

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

KORDİYERİT ESASLI SERAMİKLERİN KOROZYON DİRENCİNE MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ceren AYNA ÇAKIR

Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KORDİYERİT ESASLI SERAMİKLERİN KOROZYON
DİRENCİNE MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

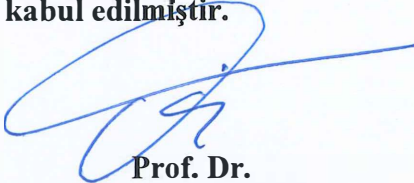
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ceren AYNA ÇAKIR

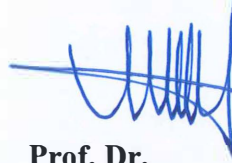
Enstitü Anabilim Dalı

**METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

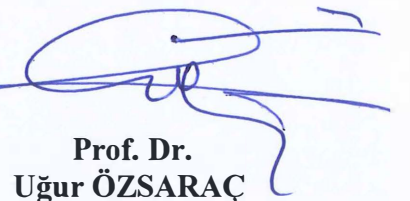
Bu tez 17.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Hüseyin Özkan TOPLAN
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Nil TOPLAN
Üye



Prof. Dr.
Uğur ÖZSARAÇ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ceren AYNA ÇAKIR

15.06.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın başlangıç aşamasından itibaren yürütülmesi ve sonuçlandırılmasına kadar geçen süreçte karşılaştığım tüm zorluklarda değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, bilgi ve önerilerini benimle paylaşan Prof. Dr. Nil TOPLAN'a ve deneysel çalışmalarımda bana destek olan Arş. Gör. Dr. Derya KIRSEVER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında laboratuvar imkanlarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve bütün öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen maddi manevi her zaman yanımda olan babam Caner AYNA, annem Zekiye AYNA ve eşim Mestan ÇAKIR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KORDİYERİT SERAMİKLER.....	3
2.1. Giriş	3
2.2. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Üçlü Faz Sistemi, Kristal Yapı ve Polimorfları.....	3
2.3. Kordiyerit Fazlarının Özellikleri	6
2.4. Mekanik Özellikleri	7
2.5. Kordiyeritin Reaksiyon Dizilimi	8
2.6. Uygulama Alanları.....	8
2.7. Üretim Süreçleri.....	12
BÖLÜM 3.	
SERAMİKLERİN KOROZYONU.....	13
3.1. Giriş	13
3.2. Gerilme Korozyonu	17
3.3. Hidrotermal Korozyon.....	18

3.4. Seramik Malzemelerin Uygulama Alanları	18
3.5. Seramik Korozyonu Hakkında Yapılan Çalışmalar	19
3.5.1 Alümina seramiklerin HCl sulu çözeltisinde çözünmesi	19
3.5.2. Alümina seramiklerinin sulu HCl ve H ₂ SO ₄ çözünmeleri	20
3.5.3. Alümina seramiklerinin sulu sülfirik asit çözeltisinde kinetik çalışması.....	21
3.5.4. Alümina seramiklerin hidrotermal korozyonu	22
3.5.5. Sulu hidroflorik asitte alümina korozyonu	23
3.5.6. Al ₂ O ₃ seramiklerinde safsızlıkların erimiş tuza karşı sıcak korozyon direnci üzerindeki etkisi	24
3.5.7. Oksit olmayan seramiklerin korozyonu.....	24
 BÖLÜM 4.	
MEKANİK AKTİVASYON.....	26
4.1. Giriş	26
4.2. Mekanokimya ve Mekanik Aktivasyon.....	26
4.3. Mekanokimyada Modeller ve Teoriler	29
4.3.1. Sıcak nokta (hot spot) teorisi	29
4.3.2. Magma-plazma modeli	30
4.3.3. Küresel model.....	31
4.3.4. Dislokasyon ve fonon teorisi	32
4.3.5. Kısa ömürlü aktif merkezler teorisi	33
4.3.6. Kinetik model	33
4.3.7. Impulse (tahrik) modeli	33
4.3.8. Enerji denge teorisi.....	34
4.3.9. Kıyaslama (analogy) modeli.....	34
4.4. Yüksek Enerjili Öğütme	34
4.5. Proses Değişkenleri	38
 BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39

5.1. Deney Programı	39
5.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması	40
5.2.1. Tozların karıştırılması	40
5.2.2. Tozların kurutulması.....	41
5.2.3. Mekanik aktivasyon işlemi.....	41
5.2.4. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş tozların şekillendirilmesi	42
5.2.5. Sinterleme işlemi	43
5.3. Deney Numunelerine Uygulanan Testler	44
5.3.1. Karakterizasyon testleri	44
5.3.2. Korozyon testi	45
 BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR	47
6.1. Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu.....	47
6.1.1 Aktive edilmemiş tozların karakterizasyonu	47
6.1.2. Aktive edilmiş tozların karakterizasyonu	48
6.2. Korozyona Uğratılmış Numunelerin Analizleri	48
6.2.1. Ağırlık değişimleri.....	48
6.2.2. pH değişimleri	58
6.2.3. ICP değişimleri	62
6.2.4. SEM analizleri	69
6.2.5. XRD analizleri.....	75
 BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	104
7.1. Genel Sonuçlar.....	104
7.2. Öneriler	106
 KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	110

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
Å	: Angstrom
CIP	: Soğuk izostatik presleme
cm ³	: Santimetre küp
°C	: Santigrad derece
D	: Değirmen çapı
GPa	: Giga Paskal
gr	: Gram
K	: Kelvin derece
l	: Litre
M.Ö.	: Milattan önce
ml	: Mili litre
Mpa	: Mega Paskal
ppm	: Milyonda bir
SC	: Stres korozyonu
SCC	: Stres (gerilme) korozyon çatlaması
SCG	: Stres altı çatlak korozyonu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
sn	: Saniye
XRD	: X – ışınları difraksiyon analizi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Üçlü Denge Diyagramı [7]	4
Şekil 2.2.Kordiyeritin faz alanı oluşumunu gösteren MAS denge sisteminin faz diyagramı, Fact Sage® [8].....	5
Şekil 2.3. Kordiyeritin kristal yapısı [7].....	6
Şekil 2.4. Bal peteği şekilli katalitik konvektör [7].	9
Şekil 2.5. Bal peteği seramik filtreler [7].....	9
Şekil 2.6. Kordiyerit esaslı su filtresi [7]	10
Şekil 2.7. Monolitik Pd / grafen / kordiyerit katalizörün hazırlanış şeması [14]. ...	11
Şekil 2.8. Kordiyerit üretim yöntemleri [7].	12
Şekil 3.1. Seramiklerin korozyonunu belirleyen faktörler. SC = stres korozyon, SCG = kritik altı çatlak büyümesi [18].....	14
Şekil 3.2. Tanelerin ve tane-sınır fazlarının (çoğunlukla silikatlar) çözünmesini ve tane sınırları boyunca suyun seramik kütlelerine taşınmasını gösteren şematik çizim [18].....	16
Şekil 4.1. Yaş öğütme için kollodial değirmen [18]	27
Şekil 4.2. İlk mekonakimyasal reaktör. A-havan, B-demir halka, C-havan tomağı, D- tutmaç(sap), E-kauçuk boru [18].....	29
Şekil 4.3.Magma Plazma Modeli. E-exo elektronlar, N- deforme olmamış katı, P- plazma, D- yüksek deforme olmuş yüzey tabakası [18].	30
Şekil 4.4.Küresel modelle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri. (aşağıya darbe hareketi katının latisine penetrasyon, yukarı hareket ise fazın latis distorsiyonlu hale bozulması) [18].	32
Şekil 4.5. Mekanik hareketin tahrik karakteri (tahrikin sol tarafı gerilim alanı oluşumu, sağ tarafı gerilim gevşemesi) [18]	34
Şekil 4.6. Değirmendeki gerilim tipleri [18].....	35
Şekil 4.7. Öğütme Ekipmanları [18]	35
Şekil 4.8. Bilyalı değirmende bilya hareketleri [18].....	36

Şekil 4.9. Titreşimli (Vibrasyonel) Değirmen [18].....	36
Şekil 4.10. Gezegensel Değirmen [18]	37
Şekil 4.11. Atritör (Karıştırılmalı Bilyalı Değirmen) [18]	37
Şekil 4.12. Proses Değişkenleri şeması [18]	38
Şekil 5.1. Deney (Üretim) akış şeması.....	39
Şekil 5.2. Tozların karıştırılmasında kullanılan MSE markalı bilyalı değirmen	41
Şekil 5.3. Binder marka etüv fırını.....	41
Şekil 5.4. Mekanik Aktivasyon işlemi için kullanılan gezegensel değirmen	42
Şekil 5.5. Numune hazırlama işleminde kullanılan MSE marka manuel pres.....	43
Şekil 5.6. Sinterleme işleminin gerçekleştiği Nabertherm marka fırın.....	43
Şekil 5.7. X-ışınları difraksiyon analizi cihazı.....	44
Şekil 5.8. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	45
Şekil 5.9. Korozyon deney düzeneği.....	46
Şekil 6.1. Karışımdaki aktive olmamış tozların XRD analizleri.....	47
Şekil 6.2. Karışımdaki aktive olmuş tozların XRD analizleri.....	48
Şekil 6.3. Oda sıcaklığında %2 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	49
Şekil 6.4. Oda sıcaklığında %5 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	49
Şekil 6.5. Oda sıcaklığında %10 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	50
Şekil 6.6. Oda sıcaklığında %2 H ₂ SO ₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	51
Şekil 6.7. Oda sıcaklığında %5 H ₂ SO ₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	52
Şekil 6.8. Oda sıcaklığında %10 H ₂ SO ₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	52
Şekil 6.9. 50 ⁰ C’de %2 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	53
Şekil 6.10. 50 ⁰ C’de %5 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	54

Şekil 6.11.50 ⁰ C’de %10 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	55
Şekil 6.12.50 ⁰ C’de %2 H ₂ SO ₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	56
Şekil 6.13.50 ⁰ C’de %5 H ₂ SO ₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	56
Şekil 6.14.50 ⁰ C’de %10 H ₂ SO ₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği	57
Şekil 6.15. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %2 HCl asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği	59
Şekil 6.16. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %5 HCl asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği	59
Şekil 6.17. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %10 HCl asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği	60
Şekil 6.18. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %2 H ₂ SO ₄ asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği	60
Şekil 6.19. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %5 H ₂ SO ₄ asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği	61
Şekil 6.20. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %10 H ₂ SO ₄ asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği	61
Şekil 6.21. 1. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	62
Şekil 6.22. 2. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	63
Şekil 6.23. 4. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	63
Şekil 6.24. 6. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	64
Şekil 6.25. 8. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	64
Şekil 6.26. 10. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	65

Şekil 6.27. 1. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	66
Şekil 6.28. 2.Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	66
Şekil 6.29. 4. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	67
Şekil 6.30. 6. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	67
Şekil 6.31. 8. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	68
Şekil 6.32. 10. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği	68
Şekil 6.33. Aktive olmamış numunelerin SEM görüntüsü	69
Şekil 6.34. Aktive olmuş numunelerin SEM görüntüsü	70
Şekil 6.35. Oda sıcaklığındaki hidroklorik asit çözeltisindeki aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin SEM görüntüleri	71
Şekil 6.36. Oda sıcaklığındaki sülfirik asit çözeltisindeki aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin SEM görüntüleri.....	72
Şekil 6.37. 50°C ‘deki hidroklorik asit çözeltisindeki aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin SEM görüntüleri.....	73
Şekil 6.38. 50°C ‘deki sülfirik asit çözeltisindeki aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin SEM görüntüleri.....	74
Şekil 6.39. %2 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi..	77
Şekil 6.40. %5 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi.	78
Şekil 6.41. %10 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi	79
Şekil 6.42. %2 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi	80
Şekil 6.43. %5 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi	81
Şekil 6.44. %10 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi	82
Şekil 6.45. %2 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi.....	83
Şekil 6.46. %5 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi.....	84
Şekil 6.47. %10 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi....	85

Şekil 6.48. %2 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi ..	86
Şekil 6.49. %5 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi ..	87
Şekil 6.50. %10 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi	88
Şekil 6.51. 50 ⁰ C de %2 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi	89
Şekil 6.52. 50 ⁰ C de %5 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi	90
Şekil 6.53. 50 ⁰ C de %10 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi.....	91
Şekil 6.54. 50 ⁰ C de %2 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi.....	92
Şekil 6.55. 50 ⁰ C de %5 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi.....	93
Şekil 6. 56. 50 ⁰ C de %10 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi.....	94
Şekil 6. 57. 50 ⁰ C de %2 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi	95
Şekil 6.58. 50 ⁰ C de %5 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi	96
Şekil 6.59. 50 ⁰ C de %10 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi	97
Şekil 6.60. 50 ⁰ C de %2 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi	98
Şekil 6.61. 50 ⁰ C de %5 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi	99
Şekil 6.62. 50 ⁰ C de %10 H ₂ SO ₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi.....	100

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.Kordiyeritin mekanik özellikleri [7].....	8
Tablo 4.1.Mekanik aktive edilmiş katılarda tahrik proseslerinin gevşeme süreleri	31
Tablo 6.1. Numunelerdeki ağırlık değişim oranları (%).....	58



ÖZET

Anahtar kelimeler: Kordiyerit, seramik, korozyon, mekanik aktivasyon.

Mevcut çalışmada kaolen, talk ve alümina tozları kullanılarak mekanik aktive edilmiş ve edilmemiş olarak üretilen kordiyerit seramiklerin; oda sıcaklığı ve 50°C 'de farklı derişimlerdeki HCl ve H₂SO₄ çözeltilerindeki dayanımları incelenmiştir.

Kaolen, talk ve alüminanın belirli oranlarla bir araya gelip karıştırılması, mekanik aktivasyon işleminin uygulanması ve daha sonra tozlardan presleme işlemiyle numuneler elde edilip, bu numunelerin 1250°C'de sinterlenmesiyle elde edilen numuneler oda sıcaklığı ve 50°C'de HCl ve H₂SO₄ sulu çözeltilerinde korozyona uğratılmaya çalışılmıştır. Bu deneyler sonucunda ağırlık değişimi, pH değişimi, ICP değerleri, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

Korozyon testleri sonucunda asit miktarının ve sıcaklığın artması ile mekanik aktive olmuş numunelerde korozyon dayanımının arttığının ve mekanik aktivasyonun korozyona karşı direnci artırdığı gözlemlenmiştir.

THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON CORROSION RESISTANCE OF CORDIERITE BASED CERAMICS

SUMMARY

Keywords: Cordierite, ceramic, corrosion, mechanical activation.

In the present study, cordierite ceramics produced mechanically activated and non-activated using kaolin, talc and alumina powders; at room temperature and 50 ° C, the strengths of HCl and H₂SO₄ solutions in different concentrations were investigated.

Samples were obtained by mixing kaolin, talc and alumina in certain proportions, applying mechanical activation and then pressing from powders and sintering these samples at 1250°C and the samples were subjected to corrosion in HCl and H₂SO₄ aqueous solutions at 50°C. As a result of these experiments, weight change, pH change, ICP values, XRD and SEM analyzes were performed.

As a result of corrosion tests, it has been observed that the corrosion resistance of the mechanical activated samples increases and the mechanical activation increases the resistance to corrosion with the increase of acid amount and temperature.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Metal ve alaşımları dışında, anorganik maddelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekil verildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak sertleşip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi sonucu elde edilen malzemeler, seramik olarak adlandırılmaktadır [1]. Seramikler kullanım alanları açısından geleneksel ve ileri teknolojik seramikler olarak iki gruba ayrılırlar. Geleneksel seramikler; genellikle kil esaslı olup, düşük kullanım sıcaklıklarına sahip olan tuğla, çini, fayans, porselen, tabak, çömlek gibi ürünler olarak kullanılmaktadırlar. İleri teknolojik seramikler ise yüksek kullanım sıcaklığına sahip elektronik, bilgisayar, havacılık, yüksek performans gerektiren yerlerde kullanılmaktadır. Nozül, rulman, kesici takım, kalça protezi, ısı kalkanı gibi malzemeler ileri teknolojik seramiklerden oluşan ürünlerdir [2]. İleri teknolojik seramikler kimyasal bileşimlerine göre; oksitler, karbürler, nitrürler, silisler ve borürler olarak sınıflandırılırlar. Kullanım alanlara göre sınıflandırmada ise seramiklerin elektriksel, manyetik, optik, kimyasal, ısı, mekanik, biyolojik ve nükleer özelliklerine göre sınıflandırılırlar [3].

Kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemindeki en önemli fazlardan birisidir. Kordiyerit seramikleri düşük termal genleşme katsayısı, mükemmel termal şok direnci, yüksek kimyasal dayanım, yüksek refrakterlik ve yüksek mekanik dayanım özelliklerine sahiptir. Tüm bu özellikleri sayesinde kordiyerit seramiklerinin, otomobil eksoz sistemlerindeki katalitik konverterlerden refrakter malzemelere kadar çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Kordiyerit seramiklerinin üretiminde, özellikle refrakter gibi endüstriyel uygulamalarda doğal hammaddelerden yararlanılır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklara dayanımı açısından sinterleme esnasında olabildiğince az camsı fazın oluşumu istenir [4]. Kordiyerit seramiklerinin, önemli elektriksel ve ısı özelliklere sahip olmasına karşın geniş ölçüde kullanılabilir olmasını engelleyen en önemli faktör düşük mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Kordiyeritin yeni uygulama

alanlarından biri olan elektronik devre altlığı olarak alüminanın yerine kullanımı çalışmalarında olumsuz olan en önemli faktör düşük mekanik özelliklere sahip olmasıdır [5].

Bu tez çalışmasının amacı kaolen, talk ve alüminadan elde edilen toz karışımının bir kısmının mekanik aktive edilmesinin sonucunda her iki gruptan elde edilen numunelerin 1250°C’de 1 saat sinterlendikten sonra oda sıcaklığında ve 50°C de HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde (korozyona uğramaları) ağırlık değişimleri ve çözeltinin içindeki iyon değişimiyle incelenmiştir. Asit çözeltileri molce farklı oranlarda alınarak 10 gün boyunca çözeltilerde bekletilip ağırlık değişimleri ve çözeltideki iyon değişimleri ICP ile incelenmiştir.

BÖLÜM 2. KORDİYERİT SERAMİKLER

2.1. Giriş

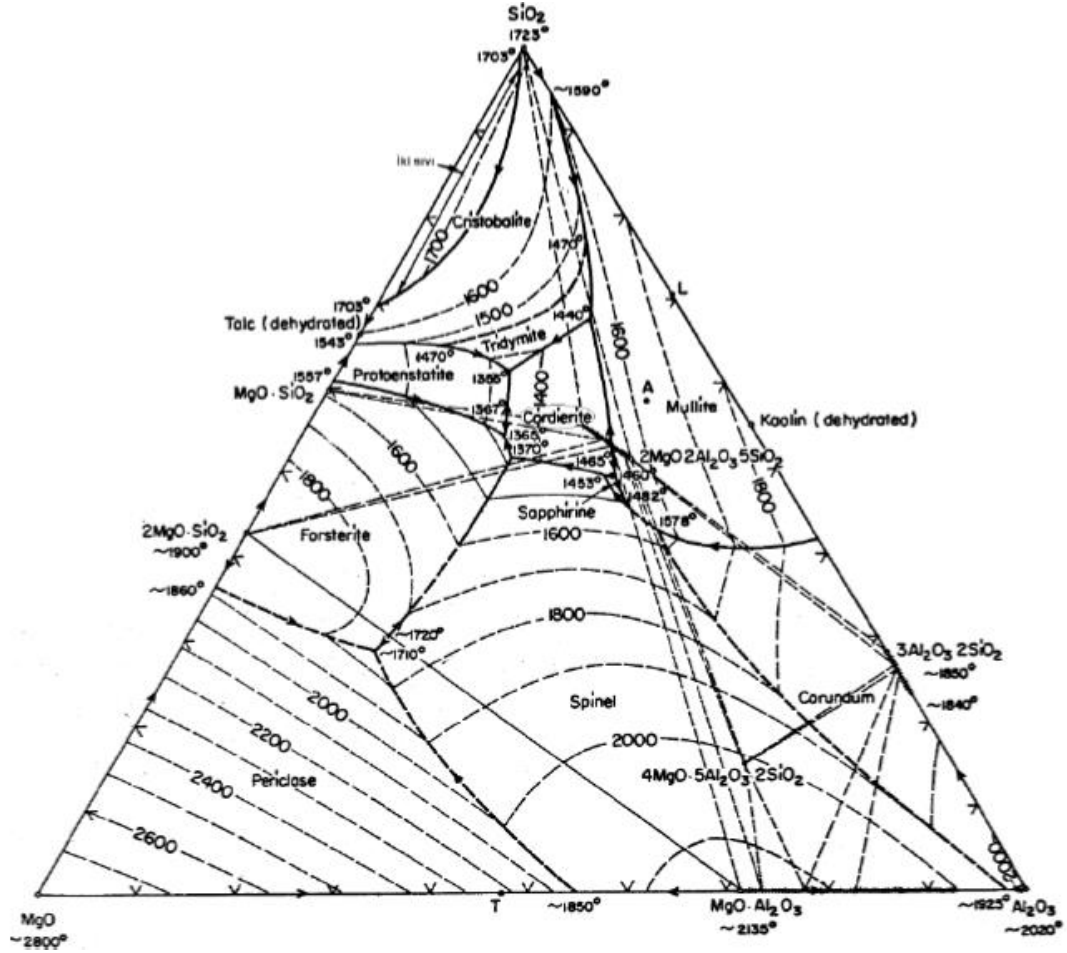
Kordiyerit seramikler ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) kristal seramik malzemeler içinde oldukça düşük ısı genleşme katsayısı ve ısı şoklarına mükemmel dayanım özellikleriyle bilinmektedir. Bu özellikleri ile otomobil egzost sisteminde katalist metalikler için taşıyıcı altlıklar, entegre devre elektronikleri için altlıklar, orta sıcaklık ve oksit ortam uygulamaları için refrakter malzemeler olarak bilinmektedirler. Kordiyeritin sentezlenmesi çeşitli süreçlerden oluşmaktadır. Bu süreçler arasında kordiyerit bileşimine uygun camın kristallendirilmesi, sol-jel teknikleri, stokiometriye uygun oksit ve geleneksel hammadde karışımların katı hal sentezi yaygın olarak kullanılanları ve bilinenleridir. Kordiyerit faz, katı hal reaksiyonlarıyla 1300 - 1400°C sıcaklıklar arasında kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Katı hal reaksiyonların daha ekonomik hale getirilmesi, sentez sıcaklığının düşürülmesiyle mümkündür. Bu amaçla “sinterleme sırasında sıvı faz” oluşturan ilave kullanımı yaygındır [5].

Kordiyerit, birçok endüstriyel uygulamada kullanılan $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ üçlü faz sisteminin içerisinde yer almaktadır. Kordiyerit seramikler 2: 2: 5 oranında $MgO: Al_2O_3: SiO_2$ üçlü sistem bileşenlerini içermektedir. Kordiyerit faz oluşturmak için çeşitli başlangıç hammaddeleri kullanılır. Genel olarak, Al_2O_3 kaynağı olarak alümina, MgO ve SiO_2 kaynağı olarak talk, SiO_2 kaynağı olarak kuvars, Al_2O_3 ve SiO_2 kaynağı olarak kaolin veya kil MgO kaynağı olarak manyezit kullanılır [6].

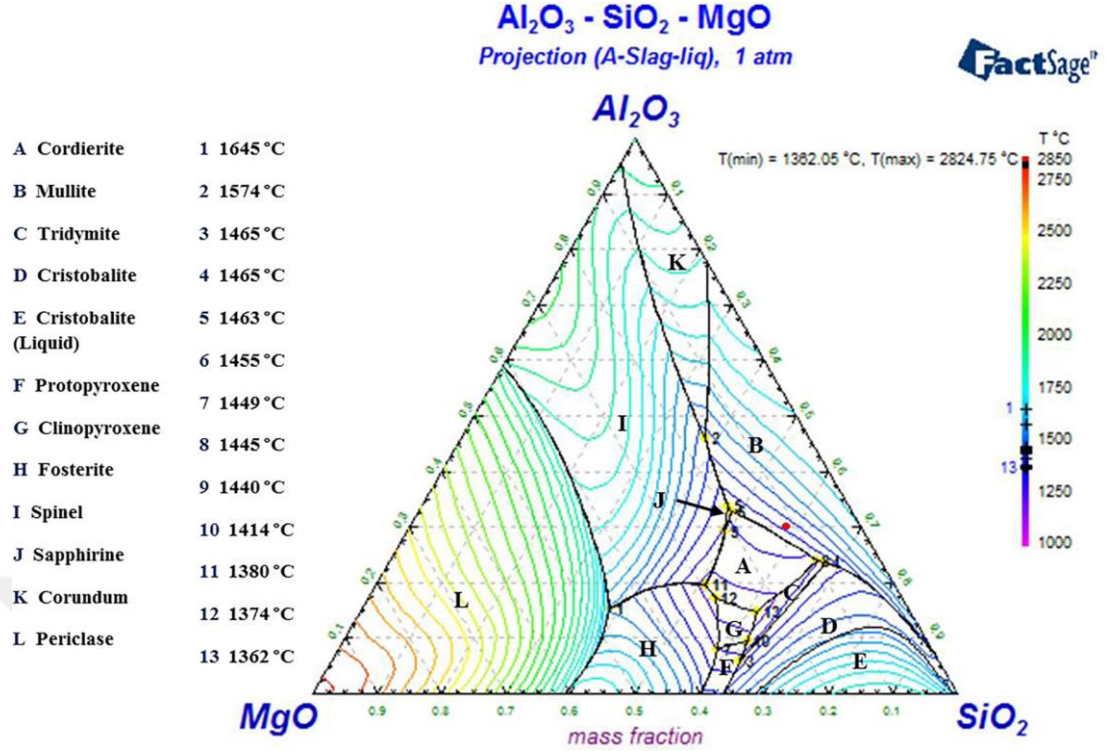
2.2. $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Üçlü Faz Sistemi, Kristal Yapı ve Polimorfları

Kordiyerit $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü faz sistemi içerisinde yer almaktadır. Bu sistem Şekil 2.1.’de gösterildiği gibi birkaç ikili bileşimle kordiyerit ve safir gibi iki tane üçlü

bileşimden oluşmaktadır. Bu üçlü sistemdeki tüm bileşimler beklenmedik şekilde erime davranışı gösterebilirler. Tridimit (SiO_2) – proenstatit ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)- kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ötektiğinde en düşük sıvılaşıma 1345°C olmaktadır. Fakat 1360°C de enstatit ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)-fosterit ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) ötektiği daha az ergir [7].



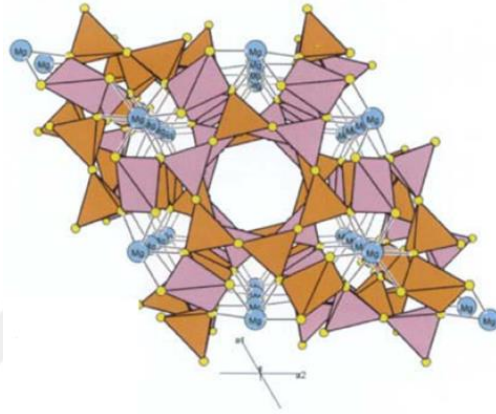
Şekil 2.1. MgO-Al₂O₃-SiO₂ Üçlü Denge Diyagramı [7]



Şekil 2.2. Kordiyeritin faz alanı oluşumunu gösteren MAS denge sisteminin faz diyagramı, Fact Sage® [8].

Kordiyerit, SiO₂-MgO-Al₂O₃ sisteminin ana bileşiğidir. Üçlü bileşiğe karşılık gelen bir alan olduğu, ki Şekil 2.2.'deki A harfi ile tanımlanabilir, bu bölgede kordiyerit karmaşık bir polimorfizm sunar. Kordiyerit stabilite bölgesi, Fact Sage® 'in içerdiği veri tabanına ve kaynakçadan aldığı bilgilere göre, 1365°C ile 1465°C arasında değişen bir sıcaklık aralığına sahiptir. Kordiyeritin üç çeşit polimorfu olduğu gözlenmiştir: α , β ve μ -kordiyerit. Altıgen kordiyerit veya α kordiyerit 1450°C ile 1460°C arasında stabildir ve bu polimorf ayrıca α -kordierit, yüksek sıcaklık kordiyeriti olarak da adlandırılır. Ortofobik veya cor-kordiyerit 1450°C'nin altında kararlıdır, ayrıca düşük sıcaklıkta kordiyerit olarak da adlandırılır. μ -kordiyerit, elde edilmesi zor bir fazdır ve 800°C ile 900°C arasında kristalleşmesi için uzun saatler gerektirmektedir. Altıgen ve ortorombik yapılar, c-eksenine dik altı elemanlı dört yüzlü tetrahedral koordinat katyon halkaları ile karakterize edilir. Altıgen halkaların yapısının alternatif katmanları, Mg oktahedra ve Al tetrahedra ile bağlanır. Silisyum çoğunlukla tetrahedra ve alüminyum tetrahedrayı kaplar. Yüksek ve düşük sıcaklık kordiyeritleri arasındaki farklar, alüminyum ve silikon atomları arasında daha büyük veya daha az düzensizlikte bulunur [8].

Günümüzde yapılan son çalışmalar ile kordiyerit, köşeleri paylaşan oktahedralardan ve tetrahedralardan oluştuğu bilinmektedir. İki tabaka ayırt edilebilmektedir. Bunlar; (i) hekzagonal halkalardan oluşan saf (Si/Al)O₄ tetrahedra tabakası; (ii) MgO₆ ile (Si/Al)O₄ karışımını içeren oktahedra tabakası. Bu tip bir yapıda, c eksenine paralel, yarıçapı 5.6 Å olan kanallar olacak şekilde kordiyerit yapısında boşluk oluşur. Şekil 2.3.'de kordiyerit kristal yapısının şekli gösterilmektedir [7].



Şekil 2.3. Kordiyerit kristal yapısı [7].

Seramik ve cam-seramik malzemelerin sinterlenmesi, bir sıvı faz varlığında meydana gelir. Soğutulduktan sonra, mikro yapı, matrisinde kristalimsi magnezyum metasilikat tanelerinden (steatit, MgO.SiO₂) ve kordiyerit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) oluşur. Magnezyum metasilikat MgSiO₃ polimorfları protoenstatit (PE), ortoenstatit (OE) ve klinenstatit (CE) 'dir. Steatit seramiklerde ana kristal faz yüksek sıcaklıkta (985°C'ye kadar) termodinamik olarak stabil PE'dir. MgSiO₃, sıcaklığa, basınca, dopantlara, tanelerdeki iç gerilmelere ve tane boyutlarına bağlı olarak bir formdan diğerine değişir. Literatürdeki bilgiler 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda OE'nin MgSiO₃'ün PE kararlı polimorfuna dönüştüğünü göstermektedir. Sentetik, iyi düzenlenmiş OE'nin tek kristalleri, 1000°C'de bir orta yapıda PE'ye inversiyon ve iyi düzenlenmiş PE'nin 1300°C'de kristalleştirilmesini gösterir [9].

2.3. Kordiyerit Fazlarının Özellikleri

Yüksek miktarda kordiyerit içeren seramik yapılar mükemmel termal şoklara ve düşük dielektrik kayıp özelliklerine sahiptir ve bu da onları çok çeşitli yüksek sıcaklık ve

elektronik uygulamalar için uygun hale getirir. Kordiyerit seramikler, saf kordiyerit ve çeşitli katkı maddelerine sahip kordiyerit ürünleri içerir. Steatit ve kordiyerit, üçlü sistem $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 'nin ana bileşenleridir.

Kordiyerit seramiklerin endüstriyel üretimi, doğal yüksek kaliteli refrakter killerin kullanımına dayanmaktadır. Bir kordiyerit seramik yapının, kaolin, talk ve alüminyum oksit karışımı içeren kil yeşili bir gövdeden sinterlenmesi için patentli bir işlem, nominal bir kordiyerit bileşimini oluşturmak üzere elementel oksit limitlerini (ağırlıkça %) yaklaşık 33 MgO , yaklaşık 46. Al_2O_3 ve yaklaşık 53 SiO_2 bildirmiştir. Üçlü sistem $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$: 2: 5: 5 kütle oranında) magnezyum kordiyerit bileşimi $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (8:0:5:2:5 kütle oranında) 830°C altında sentezlenen kordiyerit benzeri kristalleri içerir [9].

Çeşitli silika bazlı malzemelerden, kordiyerit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) endüstrinin birçok farklı dalında önemli uygulamalı malzeme düşük ısı genleşme katsayısı gibi mükemmel fiziksel özellikleri nedeniyle, düşük dielektrik sabiti, yüksek kimyasal direnç, mükemmel termal şok direnci, yüksek refrakterlik ve yüksek mekanik dayanım özelliklerine sahiptir. Bu nedenlerden dolayı, kordiyerit, refrakter ürünler, mikroelektronik ve entegre devre kartları, egzoz gazı temizliği için katalizör taşıyıcıları, gaz türbin motorları için ısı eşanjörleri, fırınlar için refrakterler gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılan en potansiyel seramiklerden biri olmuştur. Ek olarak, düşük dielektrik sabiti ve ısı genleşme katsayısı nedeniyle, kordiyerit, mükemmel bir elektrik yalıtkanı ve yüksek ısı dirençli malzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Daha önceki çalışmalarda, kordiyeritin termal genleşmesinin $2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ olduğu belirtilmiştir [10].

2.4. Mekanik Özellikleri

Genel olarak, refrakter malzeme yüksek termal şok direnci, tamamen yoğun, yüksek kırılma tokluğu ve düşük termal genleşme göstermelidir. Refrakter kordiyerit sertliğinin ve bükülme dayanımının sinterleme sıcaklığındaki artışla arttığı, ısı genleşme katsayısı için ise bunun tam tersi olduğu açıklanmıştır. Kordiyeritin

mükemmel termal şok direnci ile sentezlenmeye çalışıldığı diğer çalışmalar, mikro yapının kırılma tokluğunu ve kordiyeritin yoğunlaşmasını güçlü bir şekilde etkilediğini göstermiştir [10].

Tablo 2.1.'de kordiyeritin bazı mekanik özellikleri gösterilmiştir [7].

