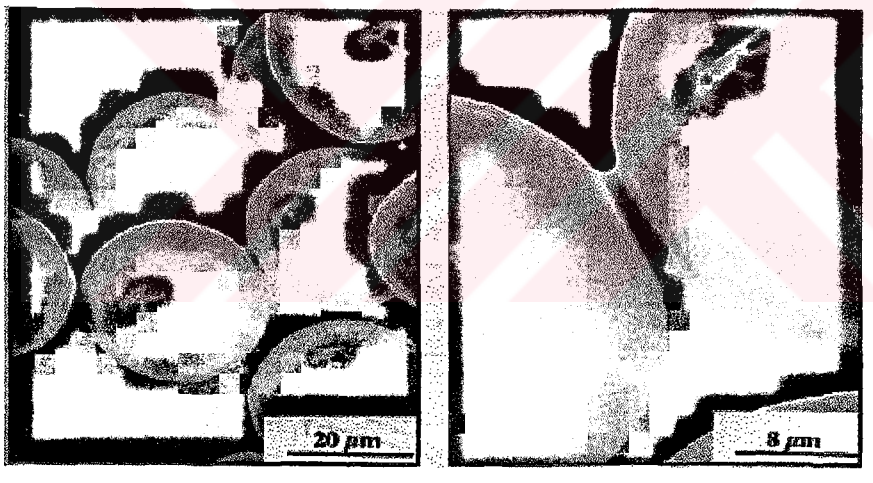
3.2 Seramiklerin Sinterlenmesi

Seramik veya metal tozları, uygulanan kuvvetlerin etkisiyle oluşan akışkanlıkla belirli bir şekil oluşturabilmektedir. Tozlardan belirli bir şekil oluşturmada bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; presleme, izostatik presleme, asıntı döküm, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama dır. Bu yöntemlerle şekillendirilmiş toz kütlesine yeterli mukavemet vermek için yapılan ısıtma işlemine sinterleme denmektedir[64]. Isıtmayla birlikte tozlar birbirleriyle bağlanarak kuvvetli bir yapı meydana getirirler.



Şekil 3.10 Isıl etkiyle bağlayıcı uzaklaştırılması: a) kapileri etkiyle bağlayıcının toz yatağına emilmesi, ve b)buharlaşması[45].

Mikro boyutta incelendiğinde, toz parçalarının birbirine dokundukları noktalarda bir bağ oluşturdukları ve bu kaynama noktalarında daha sonra boyunlar meydana geldiği ileri sürülmüştür. Şekil 3.11'de nikel tozlarının temas ettikleri noktalarda nasıl kaynadığı ve boyunlar oluşturduğu görülmektedir. En son olarak tozlar gözeneksiz bir yapı oluşturacak şekilde birleşirler.



Şekil 3.11 Nikel tozlarının sinterlemede kaynaklanma şekli[34]

Tozların birbirine bağlanması atomik hareketle oluşmaktadır. Bu harekete neden olan sebep, ısınmanın etkisiyle tozların artan serbest enerjilerini düşürmek için yüzeylerini yani serbest yüzey enerjilerini azaltmalarıdır. Bununla ilgili denklem aşağıda verilmiştir[17]:

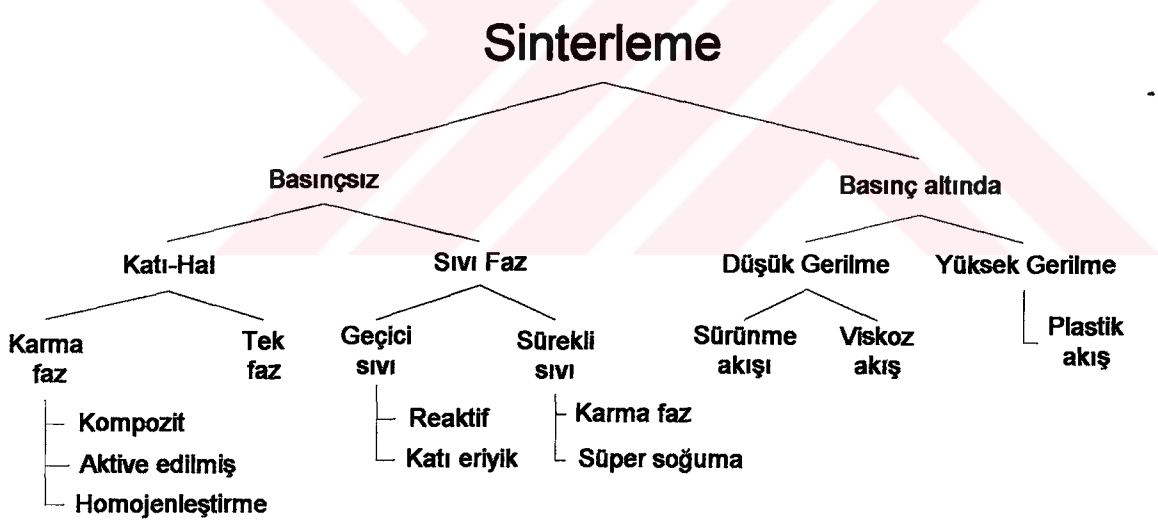
$$\Delta G_T=\Delta G_v+\Delta G_s+\Delta G_b, \qquad (3.1)$$

Burada,

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ΔG_T, ΔG_v, ΔG_b ve ΔG_s ;sırasıyla tanelerin yani tozların toplam, hacimsel, sınır ve yüzey serbest enerjilerindeki değişim dir. Temel etken, yüzey alanındaki değişim ($-\Delta A_s$) ile yüzey enerjinin(γ_s) çarpımı kadar yüzey serbest enerjideki değişimdir($\Delta G_s=\gamma_s \Delta A_s$).

Sinterleme işlemi genelde tozların ergime sıcaklığının yarısından yüksek bir sıcaklıkta yapılmaktadır. Sinterlemede 1mm'den küçük ve küre şekline yakın tozlar kullanılmaktadır. Tozlar küçük ve birbirlerine yakın olduğu zaman sinterlenme normale göre daha düşük sıcaklıklarda olabilmektedir. Tozların bu şekilde katı-katı bağıyla oluşturdukları sinterlenmeye katı hal sinterlenmesi denilmektedir. Endüstriyel uygulamalarda ekonomiklik çok önemli olduğu için tozlara çeşitli katkılar yapılarak sinterleme sıcaklığı düşürmekte ve hızlandırılmaktadır. Bu nedenle yapıya sinterlenmek istenen tozdan daha düşük sıcaklıkta ergiyen bir katkı atılır. Böylece, eriyen ikinci fazın yardımıyla tozlar daha düşük sıcaklıkta hızlı olarak sinterlenir. Bu tür sinterlenme yöntemine de sıvı faz sinterlenmesi denir. Bu iki temel sinterleme mekanizması yanında, ayrıca sinterlenme sırasında basınç uygulanmasıyla farklı sinterleme mekanizmaları da oluşmaktadır. Tüm bilinen sinterleme mekanizmalarını özetleyen genel bir şema, Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12 Sinterleme prosesi haritası ve kilit proses parametrelerinin alt bölümleri[64]

3.2.1 Katı hal sinterlemesi

Katı hal sinterlemesi; katı toz taneciklerinin hiç bir ikinci sıvı faz olmadan yoğunlaşmasıdır. Katı hal sinterlemesinin aşamaları, Tablo 3.1'de verildiği ve Şekil 3.13'de görüldüğü gibi A)Yapışma: tozların arasında bağ(boyun) oluşması,

B)Başlangıç: boyun büyümesi, C)Ara: gözeneklerin yuvarlaklaşması ve uzaması, D)Son: gözeneklerin küçülmesi ve yoğunlaşmadır.

Tablo 3.1. Klasik sinterleme aşamaları[64].

Aşama	Proses	Yüzey alan kaybı	Yoğunlaşma	Büyüme
Yapışma	Temas oluşturma	En az, eğer yüksek basınçta paketlenmediyse	Yok	Yok
Başlangıç	Boyun büyümesi	Belirgin, %50 kadar kayıp	Başlangıçta küçük	En az
Ara	Gözenek yuvarlaklaşması ve uzaması	Neredeyse açık gözeneklerin tamamının kaybı	belirgin	Tane ve gözenek çapında büyüme
Son	Gözenek kapanması ve son yoğunlaşma	Önemsiz kayıp	Yavaş ve nispi olarak en az	Kapsamlı tane ve gözenek büyümesi

Bağ oluşumu, atomların yayınması ve bunu takip eden tane sınırlarının oluşumunu içerir. Bağ oluşturma işleminin büyük bir kısmı sinterleme sıcaklığına kadar geçen ısıtma ve sabit sinterleme sıcaklığının ilk zamanlarında oluşur.

Boyun büyümesi sinterlenen kütle içerisinde malzeme taşınımını gerektirir, fakat gözeneklerde azalma olmaz. Yani kütlede büzülme olmaz ve gözeneklerin devamlılığını etkilemez.

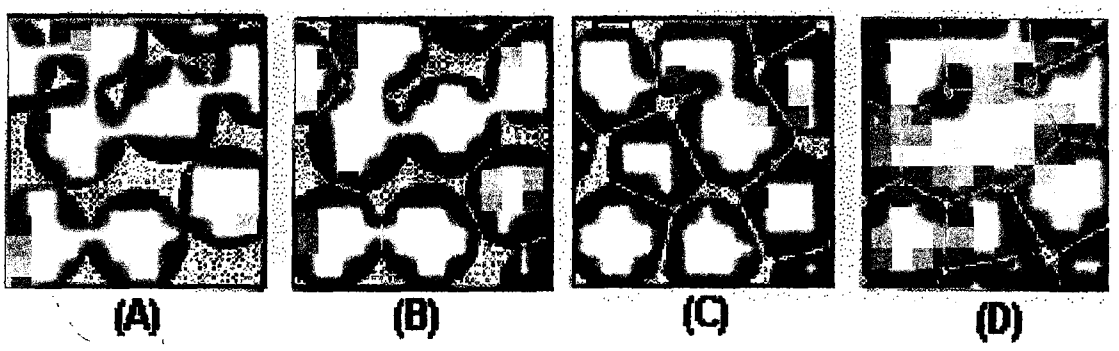
Gözenek kanallarının yuvarlaklaşması ve uzamasında gözenek yüzeylerinden boyun kısmına malzeme(kütle) taşınımıyla gözenekler daha yuvarlaklaşır ve kanallara doğru uzar.

Gözenek kapanması ve yoğunlaşmasında gözenekler tamamen kapanır ve daha sonra gözenek küçülmesinin en önemli göstergesi olan sinterlenen parçanın hacimce küçülmesi meydana gelir. Bu olay katı malzemelerin gözeneklere, gözeneklerdeki gazların da dış yüzeye hareketini içermektedir.

Daha yüksek sıcaklıkta veya daha uzun sürede yapılan sinterlemede tane büyümesi ve gözenek büyümesi olur. Toplam gözenek sayısı azalırken, gözenek yüzdesi değişmez. Dolayısıyla yoğunluk artışı olmaz.

Sinterlemede parçaların atomik hareketleri genelde yayınma ağırlıklı oluşmaktadır. Pişirme sırasında bir çok kütle taşınım olayı gerçekleşmesine rağmen en önemli ve belirgin olan, yüzey ve hacimsel taşınımlar olmaktadır. Yüzey taşınımlar; buharlaşma-yoğunlaşması, yüzeysel yayınma ve yayınma taşınmasıdır. Hacim taşınışları ise latis yayınması, tane sınırı yayınması ve plastik akıştır.

Hacimsel taşınım yoğunlaşmayı yani büzülmeyi gerçekleştirirken yüzeysel taşınımlar kaynaşmayı sağlayıcı ve tozlar arasındaki bağları kuvvetlendirici etki yapar[34]. Sinterleme aşamasına yardımcı olmak ve/veya taneleri kontrol etmek için tozlara bir takım ilaveler yapılmaktadır. Bunlar istenilen kristal yapıyı stabilize ediciler veya yapı özelliklerini iyileştiricilerdir.



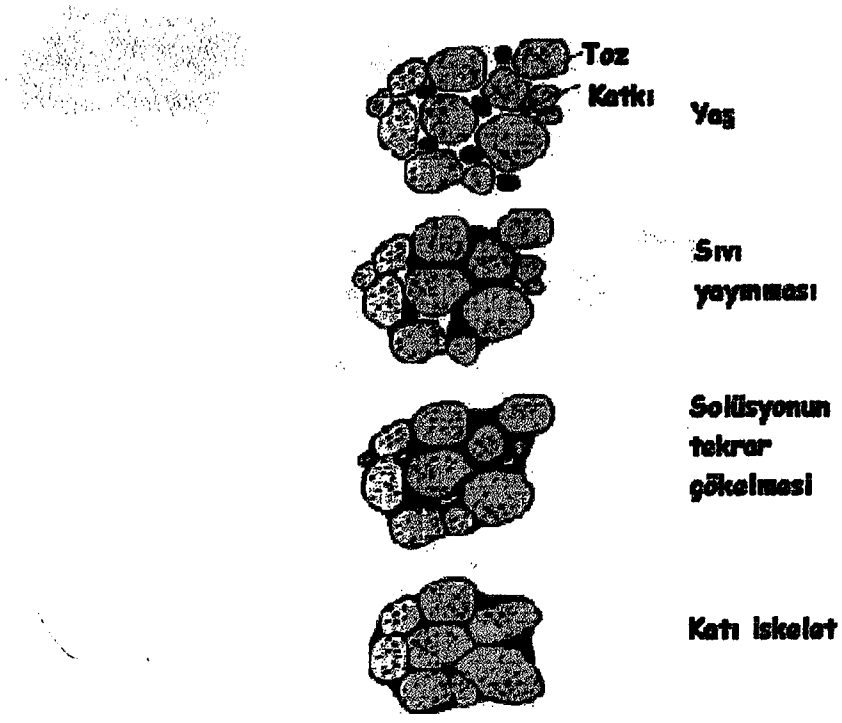
Şekil 3.13 Katı hal sinterlenmesinin aşamaları[64] a)Yapışma, b)Başlangıç safhası, c)Ara aşama, d)Son aşama

3.2.2 Sıvı faz sinterlemesi

Katkıların bir kısmı düşük sıcaklıkta sıvı faz oluşturmasıyla sinterlemenin hızlandırılmasını sağlamaktadır(Şekil 3.14). Katkılarla toz yüzeylerinde sıvı faz oluşturmanın gerektiği hızlı sinterlenebilmeye, bir de basınç eklenirse çok daha yoğun parçalar üretmek mümkündür.

Sıvı faz sinterlemesi; sinterleme sıcaklığında bir ya da birden fazla elemanın sıvı faz oluşturmasıdır. Sıvı faz sinterlemesinde şu koşullar oluşmalıdır; 1)Sinterleme sıcaklığında katı ve sıvı faz uzun bir süre bulunmalıdır, 2)Katı fazın sıvı faz içerisinde sınırlı bir çözünürlülüğü olmalı, 3)Sıvı faz miktarı boyutsal değişimi minimum tutacak kadar az; fakat istenilen yoğunluğu sağlayacak kadar fazla olmalıdır, 4)Hızlı yoğunlaşmayı sağlamak için katı faz tozları oldukça küçük olmalıdır, 5)Sinterlemede katı faz taneleri tamamen sıvı faz ile çevrelenmelidir.

Sıvı faz sinterlemesinin üç temel aşamasından 1.aşamada(tekrar düzenlenme veya sıvı akışı) sıvı faz içinde taneler önemli ölçülerde hareket etmektedir. Bu hareket tanelerin tekrar düzenlenmesini ve yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Sıvı faz, şekil verilmiş parçadaki gözeneklerin içine akar ve katı taneleri taşıyarak bu boşlukların yerini alır. Katı hal yayınımı ya da sıvı faz yayınımı ve bir fazın diğer bir faz içinde çözünürlülüğü bu aşamada hiç rol oynamaz. Bu aşamada itici kuvvet yüzey enerjileri veya gerilmeleri yardımıyla sağlanır ve sıvının katıyı ıslatması gerekir.



Şekil 3.14 Sıvı faz sinterlemesinin aşamaları[34]

İkinci aşama(çözünme ve tekrar çökelme) sadece katı fazın sıvı faz içerisinde çözünürlülüğü varsa olur. Bu aşamada yoğunlaşma olur; fakat yoğunlaşma hızı birinci aşamaya göre daha azdır. Katının dışbükeyliği arttıkça(yani toz boyutu küçüldükçe) sıvı içindeki katı çözünürlülüğü artar ve bunun sonucunda büyük tozlar daha fazla büyüyerek yuvarlaşırken, küçük tozlar çözünerek kaybolurlar. Malzeme taşınımı, sıvı faz içerisinde yayınma ile hızlı bir şekilde olur.

Üçüncü aşama(katı faz bağlanması) adı verilebilir. Eğer sıvı fazın katı fazı ıslatması tamamlanmamışsa, katı taneler birbirlerine değerler. Bu durumda katı fazın bir iskelet oluşturmasına yol açabilir. Bu durum sinterlemenin ilk aşamasında oluşursa, birinci aşamayı engeller ve hızlı yoğunlaşmayı önler. Bu katı faz sinterlenmesi ve ikinci aşamayla yoğunlaşmanın çok yavaş olacağı da buradan anlaşılır. Eğer sıvı faz, katı fazı ıslatmazsa, sıvı faz, sinterlenen parçalardan dışarı çıkabilir ve parçanın üzerinde damlacıklar halinde görünür, buna terleme adı verilir. Eğer, sinterleme sıcaklığında sıvı katı içerisinde çözünüyorsa, maksimum çözünürlülük durumunda sıvı faz miktarı azalır ve tükenir. Eğer, bu çok çabuk olursa, gerçek sıvı faz sinterlenmesi ve yoğunlaşması olmaz.

3.2.3 Sinterlemeyi etkileyen parametreler

Sinterlenmenin oluşup oluşmadığının belirlenmesinde en çok yoğunluk ölçümü kullanılır. Ancak bu, ağırlığın hacme oranıyla bulunan yoğunluğun, teorik yoğunluğun %'si cinsinden ifade edildiği relatif yoğunluktur. % 100 yoğunlaşma ile hiç gözenek içermeyen teorik yoğunluğa denk yoğunlaşma sağlanıldığı anlaşılmaktadır[64].

Sinterlemeyi etkileyen en önemli faktörler Tablo 3.2'de görüldüğü gibi şöyle sıralanabilir; paketleme yoğunluğu, malzeme, toz boyutu, pişirme atmosferi, sıcaklık, zaman ve ısıtma hızı.

Toz paketlenmesi, şekillendirme yöntemine ve arzu edilen amaca yönelik olarak çok farklı miktarlarda olabilmektedir. Sinterlenme açısından yüksek paketlenme arzu edilmektedir. İyi bir toz paketlemesinde gözenekler küçük çaplı, dar boyut dağılımlı ve yapı içerisinde homojen olmalıdır. Yüksek paketlenmede ulaşılan dar gözenek boyut dağılımı ve küçük gözenek çapı sayesinde sinterlemede tam yoğunluğa daha düşük sıcaklıkta ve hızlı olarak ulaşılmakta ve küçük tane yapılı ürün elde edilmektedir.

Bunun aksine, kümeleşmeler olmuş yapılarda kümeler arası boşluklar büyük olduğu için bunları yok etmek çok zordur. Sinterleme süresi ve sıcaklığın artması, bu büyük gözeneklerin bir kısmının daha da büyümesine yol açmaktadır. Toz kümeciği içindeki tozlar arası gözenekler çok küçük ve tozlar da bir birine çok yakın olduğu için sinterleme 1200°C'de olurken, kümeciklerin birbirine bağlanmaları ve aralarındaki boşlukları gidererek makro yapıyı yoğunlaştırmaları 1550°C civarında olmaktadır[65]. Halbuki düşük paketlenme yoğunluğu olsa bile toz ve gözenek boyut dağılımı dar ve yapı içerisinde homojen olursa, bunları tam yoğunluğa sinterlemek mümkün olmaktadır. Bu nedenle şekillenme sırasında maksimum toz paketlenmesi, homojen ve dar boyut dağılımlı gözenek yapısı elde edilmelidir. Yapı içerisindeki büyük boşlukların sinterleme sonrası daha da büyüyerek malzemenin özelliklerini zayıflatacağı unutulmamalıdır[64].

Asıntı dökümde kapileri etkiyle sıvının kalıba emilmesinde oluşan ikincil boşluklar (hava kabarcığı veya kümeler arası boşluk) sinterlemede giderilmesi çok zordur. Ektrüzyon veya enjeksiyon prosesinde olduğu gibi plastik şekillendirmeye uğrayan, bağlayıcısı polimer içeren seramik yapıların ikincil boşluklar azaltılabilmekte ve boyut dağılımları daraltılabilmektedir[65].

Tablo 3.2. Sinterleme prosesini etkileyen faktörler ve etkileri[64].

Sinterleme işlemindeki değişim	Etkisi
Toz boyutunun küçülmesi	Hızlı sinterleme Maliyet artar Yüksek safsızlık miktarı Tehlike artışı
Sürenin artması	Maliyet artar Tane büyümesi Verimlilik düşüşü
Sıcaklığın yükselmesi	Daha fazla büzülme Tane büyümesi Maliyet artar Düşük hassasiyet Özellikler iyileşir Fırın sınırlaması Gözenek büyümesi
Paketleme yoğunlunun yükselmesi	Daha az büzülme Küçük gözenek Yüksek son yoğunluk Düzenli boyutlar Yoğunluk gradyanı
Katkı ve alaşımda artış	Yüksek mukavemet Homojenlik problemi Yüksek sinterleme sıcaklığı
Sinterleme katkısı kullanmak	Hızlı sinterleme Düşük sinterleme sıcaklığı Kırılganlık Çarpılma Tane büyüme kontrolü

3.2.4 Sinterlemede tane ve gözenek büyümesi

Sinterlemeyi etkileyen en önemli parametrelerden birisi sıcaklıktır. Sıcaklık artışıyla sinterlemenin arttığı çok açıktır, ancak gereğinden yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterlemede malzemelerin özelliklerinin iyileşmediği gibi aksine tane ve gözenek büyümesi ile zayıfladığı bilinmektedir. Bu nedenle sinterleme sırasında en önemli konu taneleri büyütmeden yüksek yoğunluğa ulaşmaktır. Bunun için iki ana çözüm vardır. Bunlar; yoğunlaşma hızını arttırma ve tane büyüme hızını yavaşlatmaktır. Yoğunlaşma hızı latis yayınması veya tane sınırı yayınmasını arttırarak yapılabilir. Tane büyüme hızını yavaşlatmak ise yüzey yayınmasını azaltmak, buharlaşma-yoğunlaşmayı azaltmak veya latis yayınmasını ve tane sınırı yayınmasını azaltmakla olabilir. Bunun için tane sınırı hareketini zayıflatıcı katkılar yapılmaktadır. Bunlar tane sınırlarında gözenekleri tutarak veya kendileri durarak tane sınırı hareketini güçleştirirler.

Sırasıyla tane ve gözenek büyümesi incelendiğinde, tane büyümesi tane sınırının hareketiyle olmaktadır, bu nedenle artan sıcaklık ile tane sınırı hareketin artması tane büyümesine neden olmaktadır. Küçük toz tanelerin yüzey bükümlerinin fazla olmasından dolayı artan sıcaklığın yardımıyla büyük tanelere birleşerek onları büyütmektedir. Ancak, sinterlemenin ilk safhalarında tane büyümesi çok sınırlıdır. Bunun nedeni buharlaşma ve katı yayınımı için sıcaklığın çok düşük olmasıyla gözeneklerin tane sınırlarını kilitleyerek hareketlerini engellemesidir.

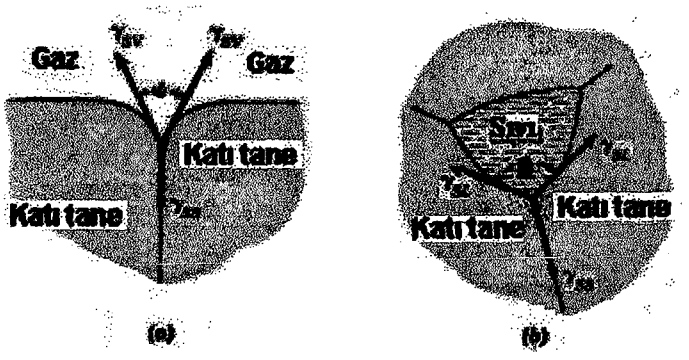
Tane büyümesini anlamak için yüzey enerjisi dengelerine bakırsa, sıvı-katı arasındaki dengenin oluşması yüzey enerjilerine bağlı olduğu gibi aynı şekilde katı-katı ara yüzeyi de gerekli sıcaklık ve süre verildiğinde oluşan atom hareketi veya buharlaşma ile malzeme transferi sonunda dengeye ulaşır. Tane sınırı enerjisi(γ_{SS}) ile yüzey enerjileri(γ_{SL}) arasındaki denge Şekil 3.15a'da gösterilmektedir. Eğer sistemde gaz fazı yerine sıvı faz var ise denge Şekil 15b'deki gibi oluşmaktadır. Dengede, dehedral açı(β) şu şekilde hesaplanmaktadır;,

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL}\text{Cos}(\beta/2) \Rightarrow \text{Cos}(\beta/2) = \tfrac{1}{2}(\gamma_{SS}/\gamma_{SL}) \qquad (3.2)$$

(γ_{SS}/γ_{SL}) oranı 1 ve $\sqrt{3}$ olursa dehedral açı 60° ile 120° arasında bir değer alır bu durumda tane sınırlarına kısmi olarak sızar. Eğer $\gamma_{SS} < \gamma_{SL}$ ise $\beta > 120°$ sıvı faz tane sırı kesişim noktalarında izole bir konum alır. Eğer $\gamma_{SS} / \gamma_{SL} > \sqrt{3}$ ise $\beta < 60°$ sıvı faz tane sınırları boyunca üçgen şekilde ikinci faz olarak yerini alır. $\gamma_{SS} / \gamma_{SL} > 2$ ise $\beta = 0°$ olur, bu durumda taneler birbirinden tamamen ayrılır.

Küçük tanelerin küçülmesi büyük tanelerin büyümesi meydana getiren ana etken tanelerin yüzey bükümlülükleri nedeniyle yüzey enerjilerinin farklı olmasından dolayı yüzey enerjisini azaltmak için atomların hareketidir. Eğer tane bükümleri aynı olursa tane büyümesi veya küçülmesi olmayacaktır. Bu durumda Taneler denge durumunda oldukları zaman 6 tane komşuları olacaktır. 6'dan fazla komşusu olanlar büyücek daha az olanlar küçülecektir. Burada γ_{SS}/γ_{SL} oranının 1 olduğunu ve dehedral açının 60° olduğu durumdur.

Yapıda toz dağılımı bir başka deyişle gözenek dağılımı homojen ve dar boyut aralığında olursa, sinterleme ve gözenek küçülmesi tüm noktalarda aynı anda olmaktadır. Böylece gözenekler tane sınırının hareket kabiliyetini zayıflatmaktadır. Bu tür yapılar homojen küçük taneli ve tam yoğun olmaktadır. Yoğunlaşmanın %90'ı tamamlandıktan sonra tane büyümesi çok hızlanmakta ve gözenekler kapanmaktadır. Bu aşamadan sonra tanelerin büyümesini en fazla etkileyen tane sınırlarındaki katkısızlardır[64].

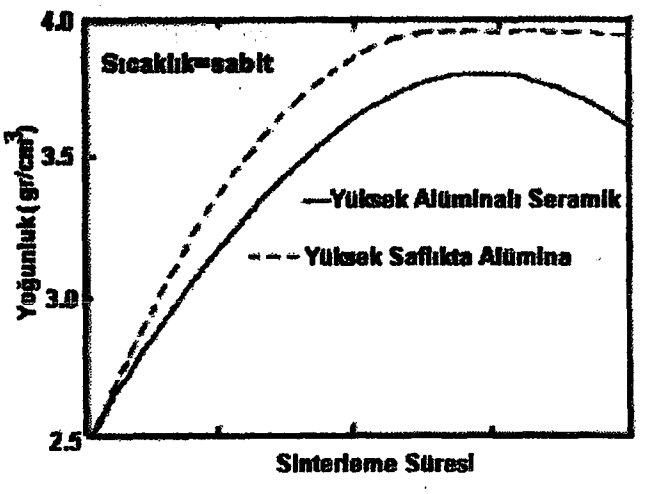


Şekil 3.15 a)Isıl dağlama açısı ve b)katı-katı-sıvı dengesinin dehedral açısı[18].

Gözenek büyümesinde, tane büyümesinde olduğu gibi en fazla büyüme en büyük gözenekte olmaktadır. Sinterlemenin son safhasında izole olmuş gözenekleri yok etmek çok zordur. Gözeneklerin yok edilmesi için tane sınırına doğru yayınma gerekmektedir, bu ise çok yavaş bir işlemdir. Aşırı sinterlemede(gereğinden yüksek sıcaklıkta veya gereğinden uzun sürede yapılan sinterlemede) gözenek büyümesiyle ortalama gözenek çapı büyürken gözenek adedi azalmaktadır. Gözeneklerin çaplarına göre yüzey bükümleri farklı olduğu için küçükler yok olarak büyükleri büyütür buna Ostwald olgunlaşması denmektedir[64]. En önemlisi, bu gözeneklerin basınçlarını azaltmak için büyümeleri, toplamda yapının hacmini arttırır. Sıcaklık artışıyla basınç artacağı için bu büyüme sıcaklık yükseldikçe da fazla olmaktadır. Şekil 3.16'da görüldüğü gibi aşırı sinterlemede vakum uygulanmamış ise gözeneklerin büyümesiyle hacim büyüdüğü için yoğunluk düşecektir. Bu düşüş yüksek saflıktaki aluminalarda çok az olurken yüksek alüminalı seramiklerde daha fazla olmaktadır. Gözeneğin en büyüğü daha fazla büyüyeceği için yapıda büyük gözeneklerden kaçınılmalıdır.

3.2.5 Alüminanın sinterlenmesi

Alumina sinterlenme sırasında oksijen iyon hareketliliğine hassas bir iyonik birleşiktir. Bu malzemenin mikron altı tozları, tam yoğunluğa hava veya hidrojen atmosferi altında sinterlenebilmektedir. Tam saydam olarak ise 1600-1700°C sıcaklıklarda kuru hidrojen altında ulaşılmaktadır. Genelde tane sınırı yayınması ile kontrol edilen boşluk hareketi ile yoğunlaşmaktadır, fakat sinterlemede yüzey yayınması esas etken olmaktadır. Tane boyutu, süre, sıcaklık, paketlenme yoğunluğu, katkılar ve ısıtma hızı gibi değişkenler sinterlemeyi etkilemektedir. Bunlara ilaveten %1 kadar MgO veya NiO katkısı sinterlemede tane büyümesine engellemektedir[64].



Şekil 3.16 Aşırı sinterlemede, katı hal ve sıvı faz sinterlemesiyle sinterlenmiş alüminalarda yoğunluğun düşmesi[13].

Yüzey yayınması ile olan tane büyümesini engellemek için, yüzey yayınmasının etkili olduğu aralığın hızla geçilmesiyle yapılan sinterlemelere hız kontrollü ısıtma ile sinterleme denilmektedir[64]. 1200°C'ye kadar hızlı ısıtılan ürün bundan sonra 1°C/dak ısıtma hızı ile 1300°C'ye çıkarılıp orada 30 dakika bekletildikten sonra, hızlı olarak 1600°C'ye ısıtılır ve beklemeden soğumaya geçilir. 4-5 saat içinde 1600°C'ye ısıtılmasıyla yapılan bu sinterleme işleminden sonra, 2μm çapında tane ve %99 yoğunluk elde edilmektedir. Bu yöntem için hidrojen en arzu edilen gaz atmosferi olmaktadır. Bu uygulamayla mikroyapı kontrol altına alınmakta tane büyümesi önlenmekte, gözenek miktarı ve gözenek çapı küçültülmektedir. Bu yöntemle sinterlenmiş yüksek alüminalı seramiklerin %99.5-%99.8 saflıkta olanların mukavemeti 350-550 MPa arasında değişmektedir.

Kullanım amacına yönelik olarak alüminaya katkılar yapılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve üstün performans gereken durumlarda, tane büyümesini önleyici katkılarla katı hal sinterlenmesi yapılmaktadır. Ancak yüksek sıcaklık uygulaması gerekmeyen ve üstün özellikler gerekmeyen durumlarda ekonomik nedenden dolayı sıvı faz sinterlenmesi yapılmaktadır. Sıvı faz sinterlenmesi ile ilgili çok sayıda çalışma vardır[66-68]. Bunlardan bir kısmı sadece kil veya cam katılarak, bazıları oksit katılarak ve bazılarında da bunların karışımı katılarak sinterleme yapılmaktadır.

Sinterlemede yapıdaki safsızlıklardan dolayı çatlaklar ve diğer hatalar oluşmaktadır. Bunun yanında sinterlemedeki ısıl ve yoğunluk gradyanları en önemli hata oluşum nedenleridir. Büyük olan kümeler, çatlak, inklüzyon ve paketleme hataları sinterleme

sırasında daha da büyümektedir. Hata boyutu 10-30μm'e kadar büyüdüğünde yapının mukavemetini etkileyecek kritik boyuta gelmiş olur[64].

3.2.6 Alüminanın sinterlenmesinde kullanılan katkılar ve etkileri

Alüminaya sinterleme için yapılan katkıların etkileri çok farklı olmaktadır. Yüksek alüminalı seramiklerde genelde SiO_2 eklenir, ancak tek katkı özelliklere çok az etki yapmaktadır[13].

Katkı yapılmasının amacı genelde tane büyümesini önlemek veya sinterlemeyi kolaylaştırmaktır veya bunların karışımıyla şu 4 etki oluşur;

1)Katkı yoğunlaşmayı arttırır, tane büyümesini önler(MgO)

2)Katkı yoğunlaşmayı arttırır, tane büyümesini kolaylaştırır(TiO_2)

3)Katkı yoğunlaşmayı zorlaştırır, tane büyümesini önler(Ni_2O_3)

4)Katkı yoğunlaşmayı zorlaştırır, tane büyümesini kolaylaştırır(SiO_2)

Endüstride kullanılan ürünler üzerinde yapılan araştırma ile alümina malzemelere yapılan katkılar incelenmiştir[24]. İnceleme için endüstriden temin edilen alüminaların görünen renklerine göre üç grup altında incelenmiştir. Bu inceleme neticesinde gruplarda katkılar veya safsızlıklar ve oranları(% ağırlık) Tablo 3.3'de verilmiştir. Beyaz olarak kodlandırılan 1.grup CaO, SiO_2 ve MgO katkılarını içermektedir. Pembe kodlu ikinci grup Cr_2O_3, Fe_2O_3 ve CaO katkılarını içermektedir. Kahverengi kodlu 3. Grup ise MnO_2, TiO_2 ve SiO_2 katkılarını içermektedir.

Yapılan katkıların etkisi detaylı olarak incelenirse; MgO katı hal sinterlenmesinde tane büyümesini bastırmak için katılmaktadır. MgO gözenekleri tane sınırlarına bağlayarak, tane sınırı hareketini zayıflatıp tane büyümesini önlemektedir. Böylelikle daha küçük tane yapılı alumina elde edilmektedir. Ancak MgO miktarı %0.1'in altına düştüğü zaman belli bir doygunluğa ulaşmadığı için tane sınırlarında gözenek ve safsızlıkları tutamayacağı belirtilmektedir[64].

Cr_2O_3 ilavesiyle oluşan katı eriyikte; Al^{+3}'ün yerini Cr^{+3} almaktadır. Bu değişimle oluşan kompozisyonlardan dolayı tüm yayınma akışları etkilenmektedir. Fazlar arasındaki sınırda, gözenek oluşumu ile sınırın hareketi zorlaştığı için tane büyümesi önlenmektedir. Cr_2O_3'in Al_2O_3'ya yayılarak oluşturduğu homojenizasyon ancak sinterlemenin ilk safhalarında baskın olduğu ve küçük taneli yapılarda homojenizasyonun daha iyi oluştuğu bildirilmektedir[64]. %3 Cr_2O_3 ilavesiyle sertliğin

%10 arttığı[71], %0.5-1.5 arasında yapılan Cr_2O_3 katkılarının 1450°C'de yapılan sinterlemede homojen mikroyapı görünmesine rağmen, saf alüminaya göre yoğunluğu düşürdüğü belirtilmiştir[72]. Ancak 1550°C'de yapılan sinterlemede yoğunlukla birlikte sertlik ve mukavemetin arttığı belirtilmektedir[72].

Tablo 3.3. Endüstride kullanılan alüminaların katkı tipi ve % Ağırlık oranlarına göre inceleme grupları, yoğunluk değerleri[24].

Katkı	1.Grup(Beyaz)			2.Grup(Pembe)			3.Grup(Kahverengi)			
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	D
MnO_2							1,40	1,48	1,46	1,42
TiO_2							0,88	0,95	0,75	1,34
SiO_2	0,36	1,26	2.53	4.65	12.20	14,58	2,57	2,25	0,94	1,18
MgO	0,35	0,28			0.60	*				
CaO			0.91	0.14	0.30	0,06				
Cr_2O_3				0.11	0.93	1,20				
Fe_2O_3		*		*	*	*				
K_2O					0.29		0,012			
BaO						*				
P*										
Cl							0,08			
Yoğunluk (g/cm^3)**	3,82	3,92	3,85	3,81	3,54	3,44	3,84	3,84	3,86	3,84

* analiz edilmedi ** Archimedes metodu

MnO_2 katkısının şu şekilde sinterlemeyi artırdığı belirtilmektedir[13]; MnO_2, aluminayla katı eriyik yaparak, oluşturduğu oksijen boşlukları sayesinde yayınması kolaylaştırır ve yoğunlaşmayı artırır. Bu boşlukların oksijen tarafından doldurulmaması için oksijen kısmi basıncının düşük olması gerektiği belirtilmektedir. %0.5 -1.5 MnO_2 ilavesi ile yapılan sinterleme çalışmasında, 1450°C'ye yapılan sinterlemelerde saf alüminada yoğunluk %93 iken, MnO_2 katkılılarda %97 yoğunluğa ulaşıldığı bunun üzerindeki sıcaklıklarda yapılan sinterlemelerde yoğunluğun iyileşmeyip aşırı tane büyümesi oluştuğu bildirilmektedir[72].

TiO_2 ilavesi yapıldığında Ti atomlarının Al atomlarının yerini alarak alümina içerisinde çözülmektedir[13]. Böylece, katı eriyik Al atomlarının hareketini zorlaştırmaktadır. Artan hacimsel latis yayınımı ile sinterleme ve tane büyümesi artmaktadır[73]. %1-2 kadar TiO_2 ilavesiyle 1550°C'de sinterlemenin tamamlandığı belirtilmektedir[73].

ZrO_2 ile Al_2O_3 karışımının tane çapları daha küçük olmaktadır, ancak tane büyümesi önlenirken sinterlenmede engellenebilmektedir[64]. %10 ZrO_2 ilavesi ile alüminanın

tane büyümesinin önemli ölçüde etkilendiği bildirilmektedir[64]. %15 ZrO_2 ilavesi ile 1550°C'de yapılan sinterlemede %3.94 gözenek ve 1-2μm ortalama tane çapı olurken, 1600°C'de 2-3μm ortalama tane çapı ile yoğunlaşmanın arttığı ancak 1650°C'de yoğunlaşmanın artmayıp sadece tanelerin büyüdüğü belirtilmektedir[74].

Sıvı faz sinterlemesi için yapılan çalışmalarda katkılar kaolin, pudra ve feldspat gibi killer[14], anortit[66] ve diğer cam katkısı[66-69] kullanılmıştır. Bu katkıların atılmasıyla sinterleme sırasında düşük sıcaklıklarda şu ötektikler oluşmaktadır; Al_2O_3-SiO_2(Şekil A.1)[75] 1590°C'de ötektik yapmaktadır, daha kompleks olarak Al_2O_3-SiO_2-CaO(Şekil A.2)[75] ve Al_2O_3-SiO_2-MgO(Şekil A.3)[75] 1170°C ve 1355°C derecelerde ötektik yapmaktadır.

3.2.7 Alüminanın sinterlenmesine şekillendirme yönteminin etkisi

Tozların şekillendirilmesiyle meydana gelen yapının sinterlenme derecesi, ürünün ham mikroyapısına bağlı olarak değişmektedir. Ham ürünün mikroyapısına bakıldığında tozlarla birlikte gözeneklerinde olduğu görülmektedir. Bu gözenekleri birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Birincil gözenekler tozların birbirleriyle bir araya gelerek oluşturdukları öbeklerin içerisindeki tozlar arası boşluklardır. İkincil boşluklar ise bu öbekler arasındaki daha büyük çaplı gözeneklerdir. Yapı içerisinde en arzu edilen durum ikincil gözeneklerin yapıda hiç olmamasıdır. Basınçlı filtrasyon yöntemiyle yapılan bir çalışmada 0.8μm tek çaplı alümina tozların arasındaki birincil gözeneklerin 1200°C'de tamamen giderildiği ve yoğunlaşmanın tamamlandığı bildirilmiştir. Ancak ikincil gözeneklerin yani öbekler arası gözeneklerin 1550°C'de giderilebildiği vurgulanmıştır[65].

Düşük sıcaklıkta sinterleme yapmak ve tane büyümesini azaltmak için ikincil gözeneklerin şekillendirme sırasında önlenmesi çok önemlidir. Bu ikincil gözeneklerin önlenmesi polimerik bağlayıcılar içeren ve yüksek kayma gerilimi etkisiyle deformasyon meydana gelen enjeksiyon kalıplama ve ektrüzyon gibi yöntemlerde mümkün olmaktadır. Asıntı döküm ve şerit döküm yöntemlerinde kapileri etkiyle kalıba emme işleminde oluşan akış kanallarından dolayı bu ikincil gözenekler yok edilememektedir. Bu ikincil gözeneklerin en önemli nedenlerinden birisi de karışımda homojensizlikten dolayı oluşan kümeleşmelerdir.