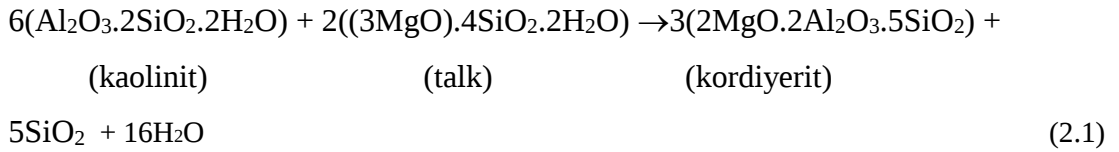
Tablo 2.1.Kordiyeritin mekanik özellikleri[7]

Özellik	Değer
Yoğunluk	2,6 gr/cm ³
Basma mukavemeti	350 MPa
Çekme mukavemeti	25,5 MPa
Eğme mukavemeti	117 MPa
Elastisite modülü	70 GPa
Poisson oranı	0,21

2.5. Kordiyeritin Reaksiyon Dizilimi

Hammaddelerden kordiyerit oluşumu genellikle kil ve talkın bir reaksiyon ürünüdür. Kil ve talk karışımı 1250-1300°C aralığında ısıtıldığında kordiyerit fazı oluşur. Kordiyeritin reaksiyon dizilimi birçok kişi tarafından üzerinde çalışılan bir konudur.

Mohr, kil ve talktan yararlanarak üretilen kordiyeritin reaksiyon dizilimini açıklamıştır. Çok basitleştirilmiş olarak oluşumdaki reaksiyon 2.1.'deki gibidir [11].

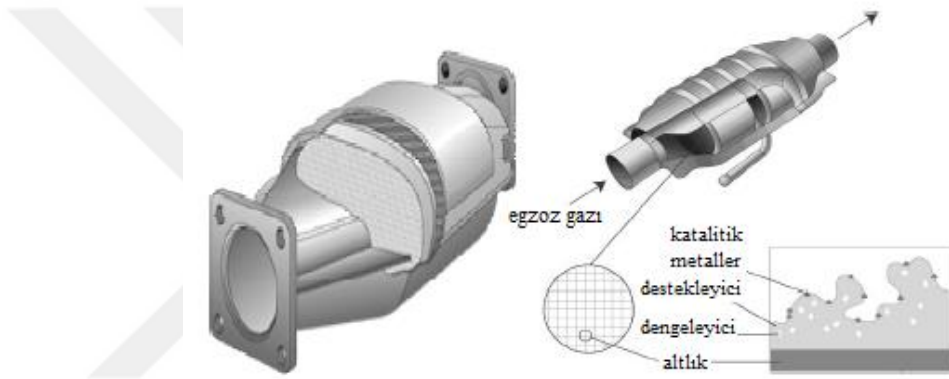


2.6. Uygulama Alanları

Kordiyerit içerikli malzemeler, iyi termo-mekanik ve termal şok direnci özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kordiyerit seramikler ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$), seramik parçalarının

pişirilmesinde mükemmel termal şok direnci nedeniyle fırın mobilyasında (raflar, braketler, yatak plakaları) kullanılır. Düşük termal genleşme katsayısı ve dielektrik özellikler nedeniyle, kordiyerit aynı zamanda gelişmiş seramiklerde de kullanılır, katalizör, otomotiv, endüstriyel atık gaz arıtımını ve ani sıcaklık değişimlerine maruz kalan parçaları destekler. Kordiyeritin düşük içsel gücü, bir şekilde kordiyerit-mullit kompozit materyali oluşturan mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) varlığı ile telafi edilebilir [12].

Şekil 2.4.'de kordiyeritin uygulama alanlarından biri olan bal peteği şekilli katalitik konvektör gösterilmiştir [7].



Şekil 2.4. Bal peteği şekilli katalitik konvektör [7].

Kordiyerit, bal peteği seramik filtre üretimi için sıkça kullanılmaktadır. Bal peteği filtreler, yerli ve doğal oksit esaslı hammaddeler kullanılarak geliştirilen karışımların, ekstrüzyonla şekillendirilmesi ve sinterlenmesi sonucu elde edilmiştir. Şekil 2.5.'de bal peteği seramik filtreler görülmektedir.



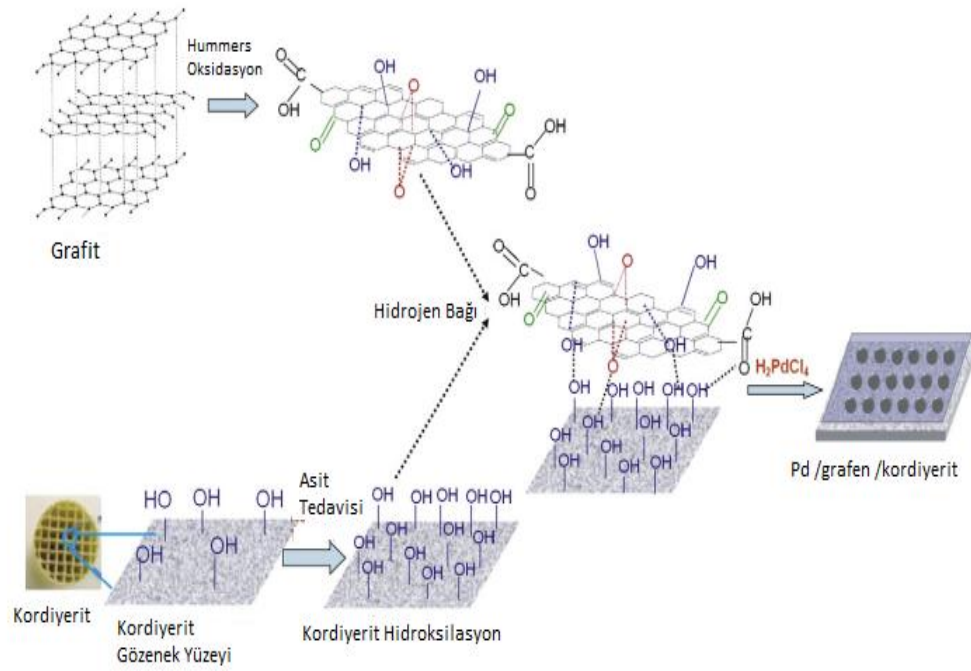
Şekil 2.5. Bal peteği seramik filtreler [7]

Katalitik konvektörlerde seramik altlık olarak kullanılmasının yanında, döküm sanayinde sıvı metal filtrasyonunda kullanılmaktadır. Bal peteği dizaynından kaynaklı düz kanalları sayesinde, ergimiş metal ve seramik arasındaki yüzey alanını artırır, böylece az miktardaki safsızlıklar bile absorbe edilir. Bu şekilde metal olmayan safsızlıklardan ve gazdan arındırılarak, metal saflaştırılmış olur. Kordiyeritten su filtreleri üretiminde de faydalanılmaktadır. Şekil 2.6.'da kordiyerit esaslı su filtresi görülmektedir [7].



Şekil 2.6. Kordiyerit esaslı su filtresi [7]

Şekil 2.7.'deki şematik gösterimde kordiyerit katalizörün hazırlanması gösterilmektedir [13].

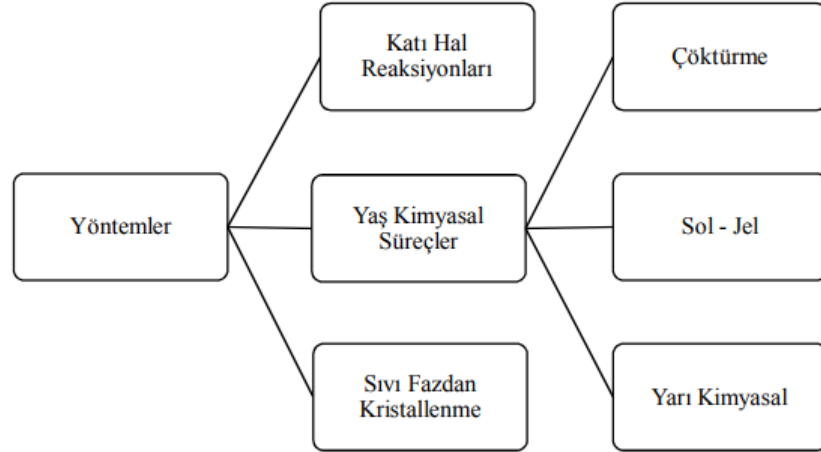


Şekil 2.7. Monolitik Pd / grafen / kordierit katalizörün hazırlanış şeması [14].

Φ47×11.5 mm ve 400 delik/inç büyüklüğünde ticari kordierit petek (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) 130 °C'de % 10 nitrik asit içinde 2 saat bekletilip daha sonra suya yıkanır. Sudaki GO (grafen oksit) nanosheets süspansiyonu, değiştirilmiş bir Hummers yöntemine göre elde edilir. Kordierit 20 dakika boyunca ultrason ile spesifik konsantrasyonda GO süspansiyonuna daldırılıp ve daha sonra su ile yıkanır. Elde edilen örnek GO / kordierit olarak belirtilir. Daha sonra, GO / kordierit 20 dakika ultrason ile 0.01 M klor paladyum asit çözeltisine batırılmış ve 60°C'de 6 saat boyunca kurutulur. Son olarak, numune 2 saat boyunca 350°C'de havada kalsine edilip, ardından potasyum borohidrit (KBH₄) çözeltisinde indirgenmiştir. Elde edilen katalizör Pd / grafen / kordierit olarak belirtilir. Karşılaştırma için, kordieritte desteklenen paladyum katalizörü Pd / kordierit olarak belirtilir. Bunun aksine, grafen / kordierit, KBH₄ tarafından GO / kordieritin azaltılmasıyla hazırlanır [14].

2.7. Üretim Süreçleri

Şekil 2.8.'de kordiyerit üretiminde kullanılan çeşitli üretim teknikleri verilmiştir.



Şekil 2.8. Kordiyerit üretim yöntemleri [7].

Üretim yöntemleri, geleneksel katı hal difüzyon yöntemi, magnezyum alüminyum silikat içerikli camların kristallendirilmesi ve yaş kimyasal yöntemler şeklinde sınıflandırılır [7].

Kordiyerit cam seramikler, yüksek sıkıştırma, düşük ısı genleşme katsayısı ve düşük dielektrik katsayısı gibi istenen elektriksel özellikler nedeniyle farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kordiyerit cam seramiklerin sentezlenmesi için birkaç yöntem vardır ve Okiyama ve ark. (1992), Petrovic ve ark. (2003), Lee ve arkadaşları (2006) gibi sol-jel, katı hal reaksiyonu hakkında çalışmalar yapmışlardır [12].

Kordiyerit seramikler için en önemli sentez yolu: Çeşitli kombinasyonların yüksek sıcaklıkta reaktif sinterlenmesidir (oksitler, hidroksitler, killer, vs. gibi). Farklı inorganik tozların karışımı. Homojen ve oldukça saf kordiyerit tozlar ayrıca çözelti yolu ile de sentezlenebilir, fakat çözelti işlemi sırasında ihtiyaç duyulan tepkime maddelerinin ve çözücülerin nispeten yüksek fiyatları genellikle son seramiklerin pahalı olmayan doğasıyla uyumlu değildir [15].

BÖLÜM 3. SERAMİKLERİN KOROZYONU

3.1. Giriş

Seramik malzemeler, metalik ve metalik olmayan elementlerin bileşikleri olmaları sebebiyle, zaten korozyona uğramış malzemeler gibi düşünülebilir. Dolayısı ile özellikle oda sıcaklığında hemen hemen tüm korozyif ortamlara karşı dayanıklıdırlar. Seramik malzemelerin korozyonu metaller için geçerli olan elektrokimyasal süreçlerden farklı olarak basit bir kimyasal çözünme olarak düşünülebilir. Seramik malzemeler çoğu kez korozyona karşı dayanıklı olmaları sebebiyle kullanım alanlarına göre tercih edilirler.

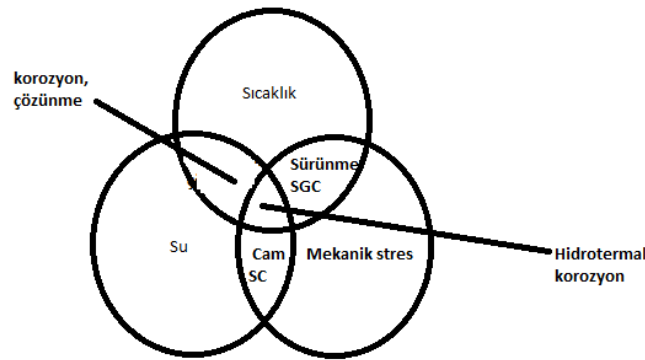
Cam, korozyif sıvıları saklama, taşıma için kullanılır. Refrakter seramikler sadece yüksek sıcaklıklara karşı dayanmak ve ısı yalıtkanlık sağlamak için değil, birçok durumda yüksek sıcaklıklarda sıvı metallerin, tuzların, cürufların ve camların korozyif etkilerine karşı dayanabildikleri için de kullanılmaktadırlar. Yüksek sıcaklık, korozyif ortam, yüksek basınç gibi ağır şartlar içeren enerji dönüşüm uygulamalarında bu özellikleri ile seramiklerden yapısal malzeme olarak faydalanılır. Seramik malzemeler bir çok agresif ortama metallerden çok daha uzun sürelerle dayanıklıdır [16].

Seramikler genel olarak iki sınıfa ayrılırlar:

1. Hidratlı alüminasilikatların küçük kristallerini birinci derecede içeren pişmiş killer,
2. Maliyeti yüksek ileri teknoloji ürünü saf yoğun oksitler, nitrürler, karbürler ve borürler.

İleri teknoloji ürünü seramikler, özellikle 20. yüzyılın sonlarına doğru geliştirilmiştir. Geleneksel seramiklerden hammadde, üretim yöntemleri ve mikroyapısal açılardan farklıdırlar. Çok ince tozlardan üretilen bu seramikler üstün mekanik özelliklere sahiptirler. İleri teknoloji ürünü seramik malzemelerinin aşınma davranışları incelendiğinde, ortam şartları (örneğin korozyon) gibi mekanik etkilerle de dayandıkları anlaşılmıştır [17].

Çevresel bozulma, metaller, plastikler, camlar ve yapısal seramikler gibi mühendislik malzemelerinin kullanımında ciddi bir sınırlama getirmektedir. Bununla birlikte, en azından su, tüm malzemelere en çok korozyona dayanıklı olduğu düşünülen seramikler için zararsız bir ortam gibi görünmektedir. Bir bardaktan ya da seramik bir bardaktan su içtiğimiz zaman, bu malzemelerin su ile bir şekilde değiştirilmesini asla düşünmeyiz. Seramik bardağımızın suda çözüldüğünü veya kahvaltı sırasında stres korozyonu nedeniyle başarısız olabileceğini hayal edemiyoruz. Kahve ya da çay yapımında kullanılan sıcak su bile çini ve çömlekler için tehlikeli bir ortam değildir. Yüksek sıcaklıklar, yüksek basınçlar ve mekanik baskılar içeren yapısal seramiklerin normal kullanım koşulları altında (Şekil 3.1.), en kararlı ve korozyona dirençli malzemeler bile su ile etkileşime girebilir ve düşmanca bir ortam haline gelebilir.



Şekil 3.1. Seramiklerin korozyonunu belirleyen faktörler. SC = stres korozyon, SCG = kritik altı çatlak büyümesi [18]

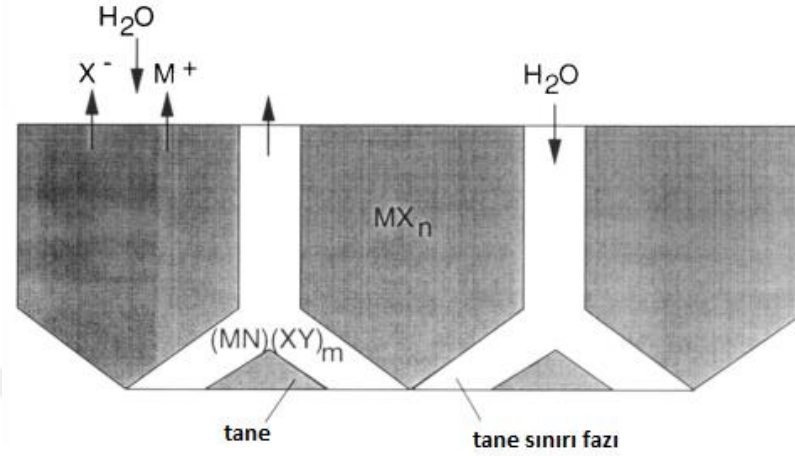
Seramik yüzeyinde su absorbe edilebilir ve oksit seramikler için bir çözücü olarak veya oksit olmayan seramikler için bir oksidan olarak işlev görebilir. Bununla birlikte, su,

mekanik baskılar eşzamanlı olarak uygulandığı takdirde (stres korozyonu olarak adlandırılır), oda sıcaklığında bile camların ve oksit seramiklerinin bozulmasına neden olabilir. Su veya nemli hava, bazı zirkonya seramiklerinin mekanik özelliklerini yalnızca biraz yüksek sıcaklıklarda ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) önemli ölçüde azaltabilir. Yapısal malzemelerin su veya nemli havada aşınması sorunu yeni değildir. Herkes, suyun doğal ortamlarda metallerin korozyona uğramasının ana nedeni olduğunu bilir. Su buharlarının metallerin yüksek sıcaklıkta oksidasyonu üzerindeki etkileri de uzun zamandır bilinmektedir. Diğer bir örnek, nükleer atık formlarının jeolojik bir depoda ortaya çıkabileceği gibi sulu bir çevreye maruz kaldıklarında korozyona uğramasıdır.

Son zamanlarda seramiklerin korozyonu ile ilgili kitaplar su kaynaklı korozyon hakkında çok sınırlı bilgi içermektedir.

Seramik malzemeler, onları metaller ve polimerler gibi diğer malzemelerden farklı kılan özel özelliklere sahiptir. Kırılgan olduklarından, çok düşük kırılma tokluğuna sahip olduklarından ve kritik kusur büyüklükleri metallerden çok daha küçük olduğundan, çevresel olarak indüklenen mukavemet bozunumu metallerden ve alaşımlardan daha hassastırlar. Bu açıdan seramiklerin camlarla çok ortak yönleri vardır. Bununla birlikte, camdan farklı olarak, yapısal seramiklerin çoğunluğu karmaşık bir kristal yapıya ve mikro yapıya sahiptir. Özellikle, sinterleme veya dengeleyici katkı maddeleri ve / veya güçlendirici parçacıklar içerirler. Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3 ve diğer bazı seramik ürünler, korozyon davranışını belirleyen tane sınır tabakaları (Şekil 3.2.) içerir. Bu nedenle, seramiklerin korozyon direnci sadece bileşime değil, temel olarak mikro yapıya bağlıdır. Bir diğer önemli faktör, suyun oksit olmayan seramik yüzeyinde oksit skalasının koruyucu özellikleri üzerindeki etkisidir. Si_3N_4 ve SiC bazlı filmler, motor bileşenlerini, ısı değiştiricilerini ve petrokimyasal işleme ve kömür gazlaştırma ekipmanlarını imal etmek için kullanılır. Bu malzemeler oksitleyici ortamlarda termodinamik olarak kararsız olduklarından, yaşamlarını oksidasyon sırasında yüzeylerinde oluşan pasifleştirici bir silika katmanına borçludurlar. Al_2O_3 ve ZrO_2 bazlı yapısal seramikler, yüksek mukavemet, aşınma ve korozyon direncine sahiptir, ancak genellikle oksit olmayan seramiklerle

karşılaştırıldığında düşük sıcaklıklarda kullanılırlar. Bu nedenle, orta dereceli sıcaklıklarda kararlı oksitler için temel öneme sahiptir.



Şekil 3.2. Tanelerin ve tane-sınır fazlarının (çoğunlukla silikatlar) çözünmesini ve tane sınırları boyunca suyun seramik kütlelerine taşınmasını gösteren şematik çizim[18]

Genel olarak, tüm malzemelerin korozyon davranışı üç büyük gruba ayrılabilir: (1) elektrokimyasal korozyon, (2) kimyasal korozyon ve (3) mekanik-kimyasal korozyon.

Elektrokimyasal korozyon bilimi metaller için iyi gelişmiştir, ancak seramiklere uygulanması sınırlı kalmıştır. Bunun nedeni seramiklerin çoğunlukla yalıtkan ya da yarı iletkenler olmaları ve bu nedenle elektronları bırakma eğilimlerinin çok düşük olmasıdır. Seramikler için, iyonların taşınması daha önemli olabilir. Her ne kadar elektrokimyasal korozyon teknikleri korozyon çalışmasında bazı avantajlar sunsa da, şimdiye kadar sadece B_4C ve SiC 'e uygulandığını bildirmiştir.

Seramiklerin kimyasal aşınması, sulu ortamlarda en çok çalışılan aşınma olayıdır. Şekil 3.2'de şematik olarak gösterildiği gibi, genellikle birkaç adım içerir: (1) tane-bağlanma fazlarının reaksiyonu (çözünmesi); (2) tane sınırları boyunca, genellikle tane sınırı safhasındaki faz değişimlerinin eşlik ettiği seramik kütlesine su taşınımı; ve (3) seramik tanelerinin reaksiyonu (çözünmesi).

Mekanik veya korozyon, termal veya mekanik yükleme altındaki düşman ortamlarında kullanılan yapısal seramikler için önemlidir. Uygulanan veya artık gerilmelerin gerilediğini dikkate alarak seramiklerin çözünme hızını etkileyen, yapısal korozyonun performansını kontrol edebilen stres korozyonu (SC) önemli bir faktördür (Şekil 3.1.). Seramiklerin su ile olan tribokimyasal etkileşimi, mekanokimyasal korozyonun önemli bir örneğidir.

Suyun etkilerini incelerken, düşük nem ve yüksek nem arasındaki farkı ayırt etmek doğaldır. Fark, sadece reaksiyon oranlarındaki farklılıklardan değil aynı zamanda korozyon mekanizmalarındaki farklardan kaynaklanmaktadır. Düşük nemde, H_2O yüzeyde adsorbe edilebilir ve tane sınırları boyunca yayılabilir ve bu durum stresli ortamda bir değişikliğe yol açar. Bu işlem yüksek nemde geliştirilmiştir. Yüksek nemli ortamlarda, özellikle çatlak ucunda, numunede ince bir sıvı su filmi oluşabilir ve reaksiyon, numune batırılmışsa gerçekleşecek olana benzerdir. Bu, seramiklerin yüksek nemli degradasyonun neden sıvı sudaki degradasyona benzer olduğunu açıklar.

3.2. Gerilme Korozyonu

Gerilme korozyonu (SC) veya gerilme korozyonu çatlaması (SCC), bir malzeme bir tanecikli aşındırıcı ortama ve harici yüklemeye maruz kaldığında meydana gelir. SC direnci sorunu, çeşitli ortamlarda binlerce saat boyunca yük taşınması gereken yapısal seramikler için özellikle önemlidir. Nem, bardaklarda ve seramiklerde kritik altı çatlak büyümesini etkileyen kritik bir faktördür. Alümina, porselen veya oksitlenmiş SiC ve Si_3N_4 bazlı seramikler, tıpkı cam gibi, nemden etkilenir. Daha düşük bir mukavemet, yükleme hızına duyarlılık (dinamik yorulma) ve nemli ortamlarda kuru hava veya sıvı azot ile karşılaştırıldığında yük altında kopma (statik yorulma) süresi daha düşüktür. Silikat tane sınırı fazlarının su ile gerilmeye yardımcı reaksiyonu, seramiklerin korozyonunun temel nedenidir. Seramiklerin camla çok ortak yönleri olduğundan, camlar için geliştirilen SCC teorileri kısmen yapısal seramiklere uygulanabilir. En yaygın kullanılan Charles-Hillig modelidir.

Oksit olmayan seramikler, oksit seramiklere kıyasla daha yüksek bir dirence sahiptir. Örneğin, silikonlu silisyum karbür (SiSiC) sudaki SC'ye karşı duyarsızdır. Si_3N_4 esaslı seramiklerin duyarlılığı, yüzey katmanındaki ve / veya tane sınırları boyunca silikat fazlarının içeriğine bağlıdır. Si_3N_4 seramiklerinde döngüsel yükleme altındaki SCG oranı, ortam havasının nemi ile hızlandırılmıştır. Tane sınır fazı ile H_2O arasındaki iyon değişimi Si_3N_4 bazlı seramiklerde SC mekanizması olarak önerildi. Seramik yüzeylerinde ve çatlak ucunda su adsorpsiyonu, su ve tane-sınır fazı arasındaki iyon değişimi, suyun tane-sınır fazındaki çözünmesi veya malzemenin yerel çözünmesi gibi işlemlerin not edilmesi gerekir. Çatlak ucunda veya gerilmiş bölgelerde, genellikle seramik numunelerde gözle görülür kütleli veya faz değişikliklerine neden olmaz, ancak SCC'ye neden olabilir.

3.3. Hidrotermal Korozyon

Seramiklerin nükleer santral bileşenlerinde ve sularda yüksek basınç ve sıcaklıklarda işletilen jeotermal, basınçlı türbinlerde kullanılması, seramik hidrotermal korozyonuna büyük ilgi duymuştur. Oksit olmayan seramikler arasında, B_4C hidrotermal korozyona karşı en yüksek dirence sahiptir.

Genel olarak, oksit seramikler karbürlere kıyasla suya daha az dirençlidir. Bununla birlikte, bazı oksitler yüksek sıcaklıkta su içeren ortamlarda kullanılır. Örneğin, alümina kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılır ve nükleer atıklar için metal saklama kaplarına bir alternatif olarak kabul edilir. Bu nedenle, oksit seramiklerin hidrotermal korozyonu, karbitler ve nitritlerle karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıklarda olsa da araştırılmıştır. Alümina seramiklerinde, tıpkı SiC ve Si_3N_4 için olduğu gibi, tane-sınır silikat camsı fazı zayıf bölgelerdir ve su ile öncelikle reaksiyona girer. Tercihen su ile kazınır [18].

3.4. Seramik Malzemelerin Uygulama Alanları

- Rulmanlar
- Mekanik Contalar

- Yüksek Hız Kesici Takımları
- Kılavuzlar ve Rulmanlar
- Aşınma Levhaları
- Gelişmiş Isı Motorları
- Tıbbi Protezler
- Seramik Kalıplar [17].

3.5. Seramik Korozyonu Hakkında Yapılan Çalışmalar

3.5.1 Alümina seramiklerin HCl sulu çözeltisinde çözünmesi

Alüminyum oksit, Al_2O_3 , daha sık alümina olarak adlandırılır, birçok teknolojik uygulamaları olan son derece önemli bir seramik malzemedir. Önemli olan birkaç özel özelliği vardır. Bunlar; yüksek sertlik, kimyasal atalet, aşınma direnci ve yüksek bir erime noktasıdır. Mükemmel özelliklerinden dolayı, alümina seramik birçok refrakter için yaygın olarak kullanılmaktadır. Alümina seramik malzemeler, kesici aletler ve yüksek sıcaklık rulmanlar kullanıldığı başlıca ürün gruplarındandır. Bu nedenle çok çeşitli mekanik parçalar ve kimyasal işlem ortamlarındaki kritik bileşenleri materyaller giderek daha yüksek sıcaklıklar ve basınçlar, agresif kimyasal saldırılara maruz kalmaktadır.

Yüzeyi çözünmüş bu seramik malzemeler temelde iyi, ancak birçok faktörden etkilenebilir; seramik kompozisyonu ve mikro yapısı, aşındırıcı ortamın kimyasal karakteri, daldırma süresi ve sıcaklık bunlara örnektir. Sunulan çalışmada, yüksek saflıkta alümina farklı konsantrasyonlardaki HCl çözeltilerinde 10 gün oda sıcaklığındaki çözülme derecesi araştırılmıştır. Tüm bu araştırmalar gösterir ki alümina seramiklerinin korozyon direnci, malzeme saflığının sinterleme proses süresince safsızlıklarının tane sınırlarına ayrılmasından etkilenir. Alümina seramiklerinin bileşimi Al_2O_3 taneleri ve taneler arası fazların silika bileşikler ve cam fazdan oluştuğu bilinmektedir. Katkılar ve safsızlıklar genellikle tane sınırlarına ayrılır ve şekilsiz veya kristalli bir fazın oluşumuna neden olur ve /veya yerel kusur kimyasını değiştirebilir. Çok yüksek kirlilik içeriği olan seramik varsa, kristalimsi veya amorf

bir tanecik sınır fazı oluşur ve sulu asidik çözeltilerde taneler arası sınırlarda aşındırma beklenebilir [19].

3.5.2. Alümina seramiklerinin sulu HCl ve H₂SO₄ çözünmeleri

Sulu HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde soğuk izostatik olarak preslenmiş (CIP) yüksek saflıkta alümina seramiklerin korozyon davranışı oda sıcaklığında (25 °C) aynı anda çeşitli konsantrasyonlarda çalışılmıştır. 0.65 mol /l HCl ve 0.37 mol /l H₂SO₄ çözeltileri 40, 55 ve 70 ° C’de 48 saat boyunca korozyon testlerinde çalışılmıştır. Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ Si⁴⁺ ve Fe³⁺ iyonları miktarının belirlenmesiyle kimyasal stabilite izlenmiş, farklı HCl ve H₂SO₄ çözelti konsantrasyonlarında atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) özellikleriyle belirlenmiştir. Konsantrasyonu 0.37 mol/l’den 6.5 mol /l’e yükselterek, HCl ve H₂SO₄ çözeltileri CIP alümina numuneleri için oda sıcaklığında azalır.

Metallere kıyasla, seramik malzemelerin korozyona karşı dayanıklı olduğu düşünülebilir, çünkü korozyon oranları metallerden çok daha düşüktür. Farklı seramik malzeme grupları (silikat, oksit ve oksit olmayan seramik) arasında korozyon türleri ve korozyon direnci arasında önemli farklılıklar vardır. Metallerde korozyon elektrokimyasal bir işlem olsa da, malzemenin çözünürlüğü seramik korozyon seviyesindeki belirleyici faktördür. Kimyasal bileşim ve mikro yapı düşük korozyon hızını etkileyen ana faktörlerdir.

Oda sıcaklığında CIP ile şekillendirilmiş Al₂O₃ seramikleri için HCl ve H₂SO₄ çözeltilerindeki korozyon dayanımı duyarlılığı, konsantrasyonu 0.37 mol / l’den 6.5 mol / l’e çıkarırken azalır. Elde edilen sonuçlar, en güçlü aşındırıcı saldırının ilk aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. İlk 24 saat sonra, etüt edilmiş Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ Si⁴⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının miktarı oldukça düşüktür.

Tüm konsantrasyonlardaki HCl çözeltilerinde korozyon hızı sabitlerinin değerleri, H₂SO₄ çözeltilerinin ilgili konsantrasyonlarından daha yüksektir. Ayrıca, korozyon hızı sabitlerinin değerleri, en düşük konsantrasyondaki hem HCl hem de H₂SO₄

çözeltilerinde en yüksektir. Al_2O_3 seramiklerinin HCl çözeltilerinde H_2SO_4 çözeltilerinden daha stabil olduğunu ve stabilitesinin her iki asidin düşük konsantrasyonlarında daha düşük olduğunu kanıtlar. Aktivasyon enerjisi, 0.65 mol / 1 hidroklorik asit ve 0.37 mol / 1 sülfürik asit çözeltilerinde daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen sonuçlara dayanarak belirlenmiştir ve tespit edilen değerler 0.65 mol / 1 HCl çözeltisinde daha yüksektir. Bu, Al_2O_3 seramiklerinin HCl de daha yüksek sıcaklıklarda daha düşük stabiliteyi teyit eder. Tane sınırlarına (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} ve Fe^{3+}) ve taneye ait Al^{3+} 'e ait belirlenmiş kütle konsantrasyonuna göre, alümina seramiklerde korozyonu temel olarak MgO , SiO_2 , CaO , Na_2O ve Fe_2O_3 tane-sınır kirliliklerinin çözünmesine atfedilmiştir. Al^{3+} 'ın dökme malzemede (Al_2O_3) çözünmesi önemsizdir [20].

3.5.3. Alümina seramiklerinin sulu sülfürik asit çözeltisinde kinetik çalışması

Asit ve alkalilerdeki seramiklerin korozyon direncinin incelenmesi, bu ortamlardaki servis özelliklerini tahmin etmeyi mümkün kılar. Bu nedenle, soğuk izostatik olarak preslenmiş (CIP) yüksek saflıkta alümina seramiklerinin (% 99.8 Al_2O_3) korozyon dayanımı, oda sıcaklığındaki farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında (ağırlık olarak % 2, % 10 ve % 20) incelenmiştir. Korozyon, atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS) vasıtasıyla farklı sülfürik asit konsantrasyonunda etüt edilen Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} ve Fe^{3+} iyonlarının kütle konsantrasyonunun belirlenmesiyle izlendi. Farklı konsantrasyon kullanarak H_2SO_4 çözeltisine daldırıldıktan sonra CIP-alümina örnekleri için korozyon hızı sabitleri belirlenmiştir. Konsantrasyonun ağırlıkça % 2'den 20'ye yükseltilmesi oda sıcaklığındaki CIP alümina örnekleri için H_2SO_4 çözeltilerindeki korozyon duyarlılığının azaldığını göstermiştir.

Oda sıcaklığındaki Al_2O_3 seramikleri için H_2SO_4 çözeltilerindeki korozyon duyarlılığı, konsantrasyonun ağırlıkça % 2'den %20'ye çıkarılmasıyla azalır. Elde edilen sonuçlar, en güçlü aşındırıcı saldırının ilk aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. İlk 24 saat sonra Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} ve Fe^{3+} iyonlarının miktarı oldukça düşüktür. Tane sınırlarına (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} ve Fe^{3+}) ve Al^{3+} 'a ait iyonların belirlenmiş kütle konsantrasyonlarına göre, esasen alümina seramiklerinin korozyonunun çözünmesine

bağlı olduğu anlamına gelir. MgO , SiO_2 , CaO , Na_2O ve Fe_2O_3 tane-sınır safsızlıklarıdır [21].

3.5.4. Alümina seramiklerin hidrotermal korozyonu

Alümina seramiklerin % 99, % 99,9 ve % 99,99 Al_2O_3 ile korozyon davranışı ve dayanım bozulması, 1 ila 10 gün boyunca $300^\circ C$ ve 8,6 MPa basınç altındaki sularda incelenmiştir. Alümina seramiklerinde ağırlık kaybı temel olarak SiO_2 ve Na_2O tane sınırındaki safsızlıkların çözünmesine bağlandı. Alümina seramiklerinde tane sınırlarına yapılan tercihli saldırı sonucu taneler arası korozyon devam etmiştir. Korozyona uğramış alümina seramiklerinde mukavemet azalmasının derecesi, alümina seramiklerinde kirlilik seviyesiyle ilişkilidir.

Alümina, yüksek sertlik ve aşınma direnci, yüksek kimyasal stabilite ve iyi elektriksel direnç gibi mükemmel özelliklerinden dolayı teknolojik olarak çekici bir seramik malzemedir. Son zamanlarda, alümina seramiklerinin yapısal uygulamaları, nükleer reaktör tesislerinde ve kimyasal tesislerde vanaların ve mekanik contaların bileşenleri olarak dikkat çekmektedir. Bu bileşenler, yüksek sıcaklıkta su ve asidik ve bazik sulu çözeltiler gibi zorlu ortamlarda aşındırıcı saldırılara karşı hassastır.

Alümina seramiklerin çeşitli safsızlık içerikli hidrotermal aşınması, 1-10 gün boyunca $300^\circ C$ ve 8.6 MPa da incelenmiştir. Aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Al_2O_3 seramiklerinin korozyondan sonraki ağırlık kaybı, esas olarak SiO_2 ve Na_2O tane sınırı safsızlıklarının çözünmesinden kaynaklanmıştır.
2. Al_2O_3 için korozyon sonrası korozyon ağırlık kaybı, kirlilik seviyesi azaldıkça doğrusal olarak azalmıştır.
3. Aşındırılmış numunenin yüksek safsızlık içeriğine sahip kırılma mukavemeti, düşük safsızlık içeriğine sahip olandan daha hızlı bir şekilde azaltılmıştır [22].

3.5.5. Sulu hidroflorik asitte alümina korozyonu

Çeşitli alümina bazlı seramikler, azeotropik bir sulu hidroflorik asit test şartlarında 200°C'ye kadar sıcaklıklarda çözünme için değerlendirilmiştir. Ağırlık değişimi ölçümleri ve mikroyapı analizleri, çok kristalli alüminlerdeki HF korozyonunun, genellikle tane sınırlarına ayrılan silikat bazlı cam tane sınır fazlarının çözülmesiyle tane sınırlarında meydana geldiğini göstermiştir. Termodinamik hesaplamalar yüksek çözünürlükler gösterse de, bu malzemeler sıklıkla faydalı servis ömrüne sahiptir. Korozyon oranlarının, katı / sıvı ara yüzeyindeki kimyasal reaksiyonlar, katının fiziksel yapısı ve mikroyapı ile kontrol edilmesi önerilmektedir. MgO'nun alüminaya eklenmesi, silikat bazlı camsı tane sınır fazlarını engelleyerek korozyon direncini büyük ölçüde arttırmıştır.

Korozyona dayanıklı seramiklerin belirlenmesi çevresel koşullar altında uygulamalardaki kullanım ihtiyacı, yapı malzemelerinin, yüksek sıcaklık ve basınç altında yükselen agresif kimyasallar altında seramiklerin dayanımlarının önemi arttırmaktadır. Son zamanlarda, polikristalin seramiklerin sulu HF'deki yüksek sıcaklıklarda korozyon performansının, genellikle tane sınırının öncelikle çözünmesi ile kontrol edildiği gösterilmiştir. Her ne kadar döküm kristal, korozyona karşı doğal olarak dirençli olabilse de, tane sınırlarına ayrılan silika gibi safsızlıklar kolayca saldırıya uğramakta ve polikristalin yapısının parçalanmasına neden olmaktadır. Silisli tane sınırlarında HF tarafından tercihli saldırı eğilimi çoğu polikristal oksit seramikte görülür.

Çeşitli alümina esaslı seramikler, 200°C'ye kadar sıcaklıklarda sulu bir hidroflorik asit test protokolünde çözünme için değerlendirilmiştir. Ağırlık değişimi ölçümleri ve mikroyapı analizi, çok kristalli alüminlerdeki HF korozyonunun, genellikle sınırlara ayrılan silikat bazlı, camsı tane sınırındaki filmlerin çözünmesi ile tahıl sınırlarında meydana geldiğini göstermektedir. Gibbs serbest çözünme hesaplamaları enerjisine göre, alümina sulu HF içinde oldukça çözünürdür. Bununla birlikte, alümina için deneysel veriler korozyon oranlarında büyük farklılıklar göstermektedir. Korozyon oranlarının kontrol altında tutulması önerilmektedir. Katı / sıvı arayüzeyinde ve katının

fiziksel yapısı ile kimyasal reaksiyonlar. MgO / SiO_2 'de alüminaya MgO 'nun ekimolar konsantrasyonun üzerindeki oranlarda eklenmesi, silisat bazlı camsı tane sınır filmlerinin bir kusur dengeleme mekanizması ile çıkarılmasıyla korozyon direncini büyük ölçüde arttırmıştır [23].

3.5.6. Al_2O_3 seramiklerinde safsızlıkların erimiş tuza karşı sıcak korozyon direnci üzerindeki etkisi

Bu çalışmada Al_2O_3 safsızlıklarının $V_2O_5 - Na_2SO_4$ erimiş tuzuna karşı sıcak korozyon direnci üzerindeki etkisinin araştırılması açıklanmaktadır. Yüksek saflığı olan Al_2O_3 seramiklerinde hasar zonunun kalınlığı, doğrusal olarak bekletme süresine bağlıdır. Öte yandan, saflığı göreceli olarak düşük olan Al_2O_3 'teki hasar bölgesinin kalınlığı, tutma süresinin kareköküne bağlıdır. Kirliliklerde, SiO_2 özellikle Al_2O_3 'ün korozyon oranını etkilemiştir. Tane sınırları, sıcak korozyondan muzdariptir. SiO_2 , aşındırıcı elemanların tane sınırları boyunca yayılma oranını ve aşınma oranını etkiler.

Bu çalışmada Al_2O_3 'ün safsızlıklarının erimiş tuza karşı sıcak korozyon davranışı üzerindeki etkisini incelenmiştir. Aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Yüksek saflıkta Al_2O_3 hasar bölgesinin kalınlığı, doğrusal olarak tutma süresine bağlıdır. Öte yandan, saflığı göreceli olarak düşük olan ticari Al_2O_3 'ün tutulması, tutma süresinin kareköküne bağlıdır.
2. Ticari Al_2O_3 ile aynı miktarda katışkı içeren Al_2O_3 sinterlenmiş seramikler tutma süresine aynı bağımlılığı gösterir.
3. Bir kirlilik olarak SiO_2 içeren Al_2O_3 sinterlenmiş seramikler, aynı zamanda tutma süresine de bağlı olduğunu gösterir.
4. Aşınma hızı aşaması, SiO_2 içeren tane sınır tabakası boyunca difüzyondur [24].

3.5.7. Oksit olmayan seramiklerin korozyonu

Korozyon, uygulama ortamı ile etkileşmesinden kaynaklanan bir malzemenin fiziksel ve kimyasal değişimidir. Çevre ile reaksiyona girebilmek için malzemenin kendisiyle

dengede olmaması gerekir. Bu hemen hemen her uygulama ortamında pratik olarak tüm oksit olmayan seramikler için geçerlidir. Metallerin aksine uygulanabilirliği, işlemlerin kinetiğine dayanır. Korozyonu sınıflandırmak için kullanılan birkaç parametre vardır. Korozyonun neden olduğu özelliklerin sıklıkla gözlenen bozulmasının birçok nedeni vardır: Basit geometrik ilişkilerden (örneğin yükü taşıyan kesit, boyut olarak düşebilir) çukurlaştırmaya, faz değişiminin neden olduğu stres, tane ayrılması ve diğer özelliklerdir. Korozyon davranışıyla başa çıkma zorluğu, gerçek kimyasal ortamların değişkenliğinden ve bunun bir malzeme özelliği değil, bir sistem özelliği olması nedeniyle ortaya çıkar. Fiziksel koşulların kimya üzerindeki ve malzemenin ve çevresinin mikro yapısı üzerindeki tanımı korozyon davranışının değerlendirilmesi için çok önemlidir. Son zamanlarda, korozyon davranışı, seramiklerin yüksek sıcaklıklarda yüksek güvenilirliği kanıtlanması gerektiğinden, artan bir ilgi görmüştür. Korozyonun mukavemet üzerindeki başlıca etkileri ve yaşam süreleri; çatlak iyileşmesi ve kamaların kullanım ömrü üzerinde faydalı etkileri olabilir, stres korozyonu, yaşamı sınırlandırarak daha hızlı çatlak büyümesini veya sürünmeyi indükleyebilir.

Hem kısa hem de uzun zamanlarda korozyon bu nedenle mukavemeti etkileyebilir. Korozyon skalasının altındaki çatlakların oluşumu gibi şeylerin ölçülebilir bir özellik olduğu anlaşılmaktadır, skalalardaki ve çukurlardaki kabarcıklar arasındaki bağlantı gibi, ancak mekanizmalar açıklığa kavuşmayı beklemektedir [25].

BÖLÜM 4. MEKANİK AKTİVASYON

4.1. Giriş

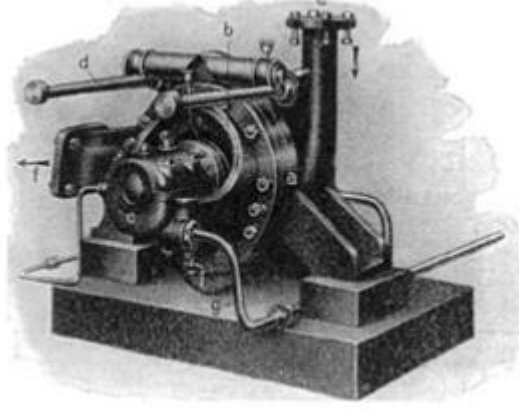
Mekanik aktivasyon, temel bir metalurjik süreç öncesinde mineralin bu süreçlerdeki durum değişimleri sırasındaki reaktifliğini artırmak üzere uygulanan bir ön-işlemdir. Cevher hazırlama proseslerinde mekanik aktivasyon işlemleri öğütme işlemlerinin yapıldığı değirmenlerde gerçekleştirilir. Çünkü cevher hazırlama proseslerinde mekanik aktivasyonun en önemli etkisi, fizikokimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açacak şekilde mineral tanelerinin ufalanmasıdır. Mekanik aktivasyon sırasında mineralin kristal yapısı bozulur ve daha reaktif türler oluşur. Böylece, aşırı şartlar altında öğütülmüş mineral, elden geçirileceği metalurjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranacak ve bu durum, sürecin hızını artıracaktır. Tepkime sıcaklığını düşürmek, çözünürlük miktarı ve hızında artış sağlamak, suda çözünür bileşiklerin hazırlanması, basit ve daha ucuz reaktör üretimi ve daha kısa tepkime süresi gereksinimi mekanik aktivasyonun bazı üstün özelliklerindendir [26].

4.2. Mekanokimya ve Mekanik Aktivasyon

Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerdeki kimyasal ve fizikokimyasal değişimlerle ilgili durumları incelemektedir.

Yukarıda verilen tanımlama, Ostwald adlı bilim insanının kimyasal enerji ile mekanik enerji arasındaki ilişkiyle alakalı olarak ortaya koyduğu teorik tanımlamaların temeline dayanmaktadır. Alman bilim insanı Ostwald, mekanokimya terimini çalışmalarında (1887 yılında) ilk defa kullanan kişidir. Mekanokimyayı, termokimya, elektrokimya ve fotokimya gibi fiziksel kimyanın bir parçası olarak ortaya koymuştur.

Mekanokimya konusunda çalışmalar 1920’den sonra daha fazla olmuştur. Şekilde verilen kolloidal değirmen geliştirilmiş ve 1928 (Pierce) deki bir yayında sunulmuştur. Bu yayında yazar mekanokimyayı “fiziksel kimyada özelliklerin kullanımını kapsayan yeni mekanik dağılım (mekanik dispersiyon) bilimi” olarak tarif etmişlerdir. Yazar, mekaniksel yollarla dağılım (dispersiyon) veya deflokulasyon olduğu, bu yüzden hemen hemen koloidal dağılım meydana geldiği için bu bilime mekanokimya terimini kullandığını açıklamıştır.



Şekil 4.1. Yaş öğütme için kolloidal değirmen [18]

İnsanlar tarafından sürtünme yoluyla ateşi elde etme benzeri birçok teşebbüs günümüze kadar yapılagelmiş, ancak kimyasal reaksiyonların mekaniksel yollarla başlatılabileceği konusundaki aydınlatıcı bilgiler Boldyrev tarafından 1986 da ortaya konmuştur. Diğer taraftanda da mekanokimyanın tarihi oldukça eski zamanlara dayanmaktadır.

Sülfürlü cevherlerin mekanokimyasal işlemi antik çağa dayanmaktadır. Theophrastus of Eresus, Aristotle’nin bir öğrencisiymiş ve M.Ö.322’den ölene kadar Atina’daki Lyceum’da çalışmıştır. Kitabı “On Stones” veya “De Lapidibus”, mineraller üzerine yazılmış ilk bilimsel kitaptır. Bu kitapta “doğal cinnabar (HgS) sirke ile bir bakır havanda, bakır havan tokmağı kullanılarak sürtülmüş ve sıvı metal oluşmuştur” cümlesi verilmiştir. Bu ilk tarif edilen mekanokimyasal redüksiyon reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Agricola isimli bilim adamı, mekaniksel hareketin etkisi altındaki kimyasal reaksiyonlara 1546 - 1556 yıllarında örnekler ile ortaya koymuştur.

17.Yüzyılda Bacon adlı bilim insanının aktif katıları hazırlamak için ortaya koyduğu prosedürlerden birisi de öğütme prosesi olmuştur (1658).

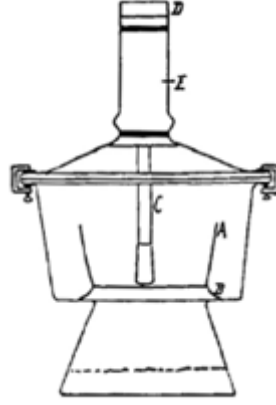
İngiliz fizikçi Faraday, 19.yüzyılda mekaniksel işlemle bazı hidratlı tuzları dehidratize etmiştir. 1827'deki ilk kitabında yirmi sayfalık bölümü havanlara ve boyut küçültmeye ayırmıştır. Mekanokimyasal işleme en belirgin örneği 1820'de yayınlamış ve bu çalışmasında gümüş klorürü dekompoze etmiştir.

Havanda öğütme deneylerini Sn, Cu ve Fe metalleriyle tekrarlamıştır. Faraday'ın tanımlamasına göre, gümüş klorürle çinko arasındaki reaksiyon hızlı ve oldukça ekzotermik olup mekanokimyasal olarak teşvik edilmiş kendi kendine devam eden bir reaksiyondur.

Bir diğer Amerikalı kimyacı Parker öğütme (ezme) yöntemiyle katı-katı reaksiyonu üzerine çalışmıştır.



Bununla birlikte öğütme esnasında (5-30 dak) %1-3 aralığında sodanın dönüşümü gerçekleşmiştir (Eşitlik 4.2). Daha ileri çalışmalarında, belirli koşullar altında, normal sıcaklıklarda yırtılma gerilmelerinin etkisiyle katı maddeler arasında etkileşimlerinin mümkün olduğunu veya en azından bu reaksiyonların hızının arttığını ortaya koymuştur (1918).



Şekil 4.2. İlk mekonakimyasal reaktör. A-havan, B-demir halka, C-havan tomağı, D- tutmaç(sap), E-kauçuk boru [18]

Havanla havan tokmağı arasında elle uygulanan yırtılma gerilimlerinin basit basınç ile oluşan etkilerden oldukça farklı olduğunu, ana sebeplerden birinin katı maddeler arasındaki reaksiyonun reaksiyona giren maddelerin lokal veya yüzey ergimesi olduğunu ifade etmiştir.

4.3. Mekanokimyada Modeller ve Teoriler

- Sıcak Nokta (Hot Spot) teorisi
- Magma-Plazma modeli
- Küresel model
- Dislokasyon ve Fonon teorisi
- Kısa Ömürlü Aktif Merkezler teorisi
- Kinetik model
- Tahrik (Impulse) modeli
- Enerji Denge teorisi
- Kıyaslama (Analogy) teorisi

4.3.1. Sıcak nokta (hot spot) teorisi

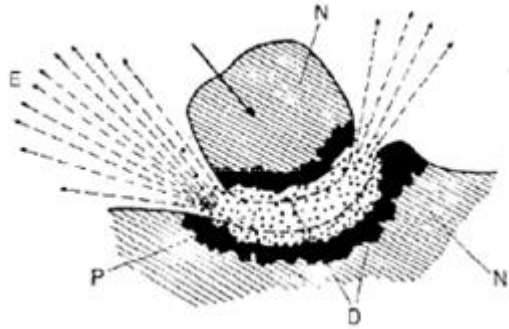
Kimyasal reaksiyonların mekaniksel olarak başlamasının sebebini açıklamak için yapılan ilk çalışma, Bowden, Tabor ve Yoffe tarafından yapılmıştır. Bu bilim insanları

10^{-4} – 10^{-3} sn’lik sürtünme prosesiyle yaklaşık $1 \mu\text{m}^2$ lik yüzeylerde 1000°K üzerinde sıcaklıklar oluşabildiğini, bunun da mekaniksel olarak tahrik edilmiş reaksiyonların nedeni olduğunu bulmuşlardır. Bu sıcaklıklar yayılan bir çatlağın ucuna yakın kısımda da bulunabilir.

Ancak sürtünme yüzeyindeki sıcaklığın artış olasılığı ile ilgili tartışma hala son bulmamıştır. Yüksek sıcaklığa sahip merkezler, sadece ekstrem (uç değer) koşullar altında var olabilir.

4.3.2. Magma-plazma modeli

Mekanokimyadaki ilk model olan Magma - Plazma modeli Thiessen ve çalışma arkadaşları tarafından 1967’de ortaya çıkmıştır. Aşağıdaki Şekil 4.4.’de gösterilen model Thiessen tarafından ortaya çıkan modelin şematik olarak açıklamasıdır.



Şekil 1 4.3. Magma Plazma Modeli. E-exo elektronlar, N- deforme olmamış katı, P- plazma, D- yüksek deforme olmuş yüzey tabakası [18].

Thiessen, plazmada önemli şekilde tahrik edilmiş haldeki partiküllerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları ayırt etmiştir. Bu düşünce, mekanik aktive edilmiş reaksiyonlarda, reaksiyonların tek bir mekanizmayla gerçekleşmediği gibi önemli bir sonucu ortaya koymaktadır.

Tablo 4.1.Mekanik aktive edilmiş katılarda tahrik proseslerinin gevşeme süreleri [18]

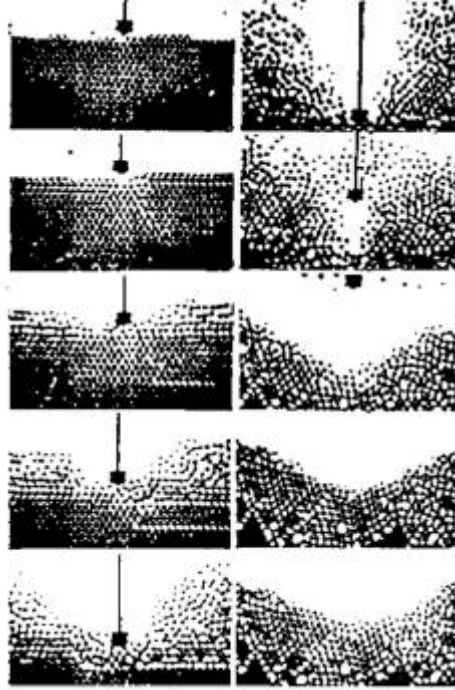
Tahrik Prosesi	Gevşeme Süresi
Darbe prosesi	$>10^{-6}$ s
Triboplazma	$<10^{-7}$ s
Gaz deşarjı	$\sim 10^{-7}$ s
Sıcak noktalar	$10^{-3} - 10^{-4}$ s
Elektrostatik şarj	$10^2 - 10^5$ s
Exo- elektronların yayını	$10^{-6} - 10^5$ s
Tribolüminesens	$10^{-7} - 10^3$ s
Latis hataları	$10^{-7} - 10^6$ s
Dislokasyon hareketi	10^5 cm/s
Latis vibrasyonları	$10^{-9} - 10^{-10}$ s
Kırılma oluşumu	$10 - 10^3$ cm/s
Yeni yüzey	$1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa'da $1-10^2$ s
Tahrik edilmiş metastabil hallerin ömür süresi	10^5 Pa'da $<10^{-6}$ s

Heinicke 1981 yılında farklı gevşeme (relaxation) süreleriyle karakterize edilmiş mekanik aktivasyon nedeniyle meydana gelen tahrik proseslerini ortaya koymuştur.

4.3.3. Küresel model

1983 yılında Berlin’de yapılan ilk mekanokimya konferansında Thiessen isimli bilim insanı, bir küresel modelle darbe geriliminin kademelerini göstermiştir.

Bu basitleştirilmiş modelle darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla gerçekleştiği görülmektedir. Bu hal, triboplazma olarak nitelendirilen çok küçük aralıklarla ve çok kısa sürelerle sınırlıdır. Triboplazma kavramı daha sonra termodinamik ve kinetik açılardan geliştirilmiştir ve Şekil 4.5.’de gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Küresel modelle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri. (aşağıya darbe hareketi katının latisine penetrasyon, yukarı hareket ise fazın latis distorsiyonlu hale bozulması) [18]

4.3.4. Dislokasyon ve fonon teorisi

Dislokasyon terorisinde ortaya konan tez, katı maddelere uygulanan mekanik aktivasyonun dislokasyonları arttırdığı, bunların yüzeye doğru geldiği ve sonuçta kimyasal aktivitesi artmış yüzeyler oluşturduğudur (Gutman, 1974) [18].

Katı maddedeki dislokasyonların hareketi dislokasyonların diğer dislokasyonlarla, hatalarla, katkı maddeleriyle ve arayüzeylerle arasında gerçekleşen etkileşimler nedeniyle fononların oluşumuyla birlikte gerçekleşmektedir. Fonon teorisi katı maddelerin öğütmeyele düzensizleşmesinde fononların dağılımını, karşılıklı etkisini ve meydana gelmesini detaylı olarak açıklamaktadır (Bertenev ve Razumovskaya, 1969) [18].

4.3.5. Kısa ömürlü aktif merkezler teorisi

Teorinin özü, mekanik işlem esnasında artan yeni yüzeyin 10^{-9} – 10^{-11} sn'lik termal tahrikte kararlı olmayacağı fikrinde yatmaktadır. Kararlılık için gerekli 10^{-4} – 10^{-7} sn'lik süreç esnasında kimyasal bağlar yeniden düzenlemeye eğilimlidirler. Kısa ömürlü merkezlerin bozulması aşırı enerjinin gevşemesiyle (hafifleme) ilişkilidir. Bu gevşeme, kimyasal bağların yeniden düzenlenmesi nedeniyle ancak kısa süreli merkezlerin etrafında bulunan moleküllerle etkileşimi, kimyasal olarak aktif ortamda gevşemenin sorumlusudur. Bu olay ekzotermik bir prosestir (Butyagin, 1973) [18].

4.3.6. Kinetik model

Katı maddenin dekompozisyon prosesi aktivasyona, deaktivasyona ve uygun kimyasal reaksiyona göre değerlendirilebilir.

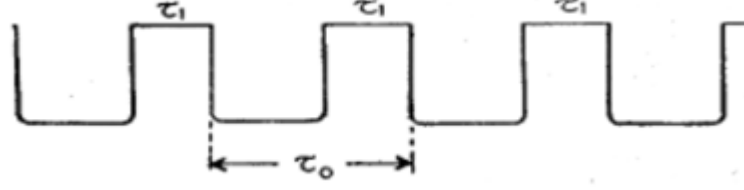
İki sınır durumu bulunmaktadır. Bunlar; bozunma ya da gevşeme ve bağ yarıma prosesleriyle (örneğin termal dekompozisyon) ya da takibindeki kademelerle (örneğin ilk kademede ortaya çıkan ara ürünlerin transformasyonu) sınırlıdır.

Mekanokimyasal etkilerin iki karakteristik özelliği saptanmaktadır. Bunlar; vurum (pulse) hareketi ve hareketin lokal karakteridir. Bu özelliklerin her ikisi mekanik aktivasyonun kinetik modelinin temelini oluşturmaktadır.

4.3.7. Impulse (tahrik) modeli

Bu modelin dayandığı temel fikir, katı maddeler üzerinde tahrik etkisine sahip olan değirmen bilyalarının katıyla temasta olduğu zamanla reaksiyon kinetiğinin tespit edilmesidir (Lyachov, 1984) [18]. Bu zaman toplam öğütme zamanından farklıdır ve tahrik esnasında sıcaklık artışıyla orantılı olarak değişmektedir. Değirmenlerde gerilim alanlarının oluşumu ve gevşemesi, bir katının ardışık mekanik tahriklere maruz kalmasıyla düzenli aralıklarda meydana gelir. Bu tahriklerin şematik sunumu Şekil 4.6.'da verilmiştir. Her bir tahrik, işlem gören bölgede gerilim alanlarının varlığını ve

çeşitli fiziksel ve fizikokimyasal sonuçlara neden olan gevşemelerini karakterize etmektedir.



Şekil 4.5. Mekanik hareketin tahrik karakteri (tahrikin sol tarafı gerilim alanı oluşumu, sağ tarafı gerilim gevşemesi) [18]

4.3.8. Enerji denge teorisi

Bu teoride farklı değirmen tipleri gibi değirmen parametrelerinin katıların kristal latislerinde karakteristik değişimlere neden olduğu ifade edilmiştir (Heegn, 1989, 1990) [18].

4.3.9. Kıyaslama (analogy) modeli

Bu model, değirmendeki enerji transferine dayanmaktadır (Tkacova vd. 1988) [18]. Bu kavram, birçok mineralde deneysel olarak kanıtlanmıştır ve katıların yapısal düzensizliğinin değişen enerjileri için mekaniksel hareketin bir tanımını kolaylaştırmıştır.

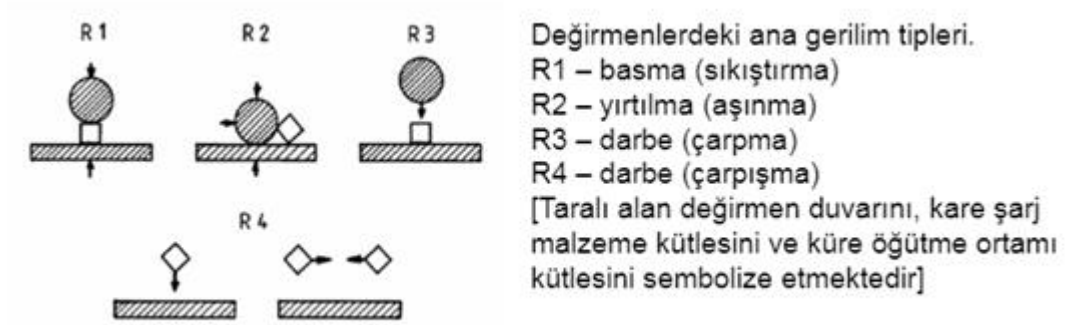
4.4. Yüksek Enerjili Öğütme

Partikül boyutunun küçültülmesi ya da parçacıklara ayırma işlemi birçok teknolojik operasyondan oluşan önemli bir kademedir. Prosesin kendisi, topaklanma olmaksızın katıların daha küçük partiküllere mekaniksel yolla getirilmesi olarak tarif edilmektedir. Bu işlem, belirli boyut ve şekillerde partiküller oluşturmak, yüzey alanını arttırmak, kimyasal reaksiyon gibi daha sonra gerçekleşecek operasyonlar için gerekli olacak katılardaki hataların oluşumunu teşvik etmek amacıyla yapılmaktadır. Öğütme işlemi sadece katıların yüzey alanını arttırmaz, ayrıca yüzeyde yüksek aktifliğe sahip bölgelerin artmasına da katkı sağlar. Katıların boyut küçültülmesi enerji

yoğunluklu ve oldukça verimsiz proseslerdir. Üretilen bütün elektriğin %5'i boyut küçültmede kullanılır.

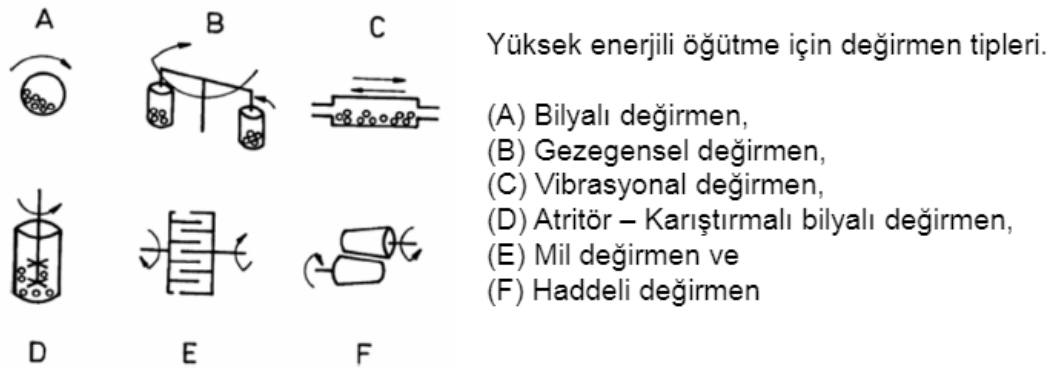
Geleneksel olarak ince öğütme terimi (fine grinding) 100 μm boyut altı için kullanılmaktadır. 10 μm den daha küçük boyutlara öğütme işlemine de aşırı veya çok ince öğütme (ultra fine) adı verilmektedir.

Mekanokimyadaki yüksek enerjili öğütme terimi ise daha çok uygulanan öğütme ekipmanının (değirmenin) karakteristiğini vurgulamak için kullanılmaktadır. Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri Şekil 4.7.'deki gibidir.



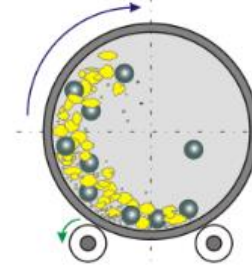
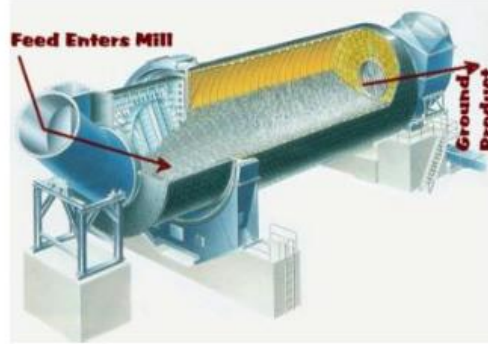
Şekil 4.6. Değirmendeki gerilim tipleri [18]

Yüksek enerjili öğütme için kullanılan değirmen türleri Şekil 4.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Öğütme Ekipmanları [18]

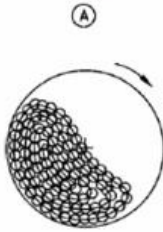
Bilyalı değirmende bilya hareketleri ve kritik hız hesaplamaları Şekil 4.9.'da gösterilmektedir.



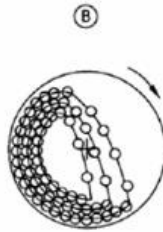
$$\text{KRITİK HIZ} = \frac{76.63}{\sqrt{D}} \text{ dev/dak}$$

D = Değirmenin iç çapı (feet)

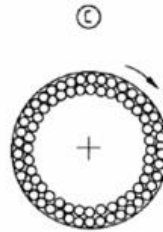
Bilyalı değirmenin kritik hızının %65-75 aralığı, operasyonun en verimli aralığıdır.



Çağlayan tipi

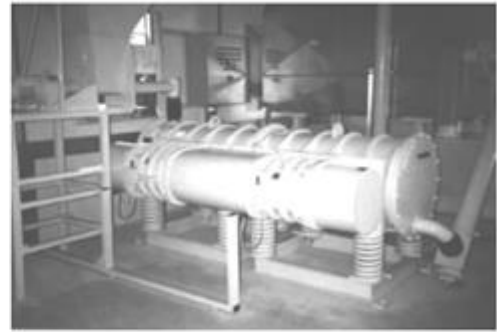
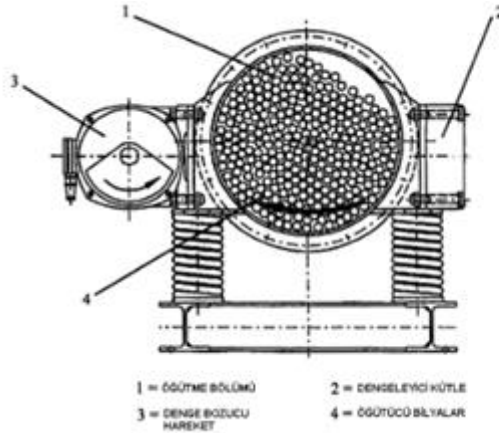


Düşme tipi



Merkezkaç tipi

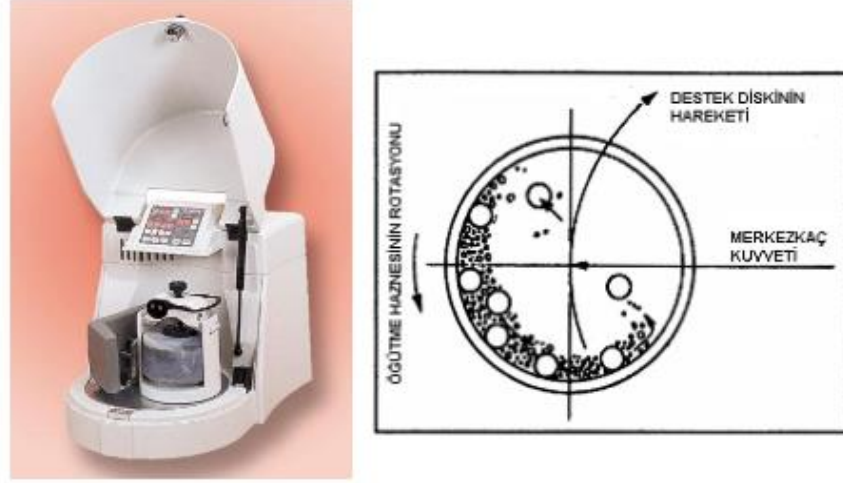
Şekil 4.8. Bilyalı değirmende bilya hareketleri [18]



Şekil 4.9. Titreşimli (Vibrasyonal) Değirmen [18]

Vibrasyon değirmeni (Şekil 4.10.) şarj malzemesi ve öğütme ortamını (bilya vb) içeren tank benzeri bir değirmen türüdür. Öğütme haznesi, dengeyi bozucu ağırlıkların dönmesiyle gerçekleşen hareketin etkisi altındadır. Şarjın %70-80'i bilyadan

oluşmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi için bu değirmenin kullanılması durumunda uzun öğütme sürelerine gereksinim duyulur. Bu değirmenlerin önemli dezavantajı düşük verimli olmalarıdır.