Şekillendirmede kullanılan tozlar çok ince olduğunda meydana gelen tozlar arası mesafenin de küçük olmasının önemli bir dezavantaj olduğu belirtilmektedir. Şekillendirmede çok ince toz(0.21μm) kullanıldığında tam yoğunluğun elde edilmesinin mümkün olmadığı belirtilmektedir. Şekillendirme sonrası ham yapıdaki

0.05μm ilişikli gözeneklerin düşük sıcaklıkta(1300°C) kapandığı ve yoğunluğun (%95) düşük kaldığı bildirilmektedir. Halbuki 0.78μm çaplı tozlar kullanıldığında ilişikli gözenek çapının 0.20μm olduğu ve 1500°C'de kapandığı için %98 yoğunluğa ulaşıldığı belirtilmektedir[76].

Şekillendirme yönteminin ham yoğunluğa ve sinter yoğunluğuna etkisini inceleyen birçok çalışma yapılmıştır(Tablo 3.4). Bu çalışmalarda basınçlı filtrasyon yöntemi[77], presleme ve soğuk izostatik presleme(SİP) yöntemi[78], jel döküm, jel döküm+SİP ve presleme yöntemi[78], ekstrüzyon[41], presleme[79-82], SİP [81], asıntı döküm, SİP ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri[46,83] kullanılmıştır. Bu çalışmalarla ilgili özet Tablo 3.4'de verilmiştir. Çalışmalarda ham mikroyapı cıvalı porozimetre ölçümü ve mikroskop incelemeleriyle yapılmıştır. Enjeksiyon kalıplama ve jel dökümün en homojen ve dar dağılımlı gözenek yapısına sahip olduğu belirtilmektedir. SİP yönteminin de presleme yöntemine göre daha dar gözenek boyut dağılımlı ve daha az miktarda gözenek içerdiği belirtilmektedir[83].

Tablo 3.4. Alüminanın sinterlenmesinde şekillendirme yöntemlerinin özelliklere etkisi.

Toz ve ortalama boyutu	Kullanılan yöntem ve basınç	Relatif ham yoğunluk (%)	Sinterlenme sıcaklığı ve süresi	Relatif sinter Yoğunluğu (%)	Tane çapı (μm)
Simuto AKP 15 (1 μm) [76]	Basınçlı filtrasyon	50, 62	1500°C, 2 saat	85, 96	0.65μm 2.8μm
Alcoa A-16(0.55μm) [78]	Presleme (50 MPa) SİP (700 MPa)	60	1590°C, 2.5 saat		2.8 μm
Alcoa A-16 (0.55μm) [41]	Ekstrüzyon	43-47	1550°C, 2 saat	95	2-4μm
Taimei (0.2μm) [78]	Jel döküm Jel döküm+SİP Presleme		1275-1300°C 1400°C	99.9	1.31μm 0.97μm 1.25μm
ASR[79]	Presleme(25MPa)		1425°C, 1525°C	86.4 95.5	0.11μm 0.10μm
CT3000SG [80] (0.50μm) Tosoh(0.1-0.3μm)	Presleme(150MPa)	59	1650°C, 4 saat	96	2μm
ZrO_2(%15) Al_2O_3 (%85)[81]	SİP(400MPa)		1600°C, 2 saat		
Alcoa A-16SG (0.50μm) [82]	Presleme(150MPa)	58.7	1500°C, 1 saat	95.2	
Alcoa A-16SG (0.50μm) [83]	Asıntı Döküm SİP Enjeksiyon Kalıplama	56.3 57.4 49.3	1650°C, 1 saat	99.4 98.9 97.8	

4. SERAMİKLERDE MİKROYAPI İNCELEMESİ

Bilindiği gibi seramik malzemelerin hemen hemen tümü tek kristallerin birleşmesiyle meydana gelmiş çok kristalli yapılardır; yani sınırlarla ayrılmış tanelerden meydana gelmişlerdir. Tanelerin oluşturduğu topluluğa içyapı(mikroyapı) denmektedir[21]. Mikroyapı fiziksel seramikçiler ile proses seramikçileri arasında bir iletişim köprüsü olarak düşünülebilir. Proses seramikçileri mikroyapıların nasıl inceleneceğini, ilişkilendirileceğini, ölçüleceğini ve kontrol edileceğini fiziksel seramikçilerden öğrenerek optimum ve tekrarlanabilir özellikte seramik üretmeye çalışır. Seramik prosesi, bilim ve mühendisliğin bileşiminin, istenilen özellikte seramik geliştirmek ve tekrarlanabilir şekilde üretmek için yönlenmesidir[82].

Seramiklerin özelliği kompozisyona ve yapıya bağlıdır. Prosesin amacı, seramik malzemede belirlenen tekrarlanabilir özellikte üretim yapılmasıdır;

a) Kompozisyon: Kimyasal ve mineral,

b) Fiziksel yapı,

c) Boyutlar,

d) Kalıcı özellikler.

Seramik mikroyapısı, bulunan faz ve yüzey çeşitleriyle değerlendirilir. Bunlar;

1. Baskın kristal faz

2. İkinci kristal faz

3. Camsı faz

4. Gaz fazı (gözenek fazı dahil)

5. Dış yüzey

6. Tane sınırı

Tam bir mikroyapı karakterizasyonu; her bir fazın tanımlanmasını ve miktarını, şeklini, bütünlüğü ve oryantasyonunun belirlenmesini içermektedir. Araştırma veya ticarette tüm mikroyapılarda en popüler amaç tam yoğunluk ve küçük taneli mikroyapıdır. Küçük mikroyapıdan kasıt 5μm'ye kadar olan tane büyüklükleridir. Gözeneklerde bulunan fazları denge durumunda olmadıkları için bekleme, veya kullanımda reaksiyonlarına devam ederler. Ticari seramik ürünlerde %20 kadar gözeneğe rastlanmasına rağmen, vakum sızdırmazlığı için %1 kadar gözenek içeren seramikler uygun olmayabilir. Gazlar genelde ham malzemeden(genellikle su) sıcaklık artışıyla buharlaşırlar ve sıvı faz oluştuğu durumlarda etrafı kapatılarak hapsedilirler.

Proses seramikçilerin mikroyapıdaki camsı faz oranını ve dağılımını kontrol edebilmesi için ellerinde bir çok alet vardır. Bunlardan bir kaçı; faz denge diyagramları, kristalleşme ve erime bilgilerinden oluşan birikimdir. Bunların kullanılması sayesinde camsı fazın miktarı azaltılarak; kısa sinterleme mesafesi, çökme, beneklenme ve terleme gibi hatalar giderilebilir. Bunun yanında ısıl genleşme ve di-elektrik kayıp gibi özellikleri tahmin etme ve optimize etme için kullanılabilirler.

Ticari olarak kullanılan aluminaların tane çaplarının geniş bir aralıkta değiştiği(4 - 26μm) ve tane şekillerinin izometrik ve plaka şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, sıvı faz sinterlemesinde katı toz oranı az ise, katı taneler küçük ve matris ile ayrılmış olarak küresel şekildedir. Ancak katı faz miktarı yükseldikçe taneler daha büyük olur, daha fazla birbirine dokunur ve küresellikten uzak bir şekil alırlar[62]. %96.5-%99.9 arasında alumina içeren mikroyapılarda genelde sinterleme sonrası gözenek %5'de az ve ortalama tane çapı 1-20μm arasındadır. 1-5μm arasında tane çapı dağılımı olan yapılara ince taneli yapı, 5-50μm arası olanlara da büyük taneli yapı denilmektedir. İnce taneli yapılarda gözenekler tane sınırlarındadır. Büyük taneli yapılarda ise gözenekler tane sınırı yanında tane içinde de yer almaktadır. Üç tanenin kesiştiği noktalarda ve çok nadiren de tane sınırlarında amorf ikinci faz'a rastlanmaktadır. X-ışınları difraksiyonuyla yapılan analizler de bu fazların bir kısmının kalsiyum hekza alüminat olduğu tespit edilmiştir. Bu ikinci fazların 2.7 g/cm^3 yoğunluğunda olduğu ve %33 Al_2O_3 içerdiği belirtilmektedir[10]. Bu tane boyutlarını ve şeklini, kimyasal saflık, bir kaç fazın bulunması ve homojen dağılımın etkilediği bilinmektedir. Hatta çok az miktarda safsızlıkların tane sınırlarında bulunması ile tüm özelliklerde önemli değişikliklerin olduğu bilinmektedir.

Mikroyapıdaki karakterizasyonlarda fazların oranları ortalama tane çapı ve dağılımı, tane şekli, tercih edilen oryantasyon, fazlar arası kesişme yüzeyi, tane sınırı

karakterizasyonu ve dihedral açı incelenmektedir. Ancak aşağıda listelendiği gibi prosesin her aşamasında mikroyapı karakterize edilerek son yapı hakkında fikir edinilmelidir;

1) Ham malzeme

2) Karışım

3) Parça veya ham ürün

4) Sinterlenmiş ürün

5) Sinterlenme sonrası işlenmiş ürün

Genelde malzemelerin mikroyapısının incelenmesinde, üretime kadar olan süreçlerin-geçmişlerinin bilinmesi gerekir. İlk girdi değerler ve teorik koşullardan az veya çok sapmalar sonuç değerlendirmesi için gereklidir. Geçmişi(toz özellikleri, kimyasal özellikler, karışım ve sinterleme şartları gibi) bilinmediği durumlarda tane ve boşluk dağılımı ve morfolojisinin, ayrıca camsı faz özelliklerinin farklı yönlerde incelenmesi için kırık yüzeylerde çalışılmaktadır. İkinci olarak, numuneler metalografik olarak hazırlanır (parlatma ve dağlama), numunelerin tane ve boşluk dağılımları, faz oluşum ve dağılımları (ikinci fazlar-camsı faz), kalıntı ve çatlak oluşumları incelenir. Numunelerin sinterlenme sıcaklığının bilindiği durumlarda, sinterleme sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta ısıl dağlama yapılarak, bilinmediği veya ihtiyaç duyulduğu durumlarda ise kimyasal dağlama ile taneler, tane sınırları ve gözenekler belirginleştirilmektedir.

4.1 Ham Ürün Mikroyapısı

Yöntem seçimi genelde üründen beklenen özellik, ölçü ve şekle bağlı olarak yapıldığı söylense de pratikte ekonomiklik ve sahip olunan deneyim ön plana çıkmaktadır. Proses ve mikroyapı çalışmalarının çoğu sinterlenmiş ürün üzerinde yoğunlaşmasına rağmen toz malzeme ve şekillenmiş ürünün mikroyapısı da önemlidir, çünkü bunların da sinterlenmiş ürün üzerinde etkisi vardır.

Son üründeki homojen yapı şekillendirme sırasındaki paketlenme yapısı ve yoğunluğu ile doğrudan ilgilidir. Ham ürün mikroyapısını değerlendirmede kullanılanların en önemli üç tanesi şöyledir;

1) Toz yüzey alanı ve boyut dağılımı

2) Şekillendirme yöntemi

3) Toz yüklenmesi

Ham ürün mikroyapısı ham yoğunluk, gözenek, boyut dağılımı ve gözenek koordinasyon sayısı olarak çalışılmaktadır. Mikroyapı karakterizasyonunda cıvalı porozimetre cihazıyla yapılan gözenek boyut, dağılım ve miktar ölçümü en önemli değerlendirme verileri olmaktadır. Ancak bu yöntemle ölçüm yaparken küçük kanallarla bağlantılı büyük boşluğun, küçük kanal çapında uzun bir silindirik boşluk olarak algılanıldığı unutulmamalıdır. Örneğin en büyük gözenek çapının 0.2μm olarak bulunduğu ölçümde bu değerin 10 katı büyüklüğünde boşlukların olduğu mikroskopla yapılan mikroyapı analizinde ortaya çıkmıştır[76].

Ham mikroyapılarda görülen en belirgin hata aglomerasyonla oluşan iri gözenekler ve yoğunluk gradyanlarıdır[85]. Hata oluşmaması için yüksek kuvvet uygulayarak büyük gözeneklerin dağıtılması toz şekillendirmede her kesimin arzusudur. Kimyasal yollarla yapılan şekillendirmelerde hatalar minimuma inmektedir. Eğer şekillendirme sonunda ortalama gözenek boyutu küçük ve dar bir aralıkta dağılım gösteriyor ise sinterleme hızlı ve düşük sıcaklıkta ve en az büzülmeyle olmaktadır. Paketleme yoğunluğu, gözenek ve toz yapısının özelliklerle bağlantısı bilinmektedir[64]. Bunlar kompozisyon, toz boyut dağılımı paketleme yoğunluğu ve dehedral açıdır.

4.2 Tane Boyutu ve Tane Dağılım Özellikleri

Genelde tane büyüklüğü düzlemsel kesitteki tanelerin ortalama çapıdır. Endüstriden toplanan üç ayrı grup alümina numunelerde yapılan çalışmada[24], beyaz grupta (MgO, CaO ve SiO_2 katkılı) tane büyüklük dağılımı çok geniş(maksimum 200μm) ve küçük ve büyük tanelerin kendi aralarında kümeleştiği belirtilmektedir.

Pembe grubun(Cr_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 ve CaO) tane boyutunun eş dağılımlı(maksimum 30μm, seyrek olarak) ve ortalama boyutunun 10μm olduğu belirtilmektedir. Ancak bu grupta 2-5μm ortalama boyutu olan eş dağılımlı mikroyapıya sahip numunelere de rastlanıldığı belirtilmektedir.

Kahverengi grubunun(TiO_2, MnO_2 ve SiO_2) iki farklı boyut ve morfolojide eş dağılımlı olduğu belirtilmektedir. Birinci tip tane ortalama 10μm boyutlu prizmatik, %95 oranında olan ikinci tip tane ise yuvarlak ve ortalama < 10μm boyutundadır.

4.3 Gözenek Şekil ve Dağılımları

Gözenek, tane, tane sınırı, safsızlıklar ve atmosferler arasında kompleks etkileşimler olmaktadır. Tane sınırı hareketini engelleyen gözenekler sinterleme sonunda üç farklı konum alır. Bunlar; 1)Gözenekler tane büyümesini bir noktaya kadar tutar ve tane sınırı eğilerek bir yay görünümünü alır ve yavaş hareket eden gözeneklere doğru gerer, 2)Tane sınırı gözenekleri kendileriyle çeker taşır veya 3)Tane sınırı gözenekleri geride bırakarak kırılıp geçer ve gözenekler tane içinde kalır[64].

Genel olarak alümina seramiklerinde eş dağılımlı ve poligonsal yapıdaki 120°'deki düzlemlerde üçlü tane bileşim boşlukları oluşur. Ticari alüminalarda yapılan boşluk değerlendirmeleri şu şekildedir; beyaz grupta(MgO, CaO ve SiO_2 katkılı) tane büyümesinde süreksizliğin oluşturduğu kalıcı tane içi boşlukları ve şiddetli kümeleşmeler sonucunda büyük boyutlu(maksimum 30μm) taneler arası açık ve kapalı boşluklar tane sınırının dehedral açı dağılımı dolayısıyla geniş skalada değişim göstermektedir.

Pembe grupta(Cr_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 ve CaO) tane içi boşluğa rastlanmamıştır, fazla olan açık boşlukların ortalama çapının taneler gibi 2-5μm boyut aralığında (maksimum 10μm) dağılım gösterdiği belirtilmektedir.

Kahverengi grubun mikroyapısı(TiO_2, MnO_2 ve SiO_2) pembe grubun mikroyapısına benzemektedir. Kalıcı tane içi boşluğa az da olsa rastlandığı belirtilmiştir.

4.4 Camsı Faz Oluşumları ve Etkileri

Seramik malzemelerde tane bileşim şekilleri ve tane büyümesinin mikroyapıyı nasıl etkilediği incelendiğinde, başlangıçta kullanılan alümina tozdaki kimyasal homojensizliğin anormal tane büyümesine sebep olduğu tespit edilmiştir[24]. Burada tane sınırlarındaki büyük oranda Ca, Al, Si elementleri içeren ikinci faz tespitiyle, artan silika bazlı sıvı faz oluşumuna bağlı olarak meydana gelen tane büyümesinin etkili olduğu belirtilmiştir. Bu tür tane büyümeleri morfolojik homojensizlik veya şiddetli kümeleşmeye nedendir. Endüstriden toplanan alümina örneklerin mikroyapısının incelendiği çalışmada[24], beyaz grupta(MgO, CaO ve SiO_2 katkılı) MgO katkısının etkisi yer yer görülmesine karşılık, MgO-SiO_2 arasında oluşturulan ötektoit oranından fazla olan SiO_2'e bağlı olarak kontrolsüz tane büyüme kinetiğinin etkisi saptanmıştır.

Pembe (Cr_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 ve CaO) ve kahverengi (TiO_2, MnO_2 ve SiO_2) grup malzemelerde tane bileşim yüzeylerinde ötektikler oluşturabilen film tabakaları tane sınırlarında sürekliliği sağlamıştır.

Örnek malzemelerin mikroyapılarında geniş bir katışık oranı(0.36-14.58) içeren SiO_2 incelendiğinde, tane boyutunun katkı oranının artmasıyla ve camsı faz artışıyla küçüldüğü belirtilmektedir[24]. Özetle ikinci fazda denilebilen tane bileşim yüzeylerinde süreklilik gösteren film oluşturmuş camsı fazlar, bütün örneklerde tane büyümesini engelleyici olmuştur.

5. SERAMİKLERİN AŞINMA ÖZELLİKLERİ

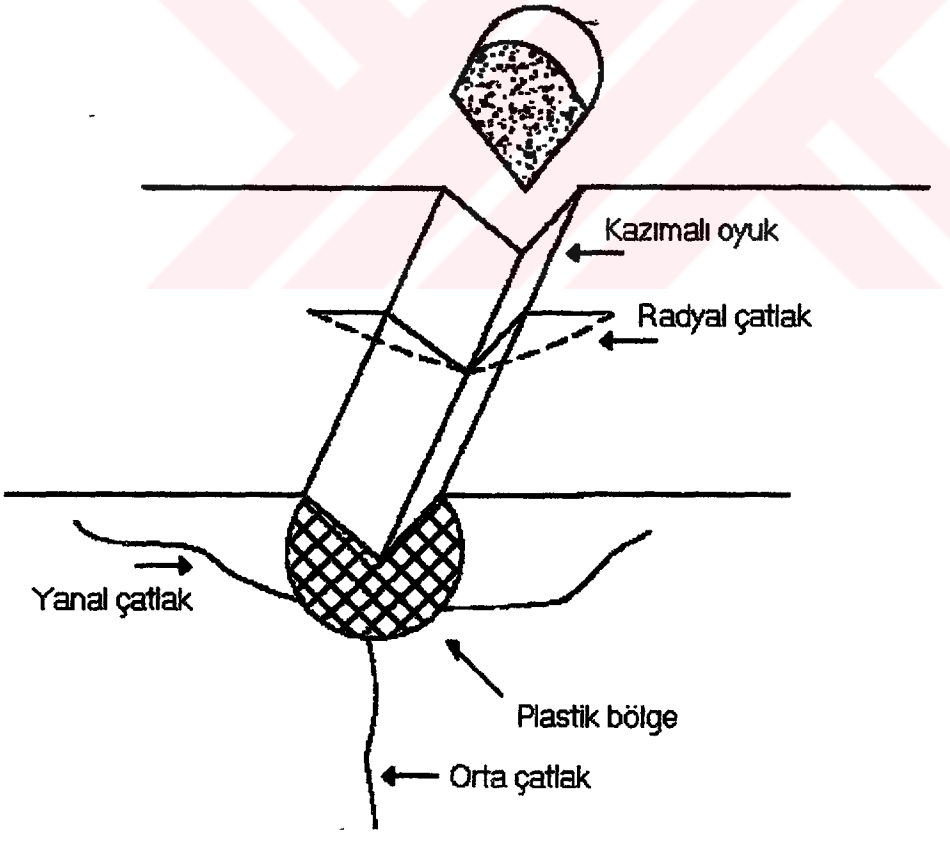
Aşınma, mekanik etkilerle temas eden yüzeylerden malzeme kaybı olarak tanımlanır. Aşınma miktarı malzemenin türüne, sürtünen yüzeylerin biçimine, sürtünme koşullarına ve çevrenin kimyasal etkilerine bağlıdır. Büyük ekonomik kayıplara neden olduğundan bu konuda yoğun araştırmalar yapılmaktadır[84]. Aşınmayı tamamen önlemek imkansızdır. Ancak, bu olayı yakından tanımanın, etkiyen etkenleri iyi şekilde saptamanın aşınmayı en düşük düzeyde tutma yönünde çok yararlı olacağı açık bir gerçektir[86]. Farklı literatürlere ve farklı bakış açılarına göre aşınma mekanizmaları için değişik adlandırma ve sınıflandırmalar yapılmaktadır. Seramikler için genelde en önemli iki mekanizmadan bahsedilir; yapışma aşınması ve mikro kırılma aşınması[17]. Yapışma aşınması, seramiklerde yüksek sıcaklık koşullarında, iki yüzeyde temas halindeki noktaların atomik bağ yapıp hareket sırasında birinin diğerini yüzeyden sökerek koparmasıyla oluşur. Mikro kırılma en sık meydana gelen aşınma mekanizmasıdır. Bu aşınma mekanizması ise kendi içinde 4 ayrı grupta incelenmektedir; abrasiv aşınma, eroziv aşınma, çarpmalı aşınma ve temas gerilmeli aşınma[17]. Bu dört mekanizmayı seramikten parça koparıncaya kadar oluşturdukları süreci göz önüne alınca abrasiv ve eroziv aşınma olarak iki ana grupta toplamak mümkündür. Bu iki mekanizma aşağıda daha detaylı açıklanmıştır[25].

5.1 Abrasiv Aşınma

Bu tip aşınma, sert bir malzeme veya sert bir parçacığın, karşı malzeme yüzeyinden çizerek veya kazıyarak parça koparmasıyla oluşur. Abrasiv aşınma, etkiler ortadan kalkana kadar veya malzeme tükeninceye kadar kararlı biçimde devam eder. abrasiv aşınmayı etkileyen parametreler şu şekilde sıralanmaktadır; mekanik bileşenler, titreşim, kayma miktarı (genlik), normal yük, frekans, temas şekli, darbeli kazımalı aşınma, son yüzey işlemi, kalıntı gerilmeler. İki yüzey arasına giren sert parçacıkların aşındırma etkisi, taşlama ve parlatma işlemleri için endüstride kullanılır. Çok iyi parlatılmış ve sertleştirilmiş yüzeylerde abrasiv aşınma en düşük düzeydedir. Abrasiv aşınmanın etkisi aşındıran ve aşınan yüzeylerin yüzey

geometrisine ve formuna bağlıdır. Metal kesme işlemleri, toprak kazıma işlemleri de abrasiv aşınmanın en yüksek ölçekte yapılanlarına örnektirler.

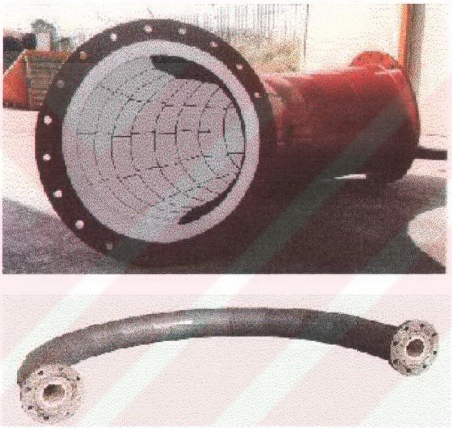
Seramikler için abrasiv aşınmanın modellendiği şematik gösterim Şekil 5.1'de verilmiştir. Abrasiv aşınma sonucu oluşan çizikte bir çok etkinin olduğu görülmektedir. Noktasal etki ile parçacığın seramiğin üzerine bastırılarak çekilmesi sırasında o noktada yoğunlaşan kuvvetin etkisiyle yüksek basma gerilmesi ve sıcaklık oluşur. Bu gerilmelerin etkisiyle izin alt kısmında plastik şekil değiştirme olur. Bu şekil değiştiren bölgenin alt kısmında ise çekme gerilmeleri orta çatlakların oluşmasına yol açar. Bu çatlaklar malzemenin mukavemetini zayıflatacak kadar uzun ve etkilidir. Çizik boyunca plastik şekil değiştirmeye uğramış bölgenin yan taraflarında oluşan çekme gerilmeleri, yüzeyin altında yüzeye doğru yönlenmiş kısa yanal çatlakları oluşturur. Bu çatlaklar ufak çapakçıklar olarak malzeme kaybının en önemli nedenleri olmasına karşın malzemenin mukavemetine bir etkileri yoktur. Çizik oluşumu sırasında sürtünmeden dolayı çizik ve malzeme yüzeyine dik olan kısımlarda çekme gerilmeleri oluşmaktadır. Bu gerilmeler etkisiyle kısa çatlaklar oluşmaktadır, bu çatlaklara radyal çatlaklar denilmektedir.



Şekil 5.1 Bir parçacığın taşlamada meydana getirdiği şekil değiştirme ve çatlaklar[25].

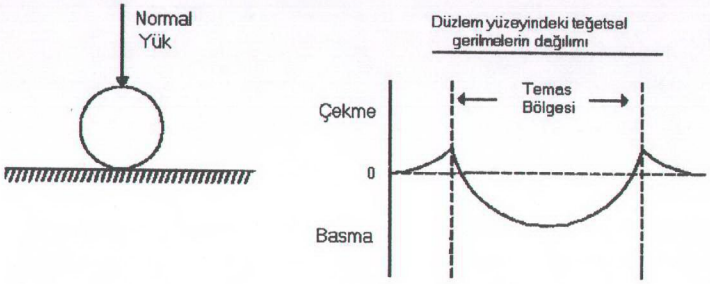
5.2 Eroziv Aşınma

Seramiklerdeki çarpma aşınması gaz ve sıvı ortamlarda, katı ve sıvı parçacıkların etkisiyle meydana gelir. Bir parçacığın aniden noktasal olarak seramik yüzeye çarpmasının yol açtığı kırılmalarla olan, malzeme kaybına çarpma aşınması denir. Çarpma aşınmasıyla, zamana bağlı olarak malzemenin yüzey ömrü azalabilir, böyle bir durumda sistem tamamen durabilir veya hasar görebilir. Son yıllarda parçacık çarpmasıyla oluşan aşınmanın önemi özellikle elektrik santrallerinde çok iyi anlaşılmıştır. Katı toz yakıtların taşınmasında kullanılan boruların dönüm noktalarında aşınma çok fazla olmaktadır. Bunlar Şekil 5.2'de görüldüğü gibi alümina seramikleriyle kaplanmaktadır.



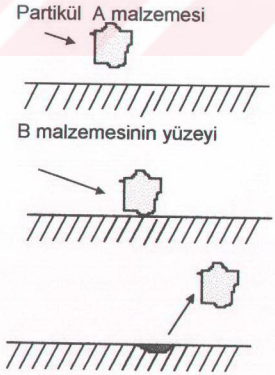
Şekil 5.2 Elektrik santrallerinde kullanılan, aşınmaya karşı seramik kaplanmış borular[87]

Çarpma aşınması bir kürenin düz bir yüzeye dik etkiyen basma kuvveti ile bastırılmasıyla modellenmektedir, bunun şematik gösterimi Şekil 5.3'te verilmiştir. Bu tip yüklemelere Hertzian yüklemesi denilmektedir. Kürenin temas ettiği bölgenin altındaki bölge basma gerilmelerine maruz kalmaktadır. Kürenin temas ettiği bölgenin hemen sınırından başlayarak yüzeye doğru olan radyal bölge ise çekme gerilmelerine maruz kalmaktadır. Çekme gerilmesinin en yüksek olduğu yer ise küre temas bölgesinin sınırı olan çemberdir. Bu çember üzerindeki gerilme malzemenin kritik kırılma mukavemetini aşarsa malzemede çatlak olacaktır. Oluşan çekme gerilmeleri yüzeye çok yakın bölgelerde olduğu için çatlaklar yüzeyle sınırlı kalmaktadır. Bu çatlakların malzemenin mukavemetini zayıflatıcı bir etkisi yoktur.



Şekil 5.3 Kürenin düz bir yüzeye bastırılmasıyla oluşan Hertzian yüklemesi[25]

Parçacık çarpmasının oluşumu Şekil 5.4'te şematik olarak görülmektedir. Şekil 5.4'te A malzemesi partikülü, çevresel şartlara bağımlı olarak B malzemesinin yüzeyine çarparak aşındırıcı rol oynar. A malzemesi atomik boyutlara sahip bir gaz veya sıvı damlası olabilir. Çarpma aşınmasında çoğunlukla atomik boyutlara sahip bir malzemenin aşındırıcı etkisi gözlenir. Endüstride ve araştırma laboratuarlarında çarpma aşınması deneyleri de yapılabilir. Örneğin yüzey analiz yöntemlerinde "sıçratma prosesi (sputtering)" olarak adlandırılan yöntemde, atomik ölçekte malzeme yüzeyine gönderilen elektronlarla istenilen tabaka miktarı kadar aşındırma yapılır. Eroziv aşınma, metalürji endüstrisinde yüzey temizleme ve kesme işlemlerinde sıkça kullanılan bir işlemdir.



Şekil 5.4 Eroziv aşınma oluşumu[88]

Alümina seramiklerin eroziv aşınması ile ilgili yapılan çalışmalarda öne çıkan konuları 3 başlık altında değerlendirmek mümkündür. Bunlar;

1) Malzeme özellikleri

2) Aşındırıcı özellikleri

3) Test düzeneği ve koşullarıdır

Aşınmaya etkisi olan bu özelliklerin alt başlıklarına bakıldığında, malzeme özellikleri olarak mikro yapı (tane boyutu, tane şekli, tane dağılımı, gözenek boyutu, üretim hataları, camsı faz ve ikinci faz), yoğunluk, sertlik, mukavemet ve tokluk yer almaktadır. Aşındırıcı özelliklerine bakıldığında; boyut, şekil, sertlik, ve kırılma tokluğu yer almaktadır. Test düzeneği ve koşulları olarak da aşındırıcı toz debisi ve toz geliş açısı önemli parametrelerdir.

Eroziv aşınmanın tahmini için çeşitli modeller öne sürülmektedir[89]. Eroziv aşınma için aşındırıcı parçacığın oluşturduğu çarpma kuvveti(F);

$$F = 4.8 \times (H^{1/3} \times U_k^{2/3}) \qquad (5.1)$$

bağıntısı ile hesaplanabilmektedir[90]. Çarpma sırasında oluşan malzeme kaybı(V), ise;

$$V = 6.05 \times 10^{-4} \times K_{IC}^{-2.45} \times H^{1.04} \times U_k^{1.41}) \qquad (5.2)$$

bağıntısından hesaplanabilmektedir[88].

Burada;

F=Çarpma sırasında basma kuvveti

H=Sertlik,

U_k=Çarpan parçanın kinetik enerjisi

V=Çarpma sırasında malzemeden ayrılan hacim

K_{ic}=Kırılma tokluğu

Aşınma sadece yanal kırık, tane sınırı kırılması, batma ve oyuk-çatlağı modelleriyle açıklanamadığı için boyutsal ölçüm de tavsiye edilmektedir[87].

Malzemenin aşınma direnci üzerinde şekillendirme aşamasında oluşan hatalar önemli rol oynamaktadır[91,78]. Şekillendirme yöntemine bağlı olarak mikroyapı, sertlik, kırılma tokluğu, mukavemet ve aşınma direncinde farklılıklar olmaktadır. Şekillendirme sırasında oluşan hataların azaltılmasının, aşınma direncine tane boyutunun etkisinden daha büyük olduğu belirtilmiştir[78]. Mikroyapıda, tane boyutunun aşınma direncine etkisi olmadığı belirtilmesine rağmen[78,92,93], bir çok çalışmada etkili olduğu saptanmıştır[94-99]. Tane boyutunun etkisi yanında, gözenek miktarındaki artış veya yoğunluktaki düşüşle aşınmanın arttığı gösterilmiştir[92,93]. Malzemeye yapılan katkıların, sinterleme sonrası homojen, küçük ve küresel gözenek ile taneler arası bağı kuvvetli yapı meydana getirmesi istenir. Böylece malzemenin aşınmaya direncinin artacağı belirtilmektedir[100]. Bunun yanında yapıda bulunan ikinci fazın[101] ve çatlaklara yastık vazifesi gören sıvı fazın aşınma direncini arttırdığına değinilmektedir[95,102].

Çarpma aşınmasında parçacıkların boyut, şekil, sertlik, ve kırılma tokluk değerlerinin önemli olduğu ve bunların değerlendirmelerde göz önünde bulundurulması gerektiği belirtilmektedir[103].

Mikroyapıdaki tane boyutunun etkisinin çalışıldığı çubuk-disk kayma aşınması deneyinde çubuk uç profili değiştirildiğinde etki ters yönde olmaktadır[98]. Bu çalışma aşınmanın deney düzeneğine bağlı olarak aynı malzeme özellikleri için farklı sonuçlar verebileceğini göstermektedir. Bu nedenle saha testi yapılması büyük maliyet gerektiren veya hızlandırılmış test gerektiren durumlarda, deney koşullarının çok dikkatlice seçilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Eroziv aşınmada toz geliş açısının artmasıyla aşınmanın artığı gözlenmiştir. 30°'nin üzerindeki toz geliş açılarında aşınma birkaç katına çıkmaktadır[104]. Düşük açılı gelen tozların meydana getirdiği aşınmaya en iyi dayanım sert ve visker takviyeli yapılarda gözlenirken, yüksek açılarda gelen tozlar, taneler arası kırılma oluşturduğu için aşınmaya karşı en yüksek direnç, tokluğu yüksek olan malzemelerdedir. Özellikle 90° açıyla gelen parçacıkların çarpmasıyla oluşan kırılma aşınması, tüm seramikler için kırılma tokluğuyla ilgili görünmektedir[104].

Toz debisi belli bir değerin üzerine yükseldiğinde, tozların birbirleri ile çarpışması arttığından aşınma değerinde azalma görülmüştür[104].

Aşınmaların oluşumunda tüm mekanizmaların ortaklaşa katkısı olduğu anlaşılmıştır. Kaba taneli yapılarda ve sertliği yüksek olanlarda, tane kırılması mekanizması oluşmaktadır. 3μm'den daha ince tane yapısına sahip olan yapılarda taneler arası kırılma ile aşınma meydana gelmektedir[97].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, alümina ürünlerin yoğunluğuna, sertliğine, mukavemetine ve mikroyapısına kullanılan şekillendirme yönteminin, yapılan katkıların ve sinterlenme sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Şekillendirme yönteminin etkisi, hidrolik presleme, soğuk izostatik presleme, ekstrüzyon, asıntı döküm ve düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama(DBEK) yöntemleri kullanılarak saf alüminadan çubuk şeklinde üretilen numunelerde değerlendirilmiştir. Bu çalışmada her bir proses için kullanılan koşullar ve katkılar TÜBİTAK-MAM'da daha önceki çalışmalarda edilen optimum şartlardır. Katkıların etkisinin incelenmesi, endüstride yaygın olarak kullanılan, pembe(Cr_2O_3), kahverengi(MnO_2, TiO_2), ve ZrO_2(%5, %10, %15) katkısı ile hazırlanan ürünlerin özelliklerinin saf alüminadan hazırlanan ürünlerin özellikleriyle karşılaştırılması ile yapılmıştır. Katkıların etkisinin incelenmesinde, saf ve katkılı alümina tozlardan DBEK yöntemi ile üretilen deflektör ve çubuk şeklindeki ürünler kullanılmıştır. Sinterlenme sıcaklığının etkisi, 1450°C, 1550°C ve 1700°C'de yapılan sinterlenmeler neticesinde oluşan özelliklerin kıyaslanmasıyla değerlendirilmiştir. Alümina esaslı seramiklerin karakterizasyonu; yoğunluk ve gözenek ölçümleri, sertlik, eğme mukavemeti, x-ışınlarıyla faz analizi ve mikroyapısal incelemeler ile yapılmıştır. Ayrıca bahsedilen katkılı alüminalardan, DBEK yöntemi ile üretilen deflektör şeklindeki ürünlerin, bir elektrostatik emaye toz atım tesislerinde servis koşullarında oluşan aşınma performansları, 85,156 ve 216 gün kullanım sonrasında ağırlık kayıpları ölçülerek değerlendirilmiştir.

6.1 Alümina Tozun Karakterizasyonu

Çalışmada Alcoa firmasının ürettiği CT 3000SG kodlu Al_2O_3 tozu kullanılmış olup, tozun yoğunluğu 3.96 g/cm^3 tür. Bu toza ait fiziksel ve kimyasal bilgiler Tablo 6.1'de verilmiş olup, tozun spesifik yüzey alanı 6.5m^2/g ve ortalama tane boyutu 0.6µm dir.

Bu tozun şekillendirmedeki davranışı hakkında fikir edinmek için tozun boyut dağılım eğrisi Malvern marka Master Sizer cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

6.2 Saf Alüminanın Farklı Yöntemlerle Şekillendirilmesi

Saf alümina tozlar, farklı şekillendirme yöntemlerinin özellikler üzerindeki etkisini görmek için pres, soğuk izostatik pres, asıntı döküm, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleriyle şekillendirilmiştir. Uygulamada bu şekillendirme yöntemleri, üretilecek ürün şekline ve adedine bağlı olarak seçilmesine rağmen en belirgin farklılık tozların karıştırıldığı bağlayıcılar ve bunların oranlarıdır. Farklı miktarlarda toz karışımıyla başlandığı için farklı paketlenme yoğunluğunda numuneler elde edilmektedir. Ancak tüm bu şekillendirme yöntemlerinde eğme numunesi şeklinde ölçüleri birbirine çok yakın numuneler üretilmiştir. Soğuk izostatik presleme işlemi, tek eksenli hidrolik preslemede şekillendirilmiş numunelere uygulanmıştır.

Tablo 6.1. Alcoa CT 3000 SG alümina tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri[105]

Kimyasal Komposizyon		**Ağ.(%)**
Al_2O_3		99.7
Na_2O		0.08
Fe_2O_3		0,02
SiO_2		0,02
CaO		0,02
MgO		0,10
Fiziksel Özellikler		
B.E.T.	mm^2/g	6,5
Toz boyutu, d50	µm	0,6
Nem	%	0,3-0,6
Seramik Özellikleri		
Preslenmiş yoğunluğu/90MPa	g/cm^3	2.33
Sinterlenmiş yoğunluğu/1600°C, 1 saat	g/cm^3	3.96
Büzülme	%	16.5

6.2.1 Hidrolik presleme yöntemiyle şekillendirme

Presleme safhasında, alumina tozlar bir küvet içine serilip üzerine ağılıkça %5 su serpilerek bir spatül ile homojen olarak karıştırılmıştır. Granül haline gelen tozlar 1 ton/cm^2'lik basınçta tek hareketli bir preste, eğme numunesi olarak çubuk şeklinde basılmıştır. Daha sonra numuneler sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

6.2.2 Soğuk izostatik presleme yöntemiyle şekillendirme

Hidrolik presleme ile şekillendirilmiş çubuk şeklindeki eğme numuneleri, ince plastik bir eldivenin parmakları içine yerleştirilerek vakum ile içindeki hava alınarak ağzı kapatılmıştır. Daha sonra SİP haznesinde su içindeki bir delikli kaba konulan

numunelere uygulanan basınç 15 dakikada 420 MPa değerine çıkarılmış ve bu basınçta 15 dakika tutulmuştur. Daha sonra çatlamaları önlemek için 10 dakika içerisinde basınç azar azar düşürülerek sıfır değerine gelindiğinde numuneler pres haznesinden alınmıştır. Bundan sonra numuneler sinterleme işlemine tabii tutulmuştur.

6.2.3 Asıntı döküm yöntemiyle şekillendirme

Asıntı döküm çalışmasında da eğme numunesi şeklinde parçalar üretilmiştir. Bu yöntemde, Tablo 6.2'de verilen karışım oranlarında ilk önce destile su ile yüzey ajanı, PoliMetilAkrilik Asitin amonyum tuzunun(PMAA-NH_4) %25'lik çözeltisi(Darvan.C) karıştırılmış, daha sonra bu sıvı karışıma Al_2O_3 seramik tozları topaklaşma oluşturmadan azar azar eklenerek karıştırılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Asıntının pH değeri 8.7 olarak ayarlanmıştır. Karıştırma işlemi 4 saat sürmüş ve daha sonra içerisindeki havayı almak için vakum uygulanmıştır. Daha sonra hazırlanan asıntı, eğme numunesi boyutlarında kutucuklara bölünmüş altı ve üstü açık pleksiglas çubuklar düz alçı plaka üzerine konmuştur. Daha sonra bunların içerisine asıntı dökülmüştür. Kurutma işlemi için 1 gün beklendikten sonra ön pişirme için 1150°C'de sinterlenmiştir. Ön pişirimi yapılan numuneler düz bir zemin üzerindeki 600 no'lu zımpara kağıdına sürtülerek yüzeyleri düzeltilmiş ve daha sonra sinterlenmiştir.

Tablo 6.2. Asıntı döküm çamurunun hazırlanmasında kullanılan kompozisyon.

Malzeme	Oranları(% ağırlık)
Toz	82.0
Destile Su	16.2
Darvan C	1.8

6.2.4 Ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme

Selüloz bazlı sulu bağlayıcı sistemi uygulanarak Al_2O_3'dan ekstrüzyona uygun çamur hazırlama çalışmaları yapılmıştır. Ekstrüzyon karışımının hazırlanmasında toz dışında diğer katkılar şunlardır; su, sodyum karboksi metil selüloz, gliserin ve oleik asit. Selüloz; bağlayıcı olarak vazife görmekte ve her bir seramik partikülü kaplayarak ekstrüzyon anında akış sağlamaktadır. Gliserin plastikleştirici olarak, bağlayıcının reolojisini modifiye ederek plastik davranış kazandırmaktadır. Oleik asit ise bağlayıcının, seramik partikül yüzeylerinin ıslatma özelliğini arttırmaktadır. Tablo 6.3'de ekstrüzyon ile şekillendirme için hazırlanan karışımın bağlayıcı sistemi ve oranları verilmiştir.

Karışım hazırlanırken önce bağlayıcılar birlikte karıştırılmış ve daha sonra bu karışım ile Al_2O_3 tozunun beraber karıştırılması devam etmiştir. Yapılan her karışım 15 dakika dövülerek sıkıştırılmış ve kompakt hale getirilmiştir. Bu şekilde elde edilen karışımın bir kısmı açık ortamda bir kısmı ise naylon içinde kapalı ortamda tutulmuştur. Kapalı ortamda tutulan karışımın daha homojen ve ekstrüze edilmeye daha uygun çamur haline geldiği gözlenmiştir.