Şekil 4.10. Gezegenel Değirmen [18]

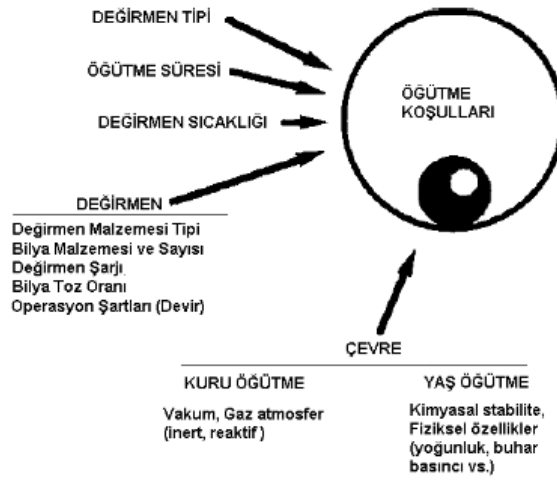
Gezegensel bilyalı değirmen (Şekil 4.11.), gezegenlerin güneş etrafındaki hareketine benzer şekilde hareket ederler. Bu değirmenlerdeki enerji yoğunluğu, geleneksel değirmenlerdeki enerji yoğunluğundan 100-1000 kat daha fazladır.



Şekil 4.11. Atritör (Karıştırılmalı Bilyalı Değirmen) [18]

Şekil 4.12.'deki değirmen tipi kimya ve ecza (ilaç) sanayinde kullanılmış, daha sonraları toz metalurjisi ve ekstraktif metalurjide de kullanılmaya başlanmıştır. Atritör, mekanik alaşımlamada kullanılan ilk yüksek enerjili değirmen tipidir. Atritörlerde (karıştırmalı bilyalı değirmen) kuru, yaş ve sirkülasyonlu öğütme işlemi yapılabilir.

4.5. Proses Değişkenleri



Şekil 4.12. Proses Değişkenleri şeması [18]

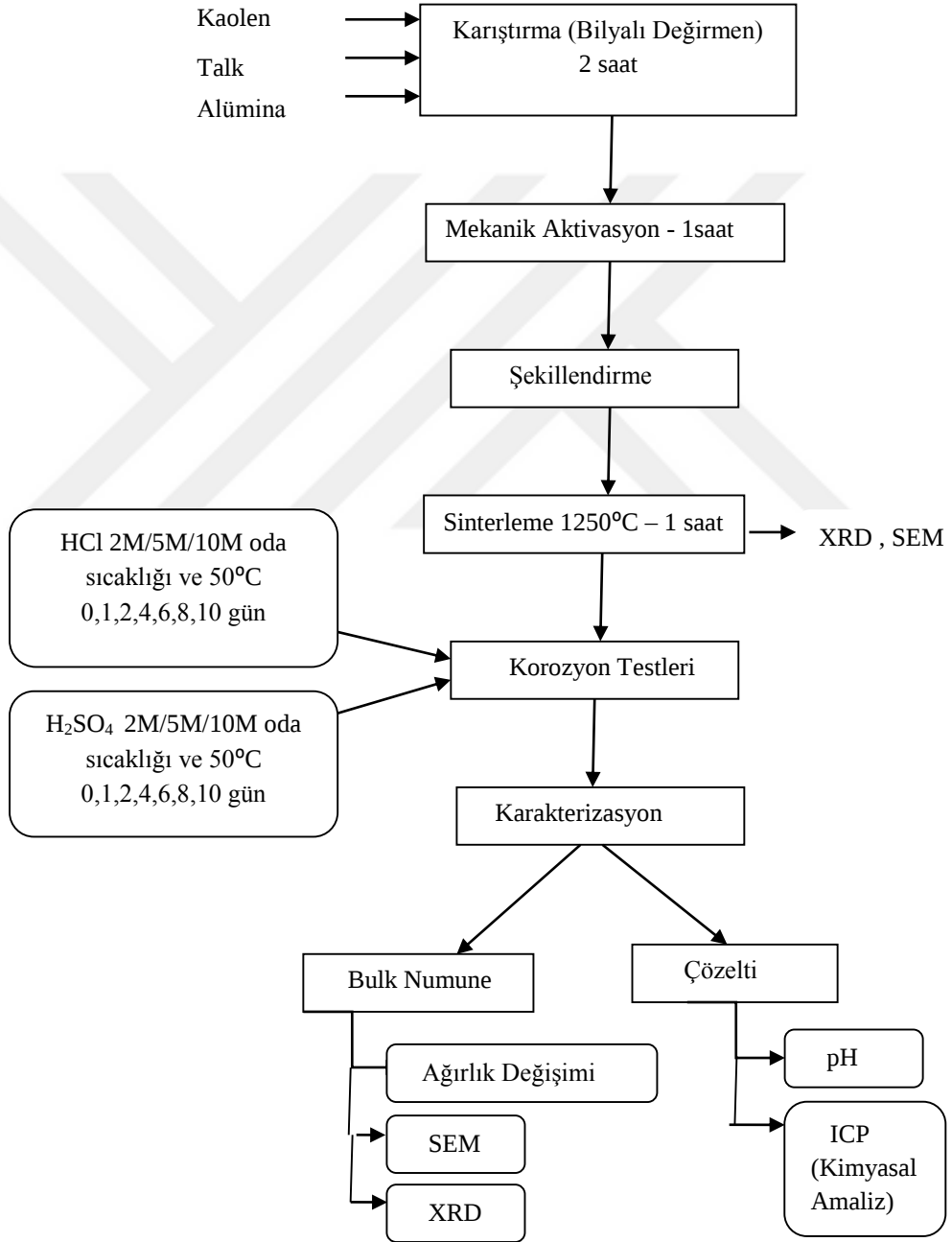
Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden proses değişkenleri aşağıdaki gibidir:

- Değirmen tipi
- Öğütme malzemesi
- Bilya –Numune oranı
- Öğütme ortamındaki doluluk oranı
- Öğütme atmosferi
- Öğütme hızı
- Öğütme süresi

Şekil 4.12.'de görüldüğü gibidir [18].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deney Programı



Şekil 5.1. Deney (Üretim) akış şeması

Bu çalışmada yapılan bütün işlemleri gösteren deney akış şeması Şekil 5.1.'de gösterilmiştir. Bu çalışmada; aktive olmuş ve aktive olmamış tozlardan oluşan numuneler ile yapılan deneylerde sıcaklık değişimi, asit konsantrasyonlarındaki değişim ile korozyona karşı mekanik aktivasyonun etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Mevcut çalışmada farklı oranlarda katılan Kaolen (%43), Talk (%41) ve Alümina (%16) tozlarından oluşan toplam 200 gramlık karışım 500 ml saf su ile karıştırılıp bilyalı değirmende 2 saat boyunca karıştırılmıştır.

Hazırlanan toz karışımından 15 gramı aktive edilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi iki aşamada yapılmıştır. İlk yarım saatten sonra 15 dakika beklenip, tekrar yarım saat daha aktive edilip toplam 1 saat mekanik aktivasyon işlemi yapılmıştır. Mekanik aktivasyon işlemine 200 gr toz hazırlanana kadar devam edilmiş; toplamda 200 gram aktive olmuş ve 200 gram aktive toz karışımı hazırlanmıştır.

Hazırlanan karışımlardan hem aktive olmuş hem de aktive olmamış karışımlardan 1,5 gramlık ikişer parça numune alıp 250 MPa basınç altında presleme işlemi yapılmıştır. Hazırlanan 4 adet numune 1250°C de 1 saat sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra numuneler XRD' da incelenmiştir. İnceleme sonucuna göre 50 adet aktive olmuş ve 50 adette aktive olmamış toz karışımları 250 Mpa basınç altında manuel preslenmiş ve 1250 °C'de 1saat sinterlenmiş numuneler hazırlanmıştır.

5.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması

5.2.1. Tozların karıştırılması

Çalışmada kullanılacak bileşim hazırlanması için %43 Kaolen, %41 Talk ve %16 Alümina içeren 200 gramlık bir toz karışımına 500mL saf su ilave ederek bilyalı değirmende 2 saat karıştırılmıştır. Aynı oranlarda 200 gramlık bir toz karışımı daha hazırlandı. Karıştırma işleminde kullanılan bilyalı değirmen Şekil 5.2.'de verilmiştir.



Şekil 5.2. Tozların karıştırılmasında kullanılan MSE markalı bilyalı değirmen

5.2.2. Tozların kurutulması

Bilyalı değirmende öğütme işlemi tamamlandıktan sonra karışım bir kap içerisine konarak 2 gün boyunca etüvde 50°C’de kurutma işlemine tabi tutularak karışım tozları hazır hale getirilmiştir. Karışımın kuruması için kullanılan etüv Şekil 5.3.’de verilmiştir. 2 günün sonunda etüvden çıkarılan toz karışımı elekten geçirilerek tamamen toz haline getirilmiştir.



Şekil 5.3. Binder marka etüv fırını

5.2.3. Mekanik aktivasyon işlemi

Etüvden çıkan ve elekten geçen tozlardan başlangıçta 15 gram aktive edilmiştir. Bu aktivasyon işlemi ilk olarak yarım saat uygulanıp daha sonra 15 dakika bekleyip, tekrar yarım saat daha aktive edilmiştir. Toplam 1 saat süren aktivasyon işleminde tozlar Fritsch (Pulverisette Mono Mill 6) marka gezegensel değirmende, WC (tungsten karbür) kap ve aynı malzemeden oluşan 10 mm çapındaki bilyalar ile işlem

gerçekleşmiştir. Mekanik aktivasyon işleminde kullanılan cihazın görseli Şekil 5.4.'de verilmektedir.

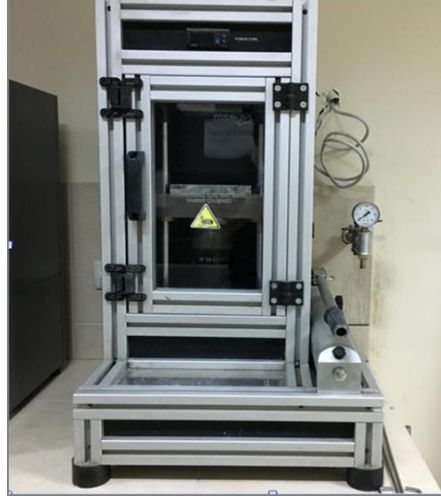


Şekil 5.4. Mekanik Aktivasyon işlemi için kullanılan gezegensel değirmen

Aktivasyon işlemi kabın hacmi ve bilya / toz oranına bağlı olarak her seferinde 15 gramlık toza uygulanmıştır. Bu şekilde aktivasyon işlemi birkaç kere gerçekleştirilmiştir. Kabın içerisi ve bilyalar belli aralıklarla kuvars yardımıyla temizlenmiştir.

5.2.4. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş tozların şekillendirilmesi

Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş tozlar manuel hidrolik pres ile silindirik bir çelik kalıpta 250 MPa basınç altında prenslenmiştir. Şekillendirme işlemi her bir toz karışımı için 1,5 gramlık tartımlar alınarak gerçekleştirilmiştir. Presleme işleminin yapıldığı pres Şekil 5.5.'deki verilmiştir.



Şekil 5.5. Numune hazırlama işleminde kullanılan MSE marka manuel pres

5.2.5. Sinterleme işlemi

Tozların şekillendirildikten sonra sinterleme işlemine tabi tutulmasının amacı mukavemet olarak dayanıksız olan numunelere belli sıcaklıklar uygulanarak ve bu sıcaklıklarda belli bir süre beklenerek mukavemet kazandırmaktır.

Şekillendirilerek hazırlanmış olan numuneler 1250°C de 1 saat süreyle sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme işlemi Nabertherm marka fırında (Şekil 5.6.) 2°C/dakika ısıtma ve 10°C/dakika soğutma hızlarında yapılmıştır.



Şekil 5.6. Sinterleme işleminin gerçekleştiği Nabertherm marka fırın

5.3. Deney Numunelerine Uygulanan Testler

5.3.1. Karakterizasyon testleri

Deney numunelerine XRD ve SEM karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

5.3.1.1. X- Işınları difraksiyon analiz testi (XRD)

Aktive edilmiş ve edilmemiş tozlar, sinterlenmiş peletler ve korozyona uğratılmış peletler $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) dalga boyuna sahip ışın kullanılarak RIGAKU marka (Şekil 5.7.) X ışınları cihazı kullanılarak XRD analizi yapılmıştır.



Şekil 5.7. X-ışınları difraksiyon analizi cihazı

5.3.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) testi

Deneysel çalışmada hazırlanan tüm tozların ve sinterlenmiş ve korozyona uğratılmış peletlerin SEM görüntüleri incelenmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan her numunenin kırık yüzeyi JEOL 6060 LV model bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelenmiştir. (Şekil 5.8.).



Şekil 5.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

5.3.2. Korozyon testi

Korozyon testi için farklı konsantrasyonlarda HCl ve H₂SO₄ asit çözeltileri kullanılmıştır. Asitlerin oranı 2M – 5M -10M olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin miktarları aşağıdaki gibidir.

%2 HCl çözeltisi → 20 ml 980 ml + 10 ml + 490 ml = 1500 ml

%5 HCl çözeltisi → 50 ml 950ml + 25 ml + 475 ml = 1500 ml

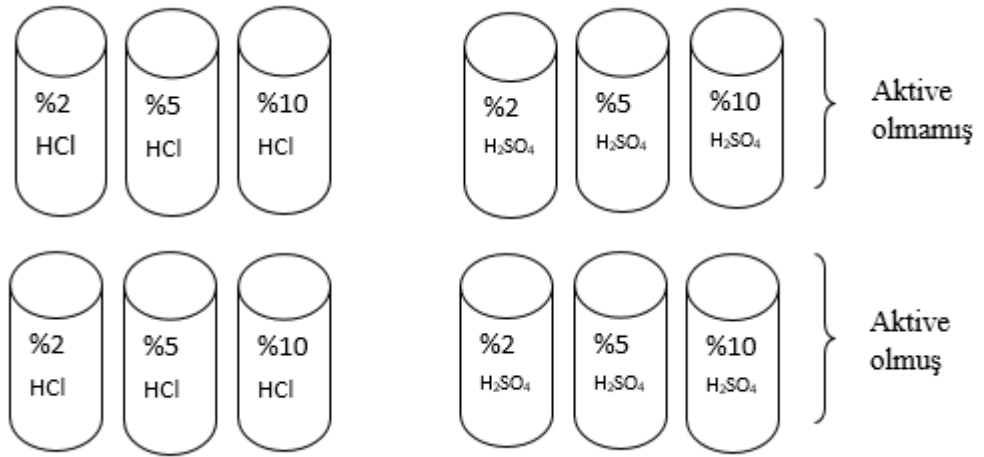
%10 HCl çözeltisi → 100 ml 900ml + 50 ml + 450 ml = 1500 ml

%2 H₂SO₄ çözeltisi → 30 ml + 1470 ml = 1500 ml

%5 H₂SO₄ çözeltisi → 75 ml + 1425 ml = 1500 ml

%10 H₂SO₄ çözeltisi → 150 ml + 1350 ml = 1500 ml

Şekil 5.9.'da asidik çözeltilerden oluşan kapların içerisine aktive olmuş ve aktive olmamış numuneler bırakılmıştır. Daha sonra 0,2,4,6,8 ve 10 gün boyunca ölçümler yapıp, tekrar korozyon deneyleri devam etmiştir.



Şekil 5.9. Korozyon deney düzeneği

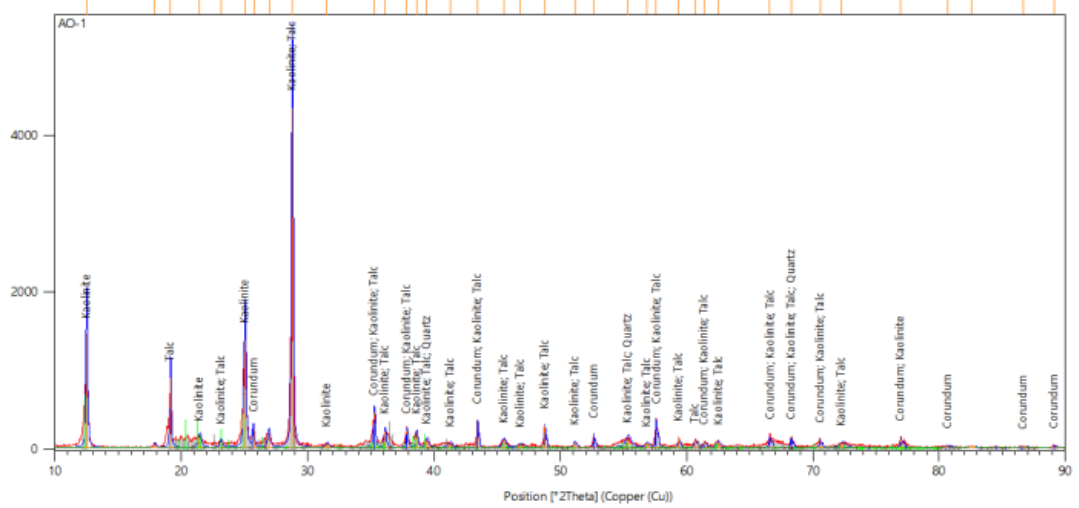
24 adet numunenin başlangıç ağırlıkları ölçülüp, çözeltilerin içine bırakılmıştır. Oda sıcaklığında (25°C) ve 50°C de 0,1,2,4,6,8,10 gün için ağırlık değişimi ve pH değerleri ölçülmüştür.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

Kaolen, talk ve alüminadan oluşan toz karışımının mekanik aktive edilmiş ve mekanik aktive edilmemiş XRD analizleri yapılmıştır.

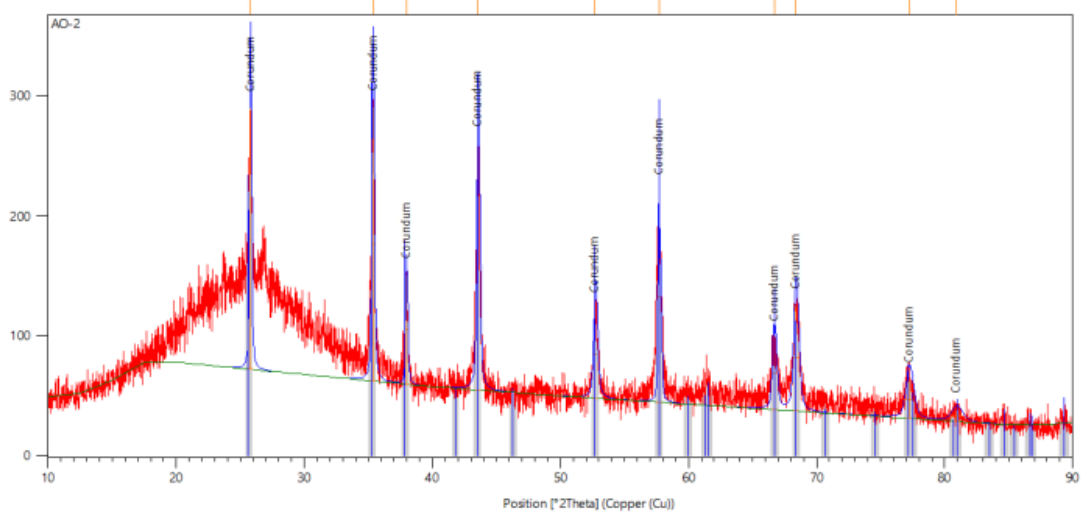
6.1.1 Aktive edilmemiş tozların karakterizasyonu



Şekil 6.1. Karışımındaki aktive olmamış tozların XRD analizleri

Aktive edilmemiş tozlardan oluşan sinterlenmiş numunenin XRD analizi Şekil 6.1.'de görüldüğü gibidir. XRD analizinde $2\Theta = 29^\circ$ açısında en şiddetli piki vermiş olup, orada bulunan fazlar; kaolen ve talktır.

6.1.2. Aktive edilmiş tozların karakterizasyonu



Şekil 6.2. Karışımdaki aktive olmuş tozların XRD analizleri

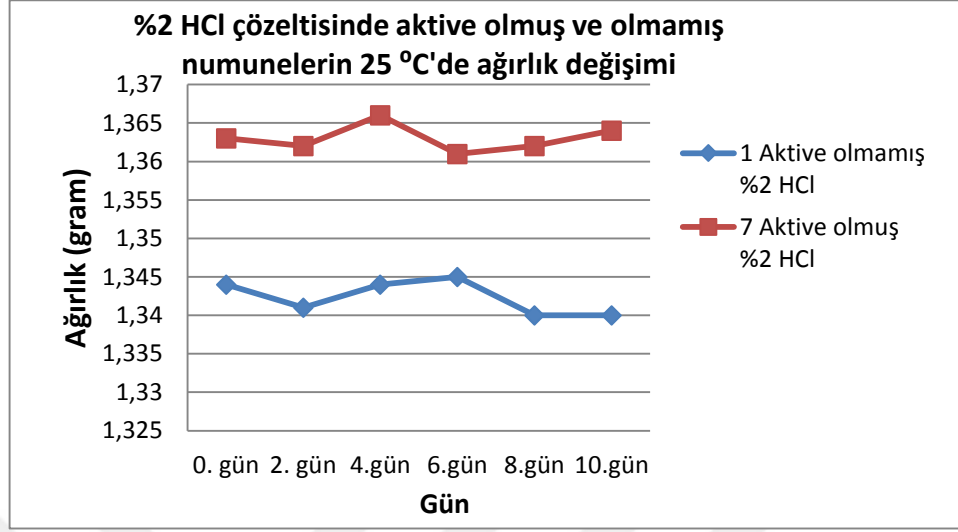
Aktive edilmiş tozlardan oluşan sinterlenmiş numunenin XRD analizi Şekil 6.2.'de görüldüğü gibidir. XRD analizinde $2\theta = 25,5^\circ$ ve $2\theta = 35,1^\circ$ açılarında en yüksek pikleri vermiş olup bu pikler korundum fazını göstermektedir. Bununla beraber aktive edilmemiş yapının amorf olduğunu ve şiddetinin azaldığı görülmektedir.

6.2. Korozyona Uğratılmış Numunelerin Analizleri

6.2.1. Ağırlık değişimleri

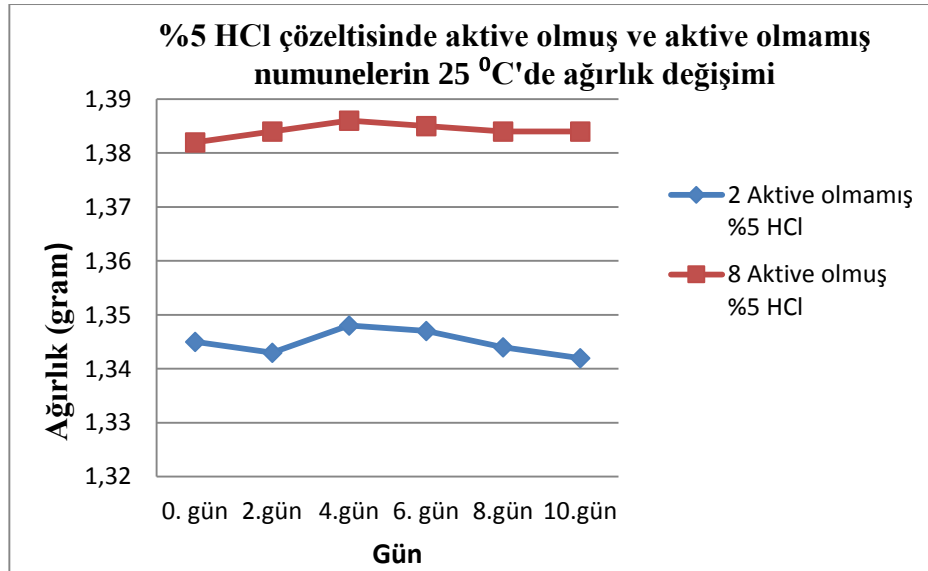
Oda sıcaklığında ve 50°C de %2, %5 ve %10 HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinde 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 gün korozyon testine tabi tutulmuş aktive olmamış ve mekanik olarak aktive edilmiş tozlardan üretilen numunelerin ağırlık değişimleri grafiklerdeki gibidir.

6.2.1.1. Oda sıcaklığındaki (25° C) ağırlık değişimleri



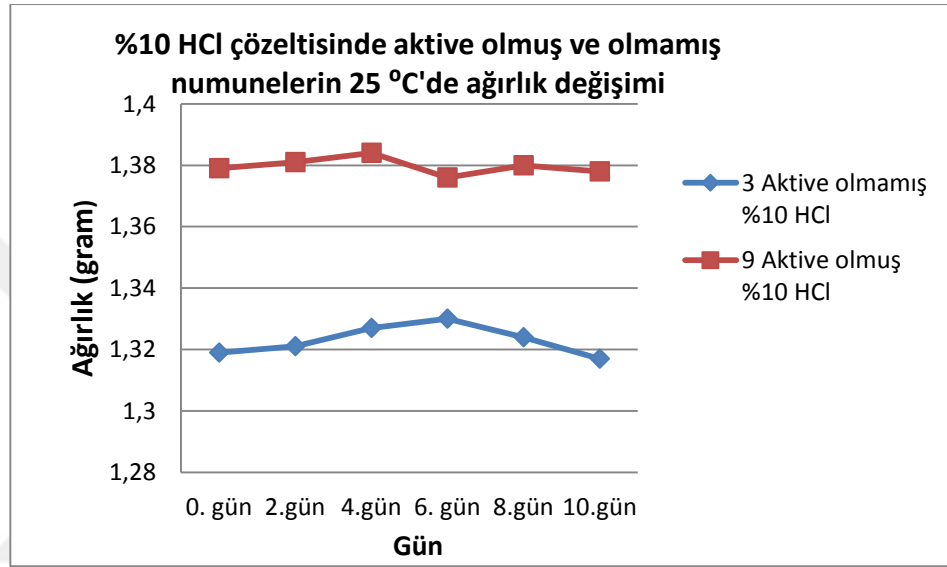
Şekil 2 6.3.Oda sıcaklığında %2 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

Şekil 6.3.'de oda sıcaklığında %2 HCl asit çözeltisinde 0,2,4,6,8,10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. Başlangıçta ağırlık azalması olurken daha sonraki günlerde artış ve azalış şeklinde her iki numunede de ağırlık değişimi paralel seyretmiştir.



Şekil 6.4. Oda sıcaklığında %5 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

Şekil 6.4.'de oda sıcaklığında %5 HCl asit çözeltisinde 0,2,4,6,8,10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. Aktive olmamış numunede ilk günlerde ağırlık kaybı olurken, 2. günden sonra ağırlık artışının ardından 4. günden sonra tamamen ağırlık kaybına uğramıştır. Aktive olmuş numunede ise ilk 4 gün ağırlık artışının ardından daha sonraki günlerde azalarak lineer bir hale doğru ilerlemiştir.

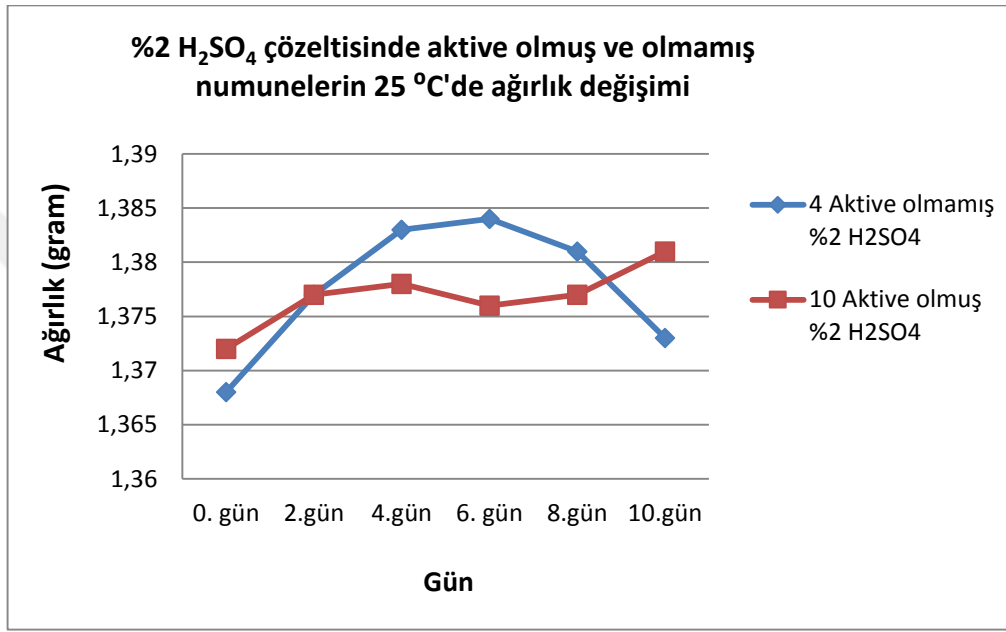


Şekil 6.5. Oda sıcaklığında %10 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

Şekil 6.5.'de oda sıcaklığında %10 HCl asit çözeltisinde 0,2,4,6,8,10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. Her iki numunenin %10 HCl asit çözeltisindeki korozyon davranışı ilk 4 gün paralel iken, 4.günden sonra aktive olmayan artışa devam edip daha sonra ağırlık azalması olmuştur. Aktive olmuş numune ise azalış artış şeklinde ilerlemiştir.

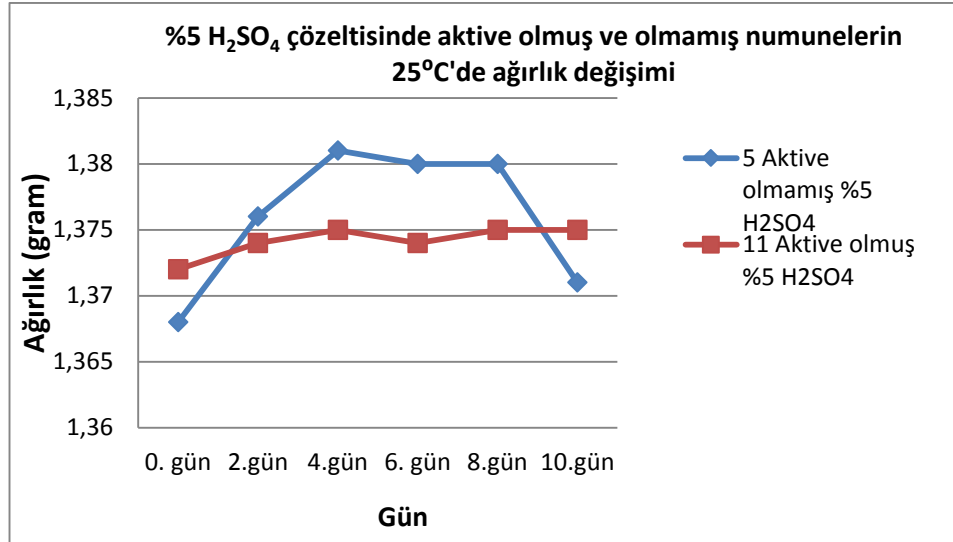
Curkovic ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, HCl asit çözeltisinde korozyon testlerinde kullanılan malzeme %99,8 saflıkta soğuk izostatik olarak preslenmiş (CIP) Al_2O_3 'dür. Numuneler 1650°C'de sinterlendikten sonra, farklı boyutlarda alınarak çözelti içerisinde 24 ila 240 saat arasında korozyon testlerine maruz bırakılmışlardır.

Yüksek saflıkta alümina farklı HCl çözeltilerinde 10 gün oda sıcaklığında çözülme dereceleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelenen alümina seramiklerinin HCl sulu çözeltisi içinde çok iyi bir korozyon direnci göstermiştir [19]. Mevcut çalışmamızda HCl asit çözeltisinde çözelti içerisindeki asit miktarı arttıkça aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerde değişim paralellik göstermektedir, asit miktarının artması çok fazla etkilememektedir.



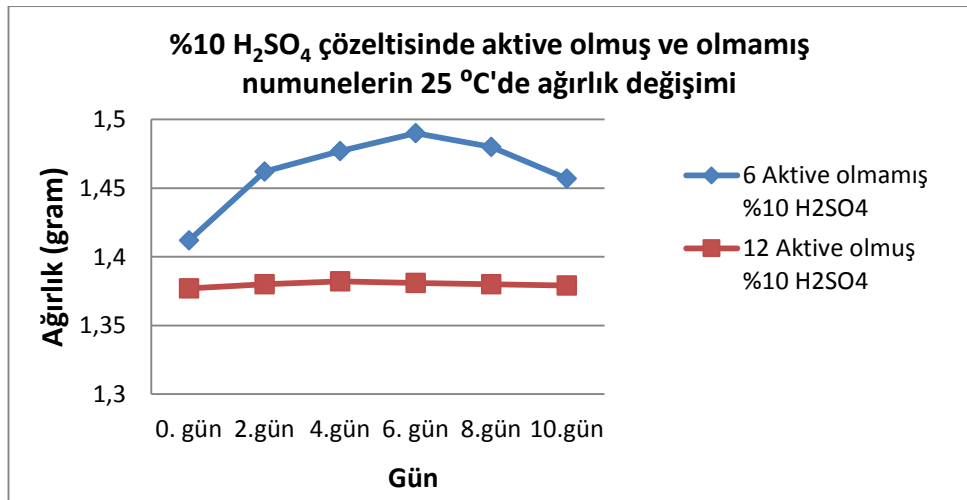
Şekil 6.6. Oda sıcaklığında %2 H₂SO₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

Şekil 6.6.'da oda sıcaklığında %2 H₂SO₄ asit çözeltisinde 0,2,4,6,8,10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. İlk 4 gün her iki numunede de ağırlık artışı varken, 4. günden sonra aktive olmuş numunede ağırlık artışı devam ederken aktive olmamış numunede ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. %2 H₂SO₄ asit çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numuneler birbirlerinin tersi olacak şekilde davranış göstermektedir.



Şekil 6.7. Oda sıcaklığında %5 H₂SO₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

Şekil 6.7.'de oda sıcaklığında %5 H₂SO₄ asit çözeltisinde 0,2,4,6,8,10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. İlk 4 günlük artış farklılık oranlarda da olsa %5 H₂SO₄ asit çözeltisinde de devam etmektedir. Aktive olmamış çözeltide 4. Günden sonra ağırlık kaybı devam ederken 8. Gün sonunda oldukça fazla ağırlık grafikte de görüldüğü gibi azalmaya devam etmiştir ve 10 günün sonunda ağırlık kaybı %23,75 olmuştur. Aktive olmuş numune ise 4. Günden sonra lineer olarak devam etmiş ve 10 günün sonunda ağırlık değişimi %1,53 artış olarak sonuçlanmıştır.