Tablo 6.3. Al_2O_3 ekstrüzyonunda kullanılan selüloz bazlı sulu bağlayıcı sisteminin toz ile karıştırılmasında kullanılan kompozisyon.

Karışım	%Ağırlık
Oleik Asit	1.50
Gliserin	1.00
Selüloz	3.50
Su	15.00
Toz	79.00

Karıştırma işlemi tamamlanan çamurlar, naylon torba içinde homojenleşmesi için bekletildikten sonra ekstrüzyon işlemine geçilmiştir. Ekstrüzyon işlemi için 45 ton kapasiteli ve vakum ile çalışan Hydromet marka ekstrüzyon pres cihazı kullanılmıştır. Ekstrüzyon esnasında çamur yüklenirken sıkışmış havanın atılması için 3 dakika vakum uygulanmıştır. 90 kPa'lık basınçlarda eğme numunesi kesitinde uzun çubuklar çekilmiştir. Kalıptan çıkan çubuklar alçı üzerine alınarak yaklaşık 80 cm uzunluğunda kesilmiş ve çubuklar naylon örtü altında kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra çubuklar fırın boyutlarına uygun şekilde kesilerek delikli tuğla içinde dik olacak şekilde sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır.

6.2.5 Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle şekillendirme

Saf alümina tozları ile farklı katkılarla hazırlanan alümina bazlı seramiklerin şekillendirilmesi DBEK yöntemi ile yapılmıştır. Sanayide kullanımlar dikkate alınarak[24], Cr_2O_3 ve MgO katkılı(pembe), TiO_2 ve MnO_2 katkılı(kahverengi) ve ZrO_2 (%5, 10 ve 15) katkılı alümina kompozisyonlar bilyalı değirmende karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan tozlar daha sonra enjeksiyon kalıplama yöntemiyle eğme çubuğu ve deflektör olarak şekillendirilmiştir. Şekillendirme sonunda bağlayıcı giderme ve sinterleme çalışmaları yapılmıştır.

6.2.5.1 Katkılı alümina kompozisyonların hazırlanması

Katkılı alümina kompozisyonları seçiminde sanayide kullanılan alümina seramiklerin kompozisyonları baz alınmıştır[24]. Sanayide en çok saf, pembe ve kahverengi alüminalar kullanılmaktadır. Bunun yanında ZrO_2 katkılı alüminalara da

rastlanmaktadır[106]. Bu nedenle Tablo 6.4 de özellikleri ve üreticileri belli olan tozlar, Tablo 6.5'deki karışım oranlarında bilyalı değirmenlere konularak karıştırılmıştır. Karışım aşamasındaki sıvı/bilya oranı hacimsel olarak eşit seçilmiş ve 4 kg toz hazırlanmıştır. 24 saat karıştırılan bu tozlar kaplardan çıkartılıp küvete dökülmüş ve bu konumda etüvde 50°C' de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra, topaklaşan toz karışımlar 35μm açıklığı olan elekten geçirilerek şekillendirme için hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan toz karışımların tane boyut dağılımları Malvern marka Master Sizer cihazında ölçülmüştür.

Tablo 6.4. Katkılı alümina hazırlanmasında kullanılan tozlar ve özellikleri.

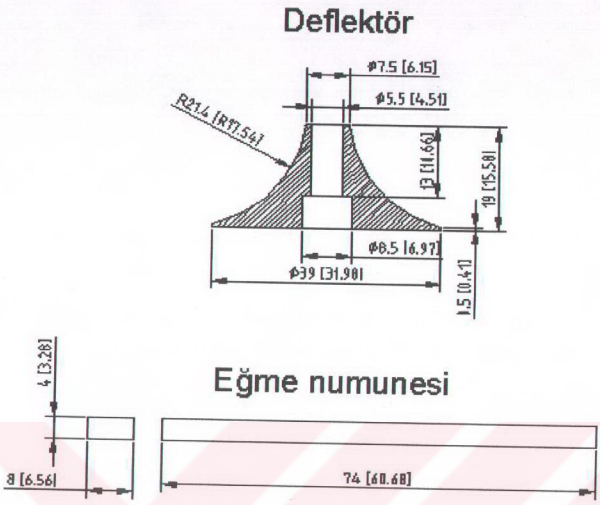
Toz	Yoğunluk (gr/cm^3)	Ortalama Toz Boyutu (d_{50})(μm)	Üretici Firma ve Ürün Kodları
Al_2O_3	3.90	0.65	Alcoa (CT 3000 SG)
TiO_2	4.24	0.60	BDH 30446
MnO_2	3.58	0.55	Merck 5957
MgO	3.58	0.13	Merck 5862
Cr_2O_3	5.21	0.68	Merck 2484
ZrO_2	5.56	7.00	BDH 30627

Tablo 6.5. Katkılı alümina karışımlarının kimyasal kompozisyonu ve yoğunluğu.

Toz	Kompozisyon					
	Saf	Pembe	Kahverengi	5% ZrO_2	%10 ZrO_2	%15 ZrO_2
Al_2O_3	*100*	*98.3*	*97.3*	*95*	*90*	*85*
TiO_2			*1.4*			
MnO			*1.3*			
MgO		*0.5*				
Cr_2O_3		*1.2*				
ZrO_2				*5*	*10*	*15*
Yoğunluk(g/cm^3)	3.96	3.97	3,94	4,02	4,08	4,14

6.2.5.2 Katkılı alüminadan enjeksiyon kalıplama ile çubuk ve deflektör üretimi

Enjeksiyon kalıplama ile şekillendirmede, başlangıç olarak önceden belirlenmiş bağlayıcı formülüyle tozlar DBEK cihazının tankında karıştırılmıştır. Daha sonra DBEK yönteminin aşamaları olan enjeksiyon kalıplama, bağlayıcı giderme ve sinterleme aşamaları takip edilmiştir. Bağlayıcılarla ve katkılı alümina tozlarıyla istenilen karışım hazırlandıktan sonra numuneler basılmıştır. Testler için eğme numunesi, performans testi için ise deflektör şeklinde numuneler basılmıştır. Numunelerin teknik resmi Şekil 6.1'de gösterilmiştir Çalışmalarda kullanılan DBEK makinasının resmi ve şeması Şekil 6.2'de verilmiştir. Bağlayıcı giderme aşaması ise kapileri emme mekanizmasıyla saf alümina tozu içine numuneler gömülerek yapılmıştır. Sinterleme işlemi hava atmosferinde gerçekleşmiştir.



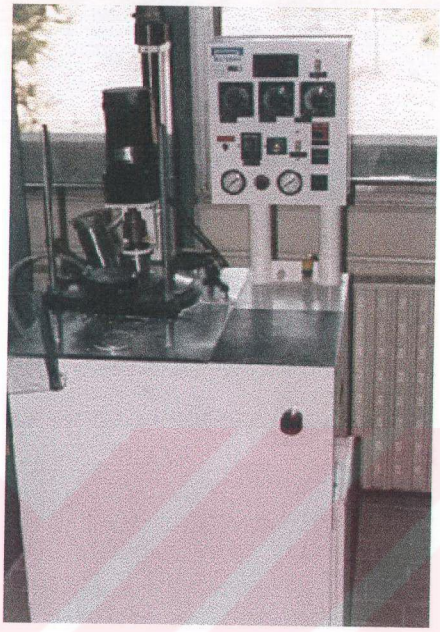
Şekil 6.1 Deflektör ve eğme numunelerinin kalıplama ölçüleri ve parantez içerisinde sinterleme sonrası ölçüleri

Tüm DBEK aşamalarını detaylı olarak incelenirse; hazırlanan tozlar, önce enjeksiyon kalıplamaya uygun çamur haline getirilmesi amacı ile etüvde 150°C'de 2 saat süreyle ısıtılmıştır. Daha sonra sıcak tozlar Tablo 6.6'da oranları verilen bağlayıcılarla, enjeksiyon makinesinin tankında 130°C'de 3 saat süreyle vakum altında karıştırılmıştır. Karışım esnasında vakum uygulanmasının amacı, karışım aşamasında oluşan hava kabarcıklarının uzaklaştırılmasıdır.

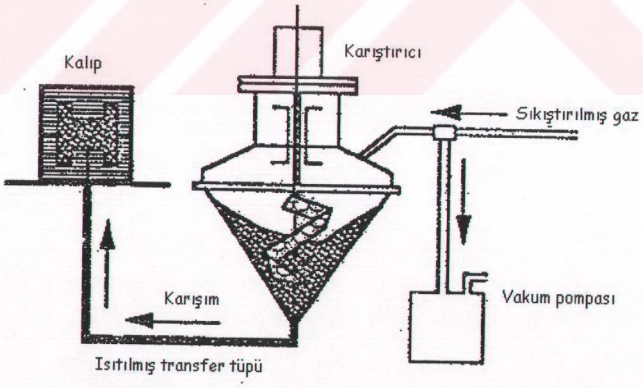
Tablo 6.6. DBEK karışımı hazırlamada kullanılan bağlayıcı ve tozların oranları[45].

Malzeme	Ağırlıkça(%)	Hacimce(%)
Toz	82.0	55.0
Parafin	14.5	40.0
Oleik Asit	2.0	3.0
Polietilen	1.5	2.0

Kalıplama aşamasında iki tip kalıp kullanılmıştır. Şekil 6.3'de görülen kalıplardan eğme numunesi şeklinde ve koni şeklindeki deflektörler basılmıştır. Kalıplama şartları Tablo 6.7'de verilmiştir. Kalıplama aşamasında kompozisyona göre kalıplama şartlarının değiştirilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Kalıplamada özellikle,



(a)



(b)

Şekil 6.2 Düşük basınç toz enjeksiyon kalıplama cihazının resmi(a) ve şematik görünümü(b)

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

kahverengi alümina ve pembe alüminalı karışım en düşük akışkanlığı göstermiş ve kalıplamada sıcaklık ve basıncın yükseltilmesi gerekmiştir. Kalıplamada kullanılan karışımların toz-bağlayıcı uyumunu değerlendirmek ve kalıplama aşamasını etkileyen reolojik davranışlarının tespit edilmesi için ASTM 3835'e göre imal edilmiş kapiler reometrede akışkanlığı(viskozitesi) ölçülmüştür.

Tablo 6.7. DBEK cihazında numune kalıplama koşulları.

Sıcaklık(°C)	Tank	140°C
	Boru	130°C
	Çıkış	120°C
	Kalıp	50°C
Kalıplama	Basınç	5 Atm.
	Süre	5 saniye

Bağlayıcı giderme aşaması, numunelerin saf alümina toz içine aralarında 1cm mesafe kalacak şekilde kutu içinde gömülmesi ve ısıtılmasıyla yapılmıştır. Bağlayıcı gidermede kullanılan alümina toz yatağının ortalama toz boyutu 0.45μm dir. Bağlayıcı gidermede kullanılan ısıtma rejimi; Şekil 6.4'te verildiği gibi 3 ayrı ısıtma kademesinde ortalama 1.5°C/dak. ısıtma hızıyla 1150°C'ye kadar çıkılmıştır ve orada 2 saat beklenmesi şeklindedir. Bağlayıcı gidermede kullanılan ısıtma programı. Tüm karışımdan üretilen numuneler için aynı şartlarda bağlayıcı giderme yapılmıştır.

6.3 Şekillendirilen Ürünlerin Sinterlenmesi

Sinterleme, NABERTHERM marka HT16/1750 model fırında hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.5'de gösterildiği gibi sinterleme 1450°C , 1550°C ve 1700°C sıcaklıklarına 5°C/dak ısıtma hızlarıyla çıkılıp, 1 saat bekleyerek gerçekleştirilmiştir.

6.4 Alümina Seramiklerin Karakterizasyonu

Bağlayıcısı giderilmiş ham ürünlerin toz paketlenme davranışını tespit etmek için cıvalı porozimetre cihazında gözenek analizi yapılmıştır. Yine bağlayıcısı giderilmiş ürünlerin sinterlenme davranışı dilatometre cihazıyla ölçülmüştür. Sinterlenmiş seramiklerin karakterizasyonu için yoğunluk ölçümü, sertlik ölçümü, 3-noktada eğme mukavemeti tespiti ve mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Bunun yanında deflektör olarak üretilen numunelerde endüstriyel uygulamalarda performans testleri yapılmıştır.



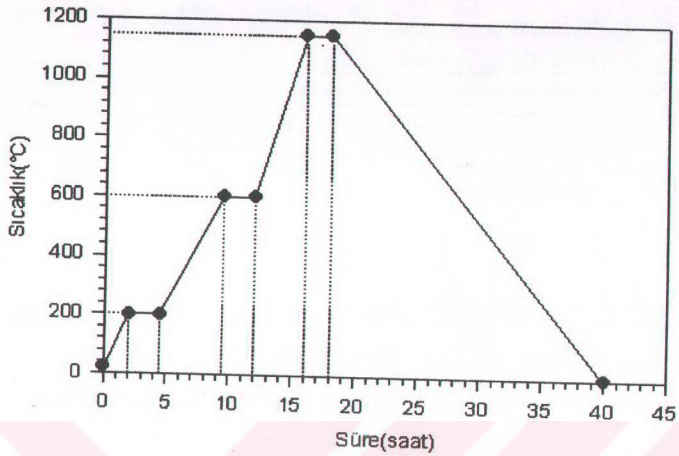
Şekil 6.3 DBEK ile şekillendirmede kullanılan deflektör ve eğme numunesi kalıpları ve basılan numuneler.

6.4.1 Toz paketlenmesinin ölçülmesi

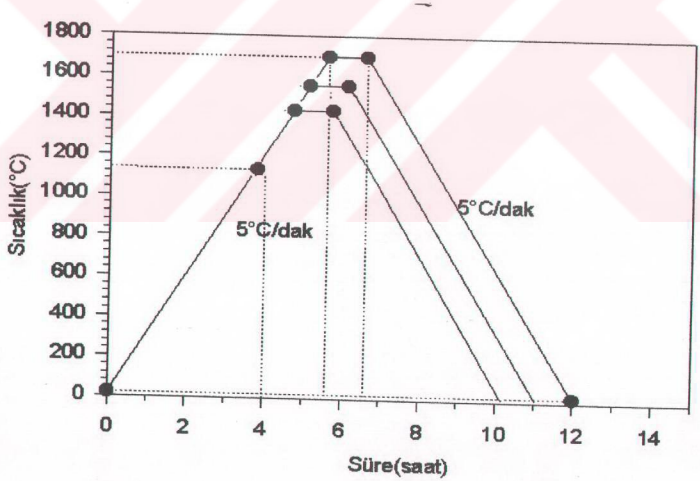
Şekillendirme işleminden sonra 800°C' de bağlayıcıları giderilen ürünlerin gözenek analizleri, şekillendirme yönteminin ve kompozisyonun tozların paketlenmesine etkisini belirlemek amacı ile yapılmıştır. Ölçümlerde Micromeritics marka Autopore II 9220 model cıvalı porozimetre cihazı kullanılarak 360μm ile 0.003μm arasındaki gözenek çapları için toplam gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı tespit edilmiştir. Cihazda yapılan ölçüm sonucu değerlerde %1'lik sapma olabilmektedir.

6.4.2 Sinterlenme davranışının ölçülmesi

Bağlayıcısı giderilen parçaların sinterlenme davranışının incelenmesi için Seteram marka TMA 92 model dilatometre cihazı kullanılmıştır. Her bir toz kompozisyonundan üretilen parçaların 5°C/dak ısınma hızıyla 1600°C'ye ısıtılarak, sinterlenmeye başladıkları sıcaklık ve ısınmayla birlikte oluşan lineer büzülmeleri tespit edilmiştir.



Şekil 6.4 Bağlayıcı gidermede kullanılan ısıtma programı



Şekil 6.5 Sinterlemede kullanılan ısıtma programı

6.4.3 Mikroyapı incelemeleri

Mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobunda numunelere karbon kaplanarak yapılmıştır. Kaplamadan önce numuneler en son 1µm elmas pasta ile parlatılıp ısıl dağlama yapılmıştır. Isıl dağlama kahverengi alumina için sinterleme sıcaklıklarının 150°C altında, diğer katkılılar için 100°C altındaki bir sıcaklıkta 30 dakika fırında bekletildikten sonra numuneler dışarıya alınarak soğutulmasıyla yapılmıştır. Jeol JXA 840-A model taramalı elektron mikroskobunda yapılan mikroyapı incelemesinde tanelerin ortalama büyüklükleri ve gözenek dağılımları, farklı büyütmelerde çekilen fotoğraflarla tespit edilmiştir. Ancak kahverengi alüminada termal dağlamada sıvı faz kusması olduğu için mikroskop incelemeleri Hidroflorik asit(HF) içerisinde 1 saniye bekletilerek kimyasal dağlama yapılan ürünlerde gerçekleştirilmiştir.

6.4.4 Yoğunluk ölçümleri

Ham ve sinterlenmiş ürünlerde yoğunluk ölçümleri 3 adet aynı özellikteki numunede yapılmış, aritmetik ortalama değer ve standart sapma hesaplanmıştır. Ölçüm işleminde kuru ağırlıkları alınan numuneler, su içerisinde 4 saat kaynatılmış ve su içindeki ağırlıkları, ve sudan çıkarılan numunelerin yüzeylerindeki nem kağıtla alınıp yaş ağırlıkları ölçülmüştür. Daha sonra, Arşimet prensibine göre aşağıda verilen formül ile yoğunlukları tespit edilmiştir.

$$\rho = M_1 / (M_2 - M_3) \qquad (6.1)$$

Burada;

ρ=Yoğunluk, M_1=Kuru ağırlık, M_2=Yaş ağırlık, M_3= Sudaki ağırlık dır.

Değerlendirme yapmak için ölçülen yoğunluklar, malzemenin teorik yoğunluğuna bölünerek % relatif yoğunluklar bulunmuştur.

6.4.5 Sertlik ölçümleri

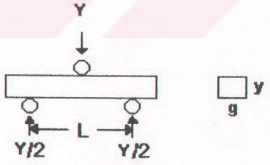
Sertlik ölçümleri bakalite gömülmüş numunelerin 10µm, 5µm ve 1µm'lik elmas toz pastası ile parlatılması neticesinde elde edilen yüzeylerde yapılmıştır. Fisher marka cihazda 100gr(1N, HV1) yük ve 1mm/s batma hızıyla sertlikler seçilen 5'er noktada ölçülerek ortalaması alınmıştır.

6.4.6 X-ışını ile yapılan faz analizi

SHIMADZU marka XRD-6000 model difraktometre, 40kV ve 30mA elektrikte bakır tüpü kullanılarak(1.5404°A dalga boyu), açısal olarak 2-70° arasında 2°/dak. dönme hızı ile sürekli tarama modunda, 1700°C'de sinterlenen numunelerde yapılan faz analizi ile katkılı alümina parçalarda oluşan fazlar incelenmiştir. Çözümlemesi Hanawalt metodu kullanılarak en şiddetli 3 pik kullanılarak yapılmıştır.

6.4.7 3-Noktalı eğme deneyleri

Enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilmiş ham ürünlerin kalıplama aşamasından sonra ve sinterleme sonrasında 3-noktada eğme mukavemeti tespit edilmiştir. Sinterleme sonrası eğme numuneleri aynı boyutlara getirme ve yüzeylerde paralellik sağlama amacı ile öncelikle düz taşlama cihazında taşlanmıştır. Şekillendirme yönteminin etkisinin incelendiği ürünler taşlanmamıştır. Daha sonra Şekil 6.6'da verilen düzenek ile Instron marka 1115 model mekanik test cihazında 5mm/s çene hızıyla 3 noktalı eğme deneyine tabi tutulmuştur. Ölçümler aynı özellikte 4 adet numunede yapılmıştır, ancak fazla sayıda sağlam numune elde etmek mümkün olmayan kahverengi alümina numunelerden 2 adet kullanılmıştır. Aynı özellik için alınan ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Ham ürünlerin eğme mukavemeti ölçümlerinde, sinterlenmiş ürün ölçümlerinden farklı olarak çene ilerleme hızı 0.5 mm/sn ve mesnetler arası mesafe 16 mm olarak ayarlanmıştır.



Şekil 6.6 Eğme mukavemeti test düzeneği

Eğme mukavemetinin hesaplanması;

$$\sigma=(3\times Y\times L)/(2\times g\times y^2) \qquad (6.2)$$

bağıntısıyla yapılmıştır[22]. Burada;

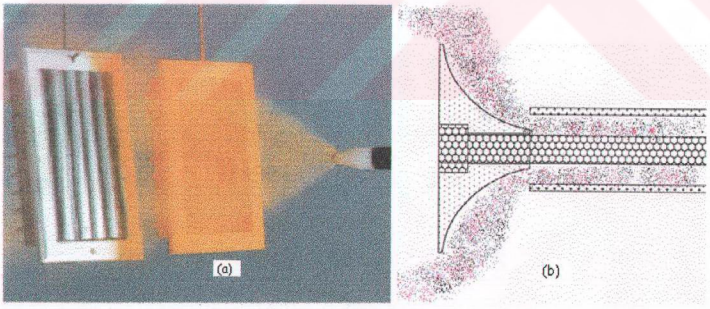
σ=Eğme mukavemeti(MPa), Y=Uygulanan yük(kg), L=Mesnetler arası mesafe(25mm), y=Yükseklik(mm), g=genişlik(mm) tir.

6.5 Katkılı Alüminaların Endüstriyel Uygulamadaki Performans Testi

Katkılı alüminalardan üretilen deflektörlerin performans testleri kullanım yerinde direkt olarak yapılmıştır. Ardem Pişirici Cihazları A.Ş.'nin müsaade etmesi sonucunda GEMA VOLSTATIC firmasının üretmiş olduğu elektrostatik emaye tozu kaplama cihazına bu çalışmada üretilen deflektörler takılmıştır. Deflektörlerin maruz kaldığı koşullar Tablo 6.8'de verilmiştir, kullanım anındaki görüntü ve cihazın şematik görünümü ise Şekil 6.7'de verilmiştir. Deflektörler belirli kullanım süreleri sonunda cihazdan sökülmüş ve ağırlıkları ölçülmüştür. Aşınma değerleri ağırlık kaybı olarak tespit edilmiştir. Belirli kullanım süreleri sonucu cihazdan sökülen deflektörlerin belirli bir bölgesinde aşınma ile malzeme kaybı olduğu tespit edilmiştir. Emaye tozları ile temasta olan deflektör yüzeyinde meydana gelen aşınma durumu çekilen fotoğraflarla da tespit edilmiştir.

Tablo 6.8. Elektrostatik emaye toz atımı işlemindeki koşullar.

Emaye Tozu Püskürtme Haznesi Çapı	11mm
Toz	PES 31.90.10S(emaye tozu)
Sabit Hava Debisi	4.5m^3/saat
Basınç	4 Bar
Toz Debisi	400gr/dakika
Toz Boyutu	45µm(325 mesh)



Şekil 6.7 a)Deflektör kullanımı ile yapılan elektrostatik toz püskürtme işlemi, b)Toz püskürtmede, deflektör ile tozun etkileşiminin şematik görüntüsü

7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

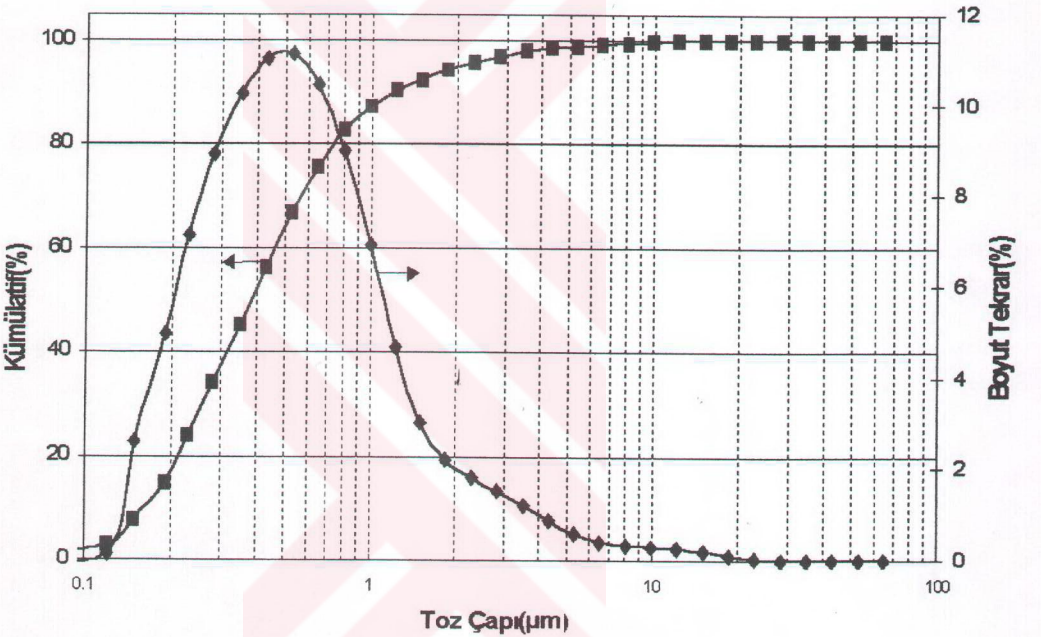
Deney sonuçları, kullanılan saf alümina tozun karakterizasyonu yapıldıktan sonra dört ana başlık halinde incelenmiştir: 1)Şekillendirme yöntemlerinin saf alüminanın ürün özelliklerine etkileri 2)Katkıların alüminanın DBEK ile üretimi aşamalarına olan etkisi, 3)DBEK yöntemiyle farklı kompozisyonlarda üretilen numunelerin karakterizasyonu, 4)Farklı kompozisyonlardaki deflektörlerin endüstriyel uygulamada performanslarının incelenmesi.

7.1 Saf alümina tozun karakterizasyon sonuçları

Tüm çalışmalarda CT 3000 SG kodlu Alcoa firmasının ürettiği alümina tozu kullanılmıştır. Bu tozda yapılan toz boyut dağılım analizinin sonuçları Şekil 7.1'deki eğride verilmiştir. Bu eğride görüldüğü gibi tozların boyut tekrarının(%) dar bir eğri olmayıp özellikle büyük çapa doğru topaklaşma veya kümeleşmeden dolayı genişlediği görülmektedir. Ortalama toz çapının en tepe noktada 0.50μm'ye denk geldiği görülmektedir. Bu değer firmanın sertifikasındaki değere çok yakındır. Ancak şekillendirmede kullanılan tozun daha büyük ortalama çapa sahip olacağı tahmin edilmektedir. Çünkü boyut ölçümünde ultrasonik ile toz kümeleri dağıtılmaktadır.

7.2 Şekillendirme yönteminin paketlenme yoğunluğuna etkisi

Farklı şekillendirme yöntemleriyle üretilmiş ürünlerin, şekillendirme sonrası veya yoğunlaşmanın tamamlanmadığı durumlardaki mikroyapıları incelendiğinde, en önemli farklılık, tozların birbirlerine göre olan konumlarıdır. Şekillendirme yöntemine bağlı olarak tozlar arası mesafe değişmektedir. Böylece, yapı içindeki toplam gözenek miktarı dolayısıyla paketlenme yoğunluğu ve gözenek çapı değişmektedir. Malzemenin ısıtılarak yapılan sinterleme işlemindeki yoğunlaşma, paketlenme aşamasındaki gözenek yapısıyla yani tozların birbirlerine göre konumlarıyla ilgilidir. Sinterlemede yoğunlaşmanın, düşük sıcaklıkta, hızlı ve en az şekil bozulmasıyla tamamlanması için şekillendirme sonrası tozların mümkün olduğu kadar birbirlerine yakın olması ve gözeneğin tüm yapı içerisinde homojen dağılması veya hiç olmaması gerekir[62]. Bu çalışma kapsamında çeşitli şekillendirme yöntemleriyle



Şekil 7.1 Saf alümina tozların kümülatif(%) ve boyut tekrarı(%) dağılımları

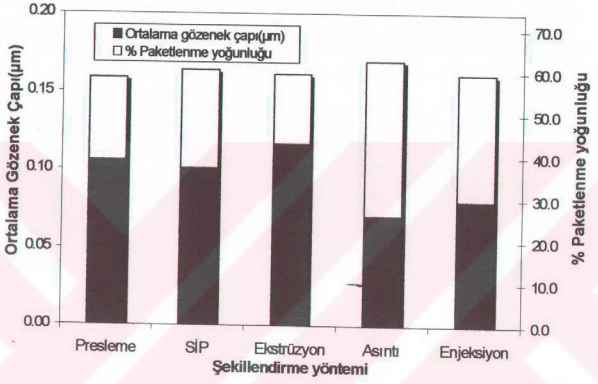
üretilmiş olan numunelerin cıvalı porozimetre cihazıyla yapılan gözenek analizi sonuçları Tablo 7.1'de ve Şekil 7.2'de verilmiştir. En az gözenek yani en fazla paketlenme yoğunluğu %62.7 değeriyle asıntı döküm yöntemiyle üretilen numunelerde elde edilmiştir. En küçük ortalama gözenek çapı 0.071 µm olarak yine asıntı dökümle üretilen numunelerde ölçülmüştür. İkinci en iyi paketleme yapılabilen yöntem SİP olmuştur, bu yöntemle %60.4 paketlenme yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Ancak bu yöntemle üretilen ürünlerin ortalama gözenek çapının (0.100 µm) ikinci en küçük değer olmaması dikkat çekicidir. Bunun nedeni Tablo 7.1'de görüldüğü gibi preslenmiş ürünlerin SİP aşamasında 45µm ve üzeri çaptaki tozlarının arasındaki iri gözenekler kapatılmış ancak tozlar arası sürtünmeden dolayı tozların birbirine daha fazla yaklaştırılamadığı görülmektedir. SİP ile şekillendirme için hazırlanan tozlar sadece %5 nem içerdiği için, polimerik bağlayıcılı tozlar gibi plastik kaymalar ile küçük gözenekleri azaltmada etkili olamamaktadır[106]. Ekstrüzyon ve enjeksiyon yöntemleri ile aynı paketlenme yoğunluğu(%59.5) elde edilmesine rağmen, ekstrüzyon yöntemiyle üretilen ürünlerin ortalama gözenek çapının(0.116 µm) enjeksiyonla üretilen ürünlerin ortalama gözenek çapından (0.080 µm) yüksek olması, bu iki yöntemle şekillendirme için hazırlanan toz bağlayıcı kompozisyonlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Ekstrüzyon yönteminde kullanılan bağlayıcı sistemi daha fazla viskoz olduğu için toz taneleri birbirine çok fazla yaklaşamamaktadır, bu nedenle homojen gözenek yapısına sahip olmasına karşın ortalama gözenek boyutu yüksektir. Şekil 7.3a ve Şekil 7.3b incelendiğinde enjeksiyonla üretilen ürünlerin toz tanelerinin asıntı dökümdeki kadar birbirine yakın olmasına rağmen yapıdaki iri gözenekler nedeniyle toz paketlenmesi düşük çıkmıştır. En dar gözenek dağılım aralığı ekstrüzyonla üretilen üründe görülmektedir. 15µm'un üstünde en fazla gözenek içeren yapı Tablo 7.1'de görüldüğü enjeksiyonla üretilen üründür.

Tablo 7.1 Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve 800°C bağlayıcısı giderilmiş alümina numunelerin paketlenme yoğunluğu, gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı ve 45µm üstü ve 45µm-15µm çapı arası gözenek sayısı

Şekillendirme yöntemi	% Paketlenme yoğunluğu	% Gözenek hacmi	Ortalama gözenek çapı(µm)	Gözenek çapına göre birim ağırlıktaki gözenek sayısı dağılımı	
				45µm üstü	45µm - 15µm arası
Presleme	58.6	41.4	0.106	22	32
SİP	60.4	39.6	0.100	0	32
Asıntı	62.7	37.3	0.071	2	174
Ekstrüzyon	59.5	40.5	0.116	18	55
Enjeksiyon	59.5	40.5	0.080	27	234

SİP ve presleme yöntemlerinde uygulanan sıkıştırma kuvveti yüzeyden içe doğru etkidiği için, tozlar arası sürtünmeyle, yüzeydeki basınç iç bölgelerde aynı değere ulaşmadığından, buralarda daha büyük gözeneklerin kalmasına neden olduğu

bilinmektedir. Gözenek yapısındaki bu homojensizlik tozların dağılımındaki homojensizliği göstermektedir. Böyle bir durumda, tozları birbirine yakın olan bölgelerdeki sinterlenme iç bölgelere göre daha hızlı olacaktır. Bir başka deyişle bu yöntemlerle üretilen ürünlerin sinterlenmesi yüzeyde daha hızlı olacaktır. Bu durum hızlı sinterlenme programları uygulandığında malzeme şeklinin bozulması ve çatlama türünde hatalar oluşmasına neden olur[64]. Ancak bu iki yöntemde uygulanan basınç yüksek olduğu için yapı içerisindeki 15μm üzerindeki gözenek sayısı minimum düzeydedir.

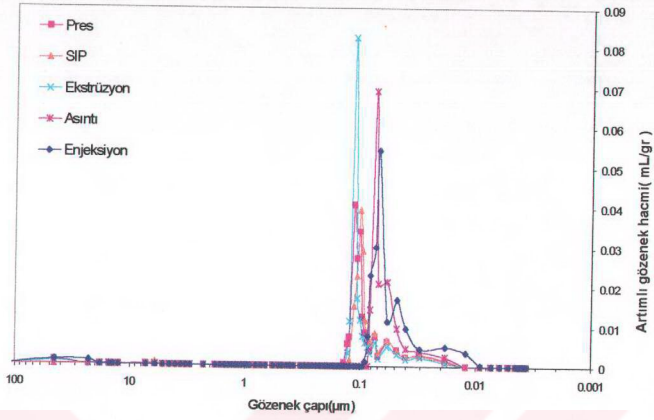


Şekil 7.2 800°C bağlayıcısı giderilmiş alümina numunelerin paketlenme yoğunluk %'si ve ortalama gözenek çapı değerlerinin şekillendirme yöntemine göre değişimi

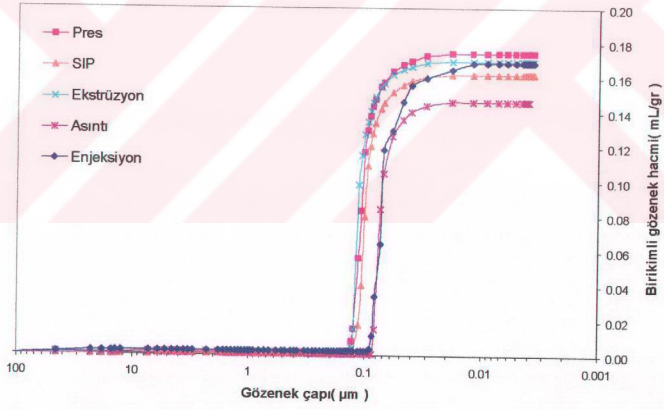
Genel olarak, şekillendirme yöntemine bağlı olarak ürün içindeki gözenek miktarı, gözenek boyut dağılımı ve iri gözenek(15μm ve 45μm üzeri) sayısı değişmiştir. Asıntı döküm ile şekillendirilen ürünler en yüksek toz paketlenmesine sahip olmuştur.

7.3 Şekillendirme yönteminin ve sinterleme sıcaklığının alüminanın fiziksel özelliklerine etkisi

DBEK yöntemi yanında presleme, SİP, asıntı döküm, ekstrüzyon yöntemleriyle şekillendirip 1450°C, 1550°C ve 1700°C'lerde sinterlenen saf alümina numunelerin mikroyapıları incelenmiş, yoğunluk, sertlik ve eğme mukavemeti belirlenmiştir ve şekillendirme yönteminin ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın fiziksel özelliklerine olan etkileri mikroyapısal, yoğunluk, sertlik ve mukavemet açısından incelenmiştir.



(a)



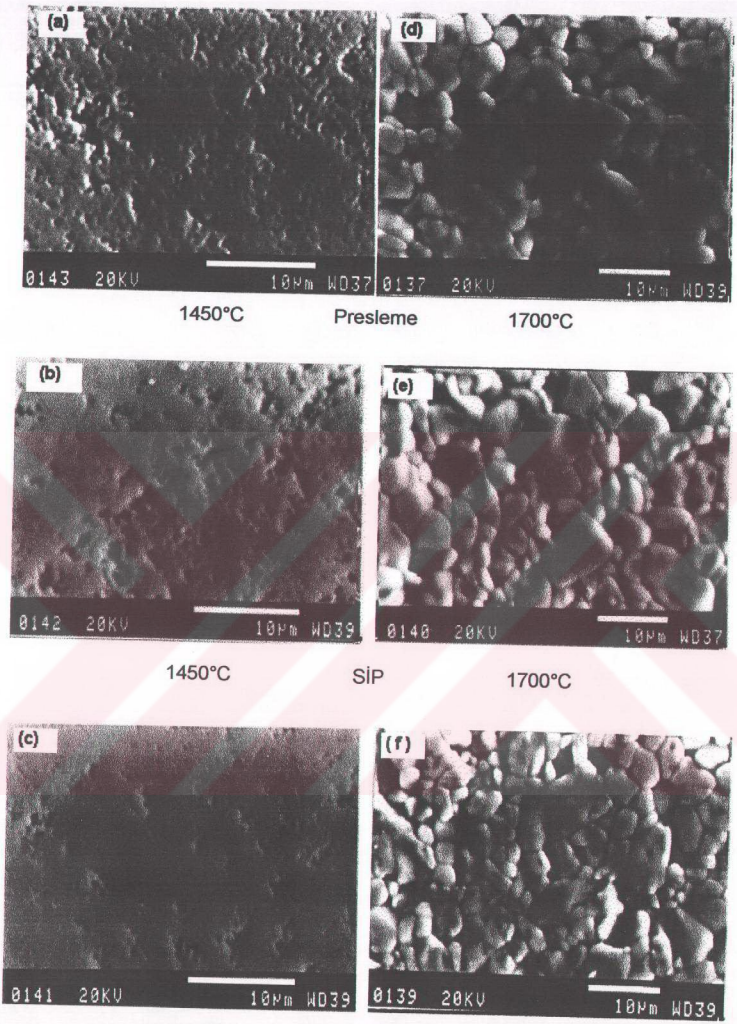
(b)

Şekil 7.3 800°C'de bağlayıcısı giderildikten sonra cıvalı porozimetre cihazında yapılan gözenek analizi ile a)gözenek çapına göre artımlı gözenek hacmi(o gözenek çapındaki gözeneklerin toplam hacmi) ve b)gözenek çapına göre birikimli gözenek hacmi dağılımı(o gözenek çapı ve yukarısındakilerin toplam hacmi)

7.3.1 Şekillendirme yönteminin ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın mikroyapısına etkisi

Şekillendirmeden sonra tozların birbirlerine olan uzaklıklarının ve dağılımlarının sinterleme sonrası oluşan mikroyapıyı etkileyen en önemli parametrelerden olduğu bilinmektedir[62]. Yoğunlaşmanın en hızlı şekilde olması için tozların birbirlerine en yakın mesafede olması gerekmektedir. Ancak şekillendirme sonrası tozların, toz kümelerinden oluşan bir makro yapıda olduğu bilinmektedir. Bu kümeler arasındaki boşluklar küme içindeki boşluklardan daha büyüktür. Toz kümeleri arasındaki bu büyük boşlukların yok edilmesi veya azaltılarak yoğunlaşmanın gerçekleşmesi ancak yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır. Bu nedenle aynı seramik tozları kullanılarak farklı yöntemlerle şekillenmiş seramik mikroyapıları farklı yoğunluklar değeri ve farklı mikroyapılar oluşturmaktadır.

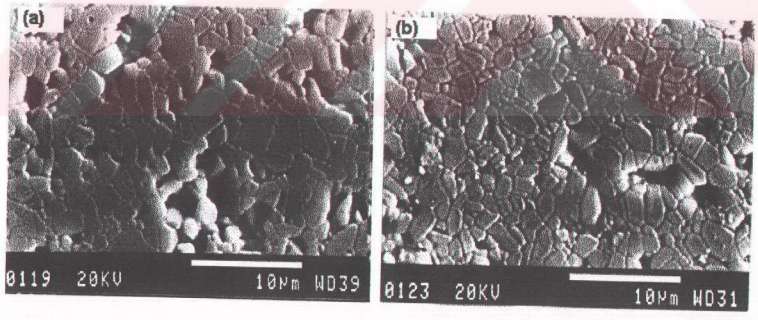
Şekillendirme yöntemlerinin mikroyapıya etkisinin incelenmesi için tüm şekillendirme yöntemleri ile şekillenmiş ve 1450°C, 1550°C ve 1700°C'lerde sinterlenmiş parçaların mikroyapı fotoğrafları taramalı elektron mikroskobunda alınmıştır(Ek B). Şekil 7.4 a, b ve c'de 1450°C'de sinterlenen sırasıyla; presleme, SİP ve asıntı döküm yöntemiyle şekillendirilmiş numunelerin mikroyapıları görülmektedir. Presleme yönteminde uygulanan basınçtan(100 MPa) daha yüksek basınç(420MPa) uygulanan SİP yöntemiyle şekillenmiş parçanın mikroyapısının (Şekil 7.4b) presleme ile üretilen parçadan(Şekil 7.4a) daha yoğundur. Ancak kapileri etkiyle alçıya emilen su yardımıyla tozların paketlendiği asıntı döküm ile üretilen parçaların en yoğun olduğu Şekil 7.4c'deki mikroyapı fotoğrafından anlaşılmaktadır. Asıntı döküm yöntemiyle şekillendirmede elde edilen yüksek paketlenme yoğunluğuyla(%62.7) tozların birbirine daha yakın olmasından dolayı, daha hızlı yoğunlaştığı Şekil 7.4'de 1450°C'de sinterlenen numunelerin mikroyapıları içinde en yoğun mikroyapı görüntüsüne sahip olmasından anlaşılmıştır. Bununla beraber asıntı dökümle şekillendirilen parçaların mikroyapılarında yapılan incelemede, ortalama gözenek boyutlarının da daha küçük ve küresel olduğu bulunmuştur. Ancak Şekil 7.4d,e ve f'de verilen 1700°C'de sinterlenen aynı numunelerin mikroyapıları incelendiğinde yoğunluklarının bir birlerine çok yakın olduğu ve sadece asıntı döküm ile şekillendirilen numunenin tane boyutlarının biraz daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Sinterlenme işlemi yüksek sıcaklıklarda yapıldığında, şekillendirme aşamasında oluşan yüksek toz paketlenmesinin yoğunlaşmaya etkisinin en aza indiği belirlenmiştir.



Şekil 7.4 1450°C'de sinterlenmiş alümina ürünlerin SEM fotoğrafı: a)presleme, b)SİP, c)asıntı dökümle), 1700°C'de sinterlenmiş ürünlerin SEM fotoğrafı: d)presleme, e)SİP, f)asıntı döküm.

Örneğin, şekillendirmeden sonra toz paketlemesi sırasıyla %58.6 ve %62.7 olan presleme ve asıntı dökümle üretilen numunelerin, 1700°C'de yapılan sinterlenmede sonrası yoğunlukları Tablo 7.2'de görüldüğü bibi %98.3 civarındadır. Mikroyapılar genelde değerlendirildiğinde, tane boyutlarının artan sıcaklıkla arttığı ancak şekillendirme yöntemine bağlı olarak gözenek dağılımının ve boyutlarının değiştiği görülmektedir. Burada, 1450°C'de ortalama gözenek çapı 0.5µm, 1550°C'de 2.5-3µm, 1700°C'de yapılan sinterlenmede ise ortalama 6µm'a çıkmıştır. Ancak gözenek çapı ve şekli, şekillendirme yöntemine göre değişmektedir. Örneğin, Şekil 7.5'te 1550°C sinterlenmiş, presleme yöntemiyle şekillenmiş numunenin gözeneklerinin 4µm civarında olduğu, keskin köşeli ve homojen olmadığı görülmektedir, ancak asıntı dökümle üretilen parçanın mikroyapısında gözeneklerin daha küçük ve homojen olduğu, ortalama boyutunun ise 2µm civarında ve yuvarlaklaşmış olduğu belirlenmiştir. 1700°C'de ise, taneler içindeki gözenek çok aza inmiş ancak gözenek çapı büyümüştür. Ortalama gözenek çapı 6µm olup tanelerle hemen hemen aynı boyuttadır.

Gözeneklerin şekillendirme yöntemine bağlı olarak asıntı dökümde, preslemeye göre daha büyük olduğu da Şekil 7.4'de görülmektedir. 1700°C'de sinterlenenlerde şekillendirme yöntemine bağlı olarak tanelerin bir birlerine temasının farklılaştığı da görülmektedir. Bazı taneler 90° dehedral açıyla bir bağlanma gösterirken, bazıları da 180° dehedral açılı bir bağlanma göstermektedir.



Şekil 7.5 1550°C'de sinterlenmiş ürünlerin SEM fotoğrafı: a)presleme, b)asıntı döküm.

7.3.2 Şekillendirme yönteminin ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın yoğunluğuna etkisi

Tüm şekillendirme yöntemleri için 1450°C'de sinterlenen ürünlerin ortalama relatif yoğunlukları Tablo 7.2'deki değerler Şekil 7.2'ye eklenerek, ortalama gözenek çapı ve toz paketlenme %'si ile birlikte Şekil 7.6'da verilmiştir. Şekil 7.6'da görüldüğü gibi 1450°C'de sinterlenen ürünlerde ölçülen yoğunluğun, asıntı dökümle üretilmiş ürünlerde en yüksek olması(%93.6), bu yöntemle en yüksek paketlenme yoğunluğu(%62.7) ve en kısa tozlar arası ortalama mesafeye(0.071μm) ulaşılmasından kaynaklanmaktadır. Presleme yöntemiyle üretilen ürünlerin düşük paketlenme yoğunluklarından(%58.6) dolayı 1450°C'deki sinterlenme yoğunluklarının en düşük değerde(~% 89.8) olduğu Şekil 7.6'da görülmektedir.

Şekil 7.7a'da ise, 1450°C sıcaklıktaki sinterlenme sonucu farklı yöntemlerle şekillendirilmiş alümina numunelerin relatif yoğunlukları görülmektedir. Şekil 7.7a'da ekstrüzyon en geniş hata aralığı olan şekillendirme yöntemidir. Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen ürünlerin, enjeksiyonla üretilenlerle aynı paketlenme değerine sahip olmasına rağmen daha büyük ortalama gözenek çapına sahip olması, tozlar arası mesafenin yani gözenek çapının daha büyük olmasındandır. Düşük sinterlenme sıcaklığında(1450°C) yoğunlaşmanın tam anlamıyla gerçekleşmediği bu durumda, yapı içindeki birbirinden uzak tozların farklı bölgelerde farklı yoğunlaşmaya sebep olması nedeniyle her numunede farklı yoğunlaşmalar meydana geldiği ve bu nedenle de her bir numunede ölçülen yoğunluk değerinin birbirinden çok farklı olduğu, geniş sapmalar oluşturduğu düşünülmektedir.

Tablo 7.2. Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina numunelerin yoğunluk değerleri.

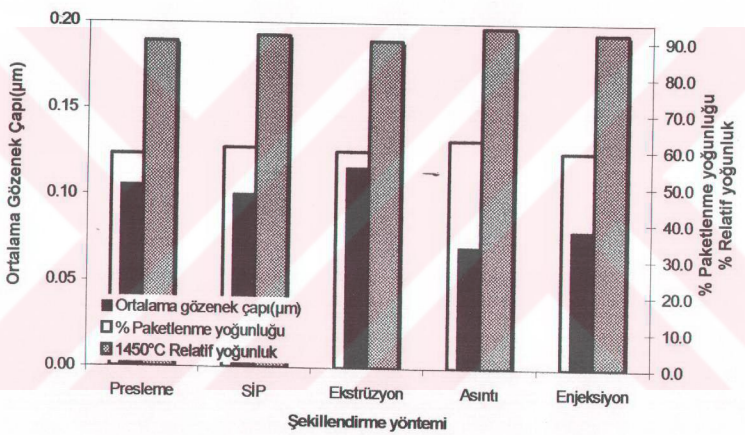
Fiziksel Özellik	Şekillendirme yöntemi	Sinterlenme sıcaklığı		
		1450°C	1550°C	1700°C
(%) Relatif Yoğunluk	Presleme	**89,8** ±0,5	**96,7** ±0,7	**98,3** ±0,4
	SİP	**91,4** ±0,7	**96,8** ±0,4	**98,8** ±0,6
	Asıntı	**93,6** ±1,0	**96,8** ±0,6	**98,3** ±0,6
	Ekstrüzyon	**90,0** ±1,6	**96,1** ±0,8	**96,2** ±0,3
	Enjeksiyon	**92,1** ±0,3	**97,8** ±0,3	**97,8** ±0,6

Ancak, asıntı dökümle şekillendirilen ürünlerde de yoğunlukta geniş bir aralıkta sapma görülmesi(Şekil 7.7a), bu yöntemle yapılan şekillendirmede koşulların sabit tutulamamasından kaynaklanmış olabilir. Yinede asıntı döküm yöntemiyle üretilen ürünlerin en düşük yoğunluklarının bile diğerlerinin ortalama yoğunluklarından daha

yüksek bir değerde olduğu görülmektedir. SİP ile şekillendirmede ise, preslemeye göre yoğunlukta belirli bir artış sağlandığı görülmektedir.

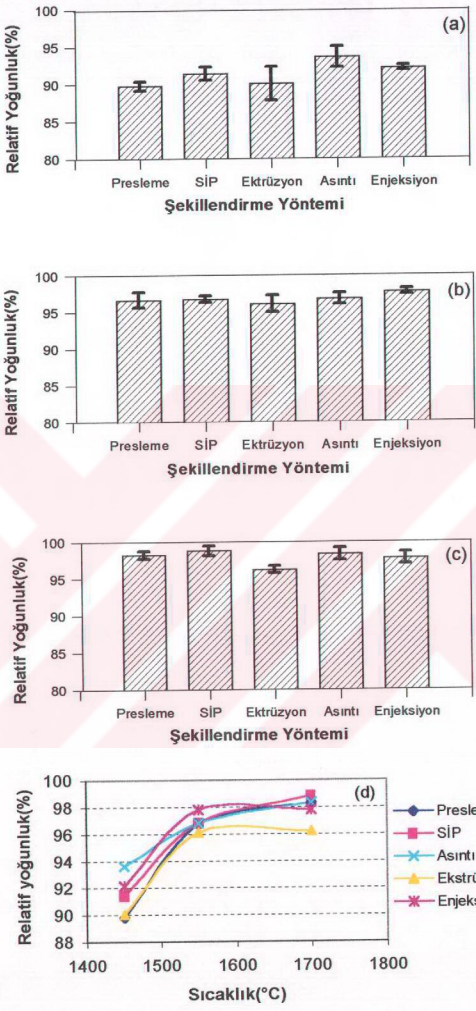
Şekil 7.7b'de, 1550°C sıcaklıktaki sinterlenme sonucu farklı yöntemlerle şekillendirilmiş alümina numunelerin relatif yoğunlukları görülmektedir. Burada, en düşük relatif yoğunluk %96.1 ile ekstrüzyon yöntemiyle, en yüksek relatif yoğunluk ise %97.8 değeri ile enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilmiş numunelerde gözlenmesine rağmen genelde yoğunluklar kullanılan tüm şekillendirme yöntemleri için birbirlerine çok yakın değerlerdedir.

Şekil 7.7c'de 1700°C'de sinterlenme sonucu farklı yöntemlerle şekillendirilmiş alümina numunelerin relatif yoğunlukları görülmektedir. Tüm yöntemler için relatif



Şekil 7.6 800°C bağlayıcısı giderilmiş alümina numunelerin paketlenme yoğunluk %'si ve ortalama gözenek çapı değerlerinin şekillendirme yöntemine göre değişimi ve 1450°C sinterlenmiş numunelerin relatif yoğunluk değerleri

yoğunluklar birbirine yakın bir değerde iken, sadece ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirilmiş numunelerin yoğunluk değerinin diğerlerinden daha az olduğu tespit edilmiştir(Şekil 7.7c). Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş alümina örneklerin relatif yoğunluklarının %98 civarında olduğu görünmektedir. 1700°C'de sinterlenen numunelerde relatif yoğunluğun en düşük %96 ile ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirilmişte ve en yüksek relatif yoğunluğun ise %98.8 değeri ile SİP yöntemiyle şekillendirilmişte olduğu görülmektedir.



Şekil 7.7 Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş parçalarda relatif yoğunlukların karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C, d)relatif yoğunluğa sinterlenme sıcaklığının etkisi

Faklı yöntemlerle şekillendirilmiş saf alümina numunelerin relatif yoğunluklarının, sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Şekil 7.7d'de görülmektedir. Genel olarak sinterlenme sıcaklığının 1450°C'den 1550°C'ye artmasıyla yoğunluğun hızla attığı ancak, sıcaklığın daha fazla arttırılmasıyla önemli bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. Numuneler içerisinde en yüksek relatif yoğunluk değeri(%98,8) SİP yöntemiyle şekillendirilen ve 1700°C'de sinterlenen ürünlerde elde edilmiştir. En düşük relatif yoğunluk değeri(%90) ise presleme ve ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirilmiş ve 1450°C'de sinterlenmiş ürünlerde ölçülmüştür.

Genel olarak şekillenen ürünler 1550°C ve 1700°C'de sinterlendiğinde, ektrüzyon yöntemiyle şekillenenler dışındaki tüm ürünler %98 yoğunluğa ulaşmıştır. Ektrüzyon yöntemiyle üretilen ürünlerin ortalama gözenek çaplarının en yüksek olmasından dolayı yoğunluğu %96'nın üzerine çıkmamıştır. Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen ürünlerde olduğu gibi tozlar arasında uzak mesafe bulunması yoğunlaşmayı zorlaştırmaktadır. Sinterlenme aşamaları içinde en fazla yoğunlaşmanın oluştuğu başlangıç ve ara aşamaları, tozlar arasındaki uzak mesafelerde yapışma aşamasının yani boyunların oluşmasının uzun sürede olmasından dolayı gecikmekte ve yoğunlaşmalar sınırlı kalmaktadır.

7.3.3 Şekillendirme yönteminin ve sinterleme sıcaklığının alüminanın sertliğine etkisi

Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş farklı 3 sıcaklıkta sinterlenmiş alümina ürünlerin sertlik değerleri Tablo 7.3'te verilmiştir. Şekil 7.8a, farklı şekillendirme yöntemleriyle şekillendirilmiş ve 1450°C'de sinterlenmiş Al_2O_3 numunelerin sertlik değerlerini göstermektedir. Burada, en düşük sertlik(1479 Vickers, kg/mm^2), SİP yöntemiyle şekillendirmiş üründe, en yüksek sertlik(1874 Vickers, kg/mm^2) ise enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilmiş üründe görülmektedir.

Şekil 7.8b'de 1550°C'de sinterlenen alümina numunelerin sertliklerinin şekillendirme yöntemine bağlı olarak değişimi verilmiştir. 1550°C'de sinterlenen numunelerin içinde, en düşük sertlik yine SİP ve en yüksek sertlik ise presleme ile şekillendirilmişlerde görülmektedir. Ekstrüzyon, enjeksiyon ve SİP yöntemiyle şekillendirilen numunelerin sertlik değerlerinin 1900 Vickers civarında birbirine yakın bir değerde kaldığı görülmektedir. Aynı şekilde asıntı döküm ve presleme yöntemleriyle şekillendirilen parçaların sertlik değerlerinin birbirlerine yakın ve 2300 Vickers sertliğinde olduğu görülmektedir.

Tablo 7.3. Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina numunelerin sertlik değerleri.

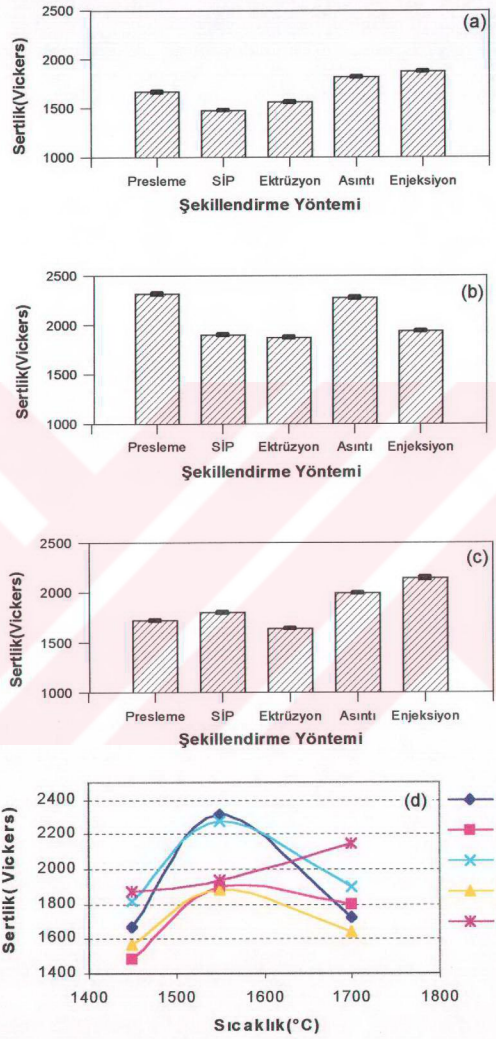
Fiziksel Özellik	Şekillendirme yöntemi	Sinterlenme sıcaklığı		
		1450°C	1550°C	1700°C
Sertlik (Vickers, kg/mm^2)	Presleme	**1668** ± *12*	**2318** ± *12*	**1723** ± 8
	SİP	**1479** ± *5*	**1903** ± *11*	**1801** ± *9*
	Asıntı	**1817** ± *8*	**2276** ± *14*	**1902** ±*11*
	Ekstrüzyon	**1563** ± *10*	**1878** ± *10*	**1642** ± 8
	Enjeksiyon	**1874** ± *8*	**1940** ± *10*	**2145** ±*15*

1700°C'de yapılan sinterlenme sonucu farklı yöntemlerle şekillendirilmiş alümina numunelerin sertlikleri Şekil 7.8c'de görülmektedir. Sertlik değerlerinin her bir şekillendirme yöntemine göre değiştiği görülmektedir. Burada, en düşük sertlik 1642 kg/mm^2 ile ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirilmiş numunelerde ve en yüksek sertlik ise 1902 kg/mm^2 değeriyle enjeksiyon kalıplama ile üretilmiş numunelerde ölçülmüştür.

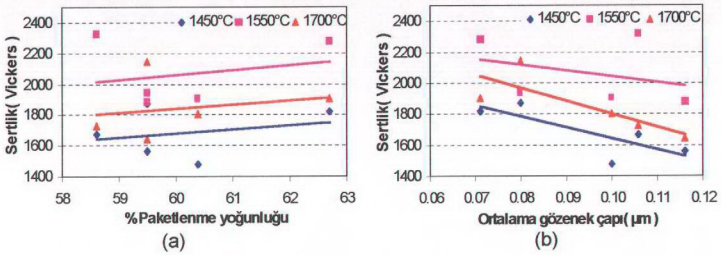
Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş saf alümina numunelerin sertlik değerine sinterlenme sıcaklığının etkisi Şekil 7.8d'de görülmektedir. Sinterlenme sıcaklığının 1450°C'den 1550°C'ye artmasıyla sertliğin, tüm ürünlerde arttığı görülmektedir. Sinterlenme sıcaklığının 1700°C'ye yükseltilmesiyle enjeksiyonla şekillenen ürün dışında tüm ürünlerin sertliğinin düştüğü görülmektedir. Ancak yinede, 1700°C'deki sertlikler, 1450°C'deki sertlik değerlerinden daha yüksektir.

En yüksek sertlik, presleme yöntemiyle üretilen ve 1550°C'de sinterlenen ürünlerde ortalama 2318 kg/mm^2 değerlerinde elde edilmiştir. En düşük sertlik ise 1479 kg/mm^2 değeri ile SİP yöntemiyle şekillenen ve 1450°C'de sinterlenen üründe elde edilmiştir.

Enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilen ürünlerin sertliklerinin sıcaklık artışıyla(1450°C'den 1700°C'ye) diğerlerinden farklı olarak devamlı artmasına rağmen, diğer yöntemlerle şekillendirilen ürünlerden çok farklı bir değerde olmadığı görülmektedir. Şekil 7.9'dan görüldüğü gibi numunelerin sertliği ham üründeki % paketlenme yoğunluyla doğru orantılı ve ortalama gözenek çapıyla ters orantılı olarak değişmektedir. Yani ortalama gözenek çapı küçük ve % paketlenme yoğunluğu yüksekse, sertliği yüksek olmaktadır.



Şekil 7.8 Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina örneklerin sertlik değerlerinin karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C, d)sertliğe sinterleme sıcaklığının etkisi



Şekil 7.9 Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina örneklerin sertlik değerlerine a)% Paketleme yoğunluğunun etkisi ve b)Ortalama gözenek çapının etkisi

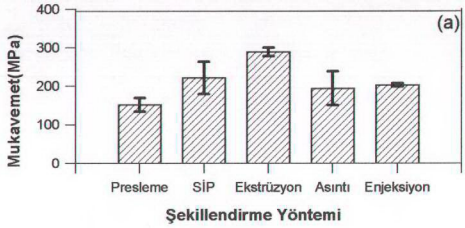
7.3.4 Şekillendirme yönteminin ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın mukavemetine etkisi

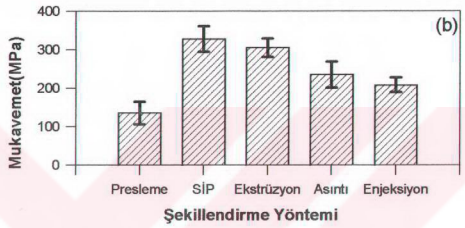
Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve 3 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş alümina örneklerin eğme mukavemeti değerleri Tablo 7.4'de verilmiştir. Şekil 7.10a'da, farklı şekillendirme yöntemleriyle şekillendirilmiş ve 1450°C'de sinterlenmiş Al_2O_3 numunelerin eğme mukavemeti değerleri görülmektedir. Burada, en düşük mukavemet 151MPa ile presleme yöntemiyle şekillendirmiş ve en yüksek mukavemet ise, 289MPa ile ekstrüzyonla şekillendirilmiş numunelerde ölçülmüştür.

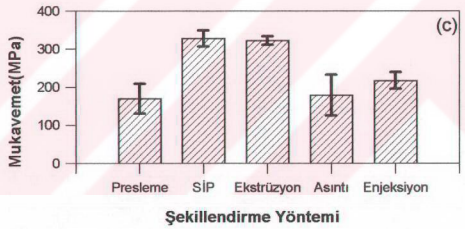
Tablo 7.4. Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina numunelerin eğme mukavemeti değerleri.

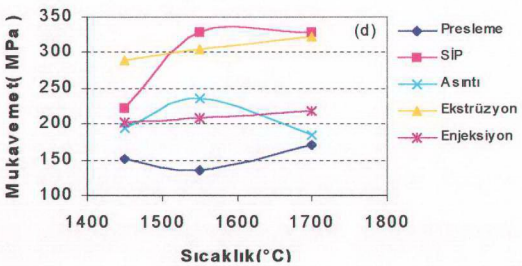
Fiziksel Özellik	Şekillendirme yöntemi	Sinterlenme sıcaklığı		
		1450°C	1550°C	1700°C
Eğme Mukavemeti (MPa)	Presleme	**151** ± 13	**135** ± *19*	**170** ± *31*
	SİP	**221**± *32*	**328** ± *28*	**328** ± *15*
	Asıntı	**194** ± *27*	**235** ± *22*	**196** ± *38*
	Ekstrüzyon	**289** ± 8	**305** ± 17	**323** ± *8*
	Enjeksiyon	**203** ± 3	**208** ± *15*	**218** ± *15*

Şekil 7.10b'de 1550°C'de sinterlenen alümina numunelerin eğme mukavemetlerinin şekillendirme yöntemine bağlı olarak değişimi verilmiştir. 1550°C'de sinterlenen numunelerin içinde, en düşük mukavemet yine presleme ve en yüksek mukavemet ise SİP ile şekillendirilmişlerde tespit edilmiştir. Presleme yöntemiyle şekillendirilen ve 1550°C'de sinterlenen numunelerin mukavemet değerlerinin, diğerlerinin çok altında bir değerde kaldığı görülmektedir. SİP ile şekillendirilen numunelerin









Şekil 7.10 Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina örneklerde eğme mukavemeti değerlerinin karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C,d)mukavemete sıcaklığının etkisi

mukavemet değerinin(328MPa) presleme yöntemiyle şekillendirilenlerin mukavemetine(135MPa) göre 2,5 katına yakın olduğu hesaplanmıştır. Genel olarak, sinterlenen ürünlerin eğme mukavemetleri, şekillendirmedeki toz paketlenme yoğunluğuyla doğru orantılı; büyük çaptaki(45μm ve üzeri) gözeneklerin sayısıyla ters orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Şekillendirmede düşük paketlenme oluşmuş ve içerisinde de çok sayıda büyük boyutta(45μm üzeri) gözenek bulunan malzeme en düşük eğme mukavemetine sahip olmaktadır. Tablo 7.4 incelendiğinde, presleme yöntemiyle şekillenen ürünlerin en fazla gözenek hacmi ve en düşük paketlenme yoğunluğunda olduğu görülmektedir.

Şekil 7.10c'de 1700°C'de yapılan sinterlenme sonucu farklı yöntemlerle şekillendirilmiş alümina numunelerin eğme mukavemeti değerleri görülmektedir. Mukavemet değerlerinin her bir şekillendirme yöntemine göre çok farklı olduğu tespit edilmiştir. Burada, en düşük mukavemet 170MPa ile presleme yöntemiyle şekillendirilmiş numunelerde ve en yüksek mukavemet ise 328MPa değeriyle SİP ile üretilmiş numunelerde ölçülmüştür.

Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş numunelerin, eğme mukavemeti değerine sinterlenme sıcaklığının etkisi ise Şekil 7.10d'de görülmektedir. Burada ekstrüzyon yöntemi dışında diğer şekillendirme yöntemleri için genel olarak mukavemetin artan sinterlenme sıcaklığıyla arttığı, ancak sinterlenme sıcaklığının 1550°C'den daha yüksek sıcaklıklara çıkarılmasıyla mukavemet değerlerinde önemli bir artış olmadığı anlaşılmıştır. Şekillendirme yöntemine bağlı olarak ürünlerin mukavemetleri genelde 1550°C'den sonra belirli seviyede kalmaktadır. En yüksek mukavemet değeri SİP yöntemiyle şekillenen ve 1550°C'de sinterlenen ürünlerde 328MPa olarak elde edilmiştir. En düşük değer ise presleme yöntemiyle şekillendirilen ve 1550°C'de sinterlenen üründe 130MPa ile elde edilmiştir.

Genel olarak, iri gözenek sayısı az olan ürünlerin eğme mukavemetinin yüksek olduğu görülmüştür. SİP yöntemiyle şekillenen ürünler 45μm üzeri hiç gözenek içermediği ve 15μm üzeri gözeneği en az sayıda olduğu için en yüksek eğme mukavemeti göstermiştir. Preslenmiş ürünlere SİP uygulanmasıyla iri gözeneklerin kapandığı ve bu nedenle de ürün mukavemetinin yükseldiği tespit edilmiştir. Bunun yanında, ölçülen tüm özellikler(yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti) için en yüksek değerler, SİP yöntemiyle şekillenmiş ürünlerde elde edilmiştir.

7.4 Katkıların DBEK Aşamalarına Etkileri

7.4.1 Katkıların toz boyutu dağılımına etkisi

Elek analizleri ile alüminaya yapılan katkıların toz boyut dağılımına etkisi incelenmiştir(Tablo 7.5). Yapılan katkılar, saf alümina tozların boyut dağılımını etkilemiştir. Katkılar alümina toz dağılımının ortalama çapını arttırmıştır. Tablo 7.5'ten görüldüğü gibi saf alumina için % 50'ye tekabül eden 0.47μm ortalama toz çapı, %15 ZrO_2'lu alüminada 0,58μm dir.

Tablo 7.5. Katkılı alümina tozların belirli kümülatif elek altı % değerlerine tekabül eden toz çapı değerleri.

Alumina tozu	Kümülatif elek altı %'sine tekabül eden toz çapı(μm)		
	%10	%50	%90
Saf	0,20	0,47	1,49
Pembe	0,22	0,54	1,95
Kahverengi	0,22	0,56	2,13
%5 ZrO_2'lu	0,22	0,57	2,76
%10 ZrO_2'lu	0,22	0,55	2,61
%15 ZrO_2'lu	0,22	0,58	3,59

Kümülatif elek altı (%)'sinin toz çapına göre dağılımının verildiği Şekil 7.12 incelendiğinde, tüm katkıların saf alümina tozların boyut dağılım eğrisini sağa doğru yani daha büyük toz çapı değerine ötelediği anlaşılmıştır. Toz dağılımının boyut tekrar(%)'si eğrisine göre verildiği Şekil 7.12 incelendiğinde, yapılan katkıların küçük toz çaplarındaki boyut tekrarını azalttığı, ortalama toz çapından daha büyük çaptaki tozların boyut tekrarlarını ise arttırdığı görülmektedir. Daha fazla ZrO_2 içeren toz karışımının, ZrO_2 tanelerinin alümina tanelerinden daha büyük olmasından dolayı, ortalama toz boyutunun daha büyük olması beklenirken, %5 ZrO_2'lu aluminanın ortalama toz çapının, %10 ZrO_2'lu alüminadan fazla olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni, Şekil 7.12'den de görüldüğü gibi %5 ZrO_2'lu alüminada 35μm ile 75μm toz çapı arasında diğerlerinden farklı olarak dağılım gösteren büyük boyutlu dağılmayan topaklar olmasıdır.

7.4.2 Katkıların karışım hazırlamaya etkisi

Karışım hazırlanması aşamasında, toz kompozisyonunun DBEK yöntemiyle şekillendirilmesinde ortaya koyacağı davranış hakkında ilk veriler alınmıştır. Karışım hazırlanmasında en çok sıkıntı çekilen çamur, TiO_2 ve MnO_2 katkılı kahverengi çamur olmuştur. Bu çamurda tozların Tablo 6.6'da oranları verilen

bağlayıcılar tarafından iyi ıslatılmadığı ve çamur yerine kuru bir karışım görüntüsü verdiği gözlenmiştir. Aynı nedenden dolayı, pembe (Cr_2O_3 ve MgO) katkılı ve ZrO_2'lu çamurlarda da azda olsa sorun yaşanmıştır. Katkılar(Cr_2O_3, MnO_2, TiO_2), alümina tozların DBEK'de kullanılan bağlayıcı sistemi ile olan uyumunu bozmuştur Alüminaya yapılan katkıların oranı arttıkça akışkanlığın saf Al_2O_3'e göre azaldığı gözlenmiştir. Hazırlanan bu karışımların viskozite değerleri Tablo 7.6'de verilmiştir. Hazırlanmasında güçlük çekilen ve yüksek viskoziteye sahip olan kahverengi, %10 ZrO_2'lu ve %15 ZrO_2'lu alümina çamurlarının 70°C ile 140°C arasında kapileri reometrede viskoziteleri ölçülememiştir.

Tablo 7.6. Katkılı alümina çamurların kapileri reometre cihazıyla ölçülen viskozite değerleri.

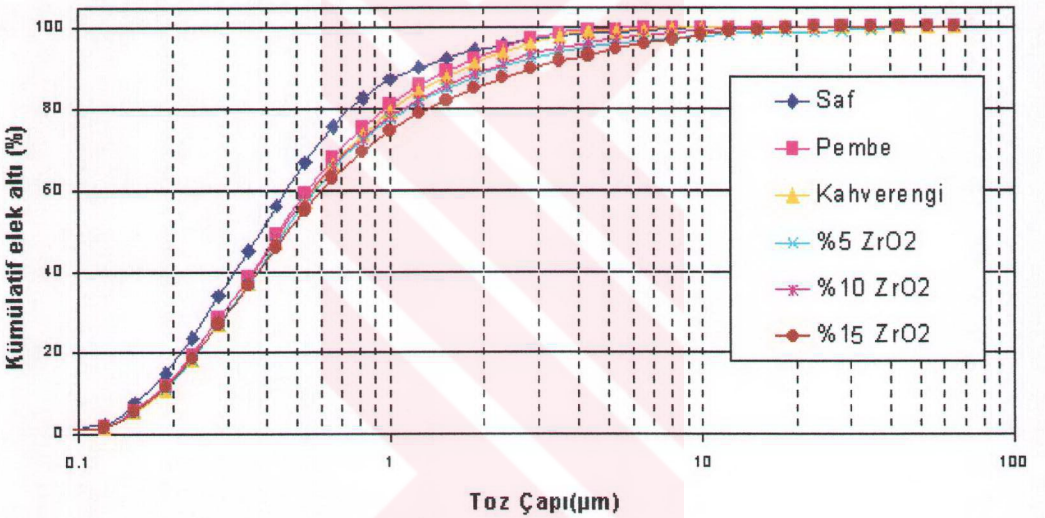
Alümina çamur	Sıcaklık(°C)	Kesme mukavemeti(Pa)	Kesme hızı (1/saniye)	Viskozite(Pa.s)
Saf	70	16800	440,00	38,18
Pembe	90	24200	166,96	144,00
Kahverengi	-	-	-	-
% 5 ZrO_2'lu	130	74000	193,76	381,91
%10 ZrO_2'lu	-	-	-	-
%15 ZrO_2'lu	-	-	-	-

7.4.3 Katkıların kalıplama ve bağlayıcı giderme aşamasına etkisi

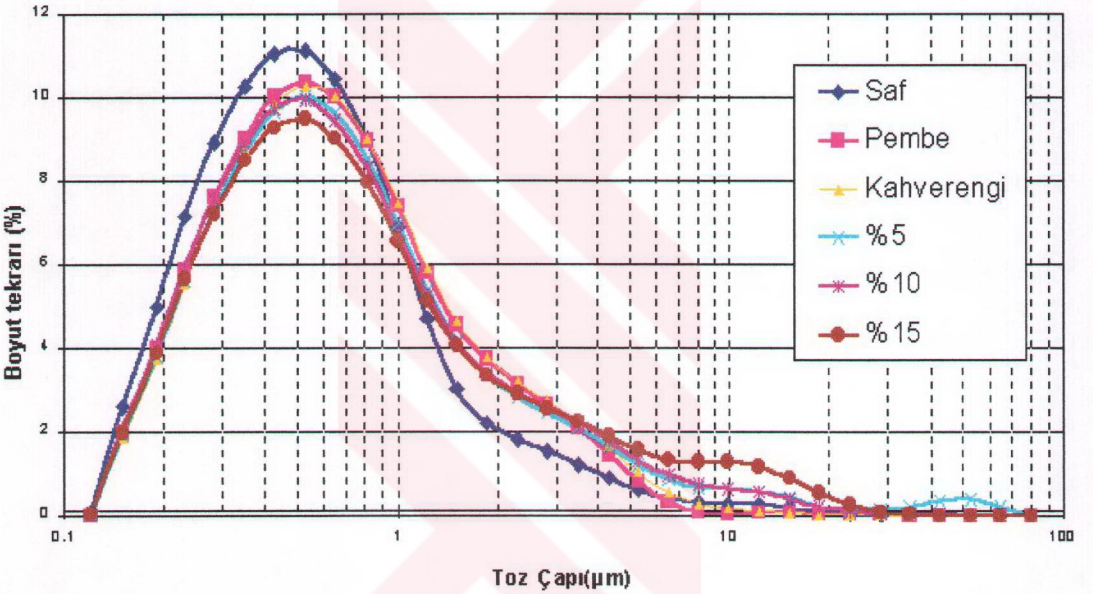
Karışım hazırlanırken sorun çıkan çamurlarla kalıplama aşamasında da sorunlar olmuştur. Akışkanlığı kötü olan kahverengi çamur ile kalıbın doldurulması çok zor olmuştur. Sıcaklık ve basıncın arttırılmasıyla çok kısıtlı sayıda numuneler elde edilebilmiştir.

Bağlayıcı gidermede kahverengi alüminanın çamurundan basılan numunelerin içinde hava boşluklarının olduğu, bu bölgelerde kabarmalar gözlenmesiyle anlaşılmıştır. Bu çamurların akışkanlığının kötü olmasından, bir başka deyişle viskozitesinin yüksek olmasından dolayı karıştırma sırasında uygulanan vakumla hava kabarcıkları giderilememiştir. Bunun yanında, karışımın uygun olmayan akış davranışından dolayı kalıplama aşamasında kalıp içerisine dolan malzeme içinde boşluklar oluşmuştur.

DBEK ile üretilen numunelerde, katkılı alüminaların çamurundan basılan numunelerin yaş mukavemetlerinde de değişimler tespit edilmiştir. Özellikle, kahverengi alüminanın çamurundan basılan numunelerde Tablo 7.7'de görüldüğü gibi diğerlerine göre çok düşük yaş eğme mukavemeti değerleri tespit edilmiştir. Bu ise, toz-bağlayıcı arasındaki bağın katkılarla zayıfladığı yani bağlayıcıların tozları iyi ıslatmadığını göstermektedir.



Şekil 7.11 Karışım tozlarının kümülatif(%) boyut dağılımı



Şekil 7.12 Karışım tozlarının boyut tekrarı(%) dağılımı

Tablo 7.7. Ham üründe yapılan üç noktada yaş eğme mukavemeti testi sonuçları.

Kompozisyon	Saf	Pembe	Kahverengi	%15 ZrO_2'lu
Eğme mukavemeti (MPa)	**9,2 ± 1,0**	**5,5 ± 0,3**	**3,4 ± 0,4**	**7,8 ± 0,4**

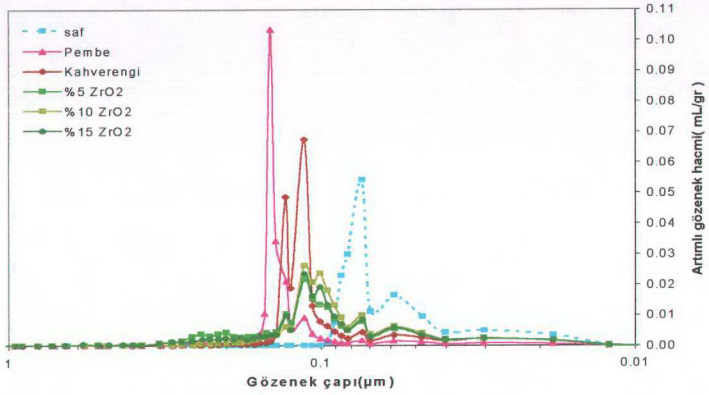
Genel olarak, atkılı alüminadan hazırlanan karışımlar, yüksek viskozite ve zayıf toz-bağlayıcı bağı ile DBEK aşamalarında, düşük akışkanlık, boşluklu yapı, düşük yaş mukavemet, bağlayıcı gidermede çatlama ve patlamalar gibi çeşitli zorluklar meydana getirmiştir.

7.4.4 Katkıların paketlenme yoğunluğuna etkisi

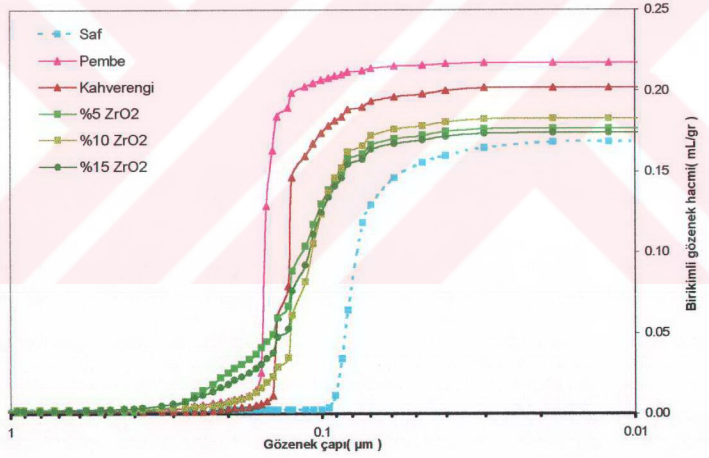
Katkıların yoğunluğa etkisi; şekillendirme sırasında , ısıtma sırasında ve sinterlenme sonrası ölçümlerle incelenmiştir. İlk olarak katkıların şekillendirme aşamasında toz paketlenme seviyesine yaptığı etki cıvalı porozimetre cihazıyla yapılan gözenek ölçümlerinden tespit edilmiştir. İkinci olarak dilatometre cihazında bağlayıcısı giderilmiş numuneler ısıtılarak sinterlenme aşamasında oluşan boyutsal değişimlerden katkıların yoğunlaşmaya etkisi tespit edilmiştir. En son olarak, 1450°C, 1550°C ve 1700°C'de yapılan sinterlemede elde edilen yoğunluklar Arşimet prensibiyle ölçülerek katkıların yoğunluğa etkisi değerlendirilmiştir. Ancak bu değerlendirme bir sonraki bölümde yapılacaktır.

Enjeksiyonda kalıplanan katkılı alümina numuneler saf alumina toza gömülerek 800°C'ye 1°C/dakika ısıtma hızıyla ısıtılıp 1 saat bekletildikten sonra fırında soğutularak bağlayıcıları giderilmiştir. Bağlayıcısı giderilen numunelerde cıvalı porozimetre cihazıyla yapılan gözenek analizi sonuçları, gözenek hacminin gözenek çapına göre değişimi olarak Şekil 7.13a ve b'de verilmiştir. Burada sırasıyla her bir kompozisyondan üretilmiş ürünlerdeki artımlı ve birikimli % gözenek hacminin, gözenek çapına göre değişimi verilmiştir. Şekil 7.13a'da saf alüminaya yapılan katkıların alüminanın gözenek boyutunu sola yani daha büyük gözenek çaplarına ötelediği görülmektedir. Ayrıca en dar ve en fazla artımlı gözenek çapına pembe alüminadan üretilmiş numunenin sahip olduğu görülmektedir. Şekil 13b'de en fazla gözenek hacmine sahip pembe alümina iken en fazla iri gözeneğe %5 ZrO_2'lu alüminanın sahip olduğu görülmektedir. Gözenek analizine ilişkin özet değerler Tablo 7.8'de verilmiştir.

Katkıların ortalama gözenek çapı ve toz paketlenme yoğunluğuna etkisi Şekil 7.14'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Yapılan gözenek ölçümlerinden, DBEK çamuru hazırlanması aşamasında, erimiş bağlayıcı içerisinde karıştırılan tozların değişik süspansiyonlar oluşturduğu anlaşılmıştır. Yapılan katkılara göre her bir



(a)



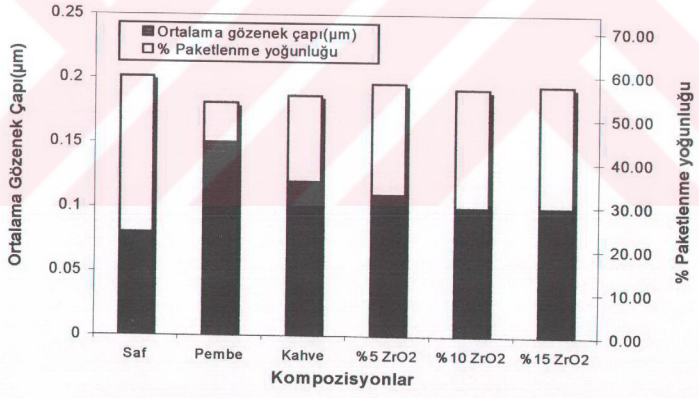
(b)

Şekil 7.13 Katkılı alüminalardan üretilen ürünlerin 800°C'de bağlayıcısı giderildikten sonra cıvalı porozimetre cihazında yapılan gözenek analizi sonuçları: a) artımlı gözenek hacminin gözenek çapına göre dağılımı ve b) birikimli gözenek hacminin gözenek çapına göre dağılımı

Tablo 7.8. 800°C bağlayıcısı giderilmiş katkılı alümina numunelerin paketlenme yoğunluğu, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı değerleri, çapı 45μm ve üstü ve 45μm-15μm arası gözeneklerin sayısı.