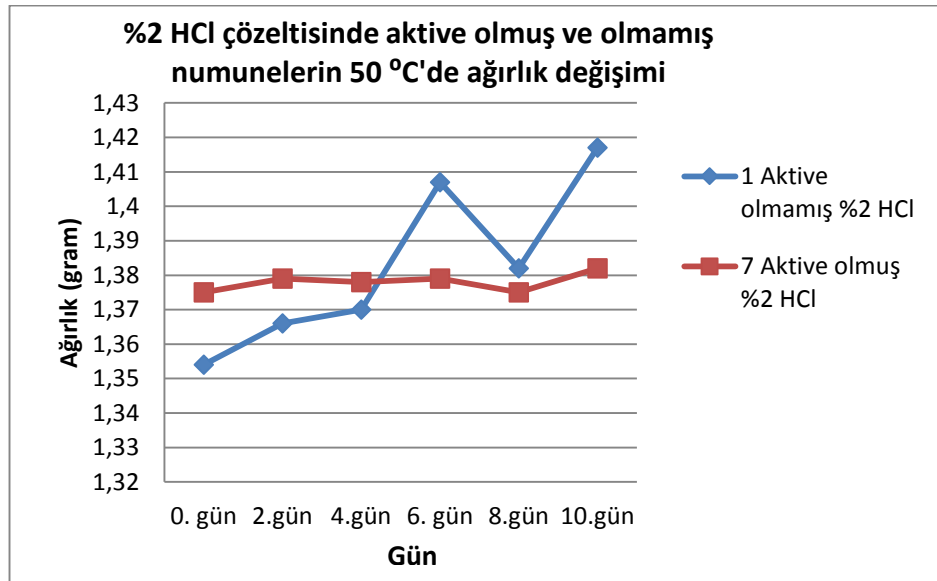


Şekil 6.8. Oda sıcaklığında %10 H₂SO₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

Şekil 6.8.'de oda sıcaklığında %10 H₂SO₄ asit çözeltisinde 0-2-4-6-8-10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. Aktive olmamış numunede 6. Güne kadar ağırlık artışı olurken sonraki günlerde ağırlık kaybı olmuştur. Aktive olmuş numune ise ilk gün çok az bir artıştan sonra diğer günlerde tam olarak lineerdir.

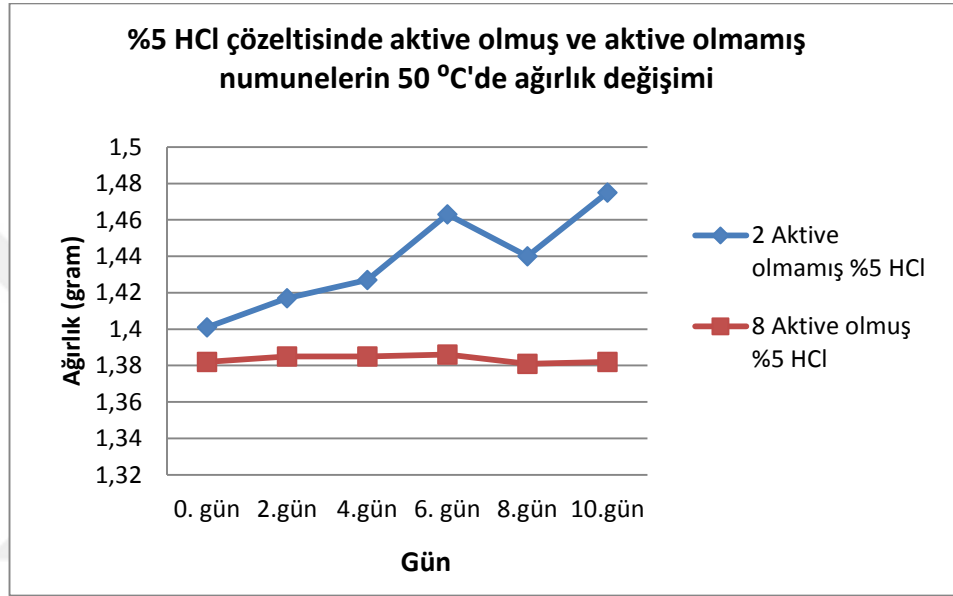
Curkovic ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, H₂SO₄ asit çözeltisinde korozyon testlerinde kullanılan malzeme %99,8 saflıkta soğuk izostatik olarak preslenmiş (CIP) Al₂O₃'dür. Farklı boyutlarda alınan numuneler çözelti içerisinde 24 ila 240 saat arasında korozyon testlerine maruz bırakılmışlardır. Oda sıcaklığında Al₂O₃ seramikleri için H₂SO₄ çözelti duyarlılığı, konsantrasyonun ağırlıkça %2'den %20'ye çıkarıldıkça azaldığını ve en güçlü aşınmanın ilk aşamada gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır [21]. Mevcut çalışmada ise sülfirik asit çözeltisinde asit miktarı arttığında aktive olmamış numunede ağırlık kaybı olurken, aktive olmuş numunede asit konsantrasyonunun artması ağırlık değişimini etkilememiştir, lineerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

6.2.1.2. 50⁰ C'deki ağırlık değişimleri



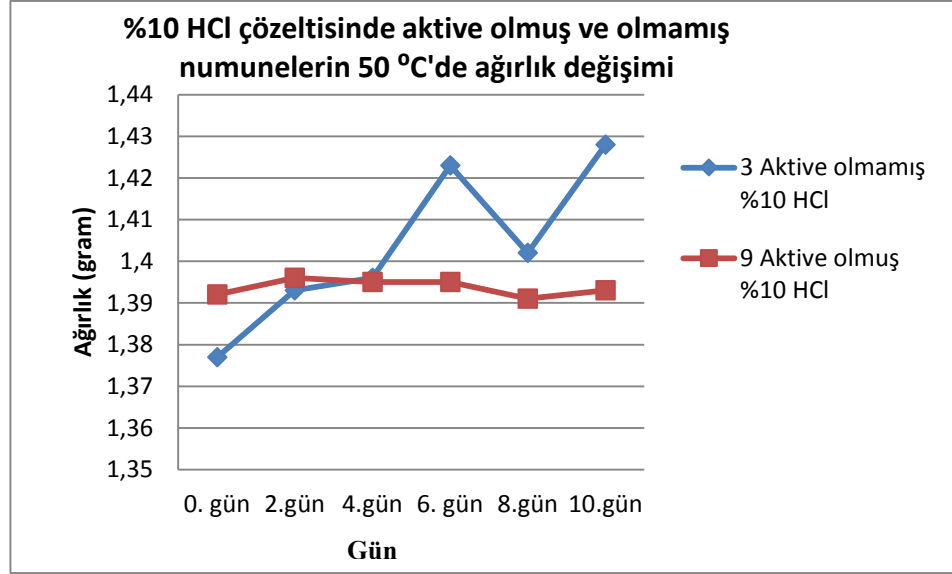
Şekil 6.9. 50⁰ C'de %2 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

Şekil 6.9.'da 50°C sıcaklığında %2 HCl asit çözeltisinde 0,2,4,6,8,10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. Sıcaklık artışıyla aktive olmuş numunenin ağırlık değişimi çok az lineere yakındır. Ancak aktive olmamış numunenin ağırlık değişimi oldukça fazladır. Sıcaklık artışıyla aktive olmuş numune korozyona karşı daha fazla dayanım gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.10. 50° C'de %5 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

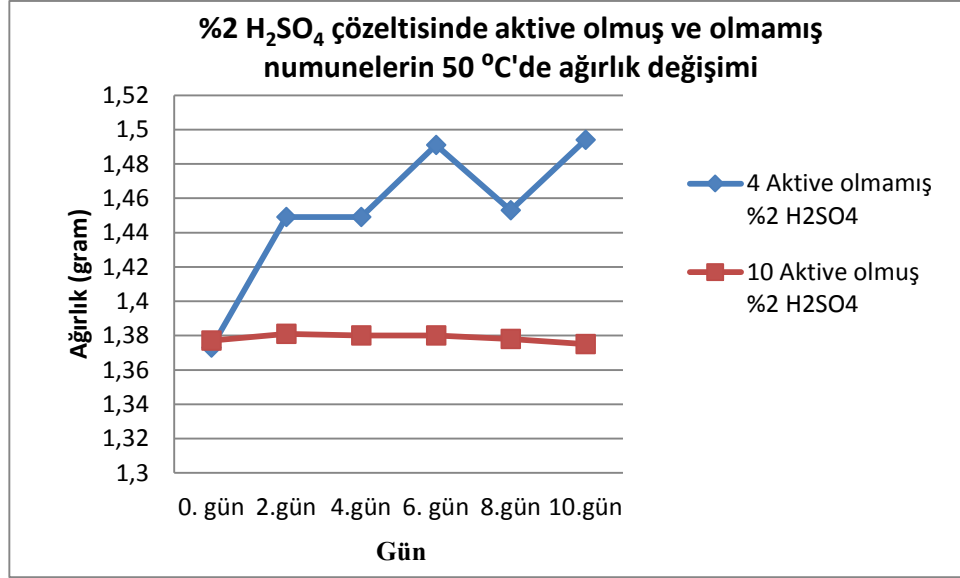
Şekil 6.10.'da 50°C sıcaklığında %5 HCl asit çözeltisinde 0,2,4,6,8,10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. Çözeltideki hidroklorik asit çözeltisindeki artış aktive olmuş numunede değişikliğe sebep olmamıştır. Aktive olmamış numunede ise ağırlık artışı sürekli devam etmektedir.



Şekil 6.11.50⁰ C'de %10 HCl çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

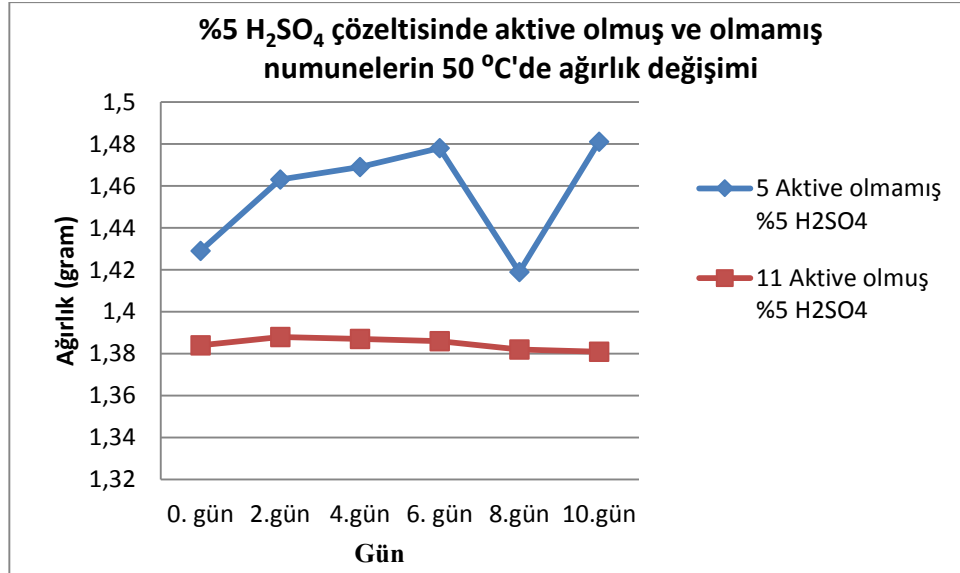
Şekil 6.11.'de 50°C sıcaklığında %10 HCl asit çözeltisinde 0,2,4,6,8,10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. Çözeltideki hidroklorik asit miktarının artması aktive olmuş numunenin ağırlık değişimine etki etmemektedir. Aktive olmamış numunede ise ağırlık atışı 10. günün sonuna kadar devam etmektedir.

Genel olarak 50°C sıcaklıkta HCl asit çözeltisinde aktive olmuş numunenin asit oranı artırıldığında da ağırlık değişimi ihmal edilecek kadar az olup, lineerlik sağlamıştır. Aktive olmamış numunede ise oda sıcaklığından 50°C ye çıkarıldığında ağırlık artışı daha da fazla olmuştur.



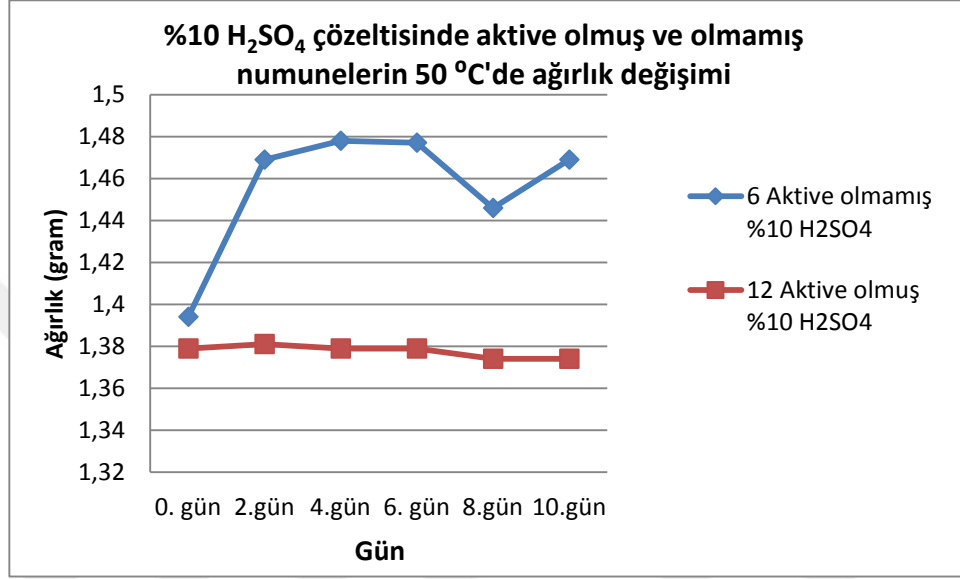
Şekil 6.12. 50° C'de %2 H₂SO₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

Şekil 6.12.'de 50°C sıcaklığında %2 H₂SO₄ asit çözeltisinde 0,2,4,6,8,10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. Aktive olmuş numune sülfirik asit çözeltisinde ağırlık değişimi gözlenmemiştir. Aktive olmamış numunede ise ağırlık artışı devam etmektedir.



Şekil 6.13. 50° C'de %5 H₂SO₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

Şekil 6.13.'de 50°C sıcaklığında %5 H₂SO₄ asit çözeltisinde 0,2,4,6,8,10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. Aktive olmuş numunede başlangıçta ağırlık artışı olurken, daha sonraki günlerde ağırlık azalarak sabit kalmıştır. Aktive olmamış numune ise ilk 6 gün ağırlık artışı olurken daha sonraki günlerde azalarak artmıştır.



Şekil 6.14. 50° C'de %10 H₂SO₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin günlere göre ağırlık değişim grafiği

Şekil 6.14.'de 50°C sıcaklığında %10 H₂SO₄ asit çözeltisinde 0-2-4-6-8-10 gün boyunca korozyona uğramış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim grafiği bulunmaktadır. Çözeltideki sülfirik asit miktarının artması her iki numunede de çok fazla bir değişime sebep olmamıştır.

Oda sıcaklığında ve 50°C' de yapılan korozyon testlerinde sıcaklığın artmasıyla aktive olmuş numunelerde ağırlık değişimlerinde pek bir fark görünmezken, sıcaklığın artmasıyla aktive olmamış numunelerin ağırlık değişim oranları artmıştır. Tabloda 6.1.'de ağırlık değişim oranları belirtilmiştir.

Ağırlık değişimlerinin farklı sıcaklıktaki her bir numune için % değişim miktarları Tablo 6.1.'de belirtilmiştir.

Tablo 6.1. Numunelerdeki ağırlık değişim oranları (%)

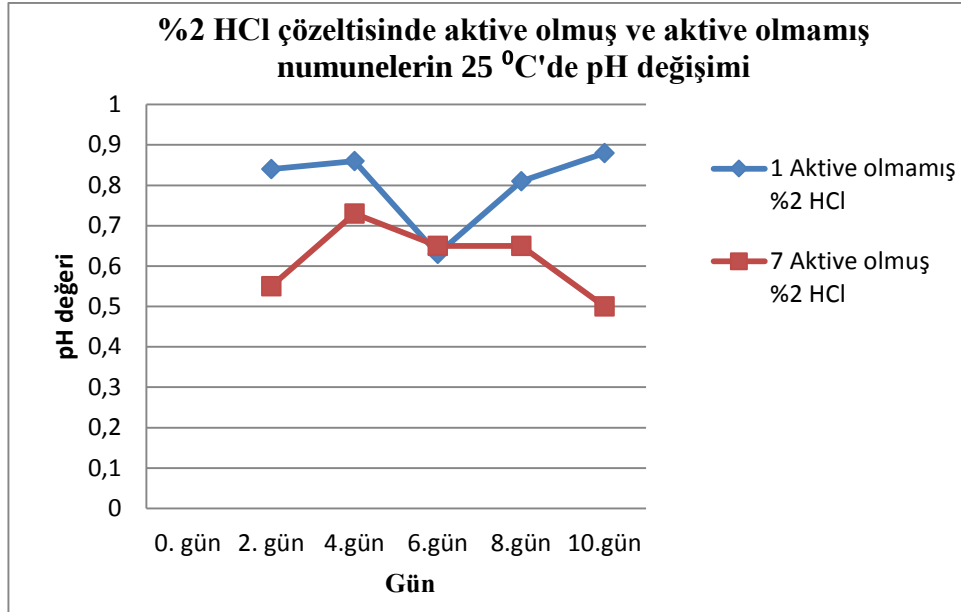
Kodu	Tür	Ortam	25°C	50°C
1	None-Act	%2 HCl	0,22%	0,36%
2	None-Act	%5 HCl	2,30%	0,57%
3	None-Act	%10 HCl	-0,07%	0,72%
4	None-Act	%2 H ₂ SO ₄	-2,70%	2,62%
5	None-Act	%5 H ₂ SO ₄	-23,75%	1,81%
6	None-Act	%10 H ₂ SO ₄	-2,97%	5,02%
7	Active	%2 HCl	2,05%	0,14%
8	Active	%5 HCl	-0,94%	0,21%
9	Active	%10 HCl	1,16%	0,28%
10	Active	%2 H ₂ SO ₄	1,24%	0,21%
11	Active	%5 H ₂ SO ₄	1,53%	0,28%
12	Active	%10 H ₂ SO ₄	0,50%	0,14%

Curkovic ve arkadaşlarının yaptığı alümina seramiklerinin sulu HCl ve H₂SO₄ çözümleri çalışmalarında; oda sıcaklığında alümina seramikleri için HCl ve H₂SO₄ çözeltilerindeki korozyon duyarlılığı konsantrasyondaki asit miktarının artmasıyla azalır. Elde edilen sonuçlar, en güçlü çözünenin ilk aşamada gerçekleştiğini göstermektedir [20]. Yaptıkları başka bir çalışmada ise çözeltideki H₂SO₄ konsantrasyonun ağırlıkça %2'den %20'ye yükselmesi oda sıcaklığındaki alümina örnekleri için H₂SO₄ çözeltilerindeki korozyon duyarlılığının azaldığını göstermiştir [21].

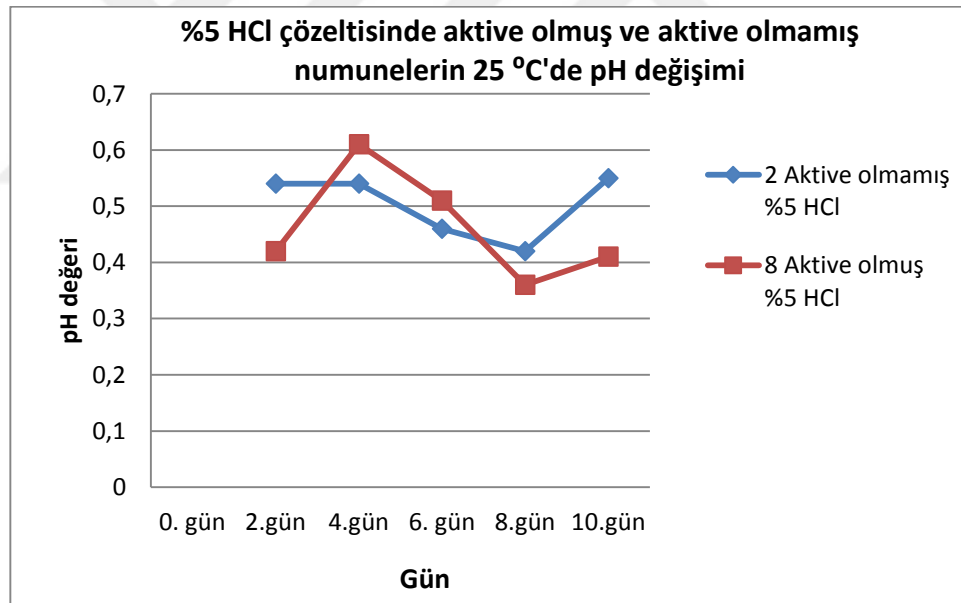
Konsantrasyonun artmasının 50°C sıcaklıkta HCl ve H₂SO₄ asit çözeltilerinde mekanik aktive olmuş numuneler üzerinde çok fazla etkisinin olmadığını göstermiş olup, ağırlık değişimleri lineerlik göstermektedir. Aktive olmuş numunelerde ağırlık değişimi ihmal edilecek kadar az olduğundan korozyona karşı direnç göstermişlerdir. 50°C'de aktive olmuş numunelerdeki ağırlık değişimi % 0,14 - % 0,28 arasında değişim göstermiş olup korozif şartlara dayanıklı olduğu görülmektedir.

6.2.2. pH değişimleri

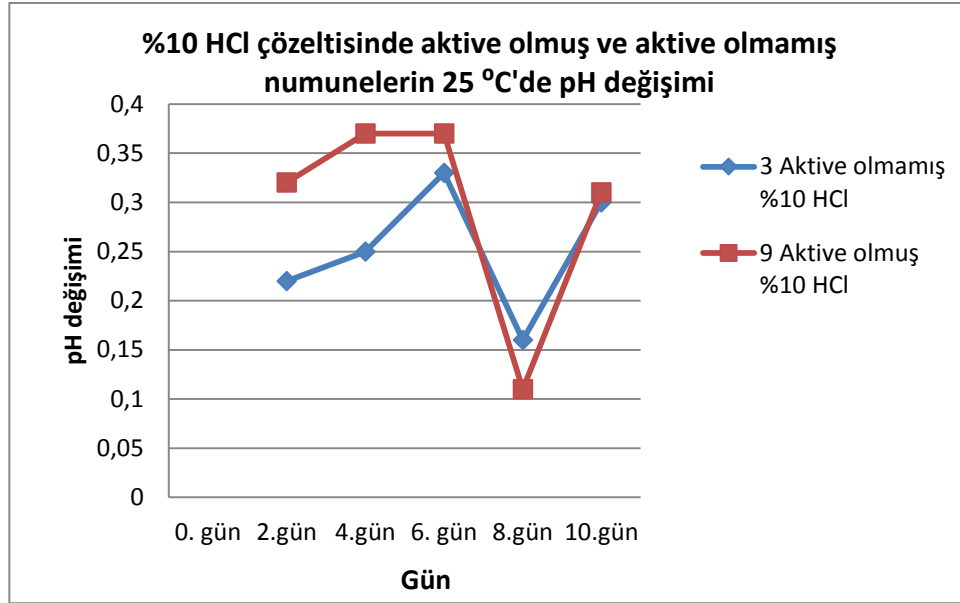
Oda sıcaklığında yapılan deneylerde çözeltinin pH değerleri ölçülüp aşağıdaki pH değişim grafikleri oluşturulmuştur.



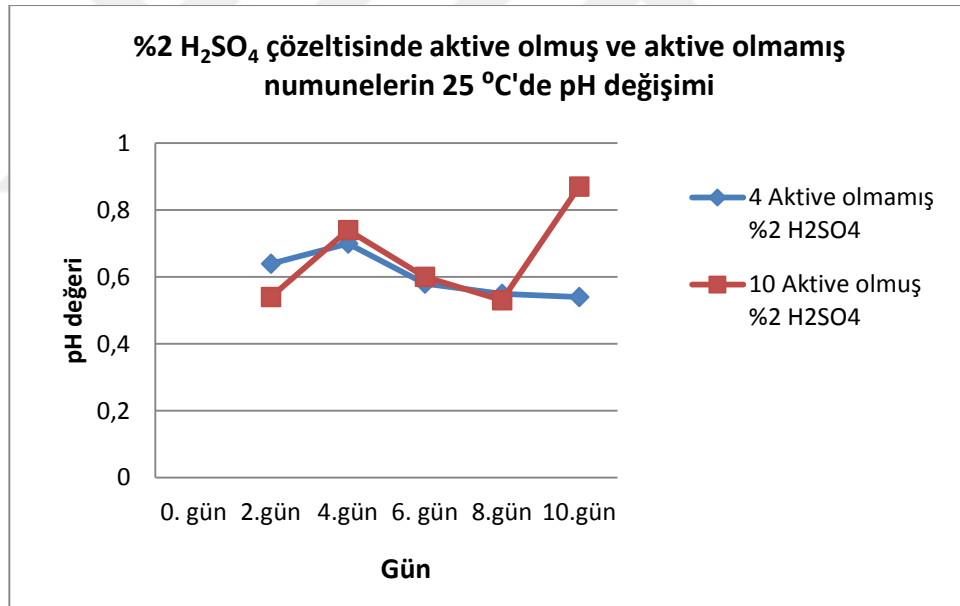
Şekil 6.15. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %2 HCl asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği



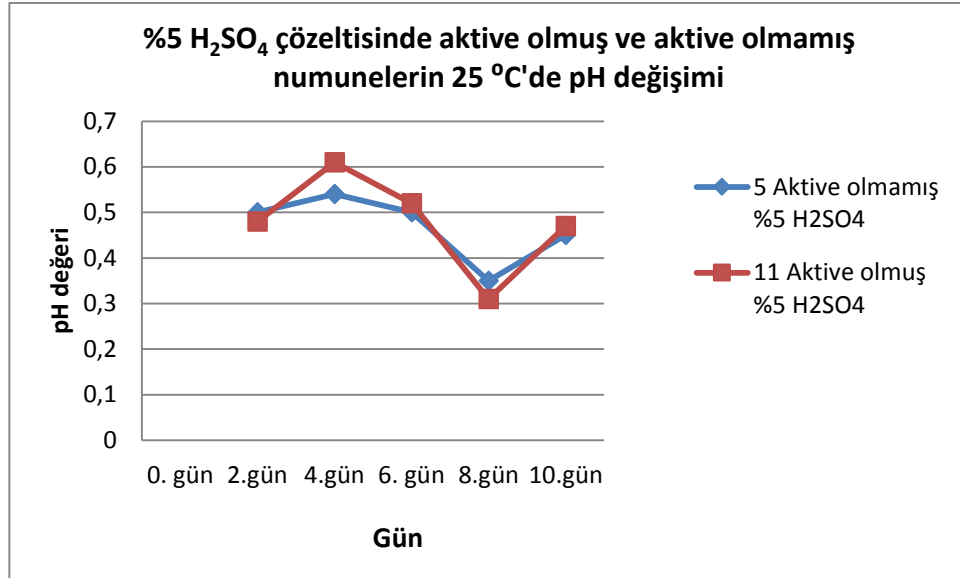
Şekil 6.16. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %5 HCl asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği



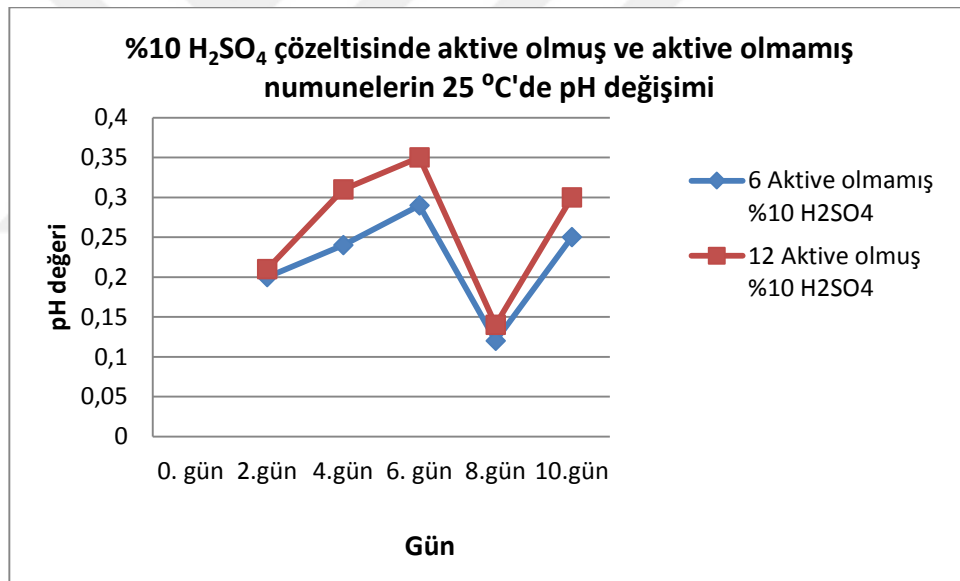
Şekil 6.17. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %10 HCl asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği



Şekil 6.18. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %2 H₂SO₄ asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği



Şekil 6.19. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %5 H₂SO₄ asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği



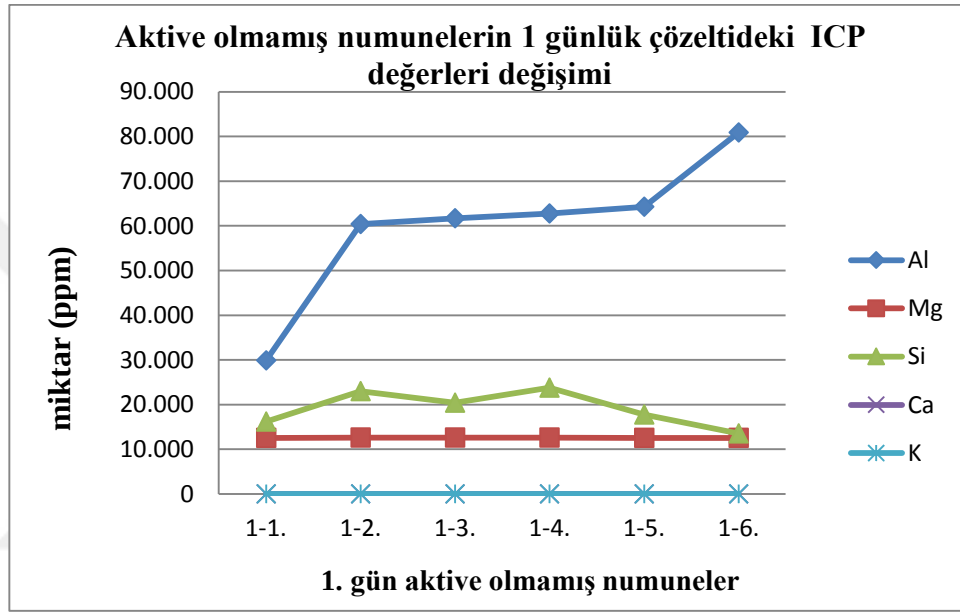
Şekil 6.20. Oda sıcaklığında aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin bulunduğu %10 H₂SO₄ asit bulunan çözeltinin pH değişim grafiği

Oda sıcaklığında pH değişimleri incelendiğinde aktive olmuş numunelerdeki pH değerleri %2 H₂SO₄ ve %10 H₂SO₄ çözeltileri dışında düşmüştür. Aktive olmamış numunelerde ise %2 H₂SO₄ ve %5 H₂SO₄ çözeltileri dışında artmıştır. Gerek aktive olmuş gerekse olmamış tüm numunelerde pH değerinin hem HCl hemde H₂SO₄ çözeltilerinde 1 değerinin altında olduğu yani çözeltilerin yapılan tüm bu işlemlerde asidik özelliğini koruduğu görülmektedir.

6.2.3. ICP değişimleri

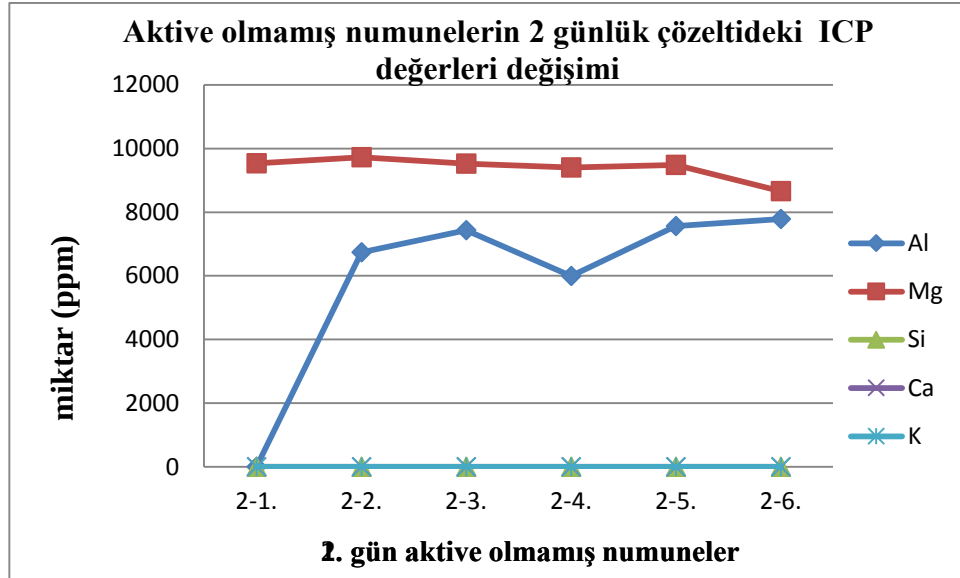
6.2.3.1. Aktive olmamış numunelerin bulunduğu çözeltilerin ICP değerleri

1,2,4,6,8,10 gün boyunca aktive olmamış HCl ve H₂SO₄ asit çözeltilerindeki iyon değişimleri grafikler ile açıklanmıştır.