Alümina kompozisyon	% Paketlenme yoğunluğu	% Gözenek hacmi	Ortalama gözenek çapı(μm)	Her bir çaptaki gözenek sayısı (gözenek sayısı/gram)	
				≥45μm	45μm-15μm arası
Saf	59.5	40.5	0.08	27	234
Pembe	53.5	46.5	0.15	16	159
Kahverengi	55.3	44.7	0.12	12	191
%5 ZrO2	58.0	42.0	0.11	8	81
%10 ZrO2	56.8	43.2	0.10	41	87
%15 ZrO2	57.6	42.4	0.10	8	245

karışım içerisindeki toz hacim oranı, dolayısıyla paketlenme yoğunluğu ve tozlar arası mesafe değişmiştir. Malzemenin sinterlenmesiyle ulaşılacak yoğunluğun doğrudan toz paketlenmesiyle yani tozların birbirlerine göre konumlarıyla ilgili olduğu bilinmektedir. Arzu edilen durum, tozların mümkün olduğu kadar birbirlerine yakın olması ve gözeneğin tüm yapı içerisinde homojen dağılmasıdır. Bu durumda tozlar birbirlerine daha yakın olduğu için sinterlenme hızı artmakta yani daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede sinterlenme imkanı oluşmaktadır. Ancak katkı ilavesi, tozlar arası mesafeyi attırdığından tüm katkılar için ters etki yapmaktadır.



Şekil 7.14 800°C bağlayıcısı giderilmiş alümina numunelerin paketlenme yoğunluk %'si ve ortalama gözenek çapı değerlerinin alümina kompozisyonunda katkılara bağlı olarak değişimi

Şekil 7.14'den görüldüğü gibi en az gözenek yani en fazla paketlenme yoğunluğu %59.5 değeriyle saf alüminadan üretilen numunelerde ölçülmüştür. Bunun yanında en küçük ortalama gözenek çapı 0.08 μm olarak yine saf alüminadan üretilen ürünlerde ölçülmüştür. İkinci en iyi paketleme yapılabilen %5 ZrO_2 katkılı alümina

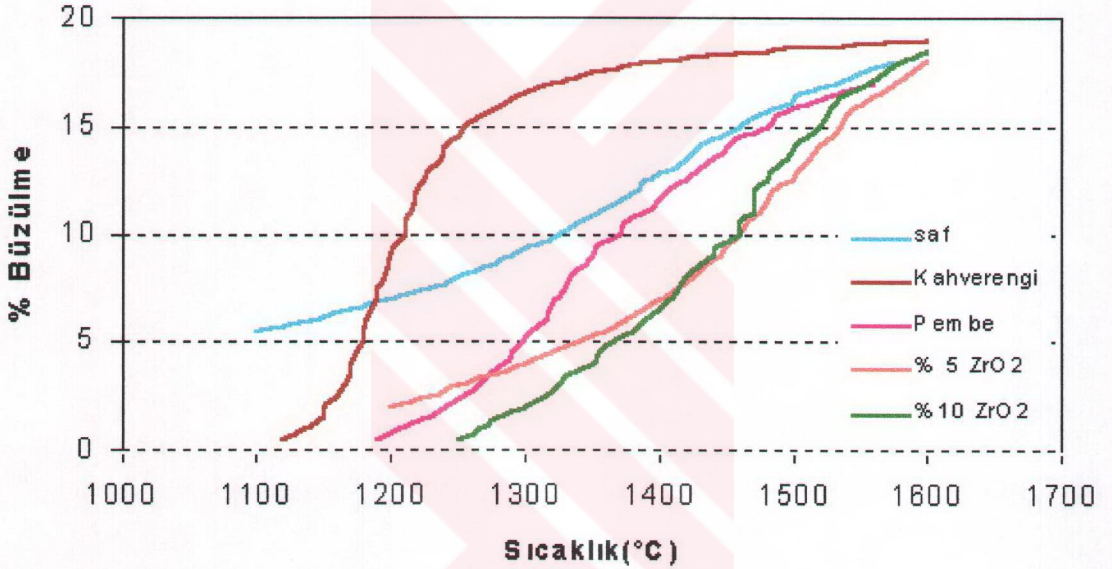
olmuştur. Ancak bununla üretilen ürünlerin ortalama gözenek çapının diğer ZrO_2'lulardan az da olsa büyük olması, ZrO_2 tanelerinin yapıda dağılımı ile ilgilidir. Bu yapıda ZrO_2 taneleri topaklaşarak yapı içerisinde iyi dağılmayıp alümina tozlarıyla etkileşimleri en az düzeyde kalmıştır. Bu durum mikroyapı incelemelerinde tespit edilmiştir. Bu nedenle bu katkı ile üretilen ürünler saf alümina ürüne yakın davranmıştır. Şekil 7.12'de tozlarının tekrarı (%) boyut dağılımı eğrisinde de %5 ZrO_2 içeren karışımın büyük toz boyutlarında diğerlerinden farklı olarak dağılım göstermesi, topaklaşmayı veya iyi dağılım olmadığını göstermektedir

ZrO_2 katkılıların paketlenme yoğunlukları birbirine yakın olmasına rağmen, ZrO_2'lular içinde en düşük paketlenme %10 ZrO_2 içeren katkılı alüminada olmuştur. %10 ZrO_2 içeren karışımdan elde edilen ürünlerin % 15 ZrO_2 içerenden daha fazla gözenek içermesi ve bunun yanında aynı ortalama gözenek çapına sahip olmasının nedeni, homojen ZrO_2. tozu dağılımı olduğu tahmin edilmektedir. Homojen dağılan ZrO_2 tozlarının, alümina tozlarıyla bağlayıcıların uyumunu en fazla bozduğu düşünülmektedir. %10 ZrO_2 katkılıların Şekil 7.12'deki toz boyut tekrar eğrisinde en az iri toz tekrarına sahip olmasından, topaklaşmaların en az olduğu ve homojen bir toz karışımına sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Kahverengi ve pembe alümina ile üretilenlerde daha büyük gözeneklerin olması, bunların bağlayıcı ile çok daha fazla uyumsuz olduğunu göstermektedir. Özellikle pembe alümina 0.15μm ile en büyük ortalama gözenek boyutuna sahip olmuştur, aynı zamanda paketlenme yoğunluğunun da %53.5 ile en düşük değerde olduğu görülmektedir. Gözenek ölçümünün tozlarla bağlayıcılar arasındaki uyum ve tozların karışımının homojenliği hakkında da fikir verdiği görülmektedir.

7.4.5 Katkıların sinterleme sıcaklığına etkisi

Isıtma sırasında katkıların sinterlenmeye etkisi dilatometre cihazında yapılan boyutsal değişimlerden çıkarılan sinterlenme eğrileriyle incelenmiştir. Şekil 7.15'de 1150°C'de bağlayıcısı giderilmiş numunelerin 1600°C'ye 10°C/dak. hızla ısıtılmasıyla büzülme şeklinde oluşan boyutsal değişimin sıcaklığa karşı çizildiği sinterlenme eğrileri verilmiştir. Bu grafiklerde ölçüm sonucu çizilen eğrilerin her bir kompozisyonda farklı büzülme değerlerinde son bulduğu görülmektedir. Örneğin kahverengi alüminadan yapılan numunedeki büzülme %18 değerlerine ulaşırken, saf alüminadan yapılan numunenin büzülmesi %12.5 olarak ölçülmüştür. Bu farklı toplam % büzülmeler iki nedenden dolayı olmaktadır. Bunlar; 1) Ölçümden önce bazı katkıların bağlayıcı giderme işleminin yapıldığı 1150°C'de, belirli bir ön sinterlenme meydana getirmiş olmasından, 2) Her bir katkının farklı maksimum



Şekil 7.15 Bağlayıcısı 1150°C'de giderilmiş ve dilatometre cihazında 1600°C'ye 10°C/dak ısıtma hızıyla ısıtılan numunelerdeki % büzülmelerinin, sıcaklığa göre değişimi

YÜKSEKÖĞRETİM KURULU

yoğunlaşma değerlerine ulaşılmasına neden olmasından. Bu nedenlerden dolayı bağlayıcı gidermede önceden yoğunlaşanlar ve teorik yoğunluktan çok daha düşük yoğunlaşma oluşturanlar daha az % büzülme göstermektedir. En yüksek toz paketlenme meydana getiren saf ve %5 ZrO_2'lu katkılıların, en az toplam % büzülme gösteren komposizyonlar olduğu, sinterlenme eğrisinden görülmektedir.

Şekil 7.15'de görülen sinterlenme eğrilerinde ilk olarak göze çarpan husus, kahverengi kompozisyonun diğerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmesidir. Bu kompozisyonlardaki katkıların(TiO_2 ve MnO_2) 1150°C'den sonra aktif hale geçip yapının düşük toz paketlenmesine sahip olmasına rağmen sinterlenmeyi hızlandırarak 1250°C'de büyük oranda tamamladığı görülmektedir. Pembe alüminanın(MgO ve Cr_2O_3 katkılı) ikinci olarak en hızlı sinterlemeyi gösterdiği, sinterlenmeye 1250°C civarında başlayıp 1500°C'de büyük oranla tamamlandığı görülmektedir. ZrO_2 katkılılarda ise, az katkı içerenlerin yüksek toz paketlenmesine sahip olmalarından doğan avantajın düşük sıcaklıklarda etkili olduğu, ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldığında katkının artmasıyla sinterlemenin hızlandığı görülmektedir.

Sinterlenme eğrilerinden katkıların iki farklı şekilde sinterlenme mekanizması oluşturduğu tespit edilmiştir. Saf ve ZrO_2'lu alüminalar katı hal yayınması ile sinterlenirken, kahverengi ve pembe alüminalar sıvı faz sinterlenmesi ile sinterlenmiştir.

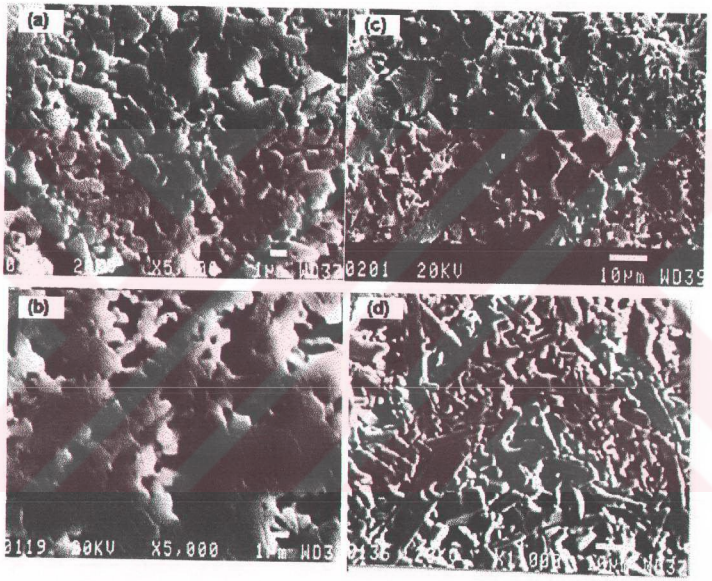
7.5 Katkıların ve Sinterleme Sıcaklığının Alüminanın Fiziksel Özelliklere Etkisi

7.5.1 Katkıların ve sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi

Katkıların alüminanın mikroyapısına etkisi, yapılan katkılara göre pembe(Cr_2O_3, MgO), kahverengi(MnO_2, TiO_2) ve ZrO_2(%5, %10 ve %15) olarak incelenerek saf alümina mikroyapısıyla karşılaştırılmıştır. Tüm kompozisyonların 1450°C,1550°C ve 1700°C'lerdeki sinterleme sıcaklıklarına ait mikroyapı fotoğrafları Ek C'de verilmiştir.

1450°C'de sinterlenmiş pembe katkılı alüminanın mikroyapısı Şekil 7.16a'da görüldüğü gibi homojen ve yoğundur. Bölüm 3.2.6'da belirtildiği gibi yapılan çalışmalarda Cr_2O_3 katkısının tane büyümesini önleyici etkisinden[74] söz edilmesine rağmen Şekil 7.16b'de görüldüğü gibi 1550°C'de sinterlenmiş saf alümina mikroyapısına göre daha yoğun ve ona yakın tane çapındadır. 1550°C'de sinterlenmiş pembe alüminanın Şekil 16c'de verilen kırık yüzey fotoğrafında tane sınırlarında çizgi halinde görünen camsı fazın SEM'de yapılan analizinde Cr, Si ve

Mg içerdiği anlaşılmıştır(Şekil 7.17). Endüstride kullanılan pembe alüminaların analizinde rastlanan[24], bu çalışmada da karışım kavanozundan geldiği tahmin edilen, SiO_2 ile Cr_2O_3 ve MgO'ın camsı faz yapıp tanelerin saf alüminaya göre daha büyük, homojen ve yoğun olmasını sağladığı görülmektedir. Ancak sadece tek başına Cr_2O_3 katkısının(%1.5≤) katkı oranına ve sinter sıcaklığına(1550 ≤) bağlı olarak tane büyümesine neden olduğu belirlenmiştir[108]. Pembe alüminanın sinterleme sıcaklığının 1700°C'ye kadar çıkarılmasıyla tane büyümesinin ve gözenek miktarının daha da arttığı görülmüştür(Şekil B.2c). Kahverengi alüminanın sinterlenmeye 1150°C'lerde başlaması ile birlikte tane büyümesi de başlamıştır.

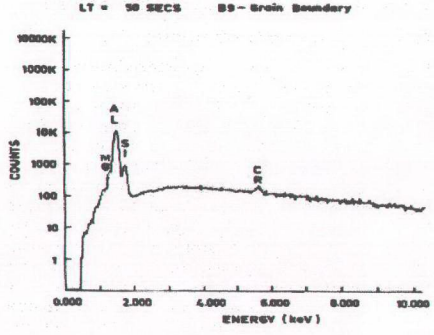


Şekil 7.16 SEM fotoğrafları a) 1450°C'de sinterlenmiş pembe alümina, b)1550°C'de sinterlenmiş saf alümina, c)1550°C'de sinterlenmiş pembe alümina kırık yüzeyi, d)1550°C'de sinterlenmiş kahverengi alümina mikroyapısı

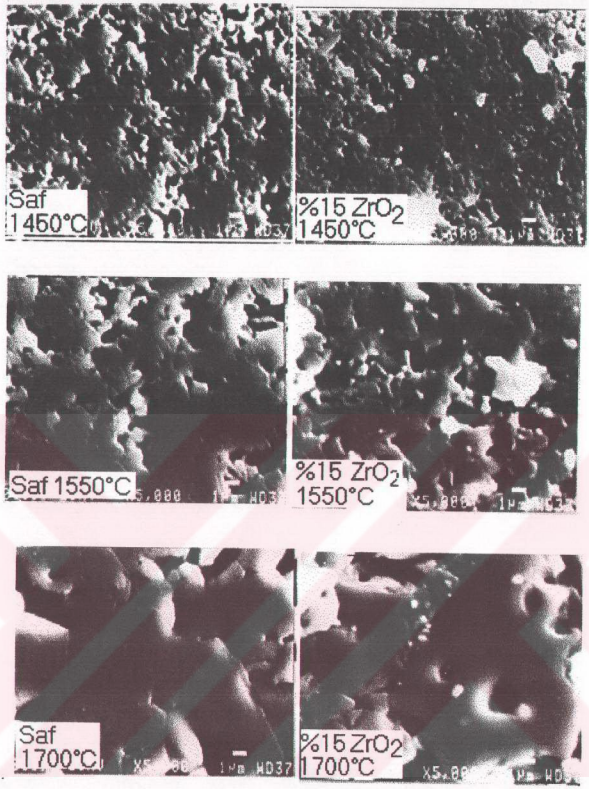
Sıvı faz sinterlenmesinden dolayı sinterlenme sıcaklığının 1450°C'den 1550°C'ye çıkmasıyla, tane çapının yaklaşık iki katına kadar büyüdüğü görülmektedir. Şekil 7.16'da kahverengi alüminanın mikroyapısı, saf ve pembe alümünayla kıyaslandığında, kahverengi alüminada tanelerin uzamış, tane içi ve taneler arası gözenekli ve homojen olmayan bir mikroyapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu çalışmadaki oranlara yakın oranlarda MnO_2 ve TiO_2 katkısıyla 1250°C'de

yoğunlaşmanın sağlandığı katkılı alüminalarda yapılan bir çalışmada da benzer mikroyapının bulunduğu belirtilmiştir[24].

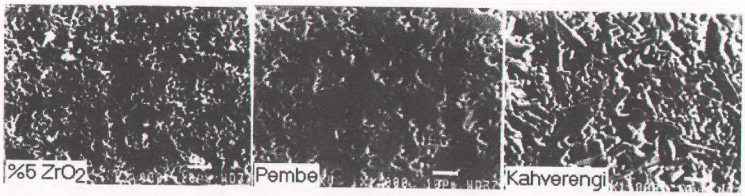
Alüminaya katılan ZrO_2 tanelerinin alümina tane sınırlarında katyon difüzyonu ile alümina tanelerinin büyümesini durdurduğu ve bunun ZrO_2 miktarı ile doğru orantılı olduğu ileri sürülmektedir[106]. Ancak bu etkinin 1450°C'de sinterlenen ürünler için doğru olduğu, fakat Şekil 7.14'de görüldüğü gibi 1470°C'den yukarıda tam tersi olduğu belirlenmiştir. Şekil 7.17'de görüldüğü gibi 1700°C'de sinterlenen ZrO_2 katkılı alüminanın tanelerinin ortalama boyutu, aynı sıcaklıkta sinterlenen saf alüminaya göre daha büyüktür. 1450°C sinterlenen numunelerde ise ZrO_2 katkılı alüminanın tane boyutu daha küçüktür. Bunun nedeni, 1450°C'de sinterlenen ZrO_2 katkılı aluminadaki ZrO_2 tanelerinin, alumina tanelerinin birbirlerine olan temasını azaltmasıyla yoğunlaşmayan alüminanın taneleri küçük kalmıştır. Yapılan katkıların ve karışım kavanozunun aşınmasından dolayı girenlerin alüminayla yeni bir faz oluşturup oluşturmadıklarına 1700°C'de sinterlenmiş ürünlerde X-ışınları cihazıyla faz analizi yapılarak bakılmıştır. X-ışınları cihazıyla yapılan ölçümde, ürünlerin içerisinde karıştırma kavanozunun yüzeyinden aşınarak girdiği tahmin edilen SiO_2 (kuvars) fazına rastlanmıştır. Ancak başka bir faza Ek-D'de verilen faz analizi sonuçlarından da görüldüğü gibi rastlanılamamıştır, Şekil 7.18'de görüldüğü gibi, alüminaya katılan ZrO_2 miktarı %15'e kadar artırılmasına rağmen 1550°C'de yapılan sinterleme işleminde alüminanın tane büyüklüğünü değiştirmemiştir. Şekil 7.19'da pembe alüminanın %5 ZrO_2 katkılı ve kahverengi alüminaya göre daha iyi sinterlendiği ve aynı şekilde çok ince taneli bir mikroyapı oluşturduğu görülmektedir. Bu nedenle de pembe alümina fiziksel özelliklerde en yüksek değer veren kompozisyon olmuştur.



Şekil 7.17 1550°C sinterlenen pembe alüminanın tane sınırlarındaki camsı fazda SEM'de yapılan elemental analiz spekturumu



Şekil 7.18 1450°C , 1550°C ve 1700°C'de sinterlenmiş saf ve %15 ZrO_2 katkılı numunelerin SEM mikrografları



Şekil 7.19 1550°C'de sinterlenen %5 ZrO_2 katkılı, pembe ve kahverengi alüminaların SEM görüntüleri

7.5.2 Katkıların ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın yoğunluğuna etkisi

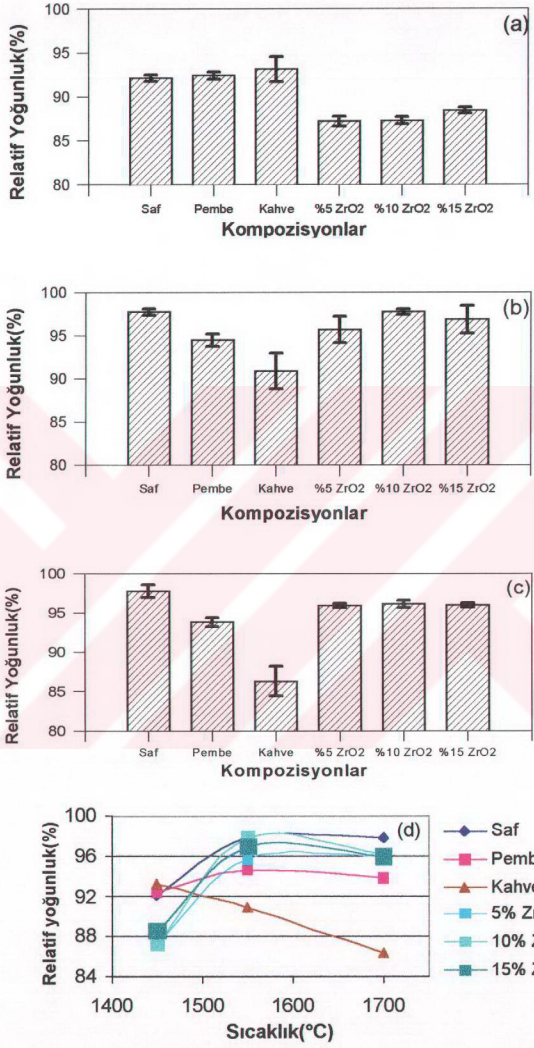
Katkılı aluminaların yoğunluk değerleri Tablo 7.9'da verilmiş ve grafiksel olarak Şekil 7.20'de gösterilmiştir.

Tablo 7.9. Katkılı alüminaların yoğunluk değerleri.

Katkılı Alümina	% Relatif Yoğunluk		
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)		
	1450°C	1550°C	1700°C
Saf	**92,1** ±0,3	**97,8** ±0,3	**97,8** ±0,6
Pembe	**92,4** ±0,3	**94,5** ±0,5	**93,8** ±0,4
Kahverengi	**93.1** ±1.0	**90.9**±1.5	**86.3**±1.4
%5 ZrO_2'lu	**87,2** ±0,4	**95,7** ±1,1	**95,9** ±0,2
%10 ZrO_2'lu	**87,3** ±0,3	**97,8** ±0,2	**96,1** ±0,3
%15 ZrO_2'lu	**88,4** ±0,2	**96,9** ±1,2	**96,0** ±0,2

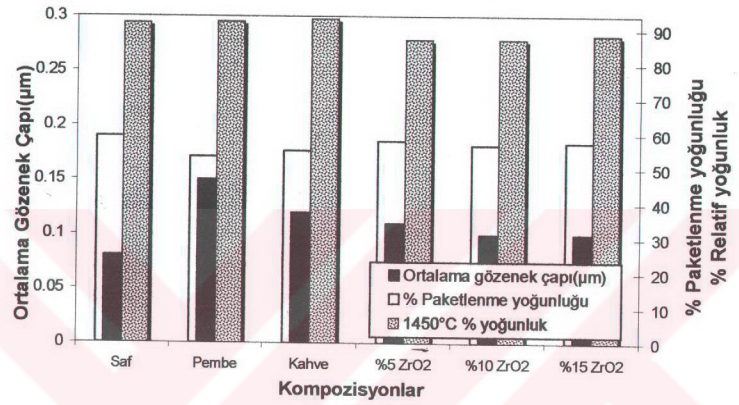
Şekil 7.20a'da 1450°C'de sinterlenen tüm katkılı alüminaların relatif yoğunlukları verilmiştir. Burada saf, pembe ve kahverengi alümina kompozisyonları %92 yoğunluk mertebelerine ulaşmasına rağmen ZrO_2 katkılı olanların %88 civarında relatif yoğunluk değerine sahip oldukları görünmektedir. 1450°C'de yapılan sinterlenmede kahverengi alüminanın ölçülen yoğunluk değerlerinde %1.0'lik sapma ile diğerlerindeki ortalama %0.3'lük sapmadan çok daha geniş bir aralığa sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, şekillendirme aşamasında oluşan hava kabarcıklarının giderilemeyip kontrolsuz bir şekilde parça içine taşınmasından kaynaklanmaktadır. Numunedeki bu hava kabarcıkları, sinterleme sırasında yumuşayan malzemede genleşme yaparak hacmini genişletip, yoğunluğun düşmesine sebep olmaktadır[13]. Bunların miktarları her bir numunede farklı olduğu için yoğunluk değerlerinde de farklılaşmalar oluşmaktadır. İncelenen sinterleme sıcaklığında ZrO_2 miktarında artış ile az da olsa genelde yoğunlaşmanın arttığı gözlenmektedir.

1450°C'de sinterlenmiş ürünlerin yoğunluklarının, ham üründeki paketleme yoğunluğu ile doğru orantılı ve ortalama gözenek çapının artışıyla ters orantılı olması gerekirken Şekil 7.21'de böyle olmadığı görülmektedir. Pembe ve kahverengi alüminadan üretilen ürünlerin düşük toz paketlenmesine ve yüksek ortalama gözenek çapına sahip olmasına rağmen, 1450°C'de sinterlendiğinde diğer katkılı alüminalardan daha yüksek yoğunluk değerlerine ulaştıkları Şekil 7.21'de görülmektedir. Yoğunluklardaki bu durum, katkıların düşük toz paketlenmesiyle yoğunlaşmada oluşturdukları dezavantajdan daha büyük bir katkıyı sıvı faz sinterlenmesiyle getirmelerinden kaynaklanmaktadır. En erken yoğunlaşmaya başlayan kahverengi alümina sıvı faz etkisiyle en yüksek yoğunluğa ilk önce ulaşmıştır. 1450°C'de sinterlenen ürünlerde yoğunluğun en düşük ZrO_2'lu



Şekil 7.20 Farklı kompozisyondan üretilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina örneklerde yoğunluk değerlerinin karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C,d)yoğunluğa sıcaklığının etkisi

numunelerde elde edilmesi, katkının sinterlemedeki etkisinin paketlemede ortaya koyduğu etkiden daha baskın hale geldiğini göstermektedir. Bir başka deyişle, tüm katkılı alümina seramikler ortalama %55 paketleme ile 1450°C'de belirli bir sinterlenme oluşturabilmektedir. Katkının alümina ile oluşturacağı etkileşim, sinterlenme sonrası elde edilecek yoğunluğun seviyesinde daha belirleyici etken olmaktadır.



Şekil 7.21 800°C'de bağlayıcısı giderilmiş katkılı alümina numunelerin paketlenme %'si ve ortalama gözenek çapı değerlerinin kompozisyona göre değişimi ve 1450°C'de sinterlenmiş numunelerin relatif yoğunluk değerleri

Şekil 7.20b'de 1550°C'de sinterlenen numunelerin relatif yoğunlukları verilmiştir. 1550°C'de sinterlenen numunelerin yoğunluk değerleri kompozisyondan kompozisyona çok farklılıklar göstermiştir. Burada saf alümina %98, pembe alümina %94 ve kahverengi alümina %91 yoğunluk mertebelerine ulaşmasına rağmen ZrO_2'lu olanların alümina relatif yoğunluklarının %96-98 mertebelerinde oldukları görülmektedir.

Tablo 7.9'da 1550°C'de sinterlenmiş kahverengi alüminanın yoğunluk değerinde %1.5'luk bir değer ile diğerlerinden daha geniş sapma olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıkta sıvı faz oluşturan alüminaların yoğunluklarının düşmesi gözenek genişlemesinden kaynaklanmaktadır[13]. %5 ve %15 ZrO_2 içeren karışımların yoğunluk değerlerinde de geniş sapma olması bunların homojen bir tane ve gözenek dağılımına sahip olmamalarından kaynaklanmaktadır.

Şekil 7.20c'de 1700°C'de sinterlenen numunelerin relatif yoğunlukları verilmiştir. Bu sıcaklıktaki yoğunluk değerleri, kompozisyondan kompozisyona çok farklılıklar göstermiştir. Burada saf alümina %98, pembe alümina %94 ve kahverengi alümina %86 yoğunluk mertebelerindedir. ZrO_2 katkılı alüminaların relatif yoğunluk değerlerinin %96 mertebelerinde ve birbirlerine çok yakın oldukları görülmektedir.

Kahverengi alüminanın 1700°C'de sinterlendiğindeki yoğunluk değerinin, 1450°C ve 1550°C'de sinterlenenlerde de görüldüğü gibi diğerlerine göre daha geniş bir sapma aralığına(%1.4) sahip olduğu görülmektedir. ZrO_2 katkılıların da yoğunluğunun katkı miktarına bağlı olarak 1550°C'den 1700°C çıkıldığında az da olsa düşmesi bunların da sıvı faz oluşturduklarını göstermektedir. Ancak X-ışınlarıyla yapılan faz analizinde her hangi bir kristal fazına rastlanmamıştır.

Sinterlenme sıcaklığının katkılı alüminanın yoğunluğuna etkisini gösteren Şekil 7.20d'de, kahverengi alümina hariç sinterlenme sıcaklığının 1550°C'ye yükseltilmesiyle yoğunluklar artmıştır. En yüksek yoğunluk değeri olan %97.8'e 1550°C'de sinterlenen bir çok üründe ulaşılmıştır. Sinterlenme sıcaklığının 1700°C'ye yükseltilmesiyle yoğunlukların az da olsa azaldığı görülmektedir. 1700°C'de sinterlenenler içerisinde kahverengi alüminanın en düşük yoğunluk değerine sahip olduğu görülmektedir. Diğer katkılı alüminalardan farklı olarak kahverengi alüminanın yoğunluğu sinterlenme sıcaklığındaki artışla devamlı olarak düşmüştür. Kahverengi alüminanın 1450°C'de en yüksek yoğunluk değerine ulaşması ve bu sıcaklığın üzerindeki sinterlenmelerde, artan sıcaklıkla sıvı faz viskozitesindeki düşüş ve üretim hatası olan gözenekteki gaz basıncının artmasının yol açtığı sürekli gözenek büyümesi ile yoğunlukta azalma olmaktadır.

7.5.3 Katkıların ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın sertliğine etkisi

Katkılı aluminaların sertlik değerleri Tablo 7.10'da verilmiş ve grafiksel olarak Şekil 7.22'de gösterilmiştir.

Tablo 7.10. Katkılı alüminaların sertlik değerleri.

Katkılı Alümina	Sertlik (Vickers, kg/mm^2)		
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)		
	1450°C	1550°C	1700°C
Saf	**1874**± 8	**1940** ±10	**2145** ±15
Pembe	**1496**± 6	**1368** ±4	**1186** ± 7
Kahverengi	**903**±4	**1196**±5	**1219**± 7
%5 ZrO_2	**1006**±3	**2024** ±10	**2097** ± 9
%10 ZrO_2	**1073**±4	**1564** ±6	**1259** ± 6
%15 ZrO_2	**992**±4	**1394** ±6	**1061** ± 6

Şekil 7.22a'da 1450°C'de sinterlenen tüm kompozisyonların sertlik değerleri verilmiştir. Saf alümina 1874 kg/mm^2 sertlik değeriyle en yüksek sertliğe sahip malzemedir. Daha sonra 1496 kg/mm^2 sertlik değeri ile pembe alümina gelmektedir. Diğer kompozisyonların sertliklerinin 1000 kg/mm^2 civarında oldukları gözlenmektedir. Kahverengi alüminanın 903 kg/mm^2 değeriyle en düşük sertlikte olduğu görülmektedir.

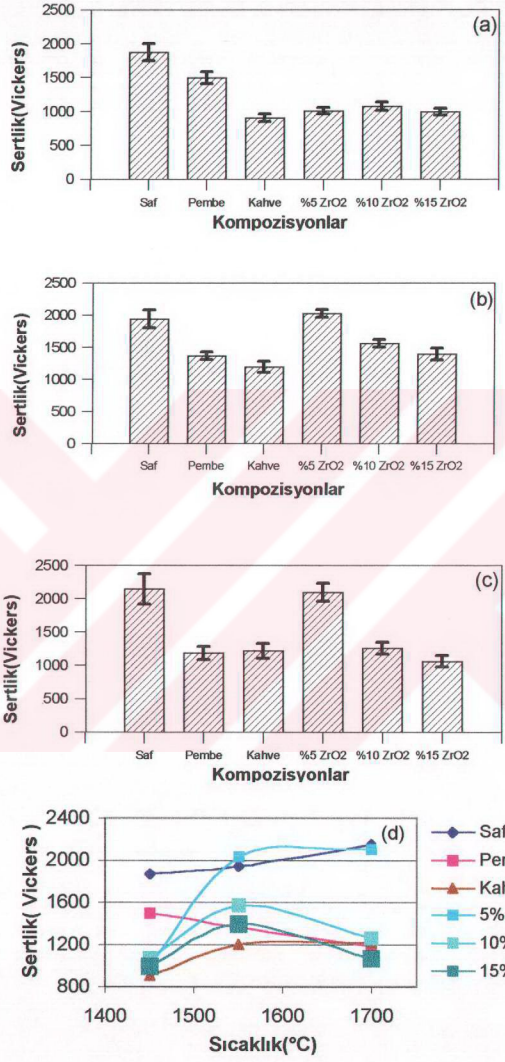
Şekil 7.22b'te 1550°C'de sinterlenen tüm kompozisyonların sertlik değerleri verilmiştir. Bu sıcaklıktaki sertlik değerleri kompozisyondan kompozisyona çok farklılıklar göstermiştir. Bu sıcaklıkta saf, pembe, ve kahverengi alüminaların genelde 1450°C'deki sertlik derecesine yakın sertlik değerlerine sahip oldukları tespit edilmesine karşın, ZrO_2'lu olanların sertliklerinin arttığı gözlenmektedir. %5 ZrO_2'lu alüminanın sertliği 2024 kg/mm^2 değerine çıkarak en fazla artmıştır. %15 ZrO_2'lu alüminanın sertliği ise 1394 kg/mm^2 değerindedir.

Şekil 7.22c'de 1700°C'de sinterlenen tüm kompozisyonların sertlik değerleri verilmiştir. Bu sıcaklıktaki sertlik değerleri, saf ve % 5 ZrO_2'lu alümina kompozisyon için 2100 kg/mm^2 değerleri civarında, diğer 4 kompozisyon için ise 1200 kg/mm^2 civarındadır.

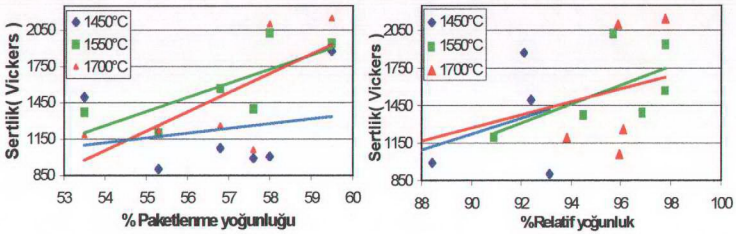
Sinterlenme sıcaklığının katkılı alüminanın sertliğine olan etkisi Şekil 7.22d'de görülmektedir. Genel olarak sıcaklığın 1550°C'ye kadar artmasıyla sertlikler artmıştır. Ancak saf alümina dışında tüm kompozisyonların sertlikleri 1700°C'ye çıktığında düşmüştür. En yüksek sertlik değeri 1700°C'de sinterlenen saf alümina numunede 2145 kg/mm^2 değeriyle elde edilmiştir. Genel olarak 1550°C'de yapılan sinterlenmede en yüksek sertlikler elde edilmiştir. Saf alüminanın 1700°C'de sertliği artmakla birlikte 1550°C'de sinterlendiğindeki sertliğinin çok fazla değişmediği görülmüştür.

Bu çalışmada incelenen katkılı alümina kompozisyonları içinde saf alüminanın diğerlerine göre sertlik açısından en iyi değerde olduğu görülmektedir. Katkıların saf alüminanın sertliğini azalttığı görülmektedir. Saf alüminaya yapılan ZrO_2 katkısı arttıkça sertliğin düştüğü görülmüştür. Ayrıca saf alüminaya en yakın sertlik değerine sahip olan kompozisyon, % 5 ZrO_2 katkılı olandır.

Genelde incelenen alümina kompozisyonların sertliğinin ham üründeki toz paketlenmesi ve sinter yoğunluğuyla doğru orantılı olarak arttığı Şekil 7.23'te görülmektedir.



Şekil 7.22 Farklı kompozisyondan üretilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina örneklerde sertlik değerlerinin karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C,d)sertliğe sıcaklığının etkisi



Şekil 7.23 Farklı sıcaklıklarda(1450°C, 1550°C ve 1700°C) sinterlenen saf ve katkılı alümina seramiklerin sertliklerinin a)%Paketlenme yoğunluğu ve, b)% Relatif yoğunluk değerleriyle değişimi.

7.5.4 Katkıların ve sinterlenme sıcaklığının alüminanın mukavemetine etkisi

Katkılı alüminaların eğme mukavemeti değerleri Tablo 7.11'de verilmiş, grafiksel olarak ta Şekil 7.24'te gösterilmiştir.

Tablo 7.11. Katkılı alüminaların eğme mukavemeti değerleri.

Katkılı Alümina	Mukavemet (MPa)		
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)		
	1450°C	1550°C	1700°C
Saf	**213** ± *21*	**245** ± *16*	**228** ± *14*
Pembe	**446** ± 38	**649** ± *46*	**261** ±*14*
Kahverengi	**304**± *23*	**196**± *32*	**193** ± *49*
%5 ZrO_2	**210**± *21*	**395** ± *24*	**268** ± *15*
%10 ZrO_2	**222** ± *16*	**289** ± *21*	**160** ± 5
%15 ZrO_2	**291** ± *24*	**281** ± *28*	**202** ± *11*

1450°C'de sinterlenen katkılı alüminaların Şekil 7.24a'da verilen eğme mukavemeti değerleri karşılaştırıldığında, pembe alüminanın 445,5 MPa mukavemet değeriyle en yüksek mukavemete sahip olduğu, ikinci olarak 304 MPa'lık mukavemet değeriyle kahverengi alüminanın geldiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta sinterlenen diğer kompozisyonların mukavemetleri 210-290 MPa aralığındadır. ZrO_2'lu kompozisyonların mukavemetlerinin bir birine yakın ve en alt seviyelerde olduğu görülmektedir. Bu durum düşük relatif yoğunluk değerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

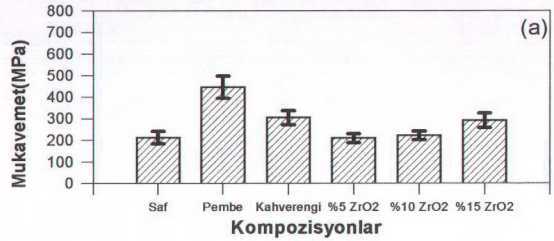
Şekil 7.24b'de 1550°C'de sinterlenen katkılı alüminaların mukavemet değerleri verilmiştir. Bu sıcaklıktaki mukavemet değerleri kompozisyona göre çok farklılıklar göstermiştir. Burada pembe alümina 649MPa değeriyle en yüksek, %5 ZrO_2 içeren

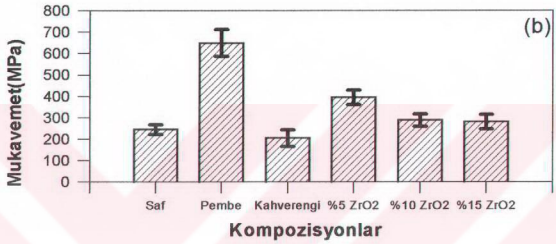
alümina 394MPa değeriyle ikinci en yüksek mukavemet değerine sahiptir. Kahverengi alüminanın 196MPa değeriyle en düşük mukavemete sahip olduğu tespit edilmiştir. %10 ve %15 ZrO_2'lu olanların 280MPa, saf alüminanın ise 245MPa mukavemet değerine sahip olduğu görülmektedir. ZrO_2'lu kompozisyonların içerdikleri iri gözenek sayısına bağlı olarak mukavemet değerlerinde değişmeler olduğu tespit edilmiştir. En fazla sayıda iri gözenek içeren %5 ZrO_2'lu alümina en düşük mukavemet değerine sahip olmuştur.

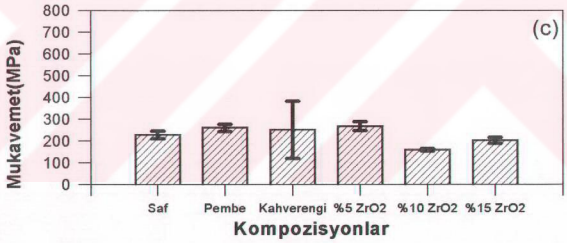
Şekil 7.24c'de 1700°C'da sinterlenen katkılı alüminaların mukavemet değerleri verilmiştir. Bu sıcaklıktaki mukavemet değerleri yapılan katkıya göre çok farklılıklar göstermiştir. Burada %5 ZrO_2 içeren alüminanın 268MPa değeriyle en yüksek, 260MPa değeriyle pembe alüminanın ikinci en yüksek mukavemete sahip olduğu görülmektedir. %10 ZrO_2'lu alüminanın 160MPa değeriyle en düşük mukavemete sahip olduğu belirlenmiştir. 1700°C'de sinterlenen alüminalarda katkı yapılmasının saf alüminanın 228 MPa mukavemetinde çok önemli bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Bu sıcaklıkta yapılan sinterlenme işlemi sonucunda ürünlerin mukavemetlerinin düşmesine, ekte verilen Şekil C'deki mikroyapı fotograflarında görüldüğü gibi gözenek ve tane büyümesi yol açmıştır.

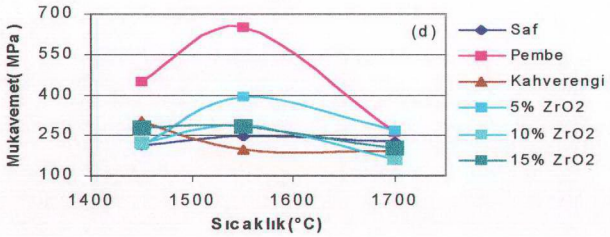
Şekil 7.24d'de görüldüğü gibi sıcaklığın 1550°C'ye artmasıyla kahverengi alümina hariç diğer tüm kompozisyonlar için mukavemet artmıştır. Ancak sinterleme sıcaklığının 1700°C'ye çıkarılmasıyla tüm ürünlerin mukavemeti düşmüştür. Mukavemet değerlerinin 1550°C'de sinterlenen ürünlerde en yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek mukavemet değeri 1550°C'de sinterlenen pembe alüminadan üretilen ürünlerde 649MPa değeriyle elde edilmiştir. En düşük mukavemet değeri ise 160MPa değeriyle %10 ZrO_2 içeren kompozisyonlardan üretilen ürünlerde elde edilmiştir.

Genel olarak, pembe alüminanın yüksek mukavemete sahip olmasına, homojen ve küçük taneli mikroyapısında nispeten az sayıda iri gözenek bulunmasının yol açtığı tahmin edilmektedir. Yapılan katkıların alüminanın yoğunluk ve sertliğini düşürdüğü tespit edilmiştir. Pembe alümina için yapılan katkılar ile relatif yoğunluk %94.5 üzerine çıkmamıştır. Katkılar alüminanın mukavemetini önemli ölçüde yükseltmiştir. Saf alümina ürünlerde 250MPa olan mukavemet, pembe alüminadan üretilen ürünlerde 650MPa'a çıkmıştır. ZrO_2 katkısı alüminanın mukavemetini az bir miktar yükseltmesi dışında, diğer incelenen özelliklerini azaltmıştır. İncelenen tüm özellikler için genelde en yüksek değerler 1550°C'de sinterlenen ürünlerde elde edildiğinden, optimum sinterleme sıcaklığının 1550°C olduğu sonucuna varılmıştır.









Şekil 7.24 Farklı kompozisyondan üretilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş alümina örneklerde mukavemet değerlerinin karşılaştırılması a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C,d)mukavemete sıcaklığının etkisi

7.6 Alüminanın Aşınmadaki Performansına Kullanım Süresinin, Sinterleme Sıcaklığının ve Katkıların Etkisi

Çarpan tozların oluşturduğu aşındırmaya karşı, alüminanın göstermiş olduğu performansa katkıların etkisi, bir endüstriyel uygulama ile incelenmiştir. Bu amaçla altı ayrı kompozisyondan imal edilmiş deflektörler 1450°C, 1550°C ve 1700°C'de sinterlenerek Ardem Pişirici Cihazları A.Ş.'nin müsaade etmesi ile GEMA VOLSTATIC firmasının üretmiş olduğu elektrostatik emaye tozu kaplama cihazına aynı üretim bandına takılmıştır. Kullanımdaki deflektörler 85. gün, 156. gün ve 216. gün sonunda cihazdan sökülmüş ve ağırlıkları hassas bir terazi(±10mg) ile ölçülmüştür. Deflektörlerin kullanılmadan önceki ağırlıkları ve kullanımla meydana gelen % ağırlık kayıpları ve hacim kayıpları Tablo 7.12'de verilmiştir. Test sonucu cihazdan sökülen deflektörlerde gözle yapılan fiziksel incelemede, ağırlıklı olarak malzeme kaybının sınırlı bir bölgede olduğu tespit edilmiştir. Emaye tozunun direkt olarak deflektörün yüzeyine çarptığı kısımlarda meydana getirdiği bu aşınma, çekilen fotoğraflarla da tespit edilmiştir.

Tablo 7.12. Katkılı alümina deflektörlerin performans deneyi sonucundaki ağırlıkları.

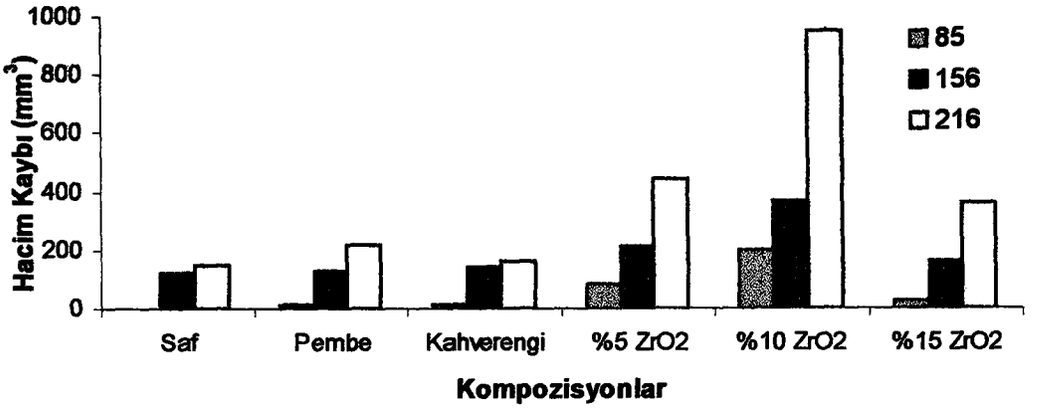
Kompozisyon	Sinterleme sıcaklığı	Ağırlık(gr)	Süre(Gün)					
			Ağırlık kaybı(gr)			Hacim kaybı(mm^3)		
			85	156	216	85	156	216
Saf	1450°C	11.10	0.00	0.45	0.54	0.0	122.6	146.0
	1550°C	11.16	0.06	0.44	0.49	15.6	114.3	128.8
	1700°C	11.09	0.08	0.31	0.33	20.6	79.7	84.8
Pembe	1450°C	10.56	0.04	0.49	0.83	11.0	128.9	216.7
	1550°C	10.52	0.13	0.53	0.59	32.0	133.5	148.4
	1700°C	10.47	0.10	0.49	0.74	24.3	124.3	188.1
Kahverengi	1450°C	11.14	0.04	0.51	0.59	10.8	138.2	160.6
	1550°C	11.05	0.17	0.30	0.34	47.8	84.3	95.3
	1700°C	10.81	0.01	0.50	0.91	2.8	139.5	166.9
%5 ZrO_2	1450°C	11.29	0.29	0.75	1.54	81.7	214.1	440.0
	1550°C	11.16	0.06	0.34	0.43	15.4	87.2	110.8
	1700°C	11.22	0.02	0.42	0.91	5.1	107.7	235.9
%10 ZrO_2	1450°C	11.80	0.66	1.22	3.18	195.9	363.7	947.1
	1550°C	11.76	0.03	0.81	1.04	7.6	218.8	279.4
	1700°C	11.82	0.11	0.87	1.21	30.5	236.0	326.9
%15 ZrO_2	1450°C	11.40	0.10	0.56	1.29	27.2	157.8	359.7
	1550°C	11.43	0.03	0.40	0.44	7.5	102.4	112.1
	1700°C	11.43	0.07	0.58	1.10	17.4	149.4	282.4

7.6.1 Kullanım süresinin alüminanın performansına etkisi

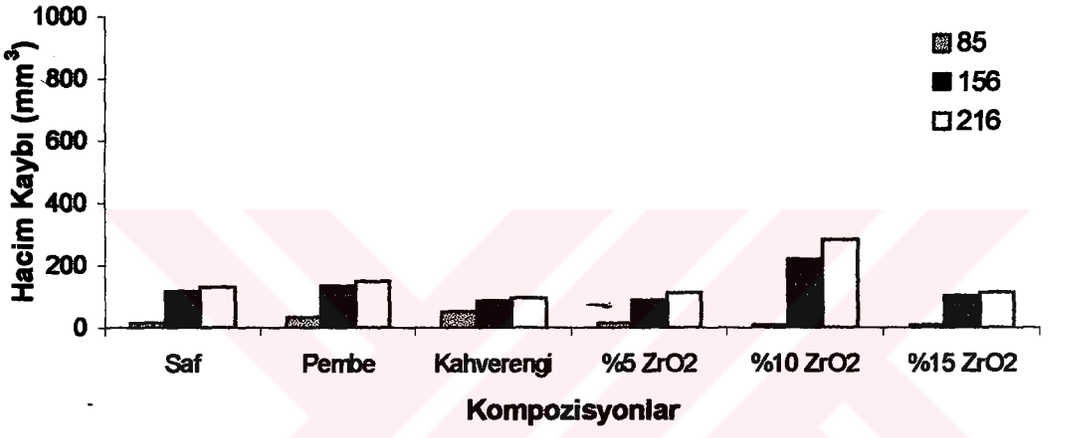
Şekil 7.25a'da 1450°C'de sinterlenen deflektörlerde emaye tozu püskürtme işleminde kullanım süresine bağlı olarak ölçülen hacim kayıpları görülmektedir. Burada en fazla aşınmayı 947mm^3 hacim kaybı ile %10 ZrO_2 içeren alümina 216 gün sonunda göstermiştir. En az aşınma kaybı ise saf alüminada görülmüştür. %10 ZrO_2'lu alümina dışındakilerin, 85 ve 156 gün sonundaki hacim kayıpları karşılaştırıldığında katkıların fazla etkili olmadığı ve hacim kayıplarının 85 gün sonunda 50mm^3, 156 gün sonunda 200mm^3 civarında bir birlerine yakın olduğu görülmektedir. 216 gün sonunda aşınma ile meydana gelen hacim kayıplarında alüminaya yapılan katkıların olumsuz yönde önemli etkisi olduğu görülmektedir. 1550°C ve 1700°C'de sinterlenenlere kıyasla 1450°C'de sinterlenen alüminaların aşınma kayıpları deney süresi uzadıkça daha belirgin olarak artmıştır.

Şekil 7.25b'de, 1550°C'de sinterlenen alümina deflektörlerin hacim kayıplarının, yapılan katkılara ve emaye tozu püskürtme işlemindeki kullanım süresine göre değişimi verilmiştir. En fazla hacim kaybı 279mm^3 değeriyle %10 ZrO_2 içeren aluminadan üretilen deflektörde 216 gün sonunda olmuştur. 216 gün sonunda en az aşınma kaybı ise 95.3mm^3 değeri ile kahverengi alüminadan üretilende olmuştur. Tüm kompozisyonların ağırlık kaybının 156 günden sonra belirli bir seviyeye geldiği ancak sürenin 216 güne kadar uzatılmasının aşınma kayıplarını çok fazla değiştirmediği görülmektedir.

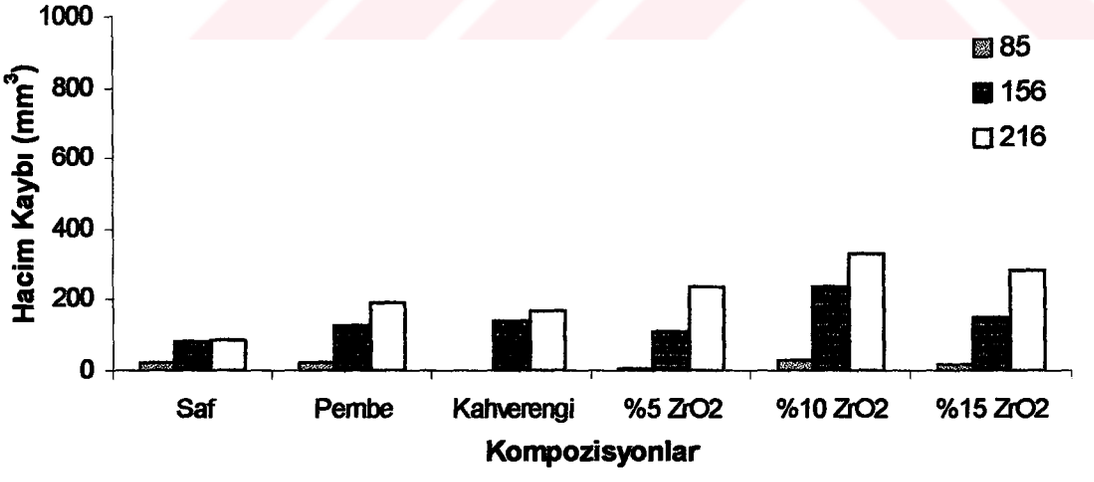
Şekil 7.25c'de 1700°C'de sinterlenen alümina deflektörlerin hacim kayıplarının, yapılan katkılara ve emaye tozu püskürtme işlemindeki kullanım süresine göre değişimi verilmiştir. En fazla hacim kaybı 327mm^3 değeriyle, yine %10 ZrO_2 içeren alüminadan üretilen deflektörlerde 216 gün sonunda olmuştur. 216 gün sonunda en az aşınma kaybı ise 84.8mm^3 değeri ile saf alüminadan üretilende olmuştur. 85.gün sonunda ağırlık kaybı tüm deflektörler için sıfıra yakınken, artan kullanım süresiyle hacim kayıpları farklı değerlere yükselmiştir. Aşınması kullanım süresinden en az etkilenen saf alüminadan üretilen deflektörler olmuştur. Alüminaları 216 gün sonundaki hacim kayıplarına göre en azdan en fazla aşınana doğru sıralayacak olursak; saf, kahverengi, pembe, %5, %15 ve %10 ZrO_2'lu alümina şeklindedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.25 Farklı alümina kompozisyonlarından imal edilmiş ve a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C sinterlenmiş deflektörlerin emaye tozu püskürtme işlemindeki kullanım süresine bağlı olarak meydana gelen hacim kaybı

7.6.2 Alüminanın aşınma performansına sinterlenme sıcaklığının ve katkıların etkisi

Alüminanın aşınmadaki performansına sinterlenme sıcaklığının ve yapılan katkıların etkisini değerlendirmek için her bir kompozisyon için aşınma hızları belirlenmiştir. Aşınma hızları, hacimsel aşınma kayıpları aşınma süresine göre çizildiğinde sıfır noktasından geçen her bir kompozisyona ait aşınma miktarı doğrusunun eğimi olarak alınmıştır(Ek E). Her bir kompozisyon için aşınma hızları Tablo 7.13'te verilmiştir. Tablo 7.13'te bulunan aşınma dirençleri ise, katkıların aşınmaya nispi etkisini karşılaştırmalı olarak belirlemek için katkılı alüminalarda hesaplanan en yüksek aşınma hızına tüm aşınma hızları oranlanarak relatif aşınma dirençleri bulunmuştur. Bu çalışmada üretilen katkılı alüminalar içinde en fazla aşınan %10 ZrO_2'lu kompozisyonun aşınma hızı(3,55mm^3/gün) referans alınıp, her bir kompozisyonun aşınma hızı değerine bölünerek aşınma dirençleri bulunmuştur.

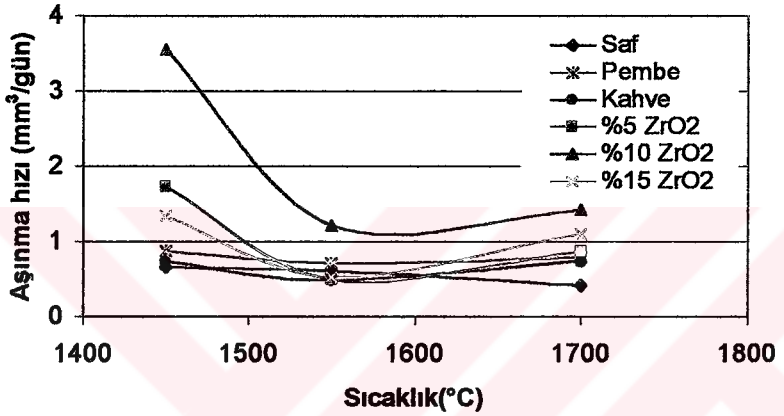
Aşınma hızlarının sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişimi ise Şekil 7.26a'da görülmektedir. Genelde, tüm ürünler 1450°C'de sinterlendiğinde aşınma hızı en yüksek değerde olmaktadır, sinterleme sıcaklığının 1550°C'ye yükseltilmesiyle aşınma hızlarının azaldığı görülmektedir. Sinterlenme sıcaklığı 1700°C'ye yükseltildiğinde alüminaların aşınma hızları, 1550°C'de sinterlenenlere kıyasla az da olsa yükselmiştir. Ancak 1700°C'de sinterlenenlerin aşınma hızları, 1450°C'de sinterlenenlerinkinden daha düşük bir değerde kalmıştır. En yüksek aşınma hızı, 1450°C'de sinterlenmiş %10 ZrO_2'lu kompozisyondan üretilmiş üründe 3.55mm^3/gün değerinde iken, en düşük aşınma hızı 1700°C'de sinterlenmiş saf alümina üründe 0.42mm^3/gün değerindedir. Şekil 7.26a'da, aşınma hızına kompozisyonun etkisinin belirgin olarak 1450°C'de ve 1700°C'de sinterlenenlerde olduğu görülmektedir. 1550°C'de sinterlenen alüminalarda aşınma hızına alümina kompozisyonun etkisi en az olmaktadır.

Tablo 7.13. Katkılı alümina deflektörlerin performans testi sonucunda aşınma hızı ve aşınma direnci değerleri

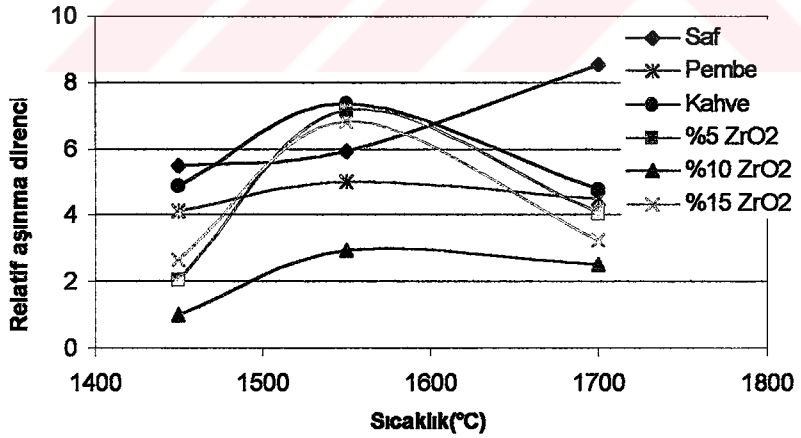
Kompozisyon	Aşınma hızı(mm^3/gün)			Relatif aşınma direnci		
	1450°C	1550°C	1700°C	1450°C	1550°C	1700°C
Saf	0.65	0.60	0.42	5.48	5.91	8.54
Pembe	0.87	0.71	0.79	4.10	5.00	4.48
Kahverengi	0.73	0.48	0.74	4.86	7.36	4.79
%5 ZrO_2	1.73	0.50	0.87	2.05	7.17	4.08
%10 ZrO_2	3.55	1.22	1.42	1.00	2.92	2.51
%15 ZrO_2	1.34	0.52	1.10	2.66	6.81	3.24

Şekil 7.26b'de her bir kompozisyonun aşınma direncinin sıcaklığa göre değişimi verilmiştir. Burada saf alümina dışındaki kompozisyonların aşınma direncinin genelde 1550°C'de en yüksek değerde olduğu görülmektedir. Bu grafikte en düşük aşınma direnci 1450°C'de sinterlenen %10 ZrO_2'lu komposizyon için 1 iken, en yüksek aşınma direnci, 1700°C'de sinterlenen saf alumina için 8.54 olmuştur. Pembe alüminanın aşınma direnci, sinterleme sıcaklığıyla fazla değişmemiştir.

Saf alüminadan üretilen deflektörün aşınma dirençleri diğerlerinden farklı olarak artan sinterleme sıcaklığıyla artmıştır. Pembe, kahverengi ve saf alüminanın aşınma direnci, sinterleme sıcaklığından çok az etkilenmiştir. Ancak saf alümina dışında tüm alüminaların 1550°C'de sinterlendiğinde en az aşınmaya uğradığı görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 7.26 Farklı alümina kompozisyonlarından imal edilen ürünlerin a)aşınma hızlarının sıcaklığa göre değişimi, b)aşınma dirençlerinin sıcaklığa göre değişimi

Genel olarak 1450°C ve 1700°C'lerde sinterlenen alüminalar aynı kompozisyon için aşınma dirençleri bir birine yakın, 1550°C'de sinterlendiklerinde bunlardan daha

fazla aşınma direnci göstermişlerdir. Performans testinde katkılı alüminaların tümü, saf alüminadan daha düşük aşınma direnci göstermiştir. Kahverengi ve pembe alüminaların saf alüminaya yakın aşınma direnci gösterdiği görülmüştür. İncelenen alümina kompozisyonları, en az aşınandan yani en iyi performans gösterenden en hızlı aşınana doğru sıralayacak olursa; saf, kahverengi, pembe, %15 ZrO_2'lu, %5 ZrO_2'lu ve %10 ZrO_2'lu alümina şeklindedir. Ayrıca saf alüminaya yapılan ZrO_2 katkısıyla aşınmanın arttığı, yani ZrO_2 miktarının artışıyla aşınma direncinin azaldığı tespit edilmiştir.

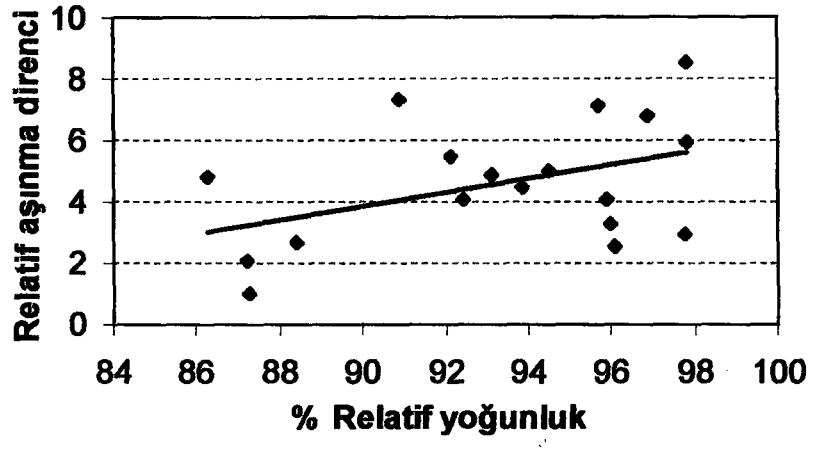
7.6.3 Alüminanın aşınma davranışı ile malzeme özellikleri arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi

Alüminanın relatif aşınma direncinin, sertlik, mukavemet ve % relatif yoğunluğuyla ilişkisini değerlendirmek amacıyla, relatif aşınma direncine incelenen özelliklerin etkisini gösteren grafikler oluşturulmuştur. Relatif aşınma direncine sertliğin etkisini değerlendirmek için çizilen grafik, kompozisyona ve sinterlenme sıcaklığına bakılmaksızın tüm ürünlerin sertlik değerlerine karşılık gelen relatif aşınma dirençlerinin oluşturduğu noktaların en yakınından geçen doğrudur. Her bir özellik için oluşturulan grafikler Şekil 7.27'de görülmektedir.

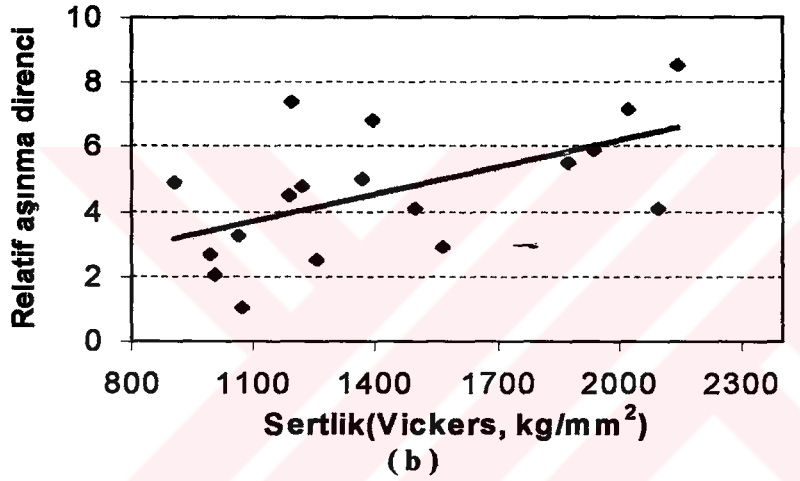
Şekil 7.27a'da görüldüğü gibi yoğunluğun artmasıyla ürünlerin relatif aşınma dirençleri önemli ölçüde artmıştır. Yoğunluktaki artışla birlikte yapı içerisinde bulunan gözeneklerin azalması ve taneler arası bağların artması relatif aşınma direncinin artmasına neden olmuştur.

Relatif aşınma direnci-sertlik ilişkisini gösteren şekil 7.27b'de, genel olarak sertliğin artmasıyla relatif aşınma direncinin arttığı görülmektedir. Bu durum Şekil 7.22'deki sertlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin Şekil 7.26b'deki aşınma direncinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimiyle aynı yönde olmasından da görülmektedir.

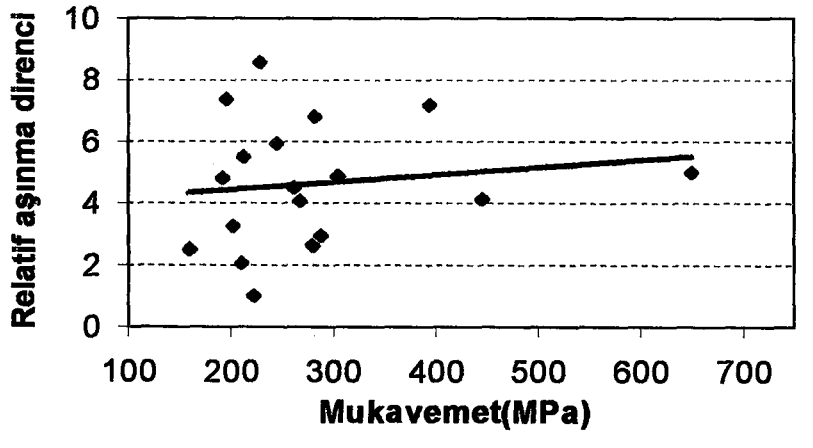
Relatif aşınma direnciyle mukavemetin ilişkisinin değerlendirildiği Şekil 7.27c'de görüldüğü gibi mukavemetin artmasıyla relatif aşınma direnci artmaktadır. Şekil 7.27c'deki grafik incelendiğinde relatif aşınma direnciyle mukavemet arasındaki ilişkiyi gösteren doğrunun bulunmasında kullanılan noktaların grafiğin sol tarafında düşük mukavemet eğerlerinin bulunduğu bölgede yoğunlaştığı görülmektedir. Bu nedenle relatif aşınma direnciyle mukavemet arasında kuvvetli bir ilişkinin olduğu söylenemez.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.27 Alüminadan imal edilen deflektörlerin relatif aşınma dirençlerinin a)% relatif yoğunluk, b)sertlik ve c)eğme mukavemeti değerine göre değişimleri

Genelde incelenen tüm özellikler aşısından en düşük değerlere sahip kahverengi alüminanın relatif aşınma direnci değerinin en yüksek değerler içerisinde yer alması, sadece yoğunluğun, sertliğin ve mukavemetin alümina seramiklerin aşınma davranışının irdelenmesinde yeterli olmadığını göstermektedir. Üretim aşamasında oluşan iri gözenekler nedeniyle bahsedilen özellikleri düşük değerler alan kahverengi alüminanın mikroyapısı incelendiğinde, diğerlerinden çok farklı olarak iri ve uzamış taneli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kahverengi alüminanın mikroyapı incelemesinde tespit edilen ve Şekil 7.16'da görünen bir birlerini kitleyen tarzda dağılmış olan uzun taneli yapı, yeterli yoğunlaşmanın olduğunu ve bu nedenle de yüksek aşınma direnci oluştuğunu göstermektedir.

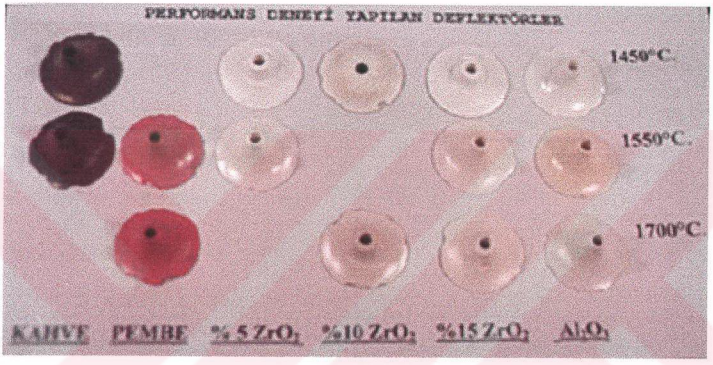
7.6.4 Performans testi sonunda deflektörlerin fiziksel olarak değerlendirilmesi

Deflektörler performans testleri sonrasında incelendiğinde, en fazla aşınmanın tozun geldiği yönde, yani koninin tepe kısımlarında olduğu gözlenmiştir. Tozlar yaklaşık 10mm çaptaki bir boru içinden çıkan 4mm çapında bir çubuk ile merkezinden tespitlenmiş deflektöre doğru hareket etmektedir. Bu nedenle tozlar, test numunesiyle ilk temas bölgesinde aşınmayı başlatmıştır. Numunelerde en hafif aşınmanın, deflektörün tepe noktasında meydana geldiği tespit edilmiştir.

Deflektörlerin aşınma davranışlarının incelendiği bu emaye tozu püskürtme işleminde en fazla aşınma, deflektörün tepe kısmının tamamen aşınması ve deflektörün adeta düz plaka haline gelmesi şeklinde meydana gelmektedir. Şekil 7.28'de, 1450°C, 1550°C ve 1700°C'de sinterlenmiş 6 ayrı kompozisyondan üretilen deflektörlerin 216 gün kullanıldıktan sonraki fotoğrafları topluca verilmiştir. Performans ölçümü için cihaza takılan 18 deflektörden 4 tanesi ölçüm sırasında yitirildiğinden Şekil 7.28'de yer almamaktadır. Şekil 7.28'de görüldüğü gibi deflektörlerin en alt uçları aşınma etkisi olmadan fiziksel etkiyle kırılıp belirli bir ağırlık kaybı oluşturmaktadır. Ancak bu kırılmaların, ağırlık kaybı sonuçlarını ne ölçüde etkilediğini belirlemek amacı ile bir adet orijinal numunenin etrafı tamamen kırılmış ve ağırlık kaybının %1.5 değerinde olduğu hesaplanmıştır. Şekil 7.28'de görülen deflektörlerin hiçbirinin etrafı tamamen kırılmadığı için ağırlık kaybı sonuçlarına kırılma ile meydana gelen ağırlık kaybının etkisinin % 1.5'tan daha az bir değerde olduğu sonucuna varılmıştır.

Elektrostatik emaye toz püskürtme işlemi, basınçlı hava ile taşınan emaye tozlarının deflektöre çarptırılarak toz bulutu meydana getirilmesiyle yapılmaktadır. Tozlar, koni şeklindeki deflektörlerin üst kısımlarına 90° açıyla çarparken, toz demetinin en dış kısmındaki tozlar deflektör yüzeyine 45° açı ile çarpmaktadır. Kullanım sırasında,

emaye tozlarının, deflektörün üst bölgesini en fazla aşındırması, çarpma açısının yüksek olmasından ve bu noktaya çarpan tozların oluşturduğu basma kuvvetinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Tozların deflektörün merkezine yakın üst kısımlarında daha fazla basma kuvvetine sahip olmasının nedeni Denklem 5.1'de görüleceği gibi, tozların kinetik enerjisinin yani hızlarının bu bölgede daha yüksek olmasındandır. Boru içinden gelen tozların boru kenarlarına olan sürtünmeden dolayı basınçları ve hızları kenarlarda daha düşüktür. Deflektörlerdeki aşınmanın daha çok emaye toz demetinin deflektöre direkt çarpan 10mm çapındaki bölgesinde yoğunlaştığı görülmektedir.

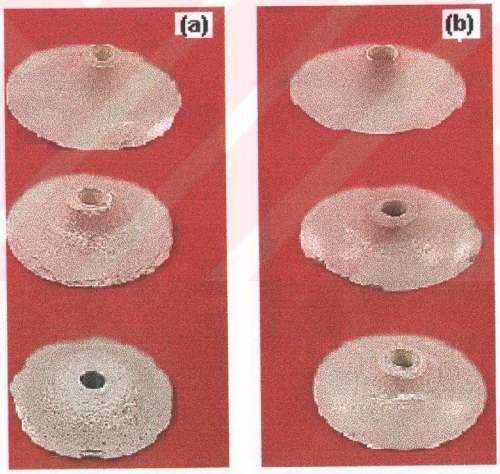


Şekil 7.28 Katkılı alüminalardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen deflektörlerin emaye tozu püskürtme işleminde 216 gün kullanıldıktan sonraki fiziksel durumları.

Ancak deflektörlerin belirli bir bölgesindeki aşınmaların iki farklı şekilde olduğu tespit edilmiştir(Şekil 7.29). Şekil 7.29a'da emaye tozlarının büyük ağırlık kayıpları oluşturduğu, oyarak ve parça koparak aşındırdığı deflektörler görülmektedir. Şekil 7.29b'de ise emaye tozu geliş yönüne paralel kanallar şeklinde oyuklar oluşturan eroziv etkisi ile hafif aşınmış deflektörler görülmektedir. Şekil 7.29a'da üsten alta doğru sırasıyla 1450°C'de sinterlenen saf, %10 ZrO_2'lu ve %15 ZrO_2'lu alümina deflektörler görülmektedir. Şekil 7.29b'de ise üstten alta doğru sırasıyla 1700°C'de sinterlenen saf, %5 ZrO_2'lu ve %10 ZrO_2'lu alümina deflektörler görülmektedir. Şekil 7.29'de gösterilen bu iki farklı şekildeki aşınmanın iki farklı sinterlenme sıcaklığı grubunda olması dikkat çekicidir. 1450°C sinterlenen ürünlerin aşınma hızlarına yoğunluk, mukavemet ve sertliğin çok önemli etkisinin olduğu Bölüm 7.6.2'de belirtilmişti. Literatürde, aşındırıcı tozlarla aşınan malzemelerin sertlik oranlarının da çok önemli olduğu belirtilmektedir[109,110]. Tozların sertlikleri hedef malzemeden fazla olduğunda, çarptıkları noktalarda plastik akışa sebep oldukları ve elastik-

plastik batma etkisiyle yanal çatlaklar oluşturup yüksek malzeme kaybı hızları oluşturdukları bildirilmektedir. Bunun yanında malzeme içerisinde oluşturdukları gerilmelerle çatlak başlangıcına sebep oldukları da belirtilmektedir. Aşındırıcı toz sertlikleri malzeme sertliğinden az olduğunda ise ufak çapaklanmalarla aşındırma oluşturdukları ve ikincil kırılmalara sebep oldukları belirtilmektedir[109].

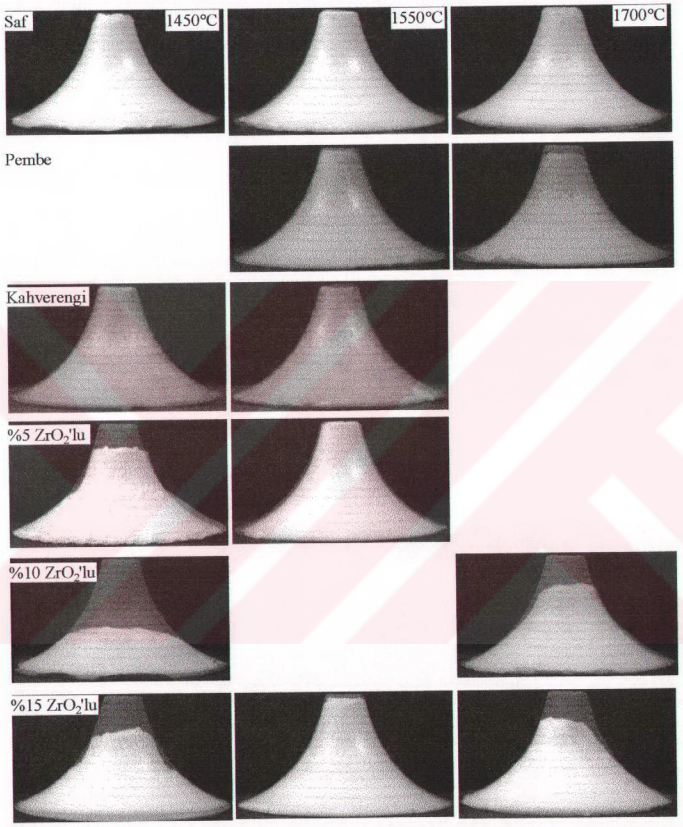
Aşındırıcı emaye tozunun ağırlıklı olarak silisyum cam tozlarından oluştuğu bilindiğine göre, literatürde silisyum cam için belirtilen 1100 kg/mm^2 sertlik değeri aşındırıcı emaye tozunun sertliği olarak kabul edilebilir. Çok fazla aşınan %10 ve %5 ZrO_2 katkılıların sırasıyla 1073 ve 1006 kg/mm^2 sertlik değerlerinde olması, öncelikle sertliğin yanal kırılmalar ve koparma mekanizması oluşturabileceğini gösteriyor. Özellikle bu iki malzemenin yoğunluklarının ve mukavemetlerinin de en düşük olması neden fazla aşındıkları sorusunu cevaplamaktadır. Ayrıca Tablo 7.8'de görüldüğü gibi, %10 ZrO_2 içeren malzemenin diğerleri içinde en fazla büyük boyutlu(45µm ve üzeri) gözenek içermesi, tüm sinterleme sıcaklıkları için en fazla aşınma hızı göstermesine neden olabilir.



Şekil 7.29 Katkılı alüminalardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen bazı deflektörlerin emaye tozu püskürtme işleminde 216 gün kullanıldıktan sonraki fiziksel durumlarından tespit edilen iki ayrı aşınma a) koparmalı oyma, b)kazımalı oyma

Aşınmaların daha iyi irdelenebilmesi için 216 gün süreyle emaye tozu püskürtme deneyinde kullanılan deflektörlerin yan görüntüsü kamera ile tespit edilmiştir. Bu fotoğraflardaki yan görüntüler deney öncesi orijinal deflektör yan görüntüsüyle

karşılaştırılmıştır. Şekil 7.30'da verilen görüntüde açık beyaz renkteki kısımlar aşınmış deflektör, deflektörlerin üst kısmındaki gri renkteki kısımlar ise aşınan kısımları, yani orijinal ile aşınmış deflektör görüntüsü farkıdır. Şekil 7.30'da her sıra bir kompozisyon, her sütün ise bir sinterlenme sıcaklığını göstermektedir.



Şekil 7.30 Katkılı alüminalardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen emaye tozu püskürtme işleminde 216 gün kullanıldıktan sonraki kamera ile alınmış yan görüntülerinin orijinal deflektörün yan görüntüsüyle karşılaştırılması

Aşınma testi uygulanmış deflektörlerin resminin verildiği Şekil 7.30 incelendiğinde, aşınmanın 1450°C ve 1700°C'de sinterlenmiş deflektörlerde daha fazla olduğu, dolayısıyla aşınma direncinin 1550°C'de sinterlenen deflektörlerde en yüksek olduğu

görülmektedir. Bu durum aşınma direncinin sıcaklığa göre değişiminin verildiği Şekil 7.26b'deki grafiklerle paralellik göstermektedir. Katkılar ile aşınmanın ilişkisi incelendiğinde, aluminaya ZrO_2 katılmasının bu aşınma koşulları için uygun olmadığı ve alüminanın aşınma direncini azalttığı, buna karşılık pembe ve kahverengi aluminaların emaye toz püskürtme işleminde saf alümina yakın aşınma direnci gösterdiği görülmüştür.

Yapılan saha testindeki uygulamada saf alüminadan üretilen ürünlerde en yüksek aşınma direnci 1700°C'de sinterlenmiş üründe görülmesine rağmen ekonomiklik açısından en yüksek aşınma direncine yakın bir değerin elde edildiği 1450°C'de sinterlenmiş ürün önerilmektedir.

Bu çalışmada, kahverengi alüminanın üretimi sırasında meydana gelen hatalardan dolayı düşük özellikler göstermesine rağmen sinterlenmiş bir mikroyapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Kahverengi alüminanın yoğunluk, mukavemet ve sertlik değerleri diğer incelenenlere göre daha düşük olmasına rağmen, saf alüminaya yakın aşınma direncine sahip olması, mikroyapının bu uygulama için en etkili parametre olduğunu göstermiştir.

Mukavemet ve sertliğin birlikte artmasıyla aşınma direncinde genelde artış olmasına rağmen, aşınma direnci hakkında karar vermede sadece sertlik veya mukavemet değerlerinin irdelenmesinin yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Bundan dolayı, bir alümina seramik ürünün performansının tahmin edilmesi gerektiği koşullarda ürünün kullanım koşulları, üretim yöntemi ve kompozisyonun yapacağı etkilerin mikroyapı ile birlikte değerlendirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Bundan sonraki çalışmalarda, kahverengi aluminaya katılan tozlarla uyumlu bağlayıcı sistemi geliştirilmesi önerilmektedir. Bu sayede saf alümina yerine, daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen düşük maliyetli kahverengi alümina üretimi mümkün olacaktır.

8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ileri teknoloji seramiklerinden alümina(Al_2O_3) esaslı seramik ürünlerin yoğunluğuna, sertliğine, mukavemetine ve mikroyapısına kullanılan şekillendirme yönteminin, yapılan katkıların ve sinterlenme sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Şekillendirme yöntemi olarak, hidrolik presleme, soğuk izostatik presleme(SİP), ekstrüzyon, asıntı döküm ve düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama(DBEK) yöntemleri kullanılmıştır. Katkıların özelliklere etkisi, endüstride yaygın olarak kullanılan, pembe(Cr_2O_3), kahverengi(MnO_2, TiO_2), ve ZrO_2(%5, %10, %15) katkısı ile hazırlanan ve DBEK yöntemi ile üretilen deflektör ve çubuk şeklindeki ürünlerde incelenmiştir. Sinterlenme sıcaklığının etkisi, 1450°C, 1550°C ve 1700°C'de yapılan sinterlenmelerle değerlendirilmiştir. Alümina esaslı seramiklerin karakterizasyonu, yoğunluk ve gözenek ölçümleri, sertlik, eğme mukavemeti, x-ışınlarıyla faz analizi, ve mikroyapısal incelemeler ile yapılmıştır. Ayrıca bahsedilen katkılı alüminalardan, DBEK yöntemi ile üretilen deflektör şeklindeki ürünlerin, bir elektrostatik emaye toz atım tesislerinde servis koşullarında oluşan aşınma performansları, 85,156 ve 216 gün kullanım sonrasında ağırlık kayıpları ölçülerek değerlendirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar neticesinde şu sonuçlar elde edilmiştir:

1.Şekillendirme yönteminin özelliklere önemli ölçüde etkisinin olduğu görülmüştür. Şekillendirme yöntemine bağlı olarak ürün içindeki gözenek miktarı, gözenek boyut dağılımı ve iri gözenek(15µm ve 45µm üzeri) sayısı değişmiş, bunların özelliklere etkisi ise sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişmiştir.

2.Asıntı döküm ile şekillendirilen ürünler en yüksek toz paketlenmesine ve 1450°C'de sinterlenenler içerisinde en yüksek relatif yoğunluğa sahip olmuştur.

3.Şekillenen ürünler 1550°C ve 1700°C'de sinterlendiğinde, ektrüzyon yöntemiyle şekillenenler dışındaki tüm ürünler %98 yoğunluğa ulaşmıştır. Ektrüzyon yöntemiyle üretilen ürünlerin ortalama gözenek çaplarının en yüksek olmasından dolayı yoğunluğu %96'nın üzerine çıkmamıştır.