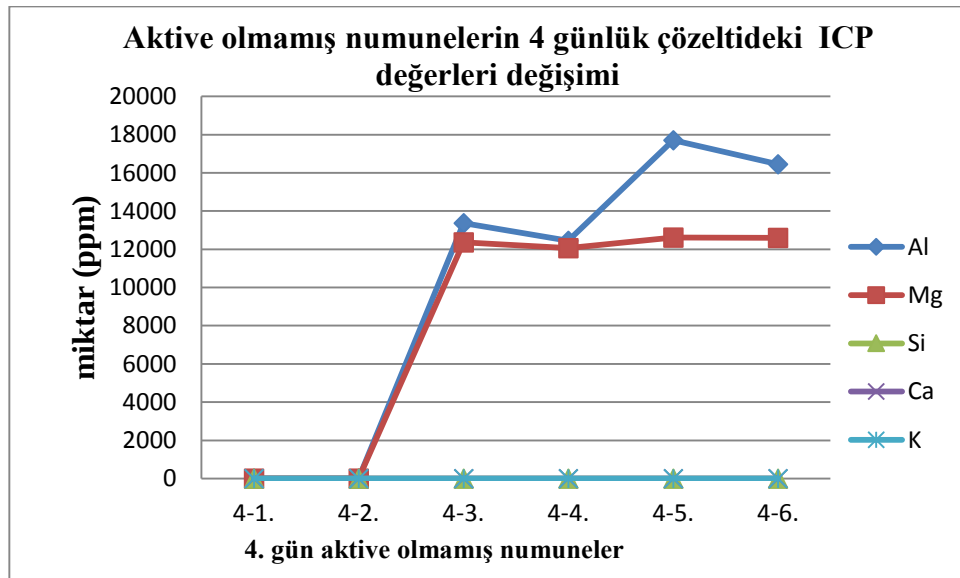
Şekil 6.21. 1. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmamış numunelerin 1 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.21.'deki grafikteki gibidir. Çözelti içerisindeki en yüksek miktara Al sahipken, K miktarına rastlanmamıştır.



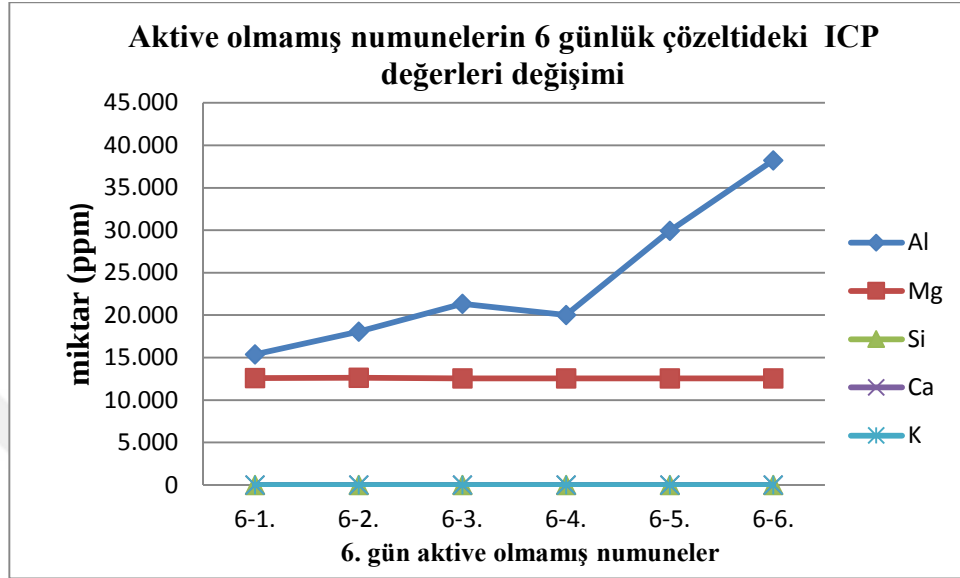
Şekil 6.22. 2. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmamış numunelerin 2 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.22.'deki grafikteki gibidir. Çözelti içerisinde Mg miktarı en fazla iken; K, Ca ve Si bulunmamaktadır. Al miktarı ise artmaktadır.



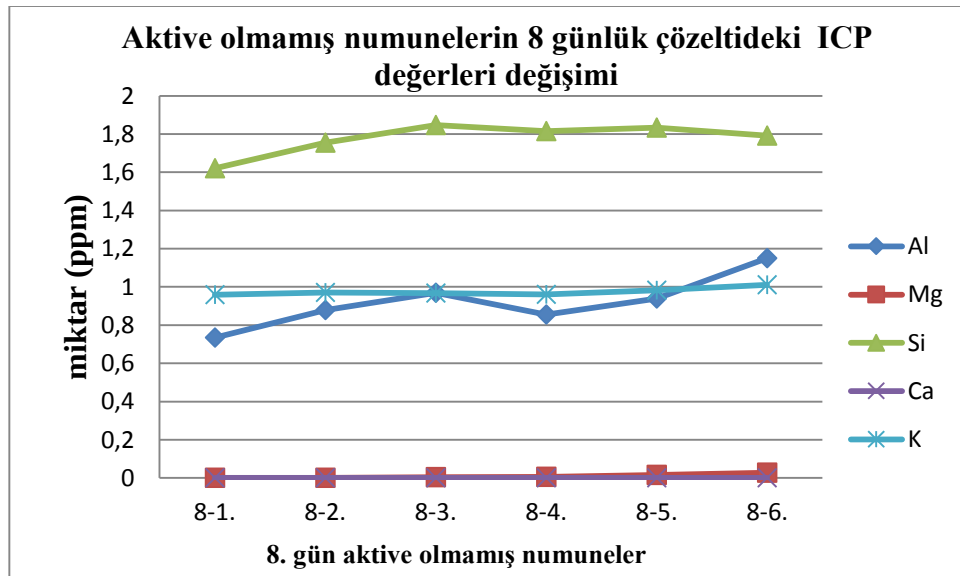
Şekil 6.23.4. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmamış numunelerin 4 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.23.'deki grafikteki gibidir. Si, Ca ve K miktarı 0 iken, Al ve Mg miktarı artış göstermektedir.



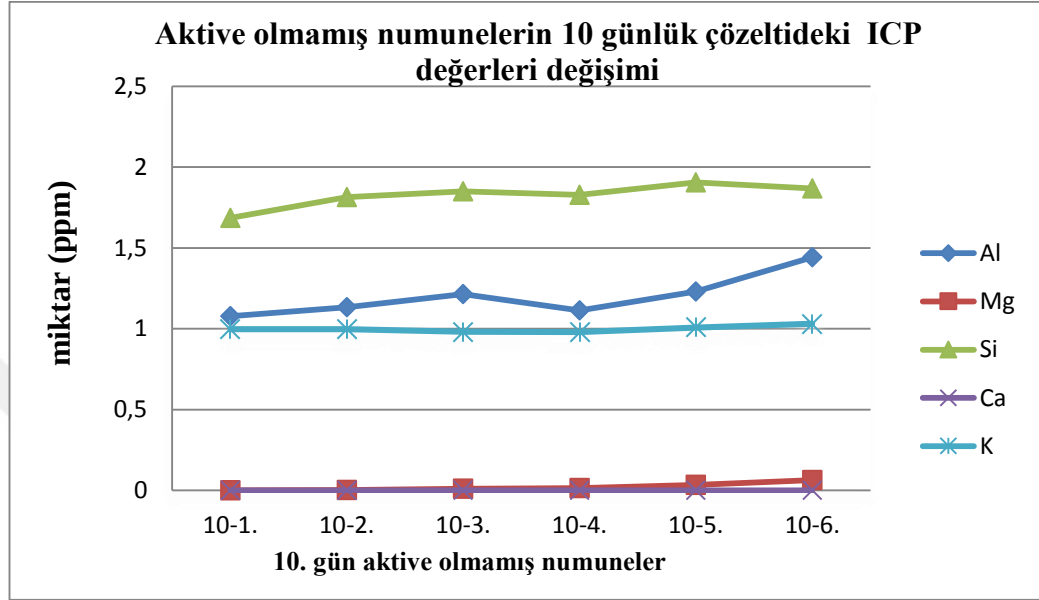
Şekil 6.24. 6. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmamış numunelerin 6 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.24.'deki grafikteki gibidir. K, Si ve Ca bulunmazken Mg miktarı sabit olarak bulunmakta ve Al miktarı artıştır.



Şekil 6.25. 8. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmamış numunelerin 8 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.25.'deki grafikteki gibidir. Çözeltide Mg ve Ca bulunmazken, en yüksek miktarda Si bulunmaktadır.

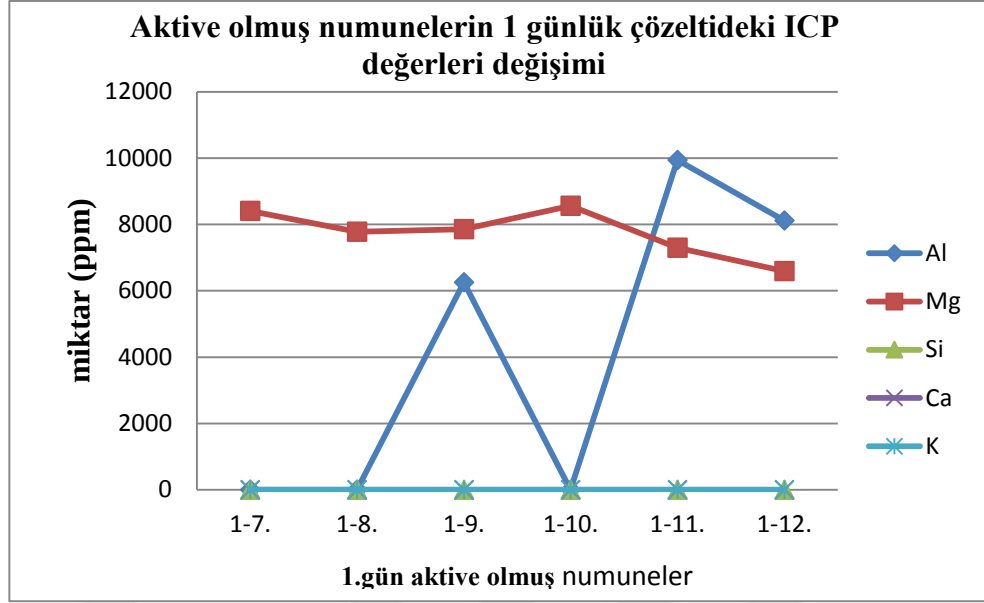


Şekil 6.26. 10. Gün sonunda aktive olmamış numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmamış numunelerin 10 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.26.'daki grafikteki gibidir. Çözeltide Mg ve Ca bulunmazken, Si en yüksek oranla bulunmakta olup, Al ve K da çözeltide bulunanlardır.

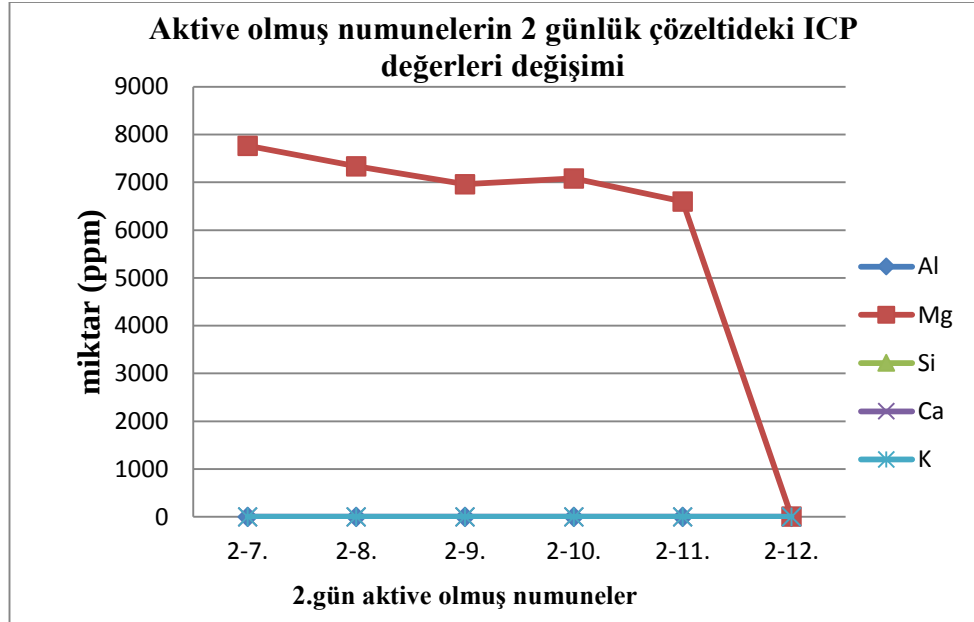
6.2.3.2. Aktive olmuş numunelerin bulunduğu çözeltilerin ICP değerleri

1,2,4,6,8,10 gün boyunca aktive olmuş HCl ve H₂SO₄ asit çözeltilerindeki iyon değişimleri grafikler ile açıklanmıştır.



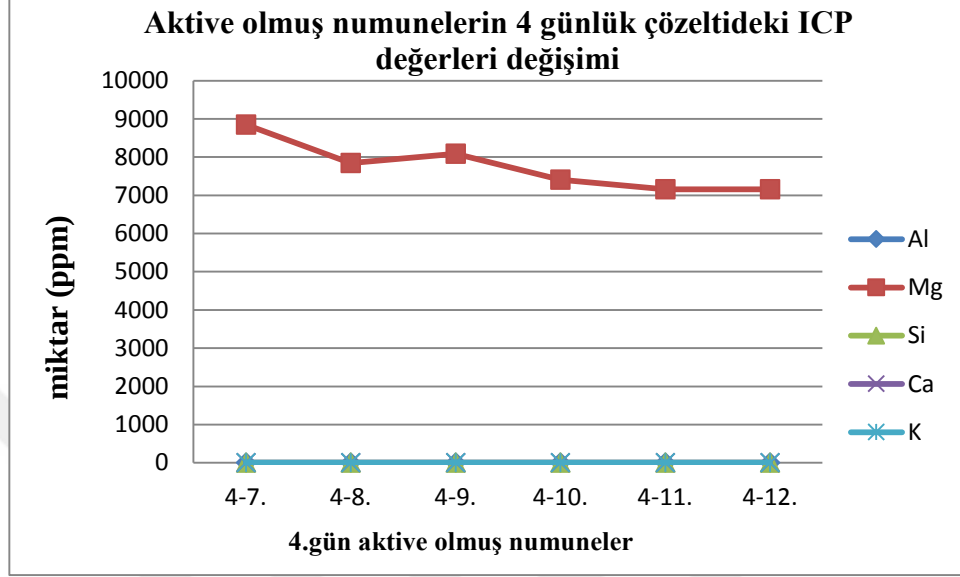
Şekil 6.27. 1. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmuş numunelerin 1 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.27.'deki grafikteki gibidir. K ve Ca içermemektedir. Yüksek miktarda Al içermektedir. Yer yer Al da içerdiği görülmektedir.



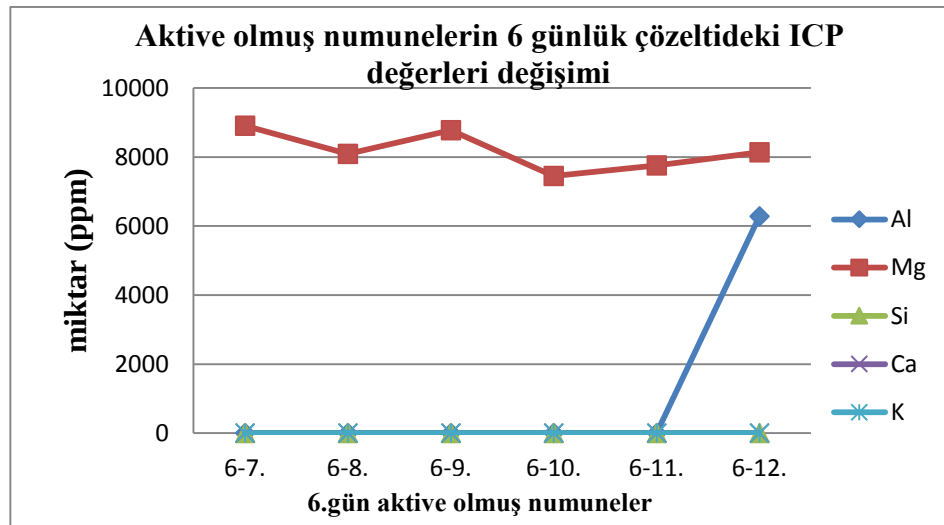
Şekil 6.28.2. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmuş numunelerin 2 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.28.'deki grafikteki gibidir. Çözeltide sadece Mg bulunmaktadır.



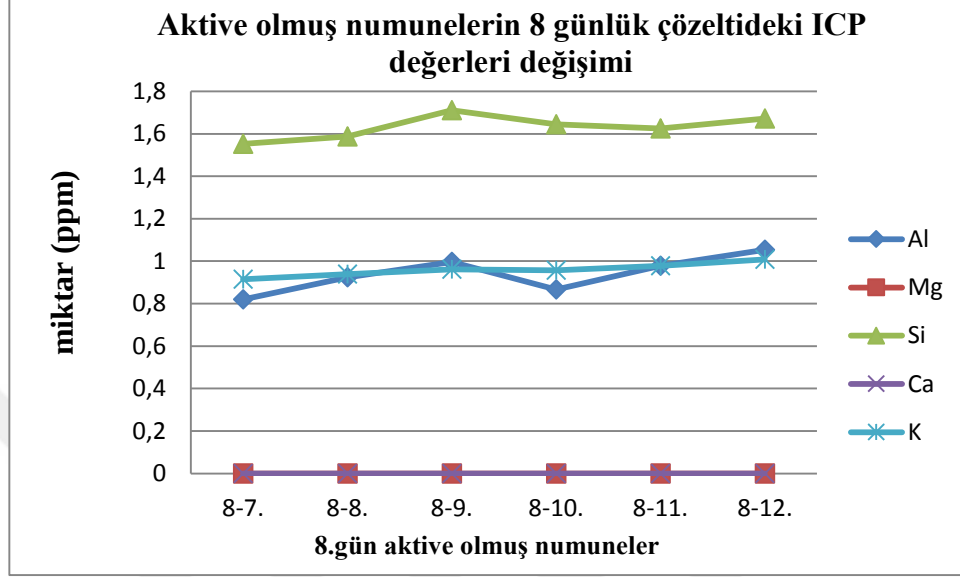
Şekil 6.29.4. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmuş numunelerin 4 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.29.'deki grafikteki gibidir. Sadece Mg içermektedir. Diğer hiçbir elementi içermemektedir.



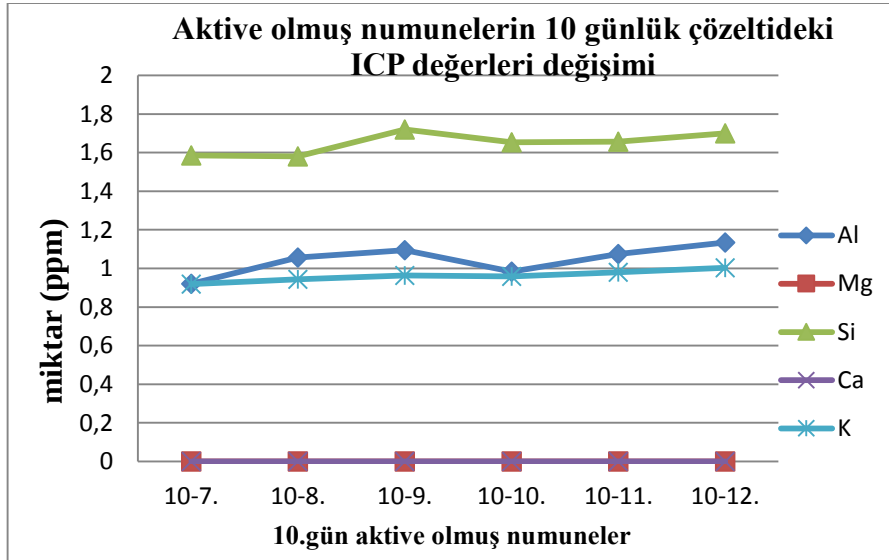
Şekil 6.30. 6. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmuş numunelerin 6 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.30.'deki grafikteki gibidir. Sadece Mg içermektedir. %5 H₂SO₄ çözeltisinde ilave olarak Al içermektedir.



Şekil 6.31. 8. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

Aktive olmuş numunelerin 8 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.31.'deki grafikteki gibidir. Çözeltiler Al , K ve Si içermektedir. Mg ve Ca içermemektedir.



Şekil 6.32. 10. Gün sonunda aktive olmuş numunelerden oluşan düzeneklerdeki çözeltilerin ICP değişim grafiği

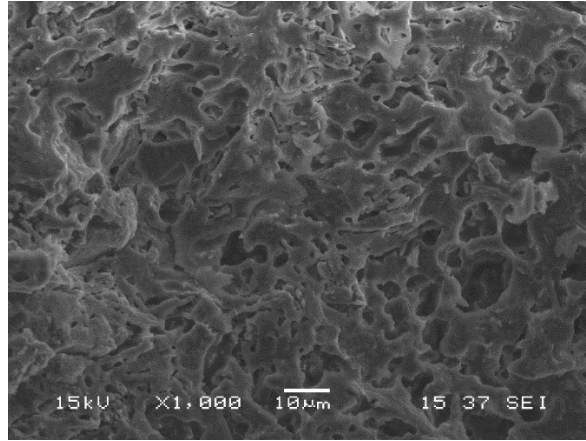
Aktive olmuş numunelerin 10 günlük korozyon işlemi sonucunda çözeltilere yapılan analiz sonucunda Al, Mg, Si, Ca ve K değişimleri Şekil 6.32.'deki grafikteki gibidir. Çözelti Si, Al ve K içermektedir. Mg ve Ca içermemektedir.

Aktive olmamış numunelerde 2, 4, 6. günlerde ağırlıklı olarak Al ve Mg içermektedir. Bu da demek oluyor ki; numunelerde çözünme olmuş ve çözeltiye elementlerden geçişler olmuştur. 8. Ve 10. Günlerde Si, Al ve K içermekte, ancak Mg ve Ca içermemektedir. 1. Gün sonundaki çözelti ise Al, Si ve Mg içermekte, K ve Ca içermemektedir.

Aktive olmuş numunelerde ise 2,4,6. Günlerde ağırlıklı olarak sadece Mg içermektedir. Sadece 6. Günde %5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde Al da bulunmaktadır. 8. ve 10. Günlerde ise çözeltiler Si, Al ve K içermekte olup, Mg ve Ca içermemektedir.

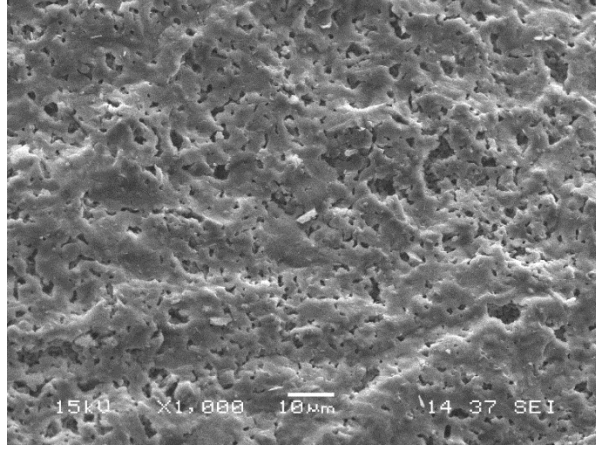
6.2.4. SEM analizleri

6.2.4.1. Korozyon testine uğramamış aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin SEM görüntüleri



Şekil 6.33. Aktive olmamış numunelerin SEM görüntüsü

Şekil 6.33.'de hiçbir korozyon işlemine maruz kalmamış aktive olmamış numunenin mikro yapısı incelendiğinde poroziteli bir yapı, taneler arası boşluklar bulunmaktadır.

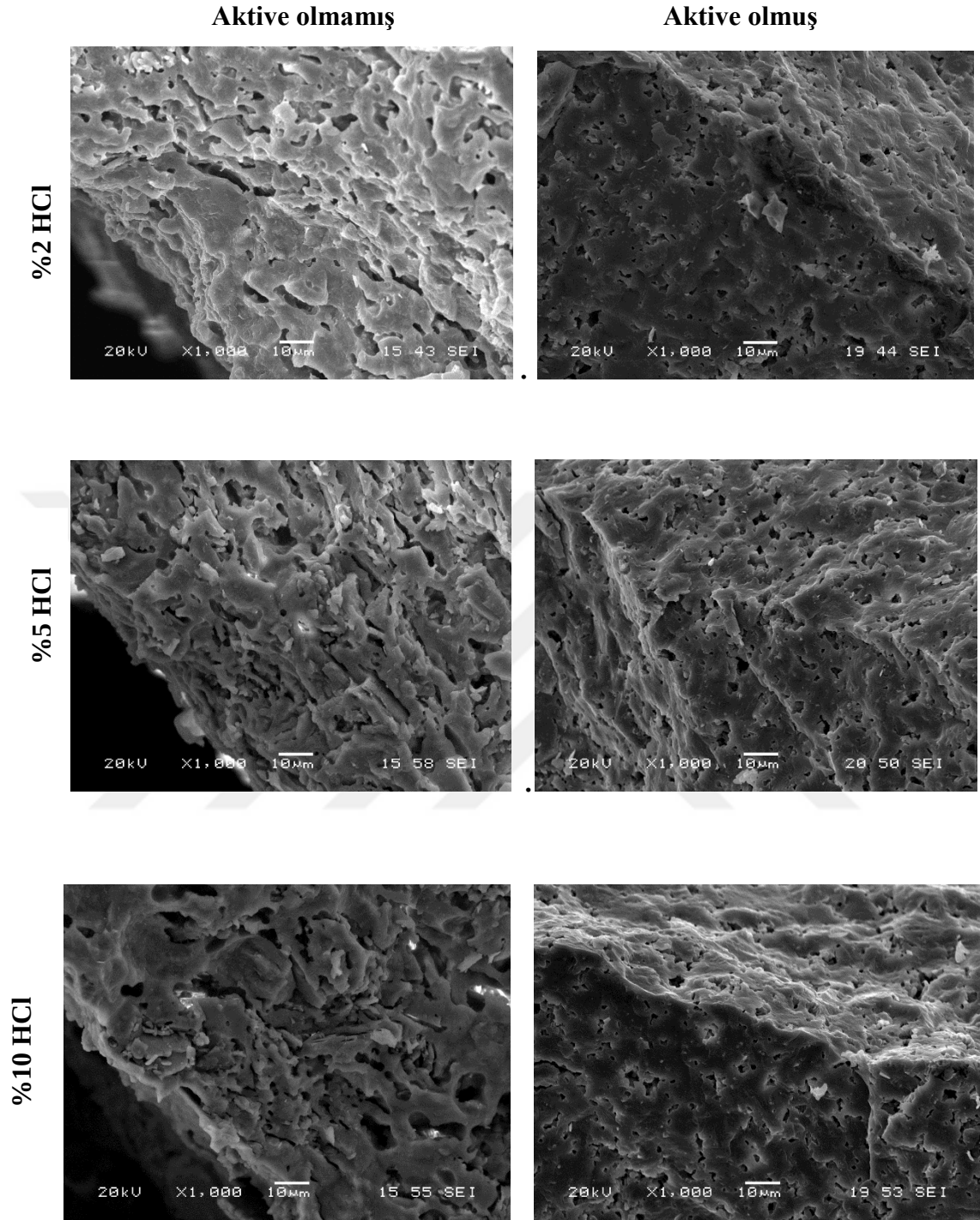


Şekil 6.34. Aktive olmuş numunelerin SEM görüntüsü

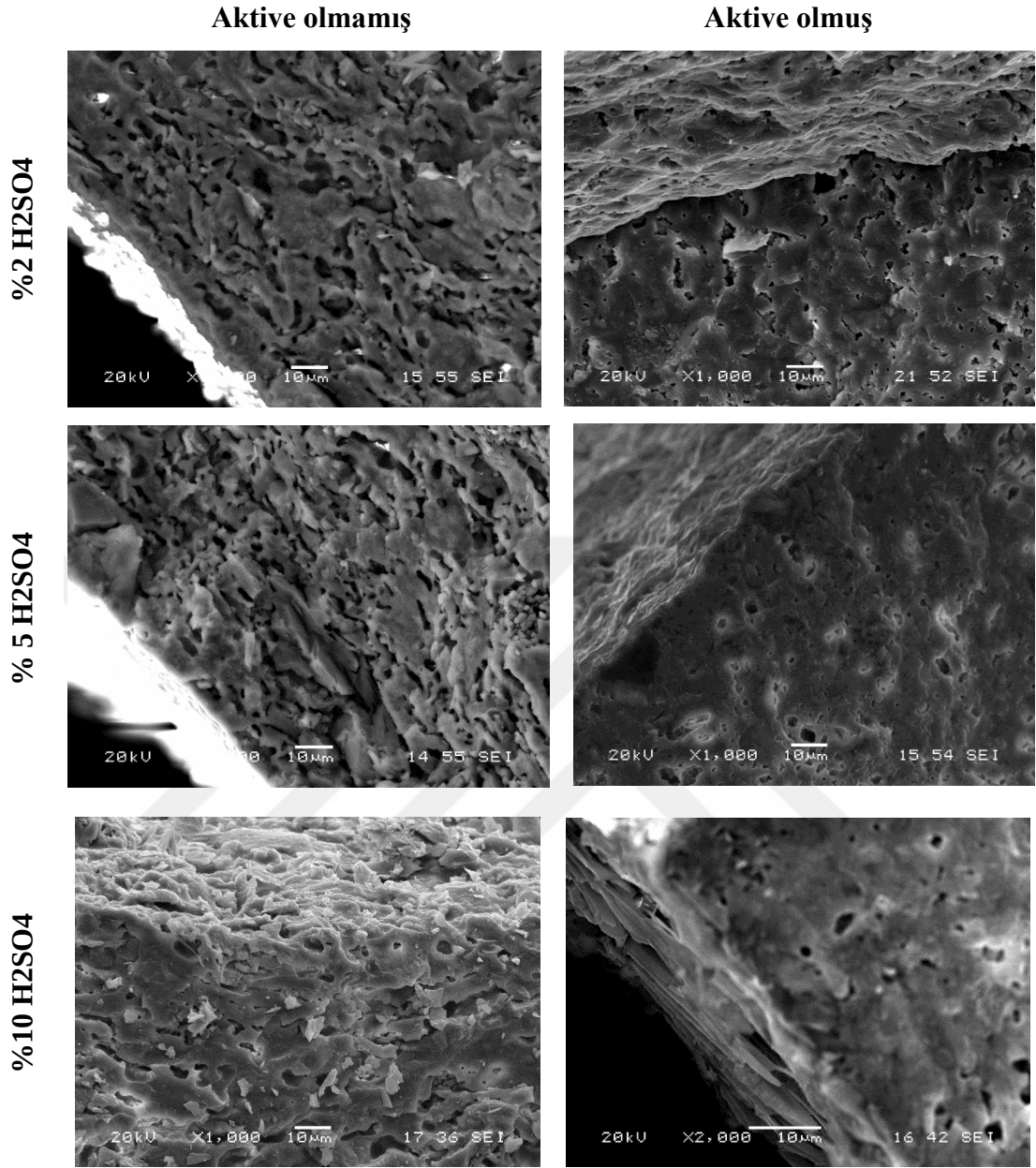
Şekil 6.34.'de hiçbir korozyon işlemine maruz kalmamış aktive olmuş numunenin mikro yapısı incelendiğinde, taneler arası boşluklar çok daha az ve daha az porozite bulunmaktadır.

6.2.4.2. Oda sıcaklığındaki SEM görüntüleri

Oda sıcaklığında korozyona uğratılmış numunelerin SEM görüntüleri Şekil 6.35 ve Şekil 6.36.'daki gibidir.