4.İri gözenek sayısı az olan ürünlerin eğme mukavemetinin yüksek olduğu görülmüştür. SİP yöntemiyle şekillenen ürünler 45μm üzeri hiç gözenek içermediği ve 15μm üzeri gözeneği en az sayıda olduğu için en yüksek eğme mukavemeti göstermiştir. Preslenmiş ürünlere SİP uygulanmasıyla iri gözeneklerin kapandığı ve bu nedenle de ürün mukavemetinin yükseldiği tespit edilmiştir.

5.Genel olarak ölçülen tüm özellikler(yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti) için en yüksek değerler, SİP yöntemiyle şekillenmiş ürünlerde elde edilmiştir.

6.Katkılar(Cr_2O_3, MnO_2, TiO_2), alümina tozların DBEK'de kullanılan bağlayıcı sistemi ile olan uyumunu bozmuştur.

7.Katkılı alüminadan hazırlanan karışımlar, yüksek viskozite ve zayıf toz-bağlayıcı bağı ile DBEK aşamalarında, düşük akışkanlık, boşluklu yapı, düşük yaş mukavemet, bağlayıcı gidermede çatlama ve patlamalar gibi çeşitli zorluklar meydana getirmiştir.

8.Katkıların iki farklı şekilde sinterlenme mekanizması oluşturduğu tespit edilmiştir. Saf ve ZrO_2'lu alüminalar katı hal yayınması ile sinterlenirken, kahverengi ve pembe alüminalar sıvı faz sinterlenmesi ile sinterlenmiştir.

9.Yapılan katkıların alüminanın yoğunluk ve sertliğini düşürdüğü tespit edilmiştir.

10.Pembe alümina için yapılan katkılar ile relatif yoğunluk %94.5 üzerine çıkmamıştır.

11.Katkılar alüminanın mukavemetini önemli ölçüde yükseltmiştir. Saf alümina ürünlerde 250MPa olan mukavemet, pembe alüminadan üretilen ürünlerde 650MPa'a çıkmıştır.

12.ZrO_2 katkısı alüminanın mukavemetini az bir miktar yükseltmesi dışında, diğer incelenen özelliklerini azaltmıştır.

13. İncelenen tüm özellikler için genelde en yüksek değerler 1550°C'de sinterlenen ürünlerde elde edildiğinden, optimum sinterleme sıcaklığının 1550°C olduğu sonucuna varılmıştır.

14.Performans testinde katkılı alüminaların tümü, saf alüminadan daha düşük aşınma direnci göstermiştir. Kahverengi ve pembe alüminaların saf alüminaya yakın aşınma direnci gösterdiği görülmüştür.

15.Yapılan saha testindeki uygulamada saf alüminadan üretilen ürünlerde en yüksek aşınma direnci 1700°C'de sinterlenmiş üründe görülmesine rağmen ekonomiklik açısından en yüksek aşınma direncine yakın bir değerin elde edildiği 1450°C'de sinterlenmiş ürün önerilmektedir.

16. Kahverengi alüminanın yoğunluk, mukavemet ve sertlik değerleri diğer incelenenlere göre daha düşük olmasına rağmen, saf alüminaya yakın aşınma direncine sahip olması, mikroyapının bu uygulama için en etkili parametre olduğunu göstermiştir.

17.Mukavemet ve sertliğin birlikte artmasıyla aşınma direncinde genelde artış olmasına rağmen, aşınma direnci hakkında karar vermede sadece sertlik veya mukavemet değerlerinin irdelenmesinin yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Bundan dolayı, bir alümina seramik ürünün performansının tahmin edilmesi gerektiği koşullarda ürünün kullanım koşulları, üretim yöntemi ve kompozisyonun yapacağı etkilerin mikroyapı ile birlikte değerlendirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

18.Bundan sonraki çalışmalarda, kahverengi aluminaya katılan tozlarla uyumlu bağlayıcı sistemi geliştirilmesi önerilmektedir. Bu sayede saf alümina yerine, daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen düşük maliyetli kahverengi alümina üretimi mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] **Gates, R.S.**, 1987. Ceramic tribology: methodology and mechanism of alümina wear, *M.S. Thesis,* PSU, Statecollage, PA.

[2] **Sheppard, L.M.**, 1998. Advanced ceramics for the new millennium, *Ceramic Industry*, **June**, 46-55.

[3] **Engineering Ceramics,** 1994. *U.S. Materials, Applications, Markets*, Tecnomics Pub. Com. Inc., Lancaster, Pennsylvania.

[4] **Kayalı, E.S.**, 1995. Seramik malzemelerin mekanik davranışı, ders notları, İTÜ Kimya Met. Fak. Metalürji Müh. Böl. Maslak, İstanbul.

[5] **Baykara, T.**, 1998. İleri Malzemeler, Ulusal bilim ve teknoloji politikaları için değerlendirmeler, TÜBİTAK-MAM Matbaası, Haziran, Gebze, Kocaeli.

[6] **Birbilen, M.**, 2001. Kişisel görüşme.

[7] **Abraham, T.**, 1991. Continued growth forecast for U.S. advanced ceramic industry, *Ceramic Industry*, **11(2)**, 103-104.

[8] **Kato, A. and Yoshida, H.**, 1992. Advanced ceramics production and markets in Japan, *Industrial Ceramics*, **12(1)**, 22-27.

[9] **Hart, L.D.**, 1990. *Alumina chemicals: science technology hand book*, The American Ceramic Society Inc., Westerville, OH.

[10] **Morrell, R.**, 1987. *High alumina ceramics*, HMSO books, London.

[11] **Toy, Ç., Palacı, Y. ve Baykara, T.**, 1993. Düşük basınçlı enjeksiyon kalıplama ile tekstil seramiklerinin yapımı, *7.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi,* Altınpark-Expo-Center, Ankara, 4-8 Mayıs, s. 695-706.

[12] **Rice, R.W.**, 1977. Microstructural dependence of mechanical behavior of ceramics, *treatise on material science*, pp. 199-381, Eds. Mac, R.K.C., Academic Press, New York.

[13] **Dörre, E. and Hübner, H.**, 1984. *Alumina processing, properties, and application*, Springer-Verlag, Berlin.

[14] **Gitzen, W.H.**, 1970. *Alumina as a ceramic material*, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio.

[15] **Wachtman, J.B.**, 1996. Mechanical properties of ceramics, John Willey & Sons, Inc., New York, NY.

[16] **Yılmaz, S.,** 1992. Alümina içeren seramik kompozitlerin fiziksel özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[17] **Somiya, S.,** 1989. Advanced technical ceramics, Academic Press Japan Inc., Tokyo.

[18] **Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R.,** 1976. Introduction to ceramics, John Wiley & Sons, New York.

[19] **Kolenberg, W.,** 1994. Hardness, *The encyclopedia of advanced materials*, **2**, pp. 959-962, Eds. D. BLOOR, R.J. BROOK, M.C. FLEMINGS and S. MAHOJAN, Elsevier Science Publ. LTD., Langford Lane, Kidlington Oxford.

[20] **Morrell, R., Butterfield, D.M. and Clinton, D.J.,** 1989. Results of The VAMAS ceramic hardness testing round-robin, *EURO-Ceramics*, **3**, pp. 339-345, Eds. G. De WITH, R. A. TERPSTRA and R. METSELAAR, Elsevier Science Publ. Co. Essex.

[21] **Erkalfa, H., Mısırlı, Z. ve Baykara, T.,** 1995. Densification of alumina at 1250°C with MnO_2 and TiO_2 additives, *Ceramics International*, **21(5)**, 345-348.

[22] **Erkalfa, H., Mısırlı, Z. ve Baykara, T.,**1998. The effect of TiO_2 and MnO_2 on densification and microstructural development of alumina, *Ceramics International*, **24(2)**, 81-90.

[23] **Riu, D.H., Kong, Y.M. and Kim, H.E.,** 2000. Effect of Cr_2O_3 addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al_2O_3, *Journal of the European Ceramic Society*, **20(10)**, 1475-1481.

[24] **Mısırlı, Z. ve arkadaşları,** 1992. Ticari alüminalarda karakterizasyon, *TÜBİTAK- MAM Rapor*, **Mal/146**, Gebze, Kocaeli.

[25] **Richerson, D.W.,** 1992. Modern ceramic engineering, Marcel Dekker Inc, New York.

[26] **Reeds, J.,** 1995. Principles of ceramic processing, Second addition, John Willey & Sons Inc., Alfred, New York.

[27] **Geçkinli, E.,** 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri, İ.T.Ü. Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul.

[28] **Aksay, I.,** 1990. Ceramic forming process, Short course, National Institute of ceramic engineers, The American Ceramic Society.

[29] **Akınç, M.,** 1992. Preparation and characterization of the high technology ceramics, ODTÜ-Kimya Müh. Böl. Kursu, Ankara.

[30] **Het National Keramisch Atelier**, Brochure, Energieonderzoek Centerum Nederland., www: http://www.ecn.nl/

[31] **Green, A.T. and Steinart, G.H.,** 1953. Stoke-on-Trent, Proceedings of the British Ceramic Society, **6**, 71-82.

[32] **Bruch, C.A,** 1972. Extruding fine alumina, *Ceramic Age*, **June**, 18-25.

[33] **Richerson, D.W.,** 1990. *Modern ceramic engineering*, Marcel Dekker, Inc., New York.

[34] **German, R.M.,** 1994. Powder Metallurgy Science, 2nd ed. MPIF, New Jersey.

[35] **Blackburn, S. and S. Lawson, T.A.,** 1947. Mullite-Alumina composites by extruding, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75(4)**, 953-57.

[36] **Chen, A.Y. and Cawley, J.D.,** 1992. Extrusion of alfa-alumina-bohemite mixtures, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75(3)**, 575-79.

[37] **White, J.F. and Clavel, A.L.,** 1968. Extrusion properties of non-clay oxides, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **92(11)**, 698-702.

[38] **Griffiths, R.M.,** 1966. Extrusion of silica and alumina powders, *Can. J. Chem. Eng.*, **44**, 108-116.

[39] **White, J.F. and Clavel, A.L.,** 1963. Extrusion of non-clay oxides, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **42(11)**, 698-702.

[40] **White, J.F., Blake, J.C. and Clavel, A.L.,** 1965. Measurements of flow characteristics of a plastic dispersion mass, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **44(9)**, 669-671.

[41] **Salamone, A.L. and Reed, J.S.,** 1979. Extrusion behavior and microstructure development in alumina, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58(12)**, 1175-1178.

[42] **Sarkar, N.S. and Greminger, Jr.,** 1983. Methylcellulose polymers as multifunctional processing aids in ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62(11)**, 1280-1288.

[43] **W. Haldenwanger** Brochure, Technische Keramik GmbH & Co KG, München.

[44] **German, R.M.,** 1999. Wear applications offer further growth for PIM, *MPR*, Elsevier Science Ltd., 24-28.

[45] **Palacı, Y.,** 1994. Kapileri emme mekanizması ile enjeksiyonda kalıplanmış parçadan bağlayıcının alınması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[46] **Karataş, Ç.,** 1998. Toz Enjeksiyon Kalıplamada karışımın reolojisi, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi, Ankara

[47] **Walder, K.S.,** 1949. Injection molding of ceramic materials, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **28(11)**, 459-461.

[48] **Whalen, T.J. and Johnson, C.F.,** 1981. Injection molding of ceramics, *Ceramic Bulletin* , **60(2)**, 216-220

[49] **Mangels, J.A. and Williams, R.M.,** 1983. Injection molding ceramics to high green densities, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62(5)**, 601-606.

[50] **Billiet, R.**, 1985. Net shape full density P/M parts by injection molding, *The Int. Journal of Pow. Met. & Pow. Tech.*, **21(2)**, 119-129

[51] **Lange, E. and Müller, N.**,1986. P/M Injection molding technique for ceramic and metal parts, *Pow. Met. Int.*, **18(6)**, 416-421.

[52] **Fanelli, A.J., Silvers, R.D., Frei, W.S., Burlex, J.V. and Mesh, G.B.**, 1989. New aqueous injection molding process for ceramic powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72(10)**, 1833-1836.

[53] **German, R.M.**, 1990. Powder injection molding, MPIF, New Jersey.

[54] **Mutsuddy, B.C. and Ford, R.G.**, 1995. Ceramic injection molding, Chapman & Hall. London.

[55] **Mangels, J.A.**, 1994. Low pressure injection molding, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73(5)**,.37-41.

[56] **Shaffer, P.T.B.**, 1993. The advantages of low pressure injection molding, *Material Technology*, **8(3/4)**, 57-59.

[57] **Cornwall, R. G**, Innovative material solution Inc, An industry and market report powder injection molding, http://www.imspowder.com/ pimms99/ Default.htm.

[58] **Edirisinghe, M.J. and Evans, J.R.G.**, 1986. Review: Fabrication of Engineering Ceramics By Injection Moulding. I Materials Selection, *Int. J. High Technology Ceramics*, **2**, 1-31.

[59] **German, R.M.**, 1987. Theory of termal debinding, *The Int. Jour. of Pow. Met.*, **23(4)**, 237-245

[60] **Evans, J.R., Edirisinghe, M.J., Wright, J.K. and Crenk, J.**, 1991. On the removal of organic vehicle from moulded ceramic bodies, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A 432**, 321-340.

[61] **Aria, C.S. and Patterson, B.R.**, 1988. Influence of process variables on debinding by melt wicking, *Modern Developments in Powd. Met.*, **18(44)**, 403-418.

[62] **Zhang, J.G., Edirisinghe, M.J. and Evans, J.R.G.**, 1989. A catalogue of ceramic injection molding defects and their causes, *Industrial Ceramics*, **9(2)**, 72-82.

[63] **Zhang, J.G. and Evans, J.R.G.**, 1992. The causes and prevention of injection moulding defects in ceramic sections, *4th Int.Symp. Cer.Mat. and Comp. For Engine*, 569-576

[64] **German, M.R.**, 1996. Sintering theory and practice, John Willey & Sons. Inc.New York, NY.

[65] **Aksay, I.**, 1985. Fundamentals of powder consolidation in colloid systems, Ceramics: Today and Tomorrow, *20th Anniversary of the Basic Science Division of the Ceram. Soc. of Japan*, November 27, 30-42

[66] **Sprissler, M., Kayser, W.A., Huppman, W.J. and Petzow, B.,** 1979. Influence of MgO on liquid phase sintering and solid phase sintering of Al_2O_3, *Source of ceramics,* **10**, Deutsche Keramische Gesellschaf, 321-326.

[67] **Kiss, S.J. and Kostic, E.,** 1979. Densification of ceramics in the presence of the reactive liquid phase, *Source of ceramics*, **10**, Deutsche Keramische Gesellschaft, 333-340.

[68] **Singh, K.V.,** 1978. Sintering of alumina in the presence of liquid phase, *Transactions of the Indian ceramic Soc.*, **37**, 55-57.

[69] **Flaintz, P.L. and Pask, A.J.,** 1987. Penetration of polycrystalline alumina by glass at high temperatures, J. *Am. Ceram. Soc.*, **70(7)**, 449-455.

[70] **Courtney, T.H.**, 1984. Densification and structural development in liquid phase sintering, Metalurgical Transactions A., **15 A**, 1065-1074.

[71] **Bloor, D., Brook, R.J., Flemings, M.C. and Mahojan, S.,** 1994. The encyclopedia of advanced materials, Elsevier Science Publ.LTD. **1**, pp 89, Langford Lane, Kidlington Oxford.

[72] **Erkalfa, H., Mısırlı, Z. ve Baykara, T.,** 1994. Cr_2O_3 ve MnO_2 ilavesinin alüminanın özelliklerine etkisi, *TÜBİTAK-MAM Rapor* **MAL/169**, Gebze, KOCAELİ.

[73] **Budnikov, P.P.,** 1964. The technology of ceramics and refractories, Edward Arnold ltd., London.

[74] **Kınıkoğlu, S.,** 1992. Zirconia-toughened-alumina(ZTA) ceramic composite, *TÜBİTAK-MAM Rapor*, **MAL/180**, Gebze, KOCAELİ.

[75] **Erkmen, Z.E.,** 1996. Seramik faz diyagramları, Anadolu Üniversitesi basımevi, Eskişehir.

[76] **Han, C., Aksay, I.A. and Whittemore, O.J.,** 1985. Characterization of microstructural, Evaluation by mercury porosimeter, Advances in Materials Characterization II, pp 339-347, Eds. R.L. Snyder, R.A. Condrate Sr. And P.F. Johnson, Plenium Publ.Co. New York.

[77] **Lam, D.C.C., Lange, F. and Evans, A.G.,** 1994. Mechanical properties of partially dense alumina produced from powder compacts, *J.Am.Ceram.Soc.*, **77(9)**, 2113-2117.

[78] **Krell, A. and Blank, P.,** 1996. Influence of shaping methods on the grain size dependence of strength in dense submicrometre alumina, *J. European Ceram. Soc.*,**16**, 1189-1200.

[79] **Bergman, B., Breder, K. and Petersson, M.,** 1989. Relationships between green and fired strength of Al_2O_3 with controlled defects, *EURO-Ceramics*, **3**, pp 226-31 Eds. G. de WITH, R.A. TERPSTRA and R. METSELAAR, Elsevier Science Publ. Co. England.

[80] **Rytkönen, T. and Keskinen, K.,** 1989. Alumina- Zirconia composites: fabrication and properties, *EURO-Ceramics*, **3**, pp 384-88 Eds. G. de WITH, R.A. TERPSTRA and R. METSELAAR, Elsevier Science Publ. Co. England

[81] **Beckers, G.J.J., and Zeilstra, K.,** 1989. Influence of additives on the pressing and sintering Behavior of Spray dried Submicron Al_2O_3, *EURO-Ceramics*, **1**, pp 99-103, Eds. G. de WITH, R.A. TERPSTRA and R. METSELAAR, Elsevier Science Publ. Co. England

[82] **Exter, P.D., Leuwerink, T.H.P., Bos, A. And Winnurst, A.J.A.,** 1989. Preparation and characteristics of zirconia/alumina ceramic powders, *EURO-Ceramics*, **1**, pp 89-93 Eds. G. de WITH, R.A. TERPSTRA and R. METSELAAR, Elsevier Science Publ. Co. England

[83] **Galassi, C., Roncari, E., Capiani, C. and Piancastelli, A.,** 1989. Evaluation green badies related to the forming technique, , *EURO-Ceramics*, **1**, pp 181-185, Eds. G. de WITH, R.A. TERPSTRA and R. METSELAAR, Elsevier Science Publ. Co. England

[84] **Fulrath, R.M. and Pask, J.A.,** 1966. Ceramic microstructures, John Willey & Sons. Inc., New York, NY.

[85] **Lange, F.F. and Metcalf T.,** 1983. Processing-related fracture origins: II agglomerate motion and cracklike internal surfaces caused differential sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66(6)**, 398-406.

[86] **Kayalı, E.S.,** 1994. *Sürtünme ve Aşınma*, Isısal spreyleme yöntemiyle üretilen aşınmaya dayanıklı kaplamalar, pp. 15-34, Eds. Ş. PEKİN ve T. BAYKARA, TÜBİTAK-MAM Matbaası, Temmuz, Gebze, Kocaeli.

[87] **Omegaslate (UK) Limited,** http://www.omegaslate.com/alumina.htm, Worcestershire.

[88] **ASM Handbook**, 1991. Friction Wear, Lubrication and wear technology, **18.**

[89] **Hsu, S.M., Lim, D.S. and Munro, J.R.G.,** 1988. Ceramic wear maps, *Proc. of Inter. Sym. on Ceram. Comp. For Engine*, 1236-1245

[90] **Breder, K. Portu, G.D., Ritter, J.E. and Fabbriche, D.D.,** 1988. Erosion damage and strength degradation of zirconia-toughened alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71(9)**, 770-775.

[91] **Noaueira, R.E.F.Q., Gawne, D.T. and Edirisinghe, M.J.,** 1993. Fabrication of engineering ceramics by injection molding a suspension with optimum powder properties, *Journal of Materials Science,* **28,** 4821-4828.

[92] **Youseffi, M. and Freer, R.,** 1994. The Sliding wear of 97.5% alumina and 99.5% alumina ceramic against polycrystalline silicon carbide, *British Ceramic Proceedings*, **39**, 155-165.

[93] **Hines, J.E., Bradt, Jr.R.C. and Biggers, J.V.,** 1974. Grain size and porosity effects on the abrasive wear of alumina, 462-467.

[94] **Occhionen, M.A. and Halloren, J.W.,** 1983. The influence of green density upon sintering, *Matls. Sci. Res.,* **16**, 89-101.

[95] **Mukhopadhyay, A.K. and Mai, Y.W.,** 1993. Grain size effect on abrasive wear mechanism in alumina ceramics, *Wear,* **162-164**, 258-268.

[96] **Cho, S.J., Hockey, B.J., Lawn, B.R. and Bennison, S.J.,** 1989. Grain size and r curve effects in the abrasive wear of alumina, *J. Am. Ceram Soc.*, **72(7)**, 1249-1452.

[97] **Grearson, A.N., Aucote, J. and Engström, H.,** 1988. Wear of ceramic in grit blasting, *Br. Ceram. Trans. J.*, **88(6)**, 213-218.

[98] **Xiong, F., Manory, R.R., Ward, L. and Terheci, M.,** 1997. Effect of grain size and test configuration on the wear behavior of alumina, *J. Am. Ceram Soc.*, **80(5)**, 1310-1312.

[99] **Liu, H. and Fine, M.E.,** 1993. Modelling of grain size dependent microfracture controlled sliding wear in polycrystalline alumina, *J. Am. Ceram. Soc.,* **76(9)**, 2393-2396.

[100] **Heath, G.R., Johnson, T.D., Parry, M.T. and Wall, D.J.,** 1990. Solid particle erosion of alumina linings for pulverised fuel transport piping, *Br. Ceram. Trans. J.,* **89**, 17-21.

[101] **Olsson, M., Kahlman, L. and Nyberg, B.,** 1995. Abrasive wear of structural ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75(2)**, 48-52

[102] **Bruno, A., Latella, A. and O'Connor, B.H.,** 1999. Effect of porosity on the erosive wear of liquid-phase-sintered alumina ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.,* **82(8)**, 2145-2149.

[103] **Liu, D.M., Fu, C.T.and Lin, J.T.,** 1996. Erosion wear in $Al_2O_3 - Cr_3C_2$, composites, *Ceramics Inter.,* **22**, 415-420.

[104] **Krishnamoorthy, P.R., Seetharamu, S. and Sampathkumaran, P.,** 1983. Influence of the mass flux and impact angle of the abrasive on the erosion resistance of materials used in pulverized fuel bends and other components in thermal power stations, *Wear*, **165**, 151-157.

[105] **Alcoa Industrial Chemicals Europe,** http://www.alumina.alcoa.com/ , Frankfurt, Germany.

[106] **Okada, K. and Sakuma, T.,** 1994. Grain growth kinetics in ZrO_2 -dispersed Al_2O_3 ceramics, *British Ceramic Transactions,* **93(2)**, 71-74.

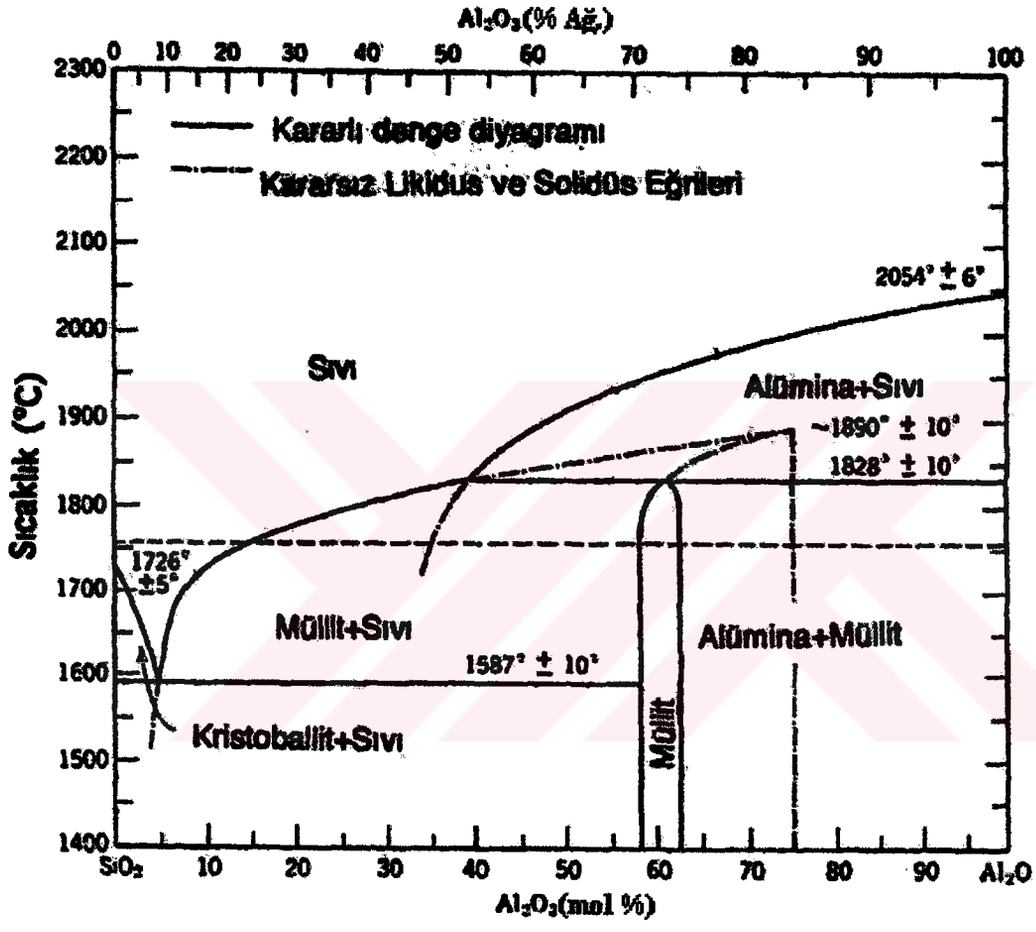
[107] **Aksay, I.,** 1984. Microstructure control through colloid consolidation, Advances in Ceramics, **9**, Forming of Ceramics, American ceramic society, USA

[108] **Krell, A.,** 1996. Improved hardness and hierarchic influences on wear in submicron sintered alumina, *Materials Science and Engineering A*, **209(1-2)**, 156-163.

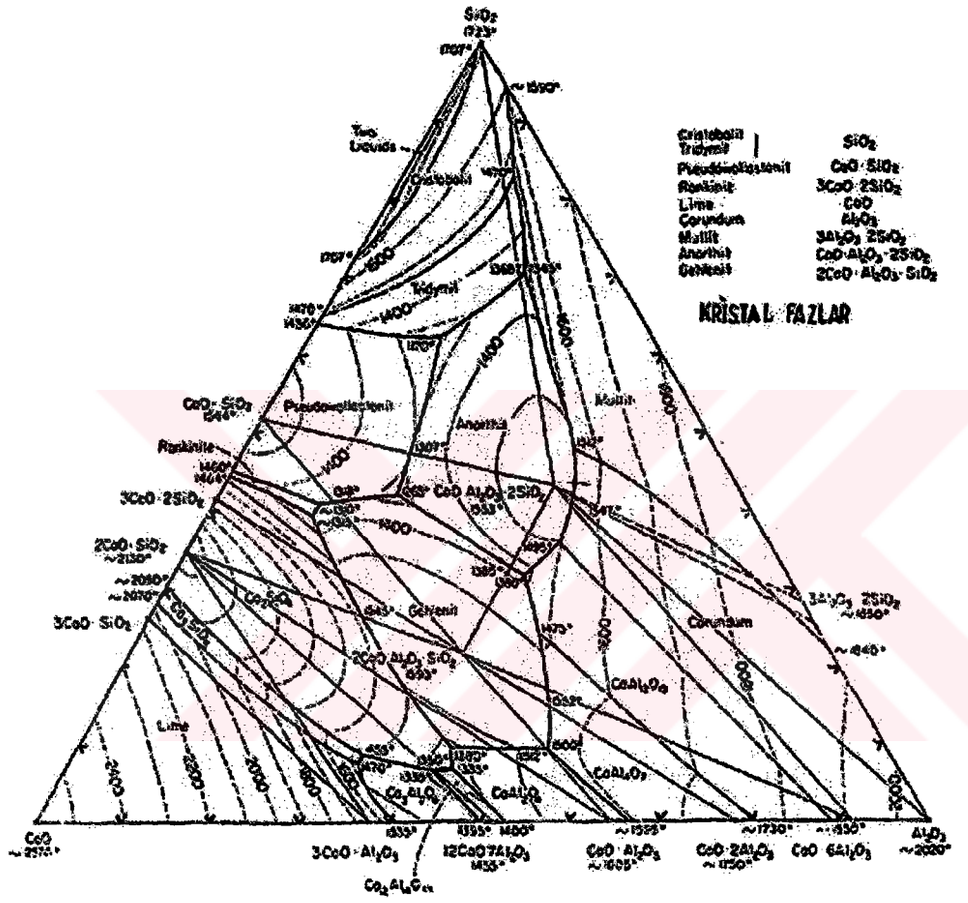
[109] **Shipway, P.H. and Hutchings, I.M.,** 1996. The role of particle properties in the erosion of brittle materials, *Wear*, **193(1)**, 105-113.

[110] **Doğan, C.P. and Hawk, J.A.**, 1999. Role of composition and microstructure in the abrasive wear of high-alumina ceramics,. *Wear*, **225–229**, 1050–1058.

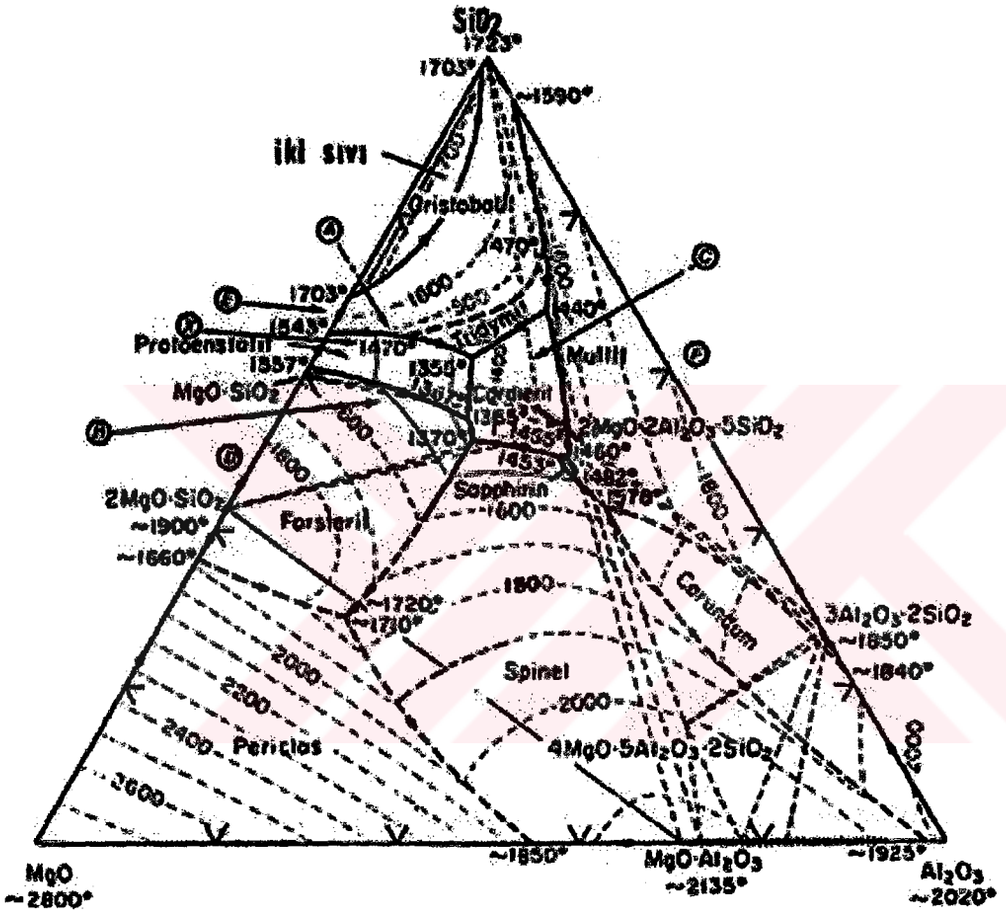
EK-A :Al_2O_3 DENGE DİYAGRAMLARI



Şekil A.1 Al_2O_3-SiO_2 denge diyagramı[75]

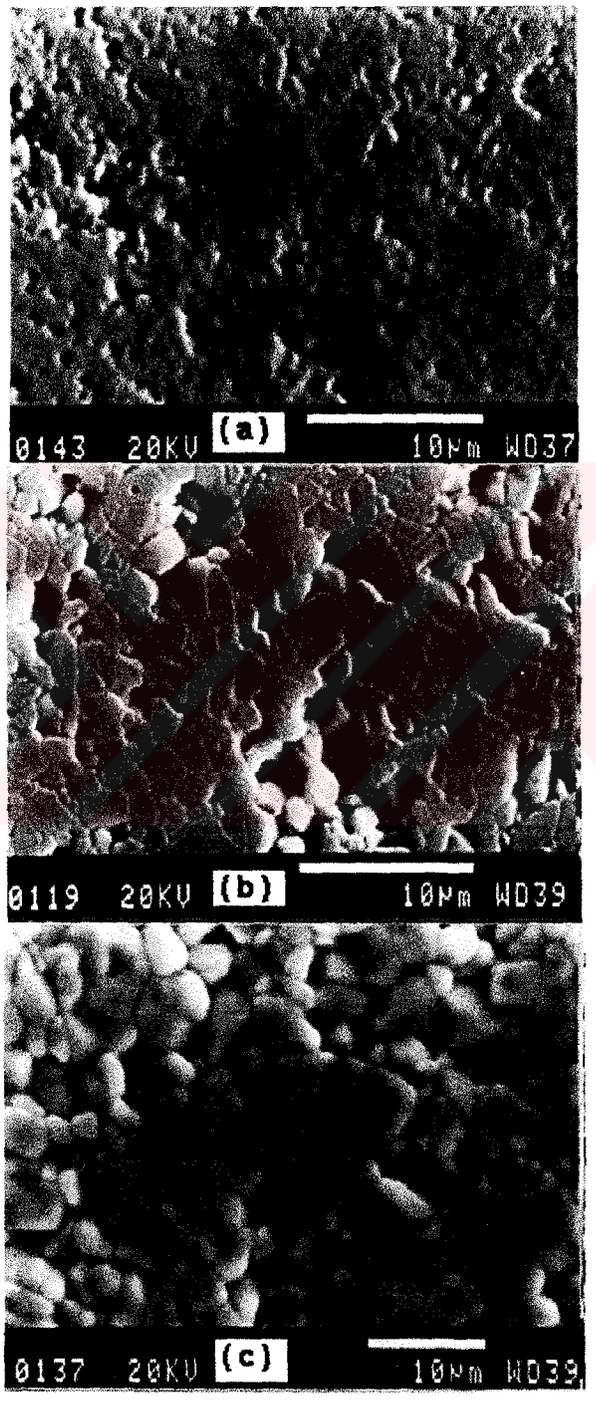


Şekil A.2 Al_2O_3-SiO_2-CaO denge diyagramı[75]

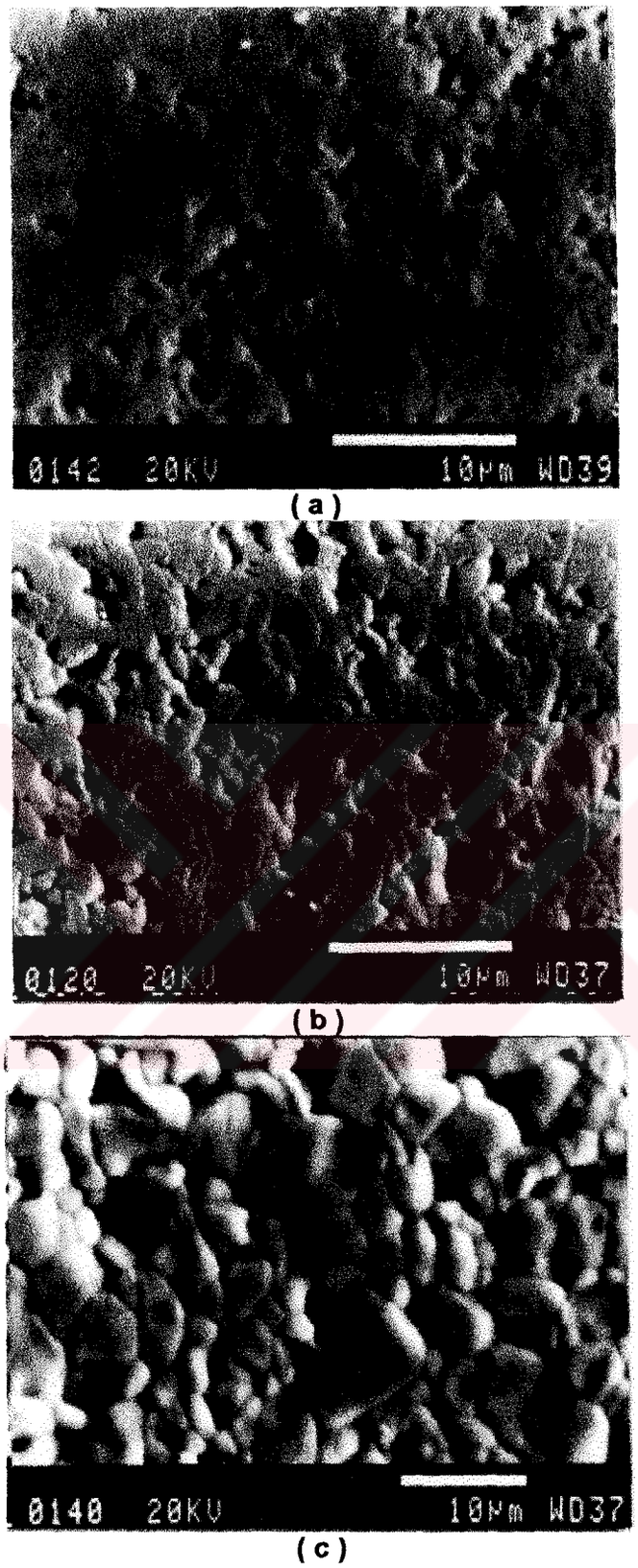


Şekil A.3 Al_2O_3-SiO_2-MgO denge diyagramı[75]

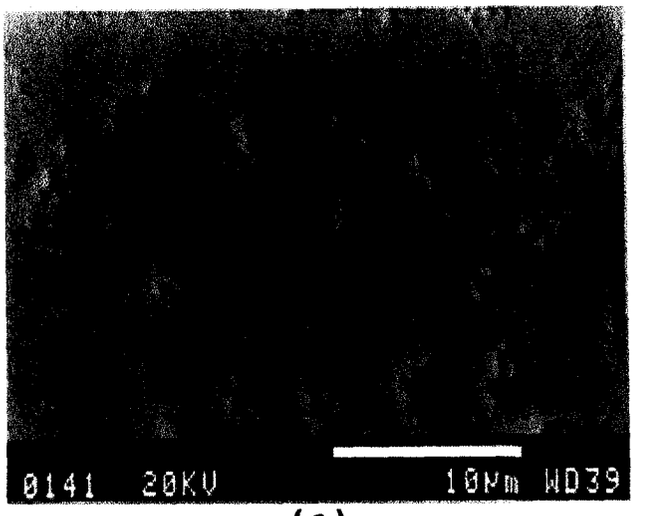
EK B. FARKLI YÖNTEMLERLE ÜRETİLMİŞ SAF ALÜMİNA MİKROYAPILARI



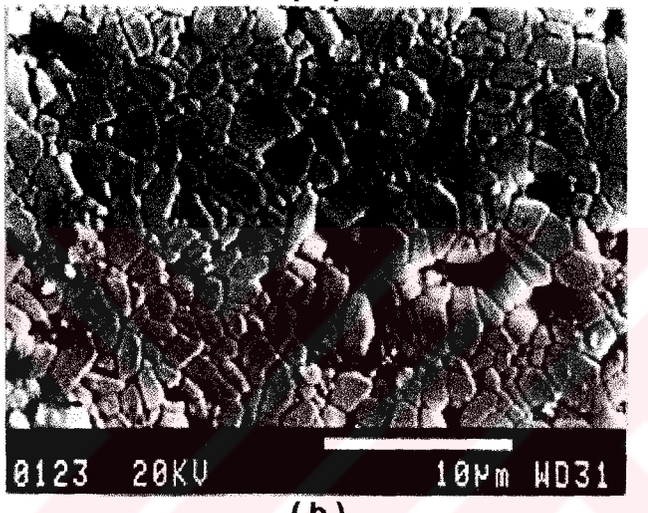
Şekil B.1 Presleme ile şekillendirilmiş alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a) 1450°C, b) 1550°C , c) 1700°C



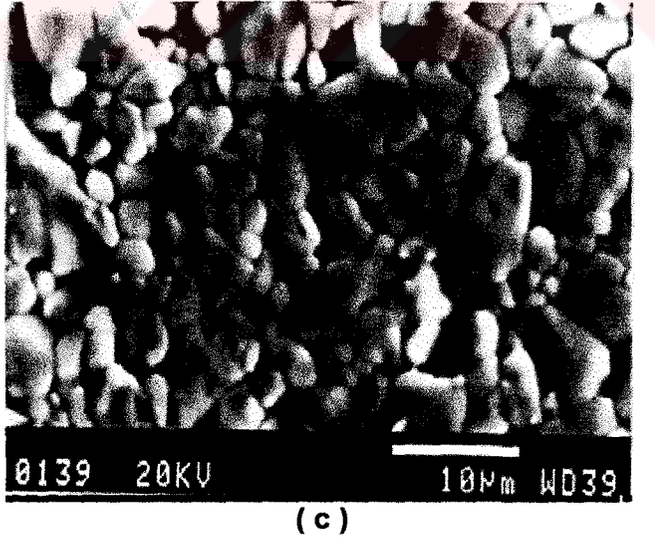
Şekil B.2 SİP ile şekillendirilmiş alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a) 1450°C, b) 1550°C , c) 1700°C



(a)

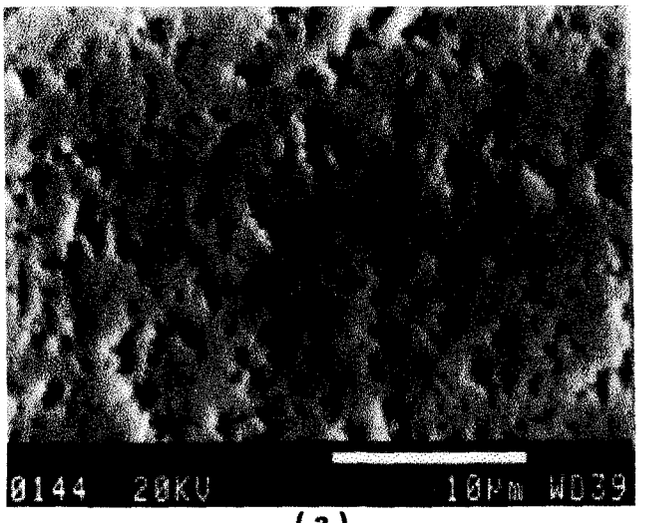


(b)

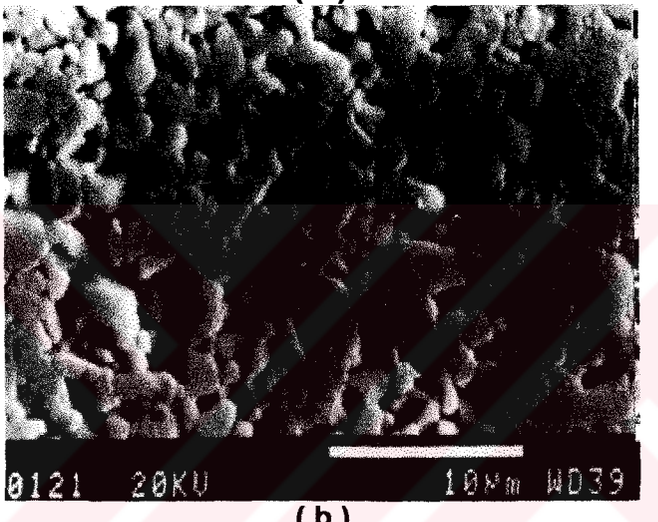


(c)

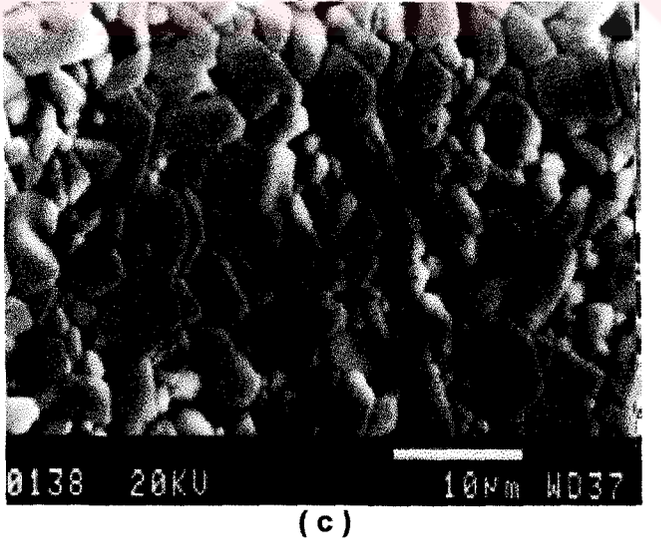
Şekil B.3 Asıntı döküm ile şekillendirilmiş alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a) 1450°C, b) 1550°C , c) 1700°C



(a)

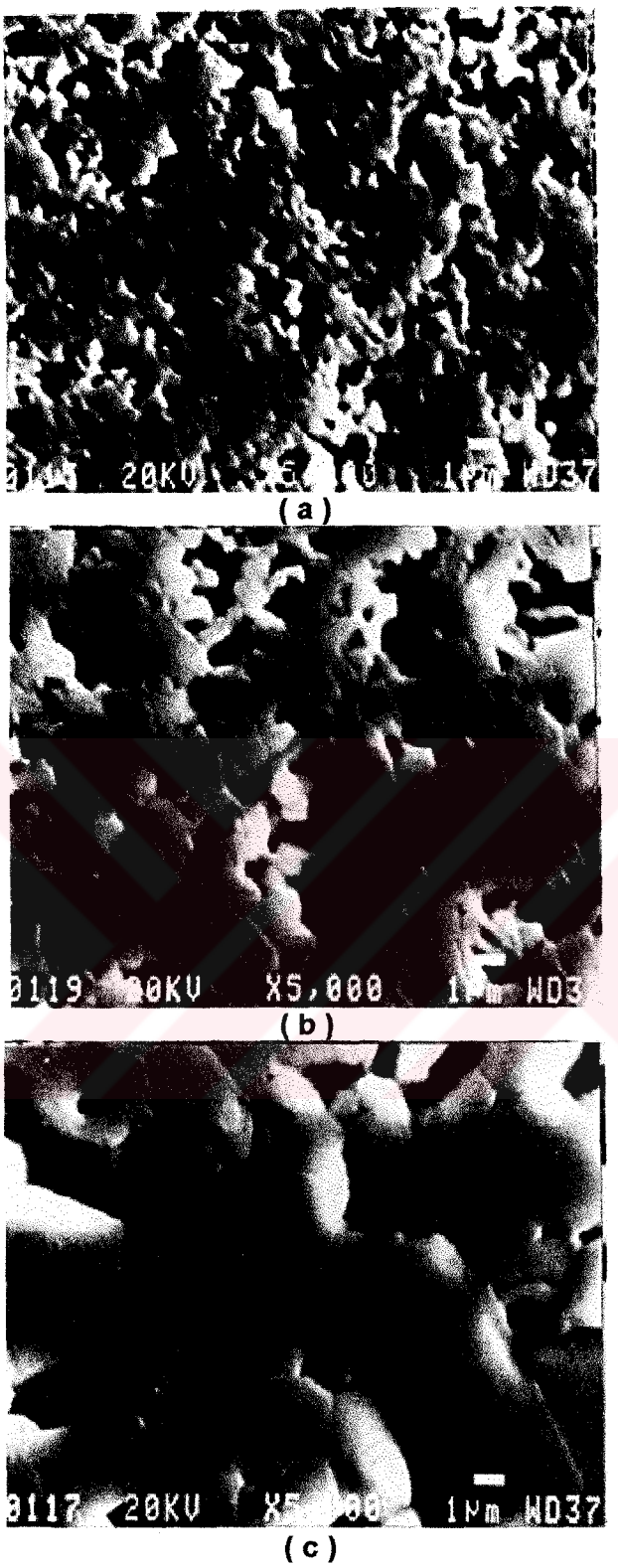


(b)



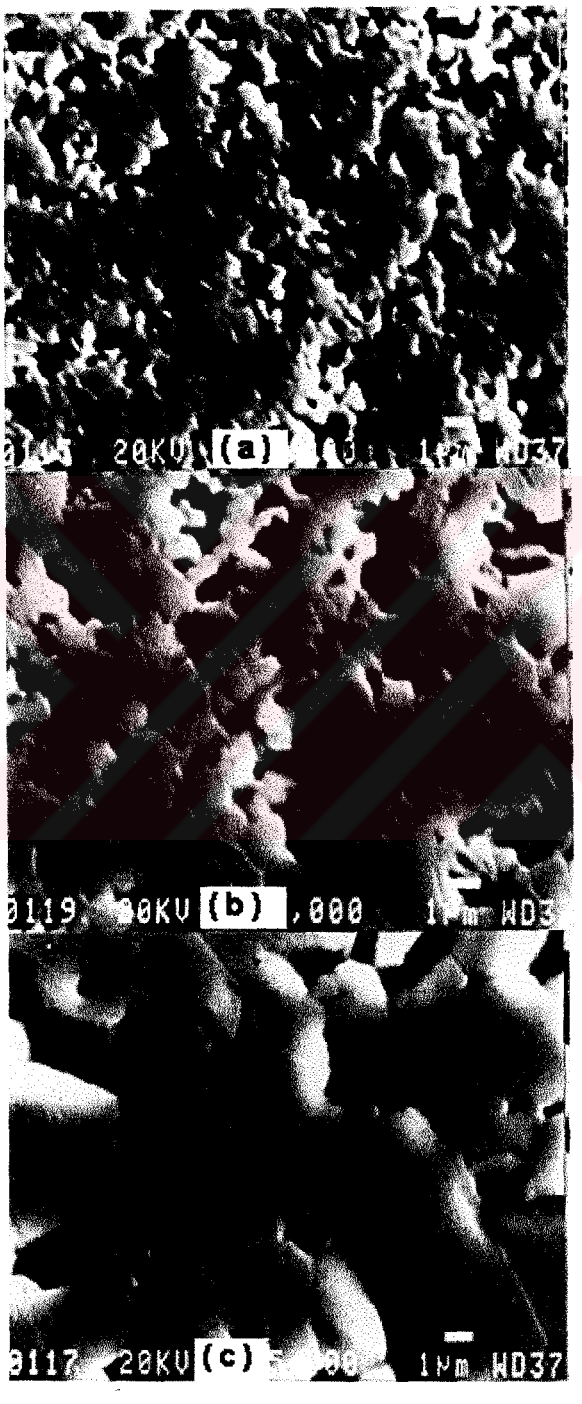
(c)

Şekil B.4 Ekstrüzyon ile şekillendirilmiş alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a) 1450°C, b) 1550°C , c) 1700°C

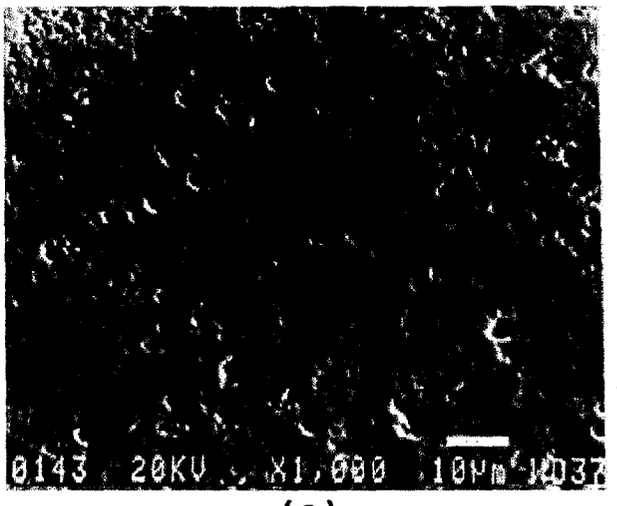


Şekil B.5 Enjeksiyon kalıplama ile şekillendirilmiş alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a) 1450°C, b) 1550°C , c) 1700°C

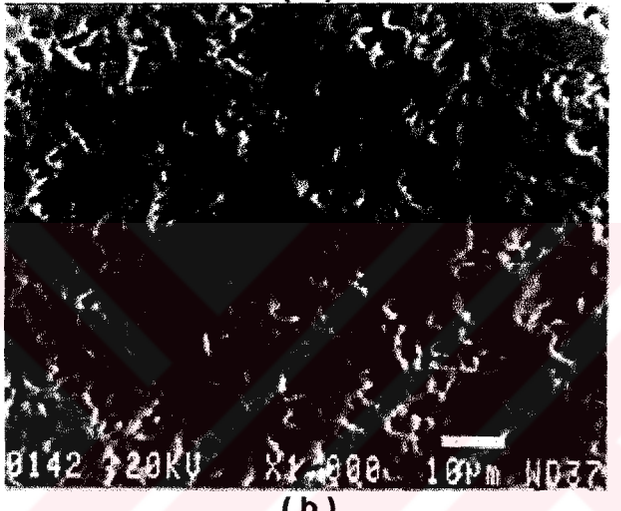
EK C. FARKLI KOMPOZİSYONLARDAN ÜRETİLMİŞ ALÜMİNA MİKROYAPILARI



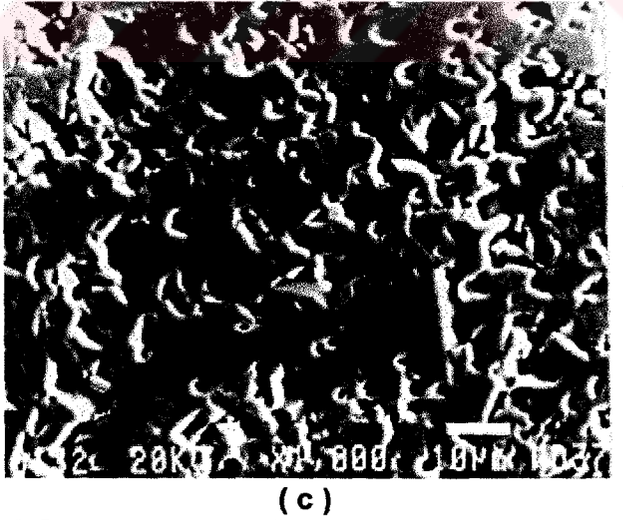
Şekil C.1 Saf alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a)1450°C, b)1550°C, c)1700°C



(a)

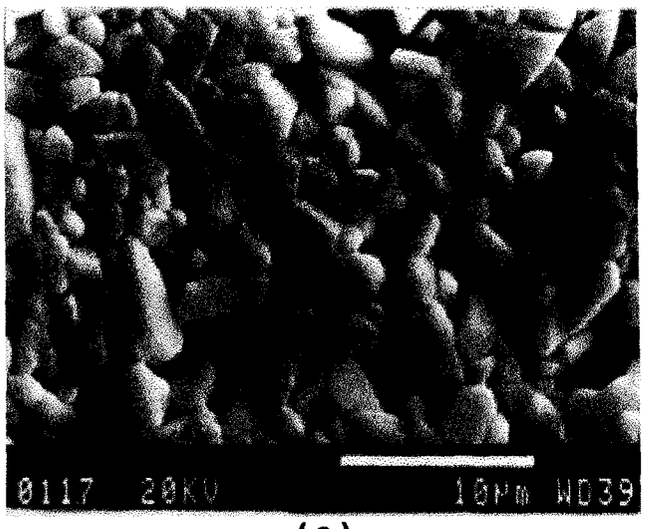


(b)

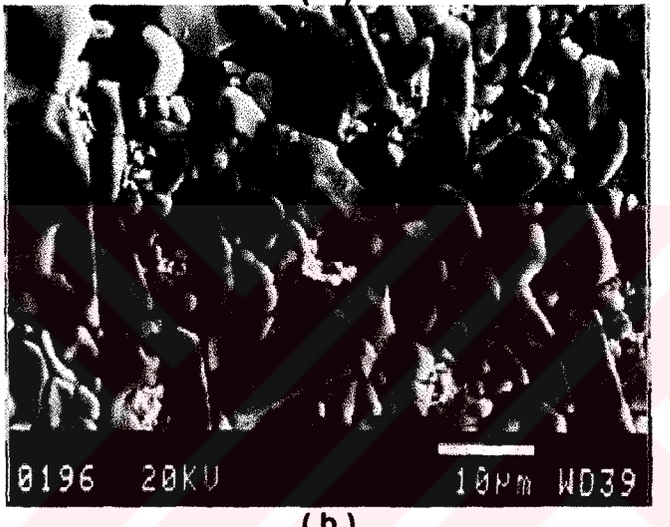


(c)

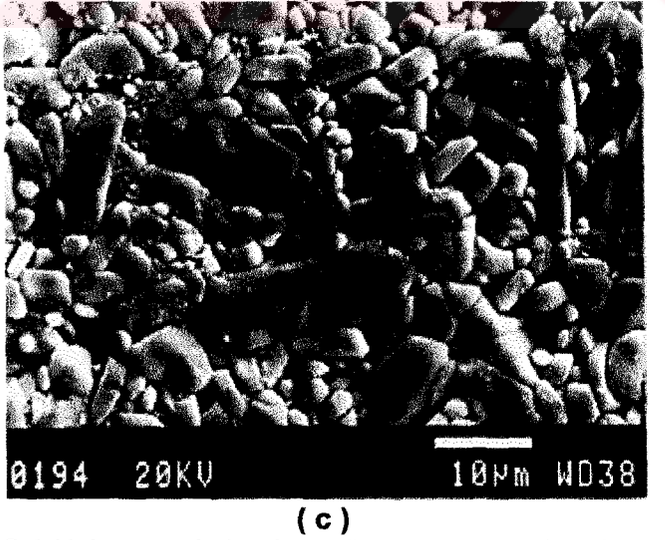
Şekil C.2 Pembe alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a) 1450°C, b) 1550°C , c) 1700°C



(a)

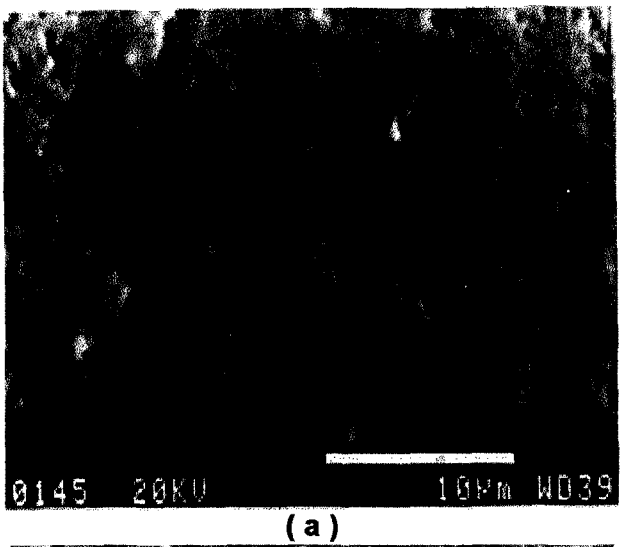


(b)

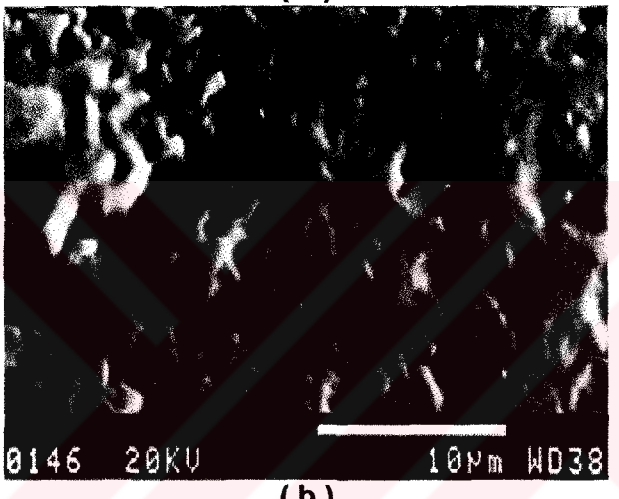


(c)

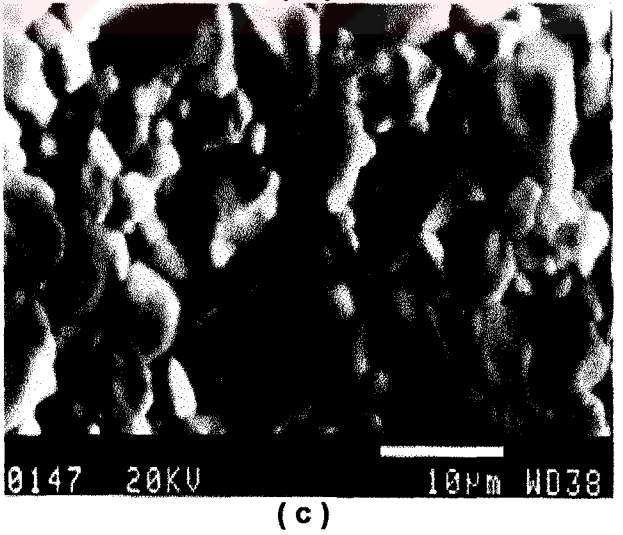
Şekil C.3 Kahverengi alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a) 1450°C, b) 1550°C , c) 1700°C



(a)

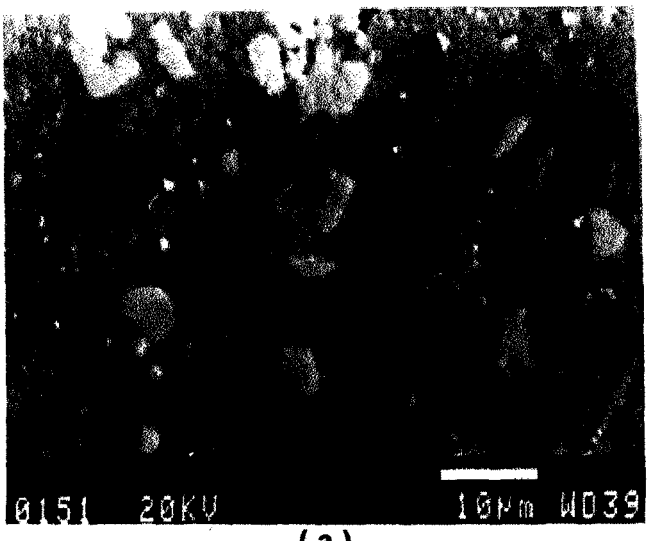


(b)

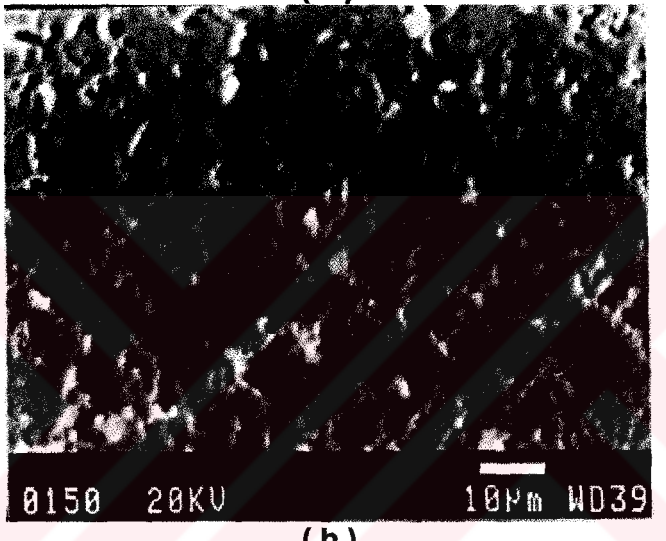


(c)

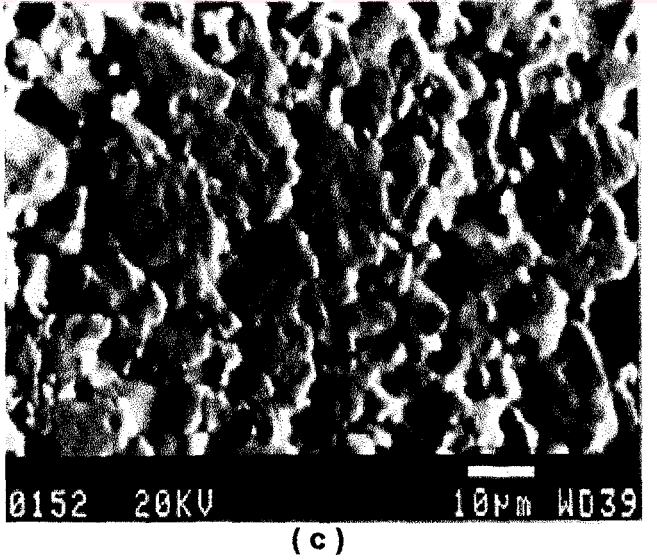
Şekil C.4 %5 ZrO_2'lu alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a) 1450°C, b) 1550°C , c) 1700°C



(a)

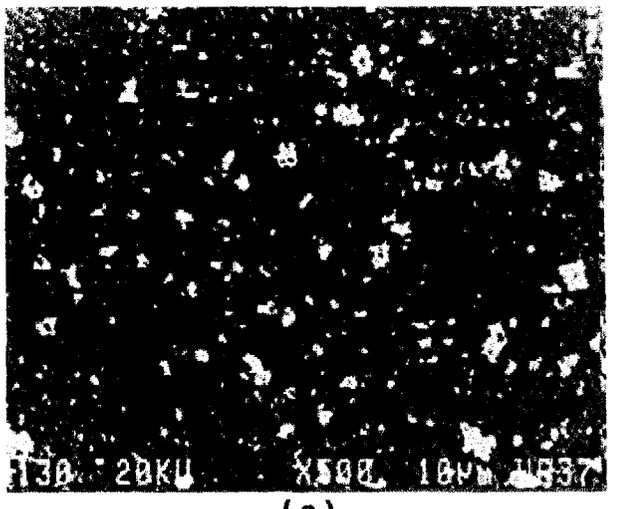


(b)

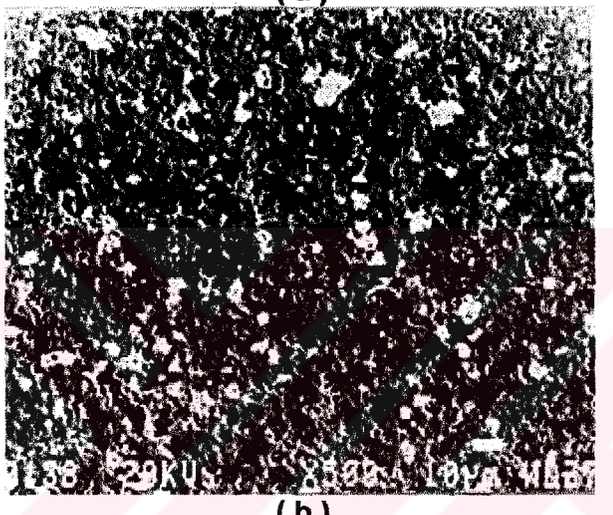


(c)

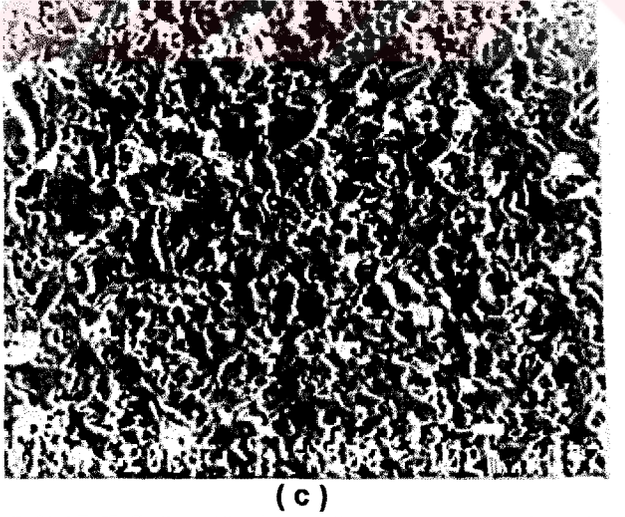
Şekil C.5 %10 ZrO_2'lu alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a) 1450°C, b) 1550°C , c) 1700°C



(a)



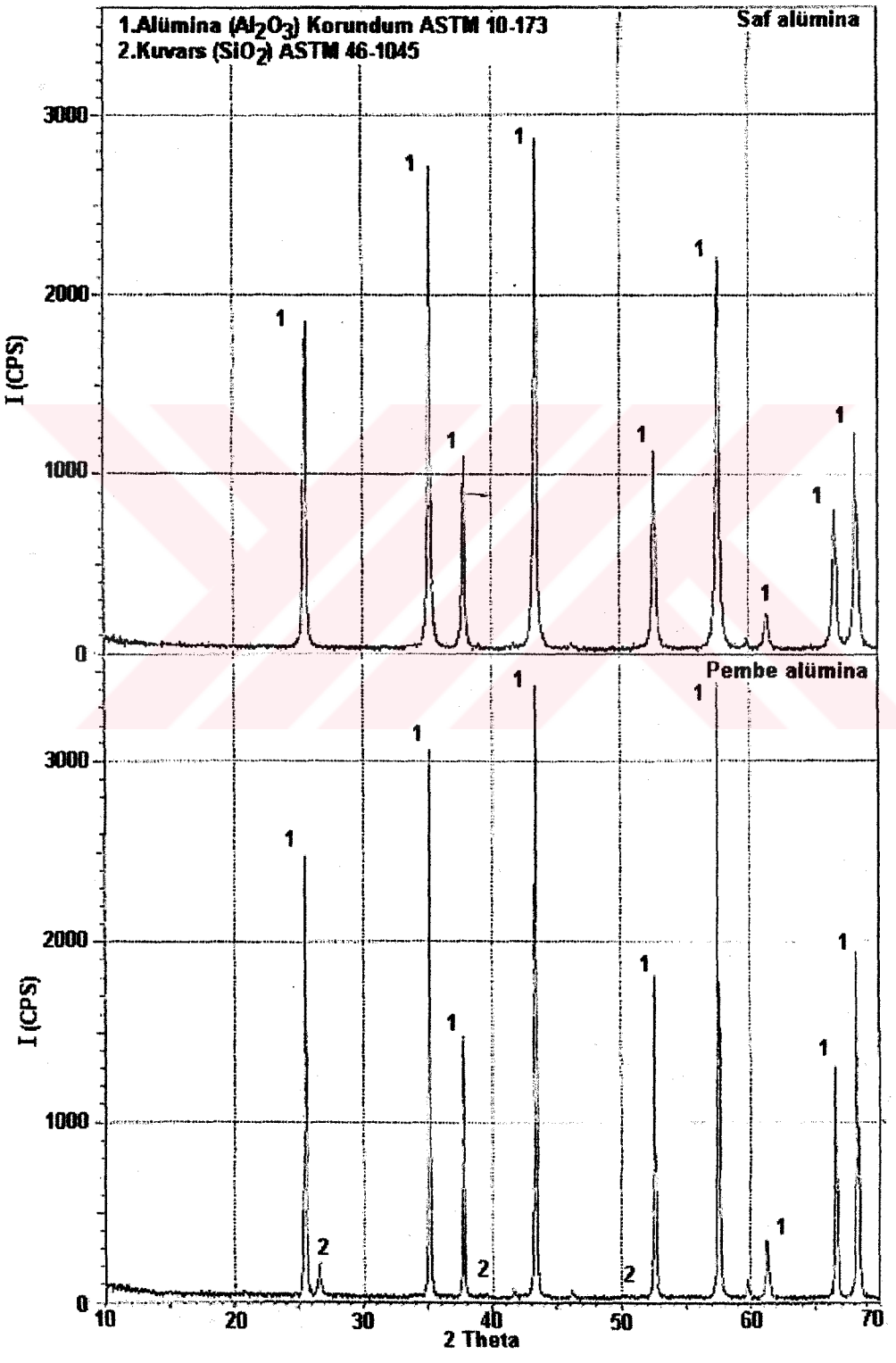
(b)



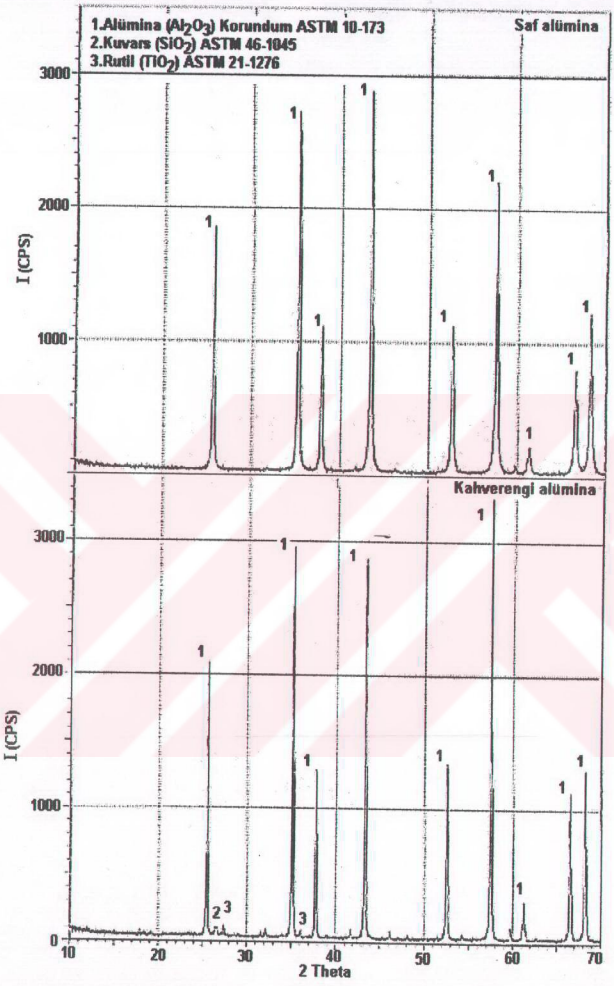
(c)

Şekil C.6 %15 ZrO_2'lu alümina mikro yapısının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; a) 1450°C, b) 1550°C , c) 1700°C

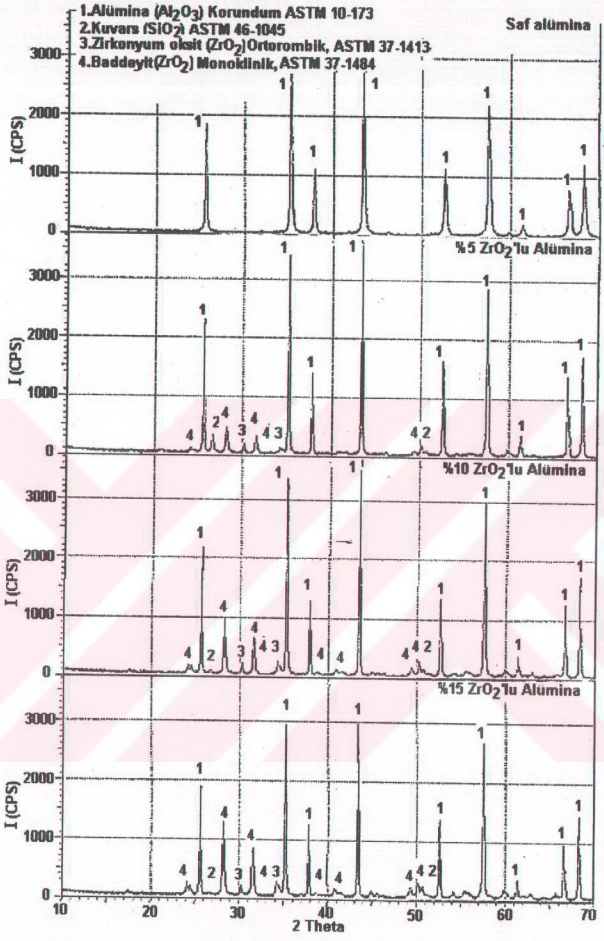
EK D. X-IŞINLARI FAZ ANALİZİ SONUÇLARI



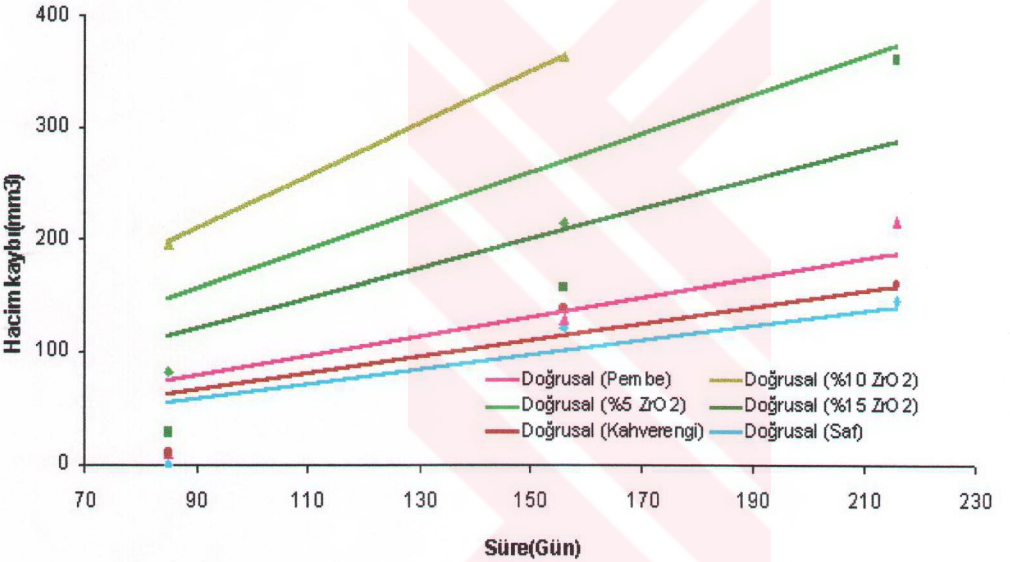
Şekil D.1 X-Işınları faz analizi sonuçları: a) saf alümina, b) pembe alümina



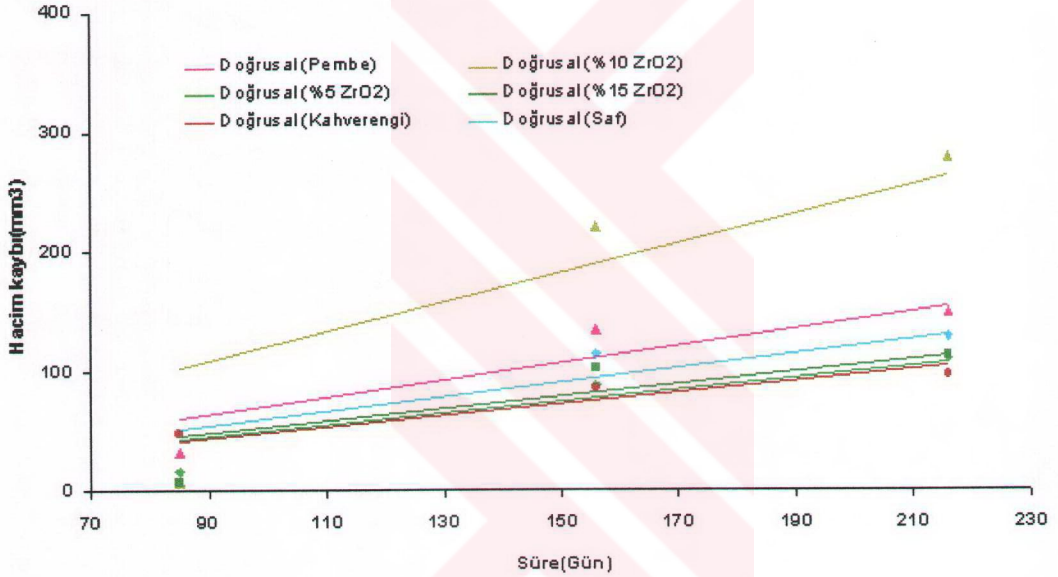
Şekil D.2 X-Işınları faz analizi sonuçları a) Saf alümina, b) Pembe alümina



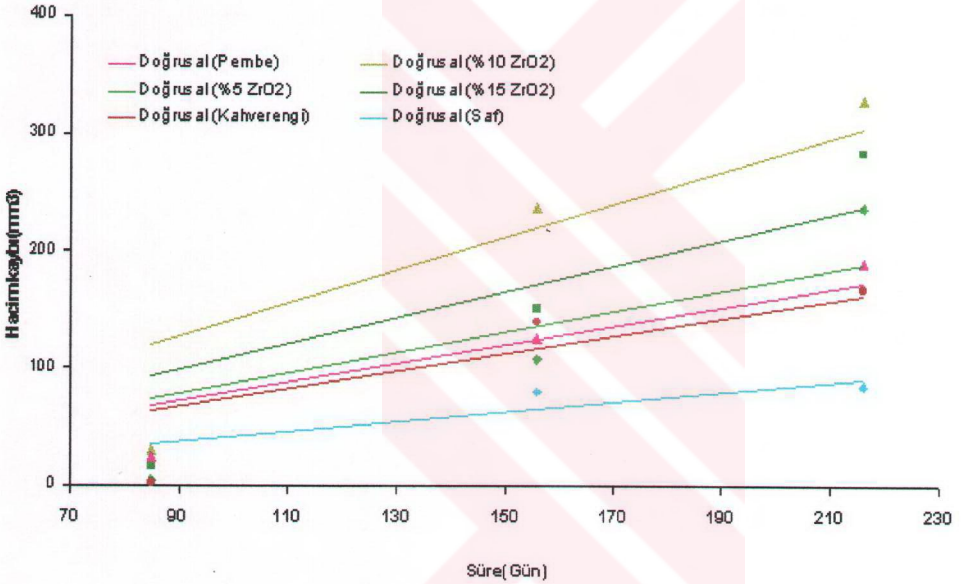
Şekil D.3 X-Işınları faz analizi sonuçları a) Saf alümina, b)%5 ZrO_2'lu alümina b)%10 ZrO_2'lu alümina b)%15 ZrO_2'lu alümina



Şekil E.1 1450°C'de sinterlenmiş ürünlerin kompozisyona bağlı olarak "0" kesişin noktasından geçen aşınma hızları



Şekil E.2 1550°C'de sinterlenmiş ürünlerin kompozisyona bağlı olarak "0" kesişin noktasından geçen aşınma hızları



Şekil E.3 1700°C'de sinterlenmiş ürünlerin kompozisyona bağlı olarak "0" kesişin noktasından geçen aşınma hızları

ÖZGEÇMİŞ

1967 Yılında Gölpazarı-Bilecik'te doğan PALACI, ilk, orta ve lise tahsilini İstanbul'da tamamladı. 1990 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji Mühendisliği Bölümü'nden "Metalürji Mühendisi" olarak mezun oldu. İNKA Bağlantı Sistemleri Ltd. Şti.'inde müdür yardımcısı olarak 1 yıl süreyle çalıştıktan sonra, 1991 yılından beri araştırıcı olarak TÜBİTAK-MAM Malzeme Bölümü'nde çalışmaktadır. 1994 yılında İTÜ Fen Bilimleri Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Malzeme programında yüksek lisansını tamamladıktan sonra aynı bölümde doktora eğitimine başlamıştır.

PALACI'nın bugüne kadar yurt içi ve dışında yayınlanmış makale, bildiri ve raporlarının sayısı 25'tir. Ayrıca TÜBİTAK Bilimsel Yayınları Teşvik ödülü ve 2 adet proje başarı ödülü sahibidir. Evli ve 2 çocuk babası olan PALACI, İngilizce ve temel almanca bilmektedir. Toz teknolojileri ile ürün geliştirilmesi ve özellikle toz enjeksiyon kalıplama konularında çalışmalar yapmaktadır. Alümina seramiklerin üretimi konusunda uzun yıllardır çalışan PALACI, Hollanda'da TNO-TCK araştırma merkezinde 3 ay, ABD'de PENSTATE Üniversitesi'nde 5 ay araştırmalarda bulunmuştur. Çeşitli zamanlarda fuar ve kongre katılımı için Avrupa'nın çeşitli ülkelerine seyahatler yapmıştır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