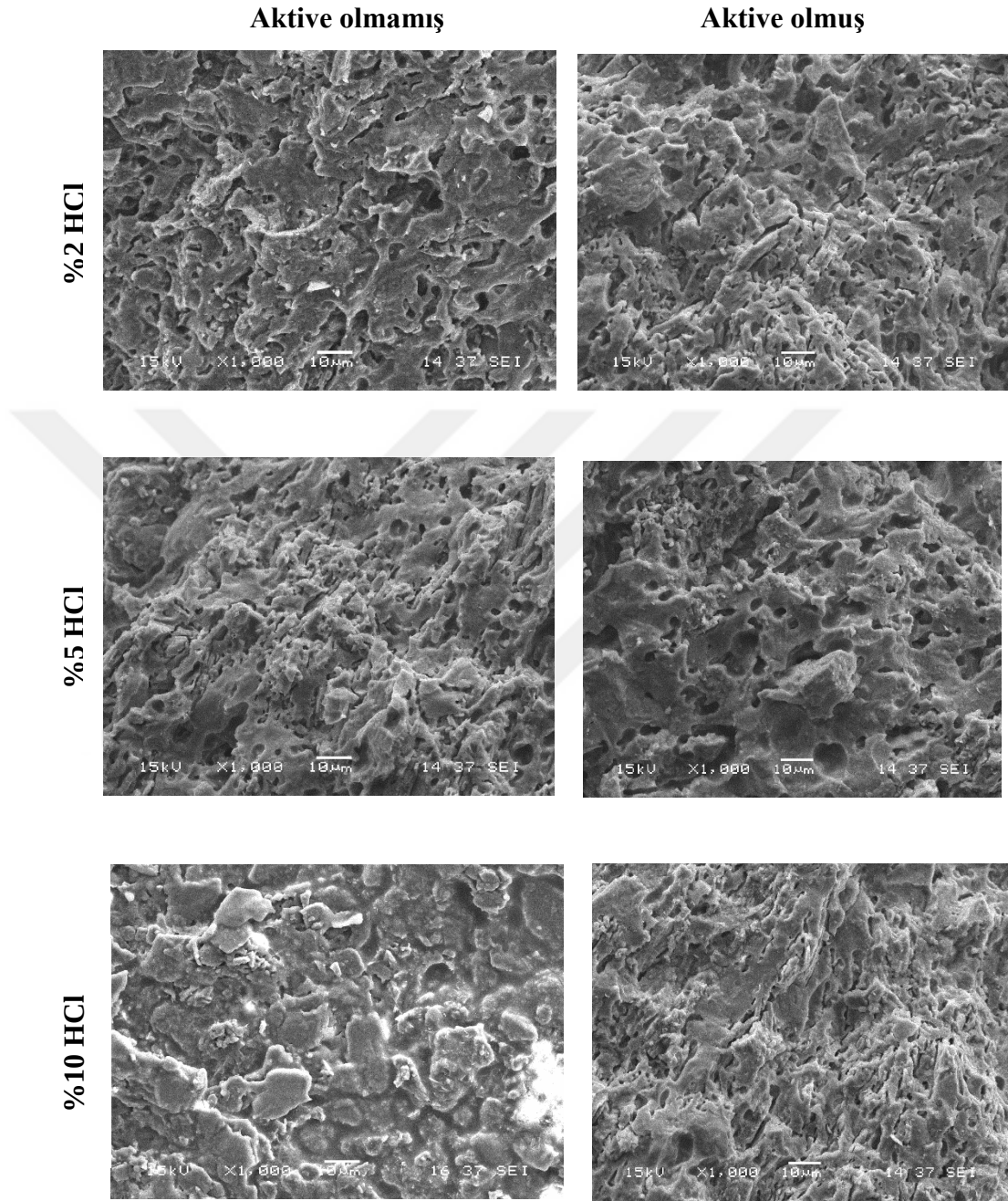
Şekil 6.35. Oda sıcaklığındaki hidroklorik asit çözeltisindeki aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin SEM görüntüleri



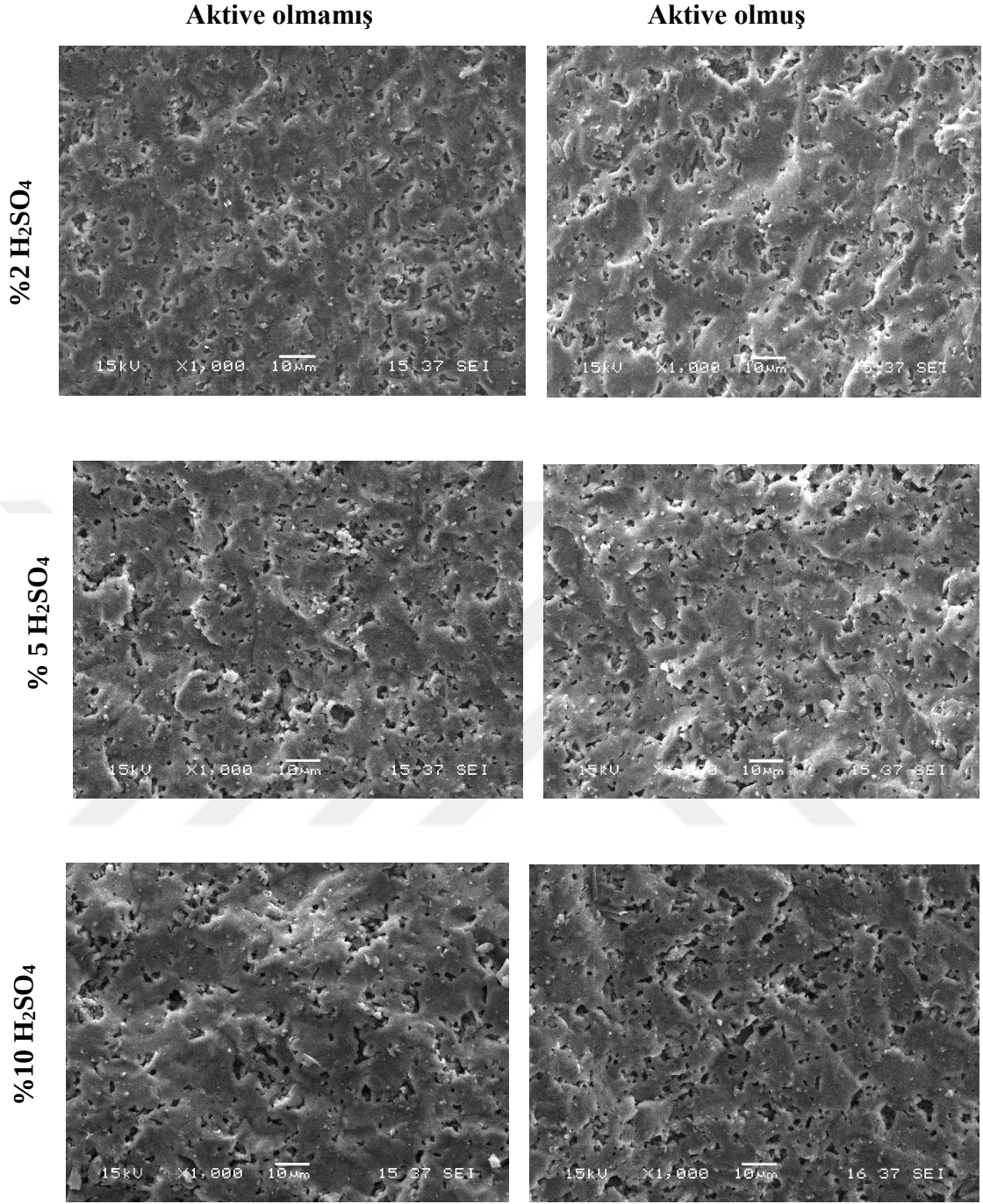
Şekil 6.36. Oda sıcaklığındaki sülfirik asit çözeltisindeki aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin SEM görüntüleri

Oda sıcaklığında korozyona uğrayan numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde; aktive olmamış numunelerde poroziteler aktive olmuş numunelere oranla oldukça fazladır. Mekanik aktive olmuş numuneler daha sıkı yapı oluşturmuştur.

6.2.4.3. 50°C sıcaklığındaki SEM görüntüleri



Şekil 6.37. 50°C 'deki hidroklorik asit çözeltisindeki aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin SEM görüntüleri



Şekil 6.38. 50°C 'deki sülfirik asit çözeltisindeki aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerin SEM görüntüleri

50°C sıcaklığında korozyona uğramış numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde; özellikle sülfirik asit çözeltilerindeki numunelerin görüntüleri birbirlerine oldukça benzemektedir. Sıcaklığın artması ile numunelerin mikro yapıları aynı olup, poroziteler bulunmaktadır. HCl asit çözeltisinde ise aktive olmuş ve aktive olmamış numuneler farklı davranış göstermektedirler. Aktive olmamış HCl asit çözeltisinde asit

miktarı arttıkça tane boyutunda büyüme gözlemlenmiştir. Aktive olmuş numunelerde ise HCl asit oranı arttıkça mikroyapıda yönelmeler mevcuttur.

Yoshio ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada çok kristalli alüminalarda asit korozyonunun genellikle tane sınırlarına ayrılan silikat bazlı cam tane sınır filmlerinin çözülmesiyle tane sınırlarında meydana geldiğini göstermiştir [23].

6.2.5. XRD analizleri

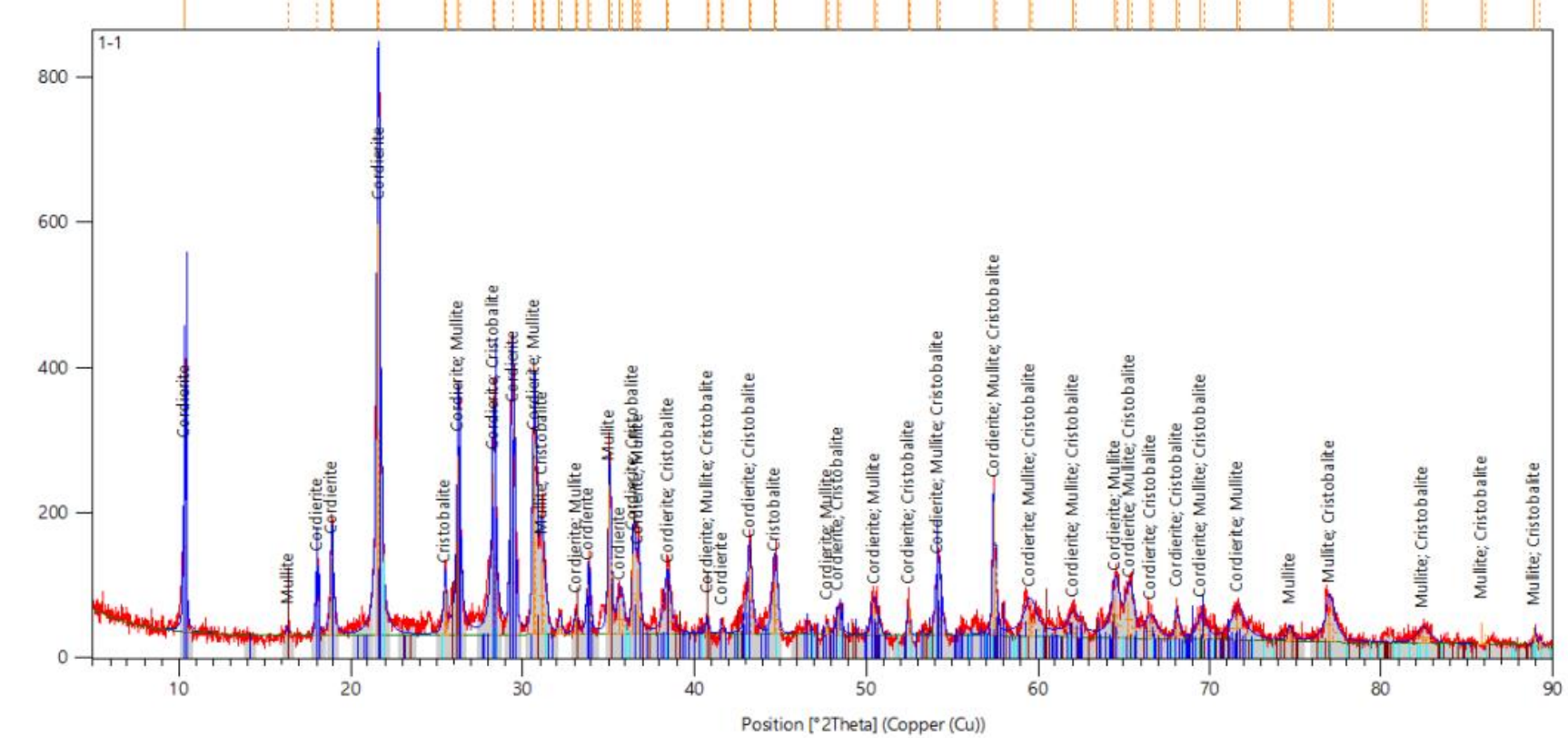
6.2.5.1. Oda sıcaklığındaki numunelerin XRD analizleri

Oda sıcaklığındaki aktive olmamış, korozyona uğramış numunelerin XRD analizleri sırasıyla Şekil 6.39 – Şekil 6.44 aralığındaki şekillerde gösterilmektedir. %2 HCl ve %2 H₂SO₄ asit çözeltilerinde bulunan numunelerinin XRD sonuçlarında kordiyerit fazının olduğu görülmektedir. %5 HCl asit çözeltisinde bulunan numunelerin XRD analizlerinde kordiyerit fazı, %5 H₂SO₄ asit çözeltisinde bulunan numunelerin XRD analizlerinde kordiyerit ve kristobalit fazlarının oluştuğunu göstermektedir. %10 HCl ve %10 H₂SO₄ asit çözeltilerinde bulunan numunelerin XRD sonuçlarında kordiyerit ve kristobalit fazlarının oluştuğunu göstermektedir.

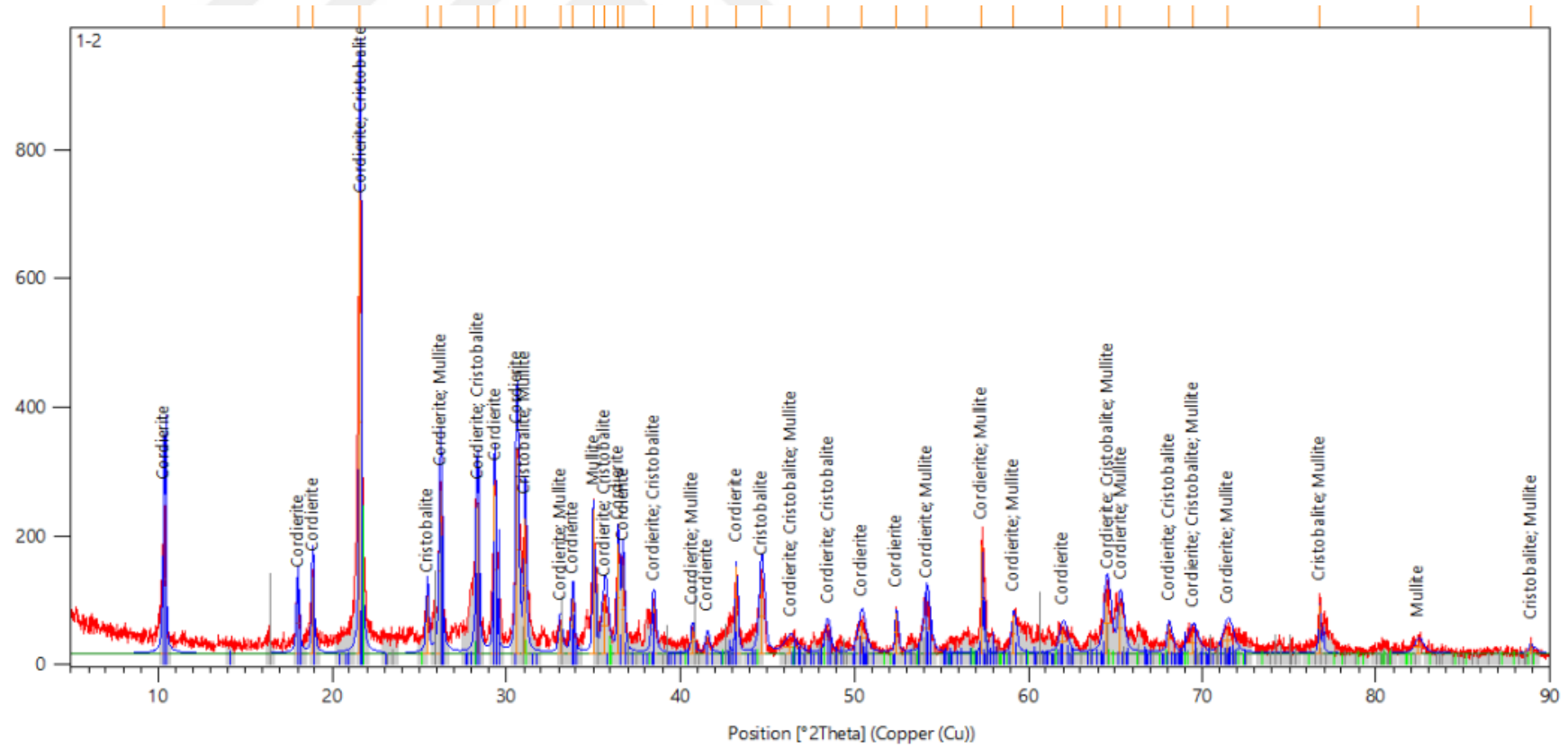
Oda sıcaklığındaki aktive olmuş, korozyona uğramış numunelerin XRD analizleri sırasıyla Şekil 6.35 – Şekil 6.50 aralığındaki şekillerde gösterilmektedir. %2 HCl asit çözeltisinde bulunan numunelerinin XRD sonuçlarında kordiyerit fazının oluştuğu görülmektedir. %2 H₂SO₄ asit çözeltilerinde bulunan numunelerinin XRD sonuçlarında kordiyerit ve indiyalit fazlarının oluştuğu görülmektedir. %5 HCl asit çözeltisinde bulunan numunenin XRD sonuçlarında kordiyerit ve indiyalit, %5 H₂SO₄ asit çözeltisinde bulunan numunenin XRD sonuçlarında kordiyerit fazı oluştuğu görülmektedir. %10 HCl asit çözeltisinde bulunan numunenin XRD sonuçlarında kordiyerit ve indiyalit, %10 H₂SO₄ asit çözeltilerinde bulunan numunenin XRD sonuçlarında kordiyerit ve tiridimit fazlarının oluştuğu görülmektedir.

50°C sıcaklıkta aktive olmamış, korozyona uğramış numunelerin XRD analizleri sırasıyla Şekil 6.51 – Şekil 6.56 aralığındaki şekillerde gösterilmektedir. %2 HCl ve %2 H₂SO₄ asit çözeltilerinde bulunan numunelerinin XRD sonuçlarında kordiyerit fazının olduğu görülmektedir. %5 HCl asit çözeltisinde bulunan numunelerin XRD analizlerinde kordiyerit fazı, %5 H₂SO₄ asit çözeltisinde bulunan numunelerin XRD analizlerinde kordiyerit ve kristobalit fazlarının oluştuğunu göstermektedir. %10 HCl ve %10 H₂SO₄ asit çözeltilerinde bulunan numunelerinin XRD sonuçlarında kordiyerit ve kristobalit fazlarının olduğu görülmektedir.

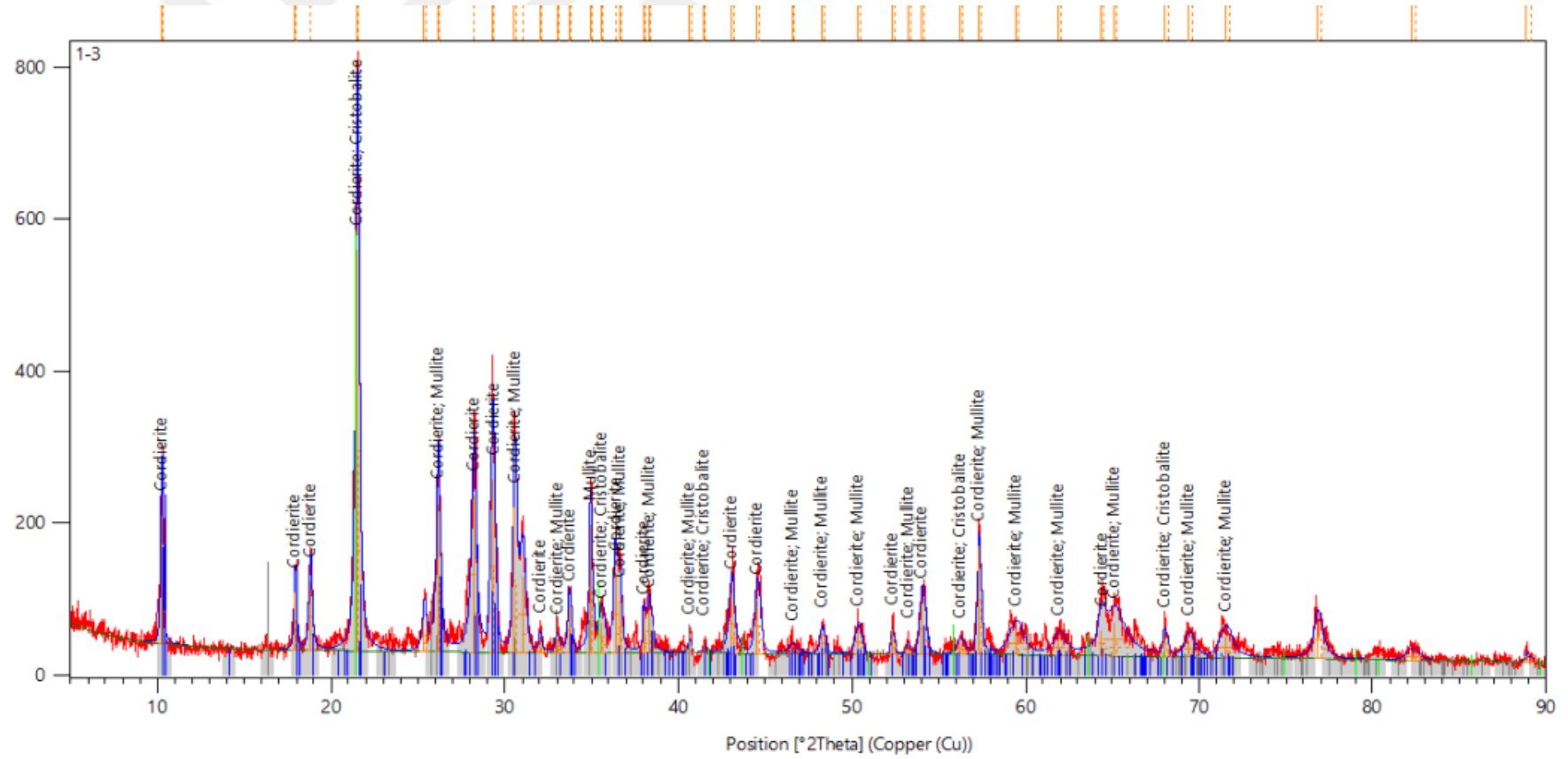
50°C sıcaklıkta aktive olmuş, korozyona uğramış numunelerin XRD analizleri sırasıyla Şekil 6.57 – Şekil 6.62 aralığındaki şekillerde gösterilmektedir. %2 H₂SO₄ asit çözeltilerinde bulunan numunelerinin XRD sonuçlarında indiyalit ve safir fazlarının oluştuğu görülmektedir. %5 HCl asit çözeltisinde bulunan numunenin XRD sonuçlarında kordiyerit fazının oluştuğu görülmektedir. %5 H₂SO₄ asit çözeltisinde bulunan numunelerin XRD analizlerinde kordiyerit, tridimit ve safir fazlarının oluştuğu görülmektedir. %10 HCl asit çözeltisinde bulunan numunenin XRD sonuçlarında kordiyerit, tridimit ve safir fazlarının oluştuğu görülmektedir. %10 H₂SO₄ asit çözeltilerinde bulunan numunenin XRD sonuçlarında indiyalit ve safir fazlarının oluştuğu görülmektedir.



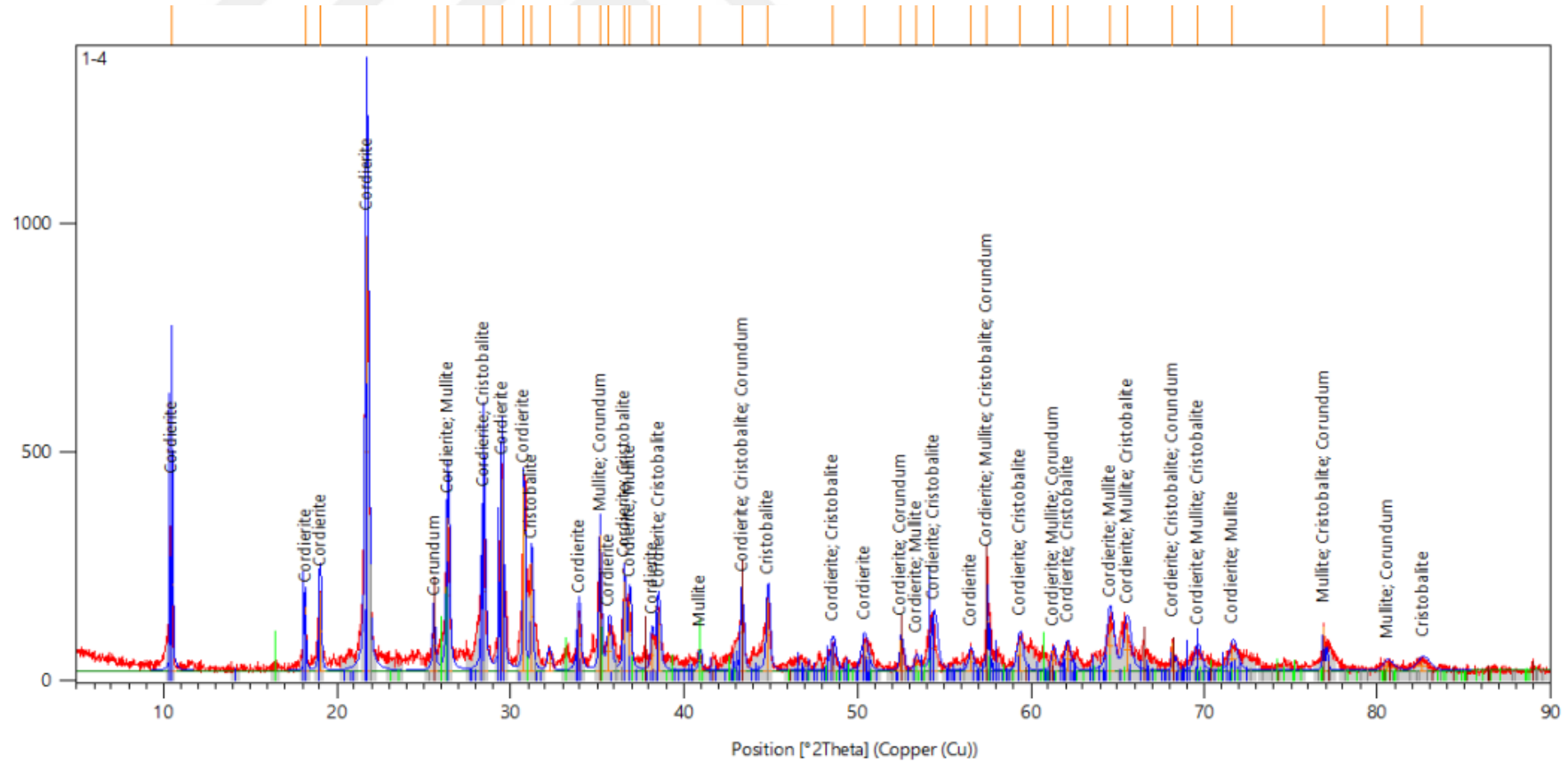
Şekil 6.39. %2 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



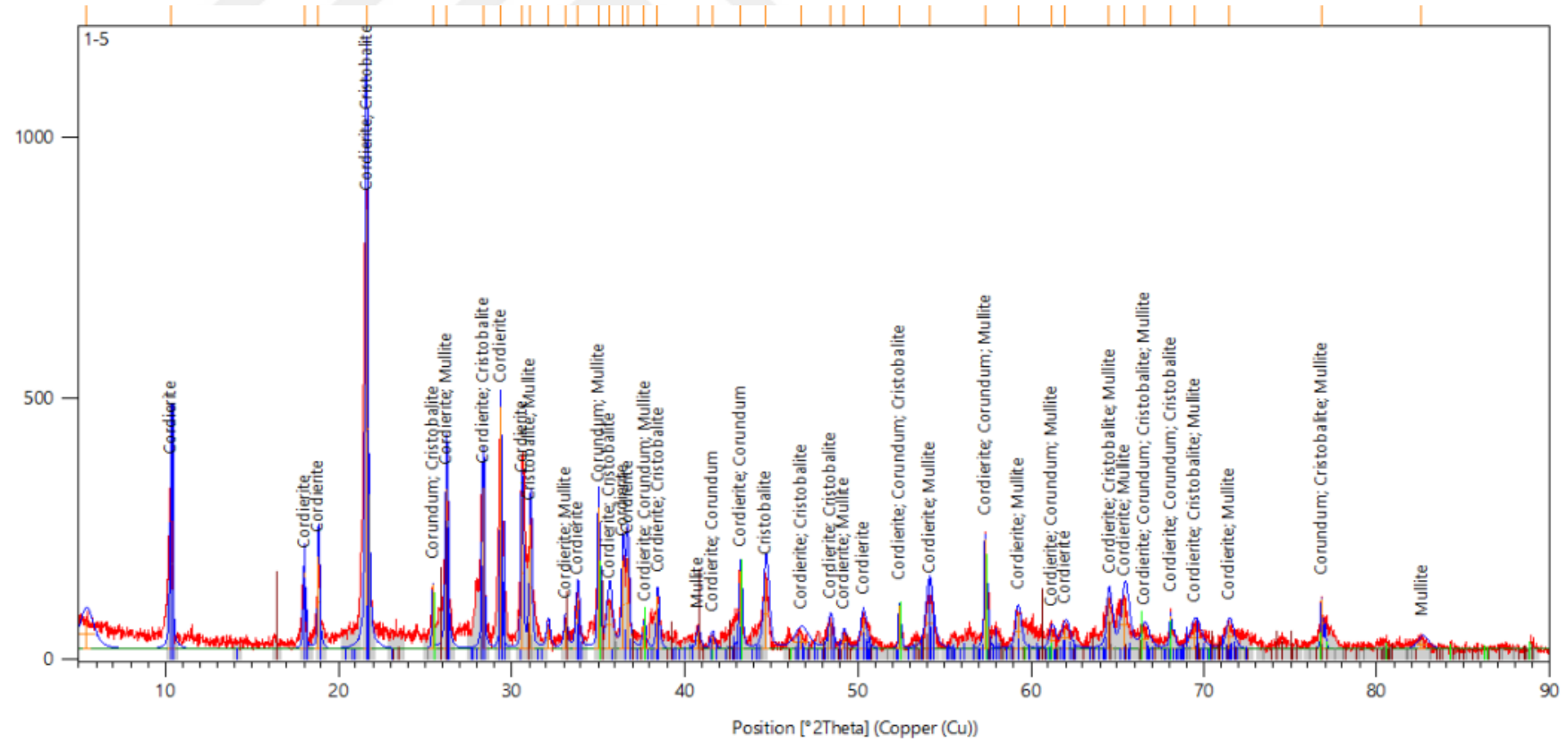
Şekil 6.40. %5 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



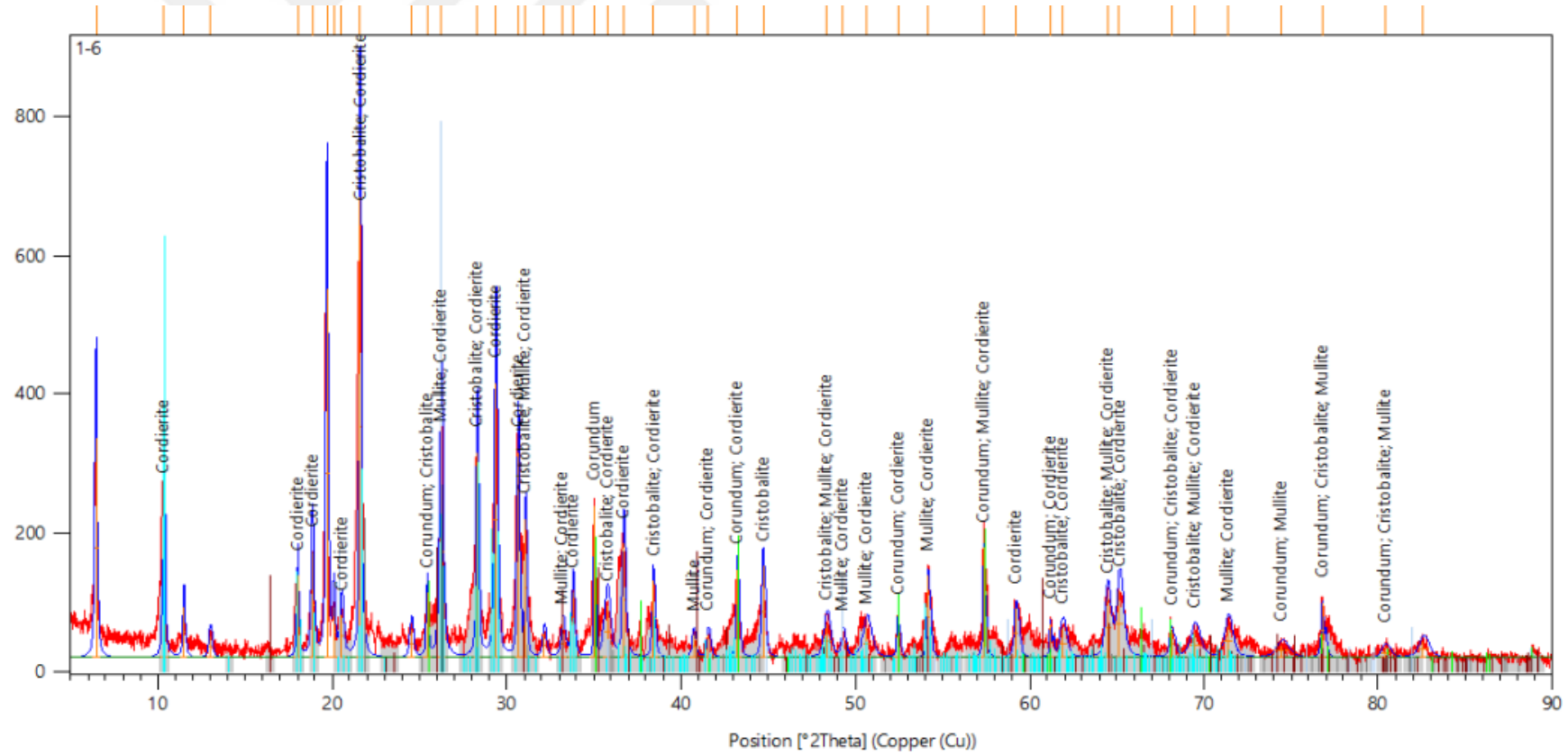
Şekil 6.41. %10 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



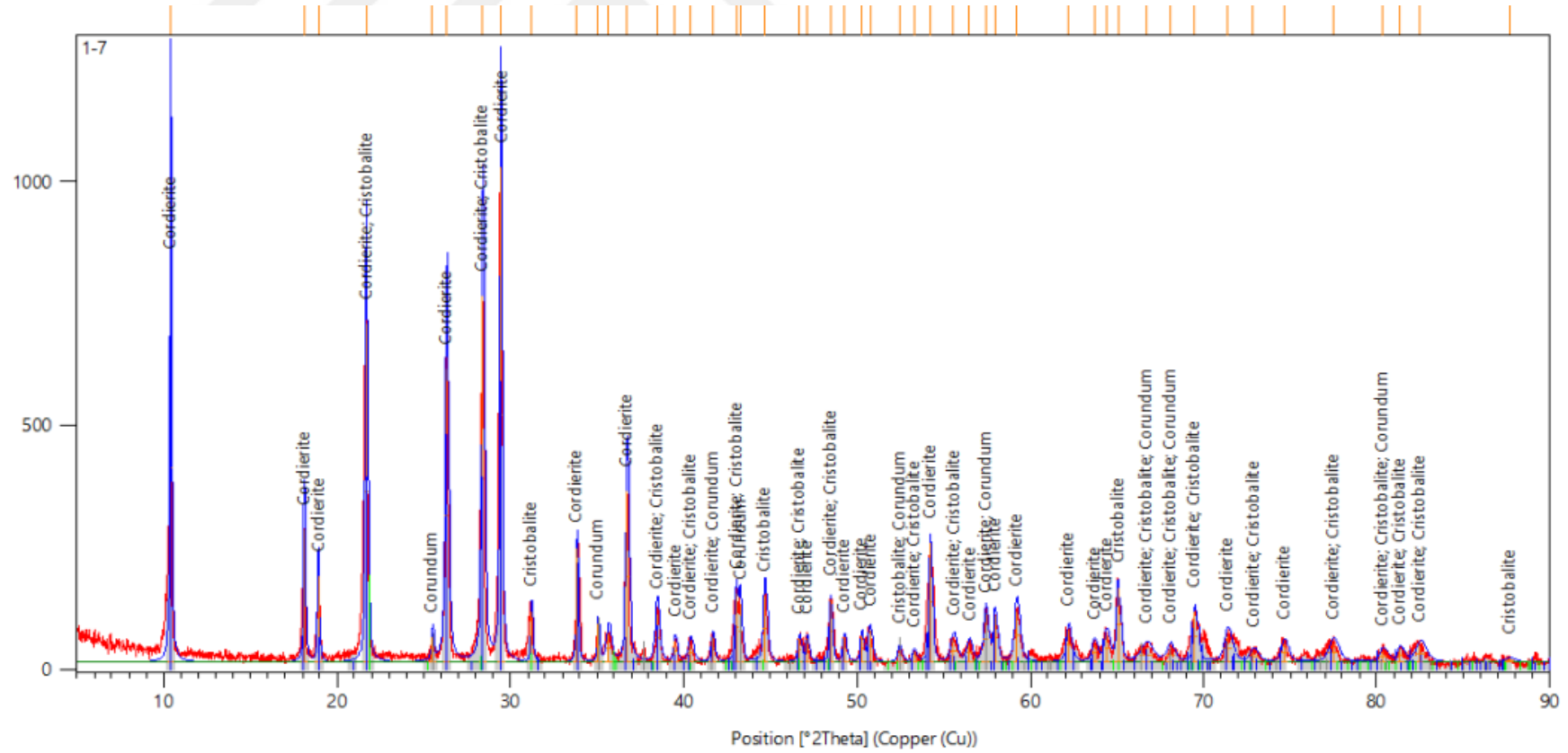
Şekil 6.42. %2 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



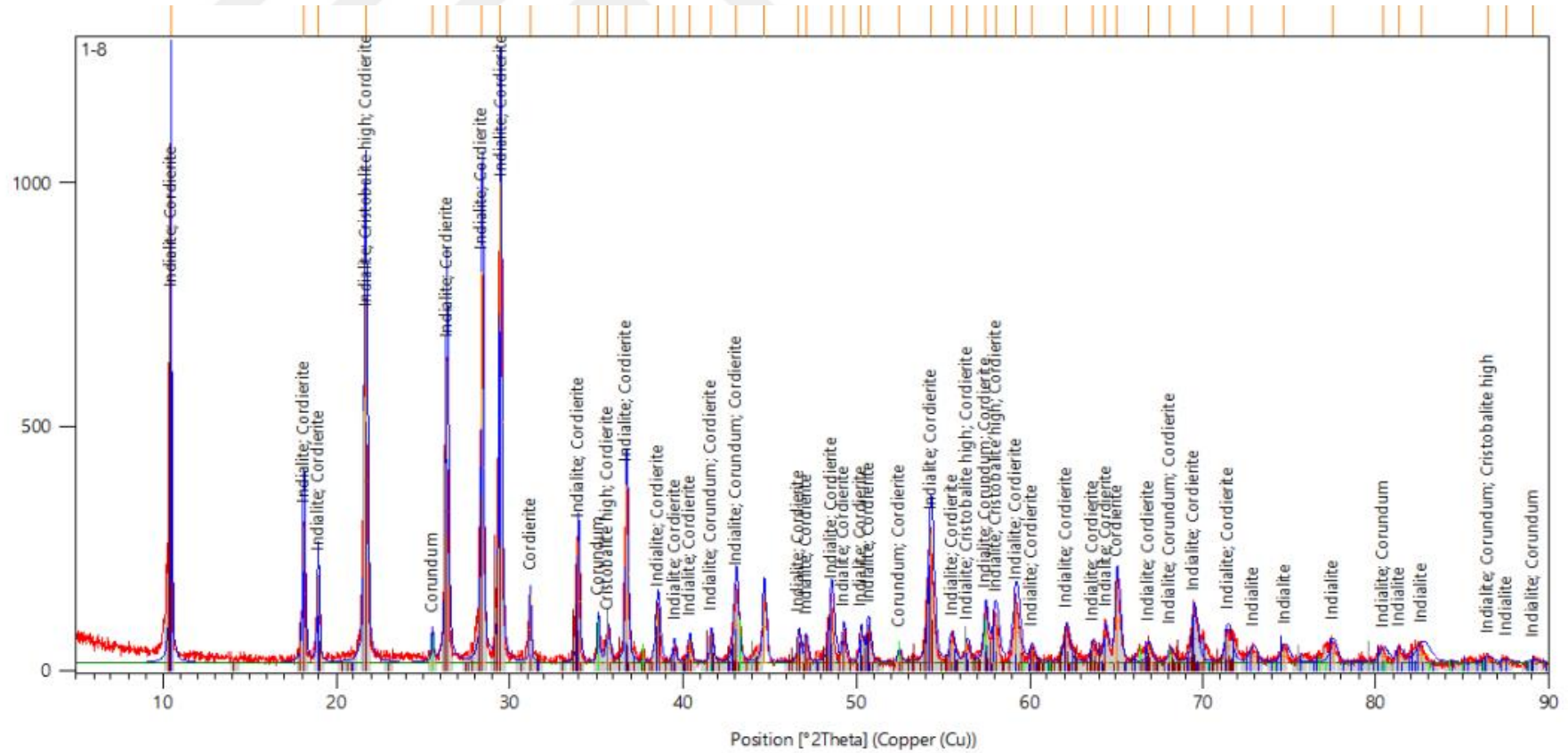
Şekil 6.43. %5 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



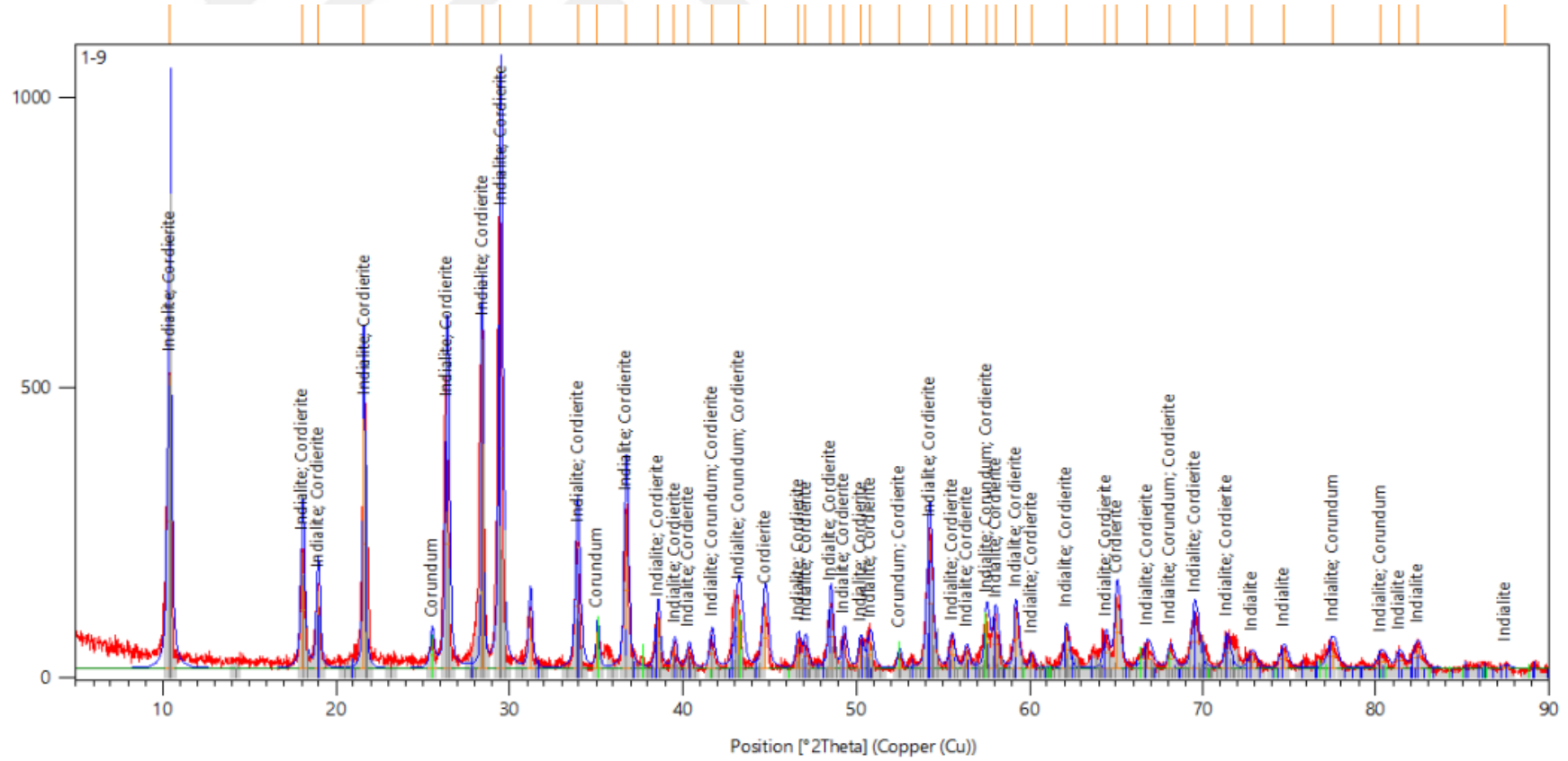
Şekil 6.44. %10 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



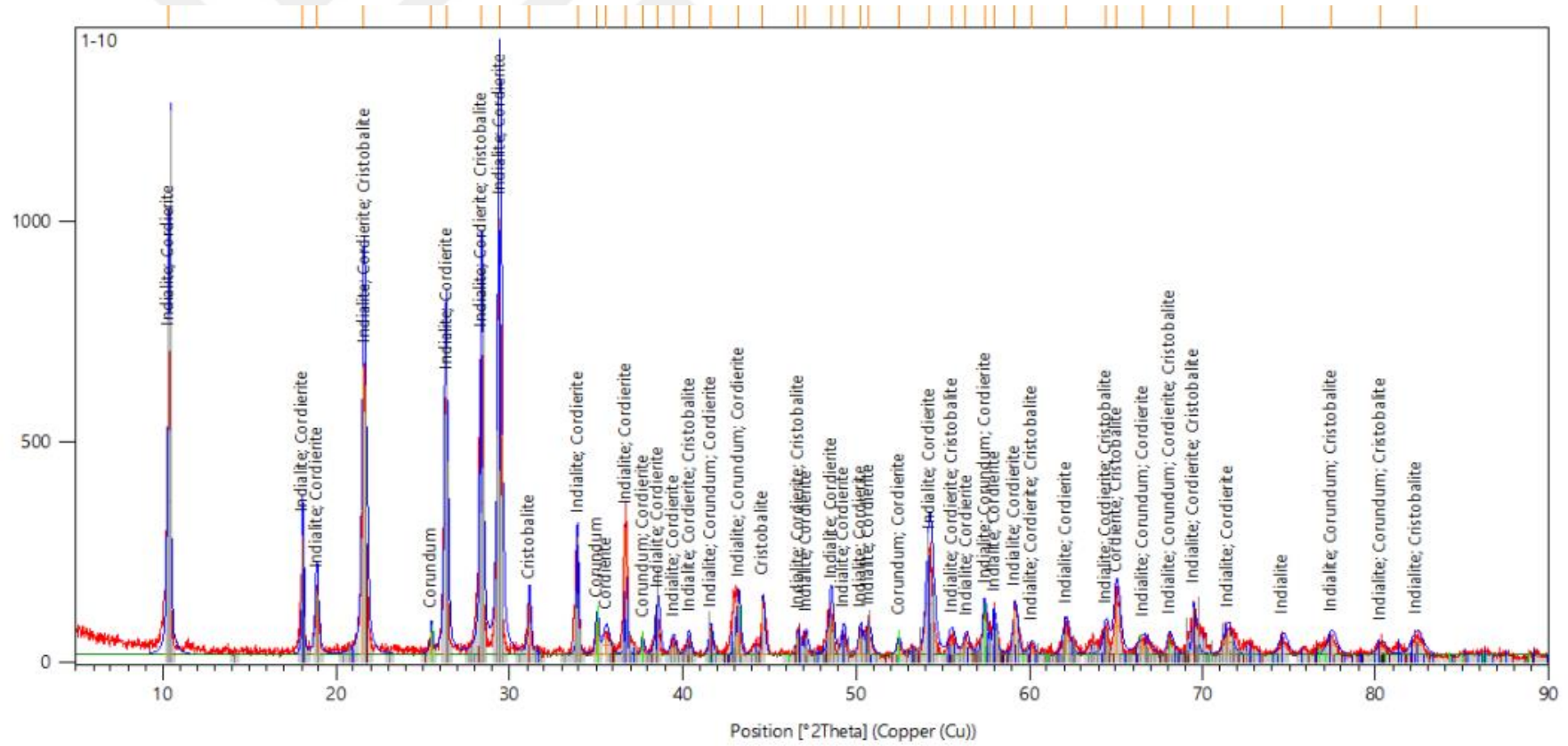
Şekil 6.45. %2 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi



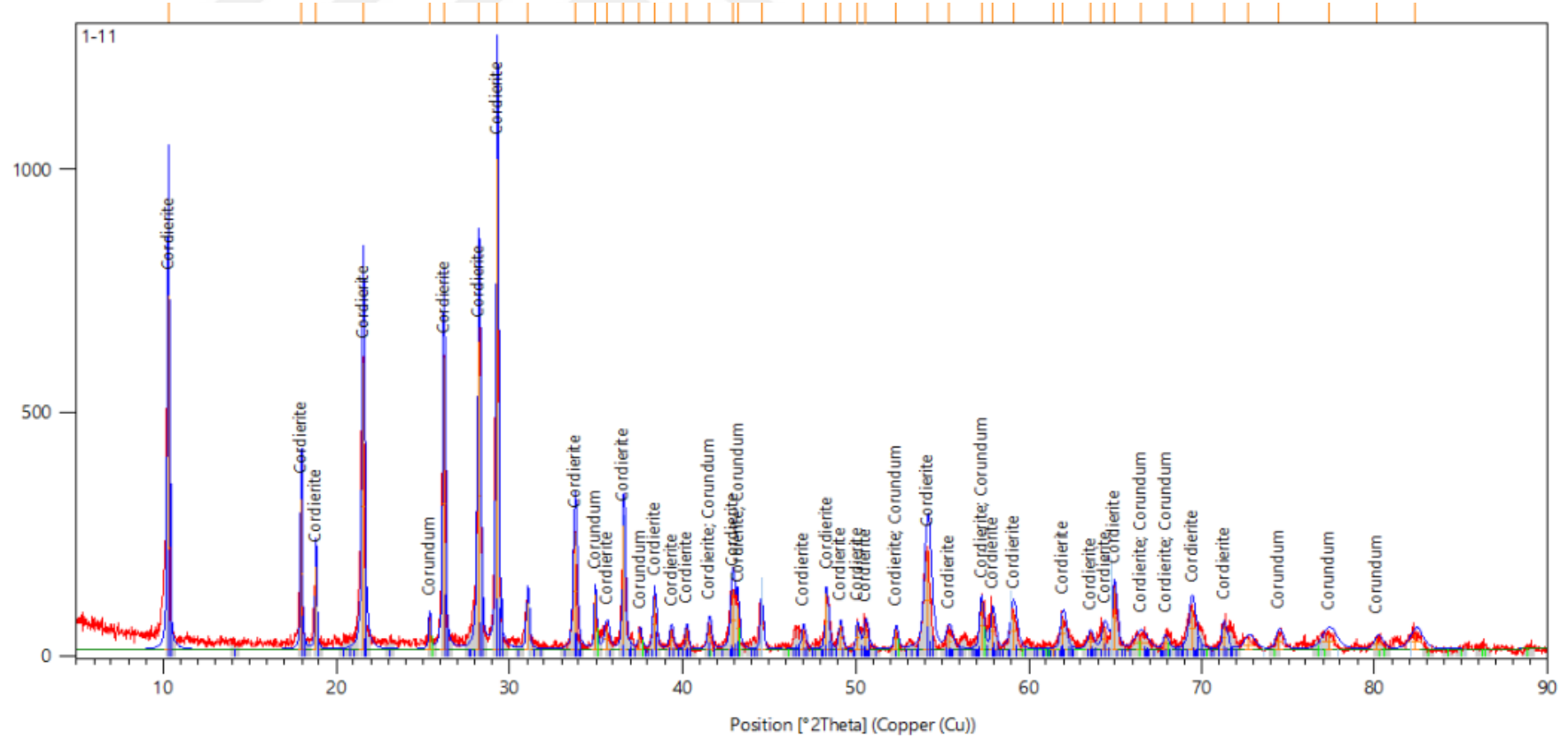
Şekil 6.46. %5 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi



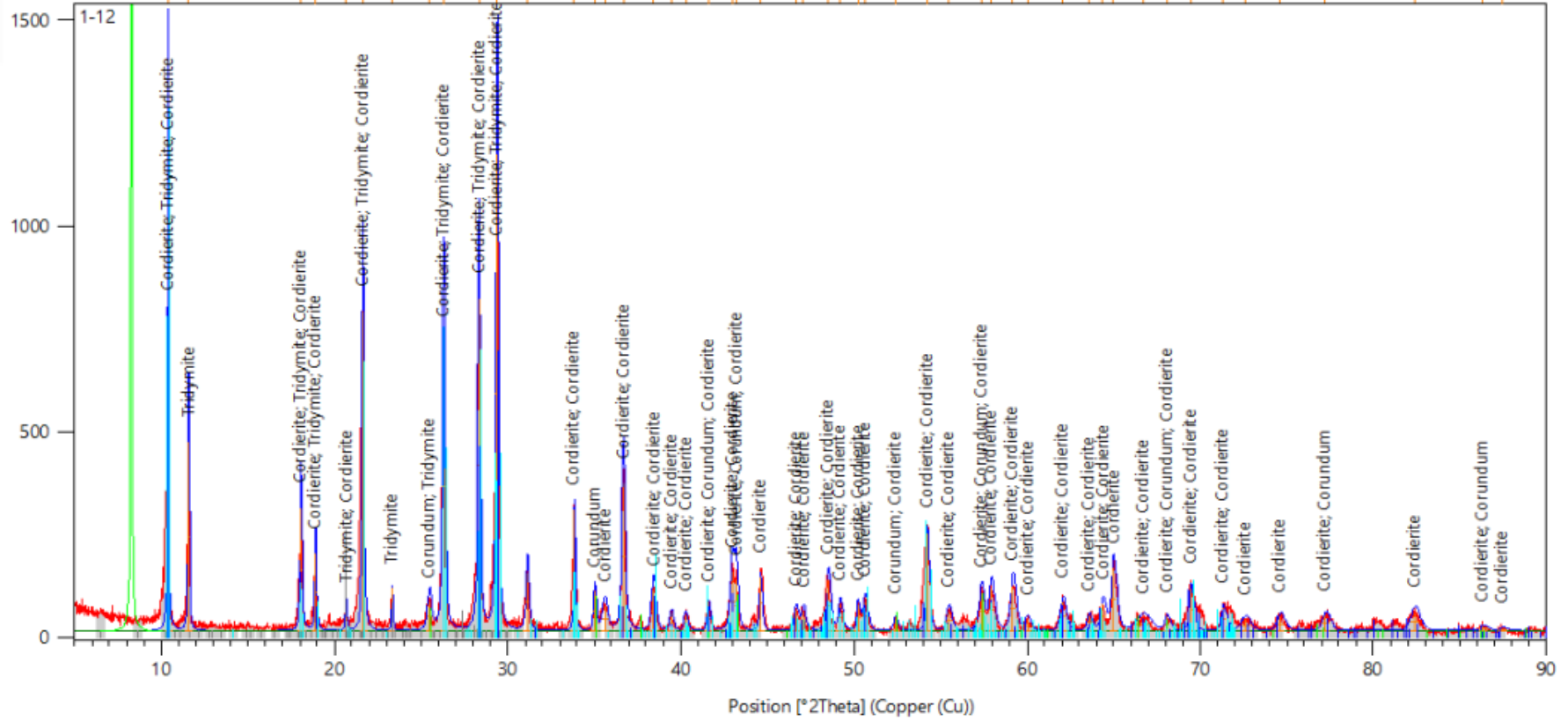
Şekil 6.47. %10 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi



Şekil 6.48. %2 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi

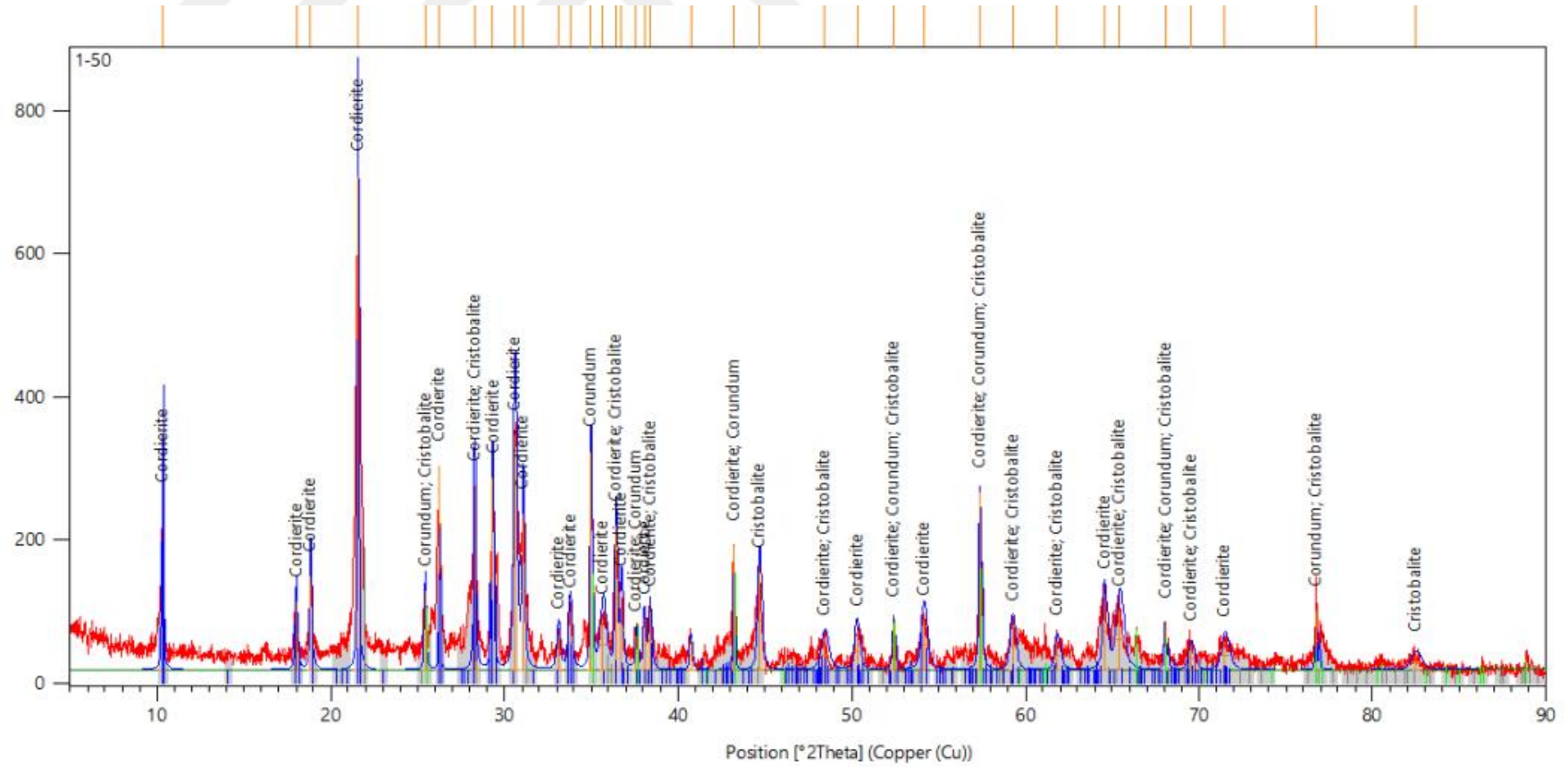


Şekil 6.49. %5 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi

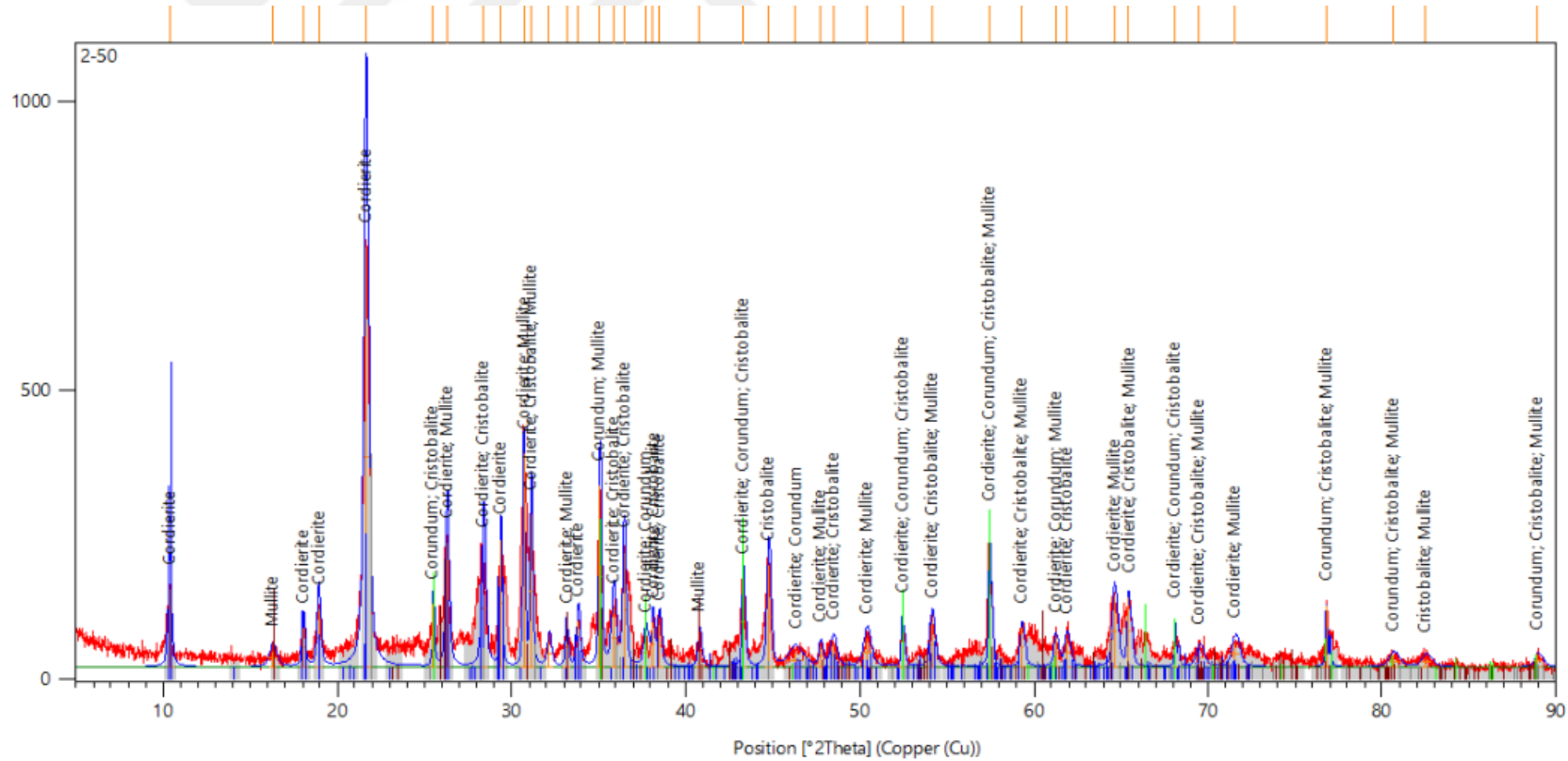


Şekil 6.50. %10 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi

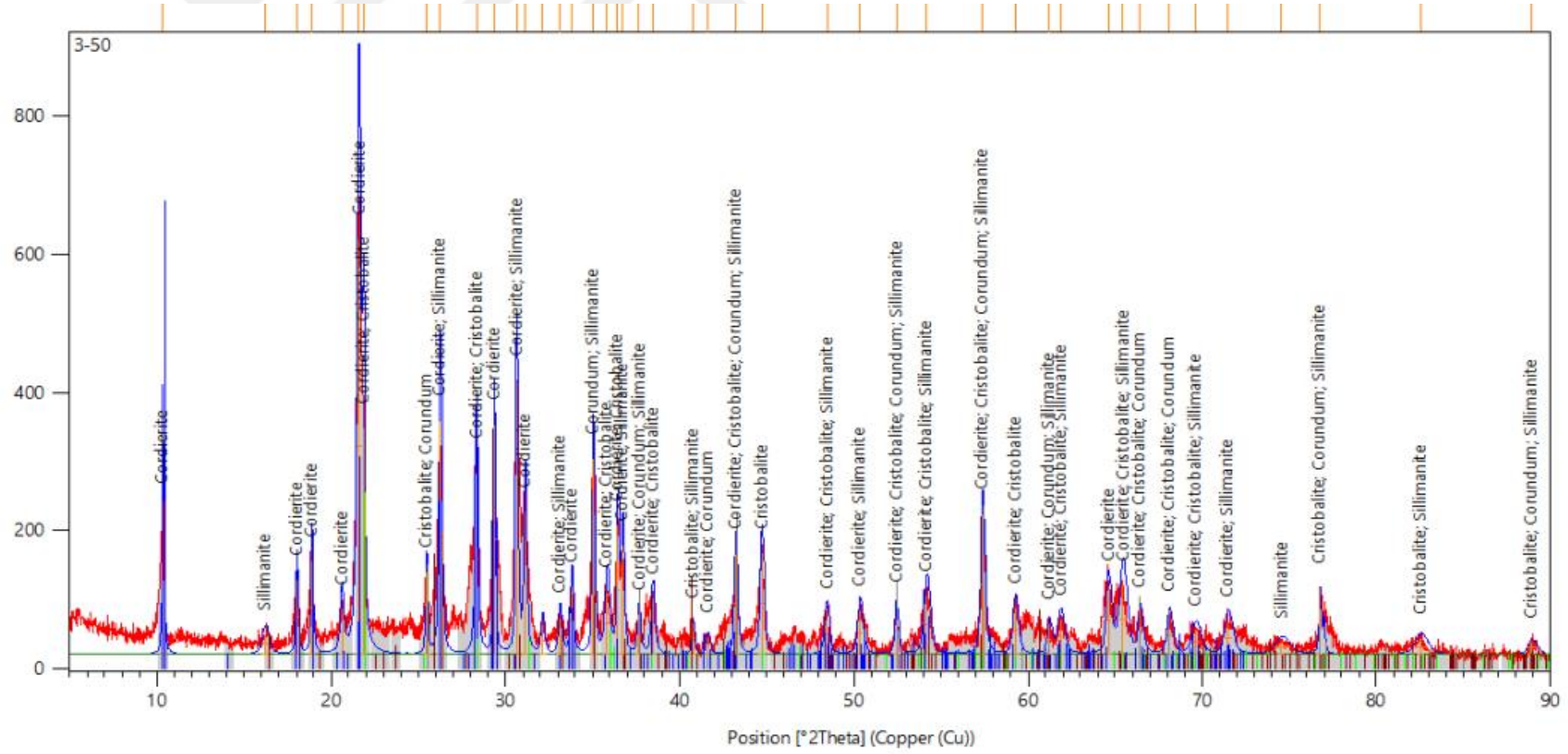
6.2.5.2. 50°C'deki numunelerin XRD analizleri



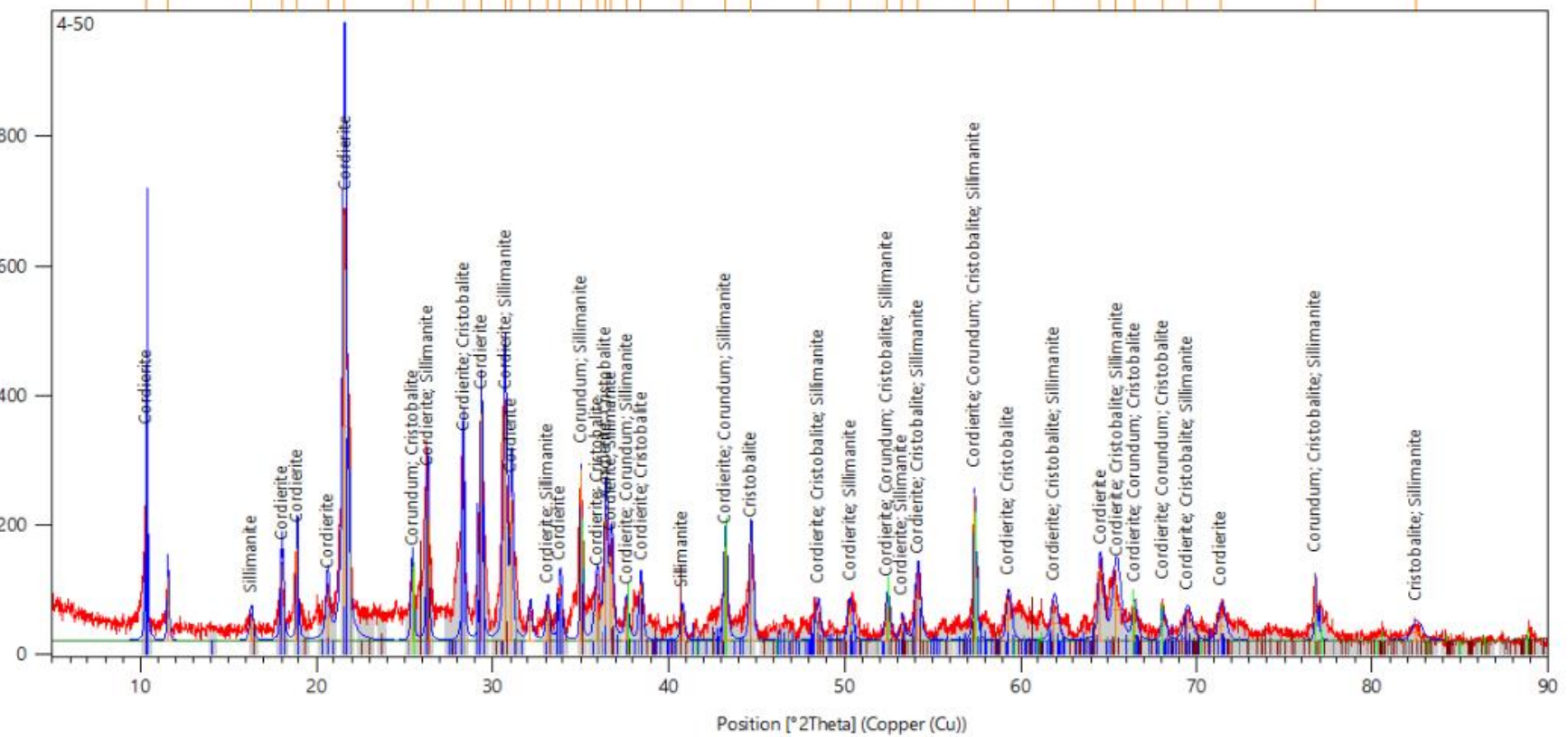
Şekil 6.51. 50° C de %2 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



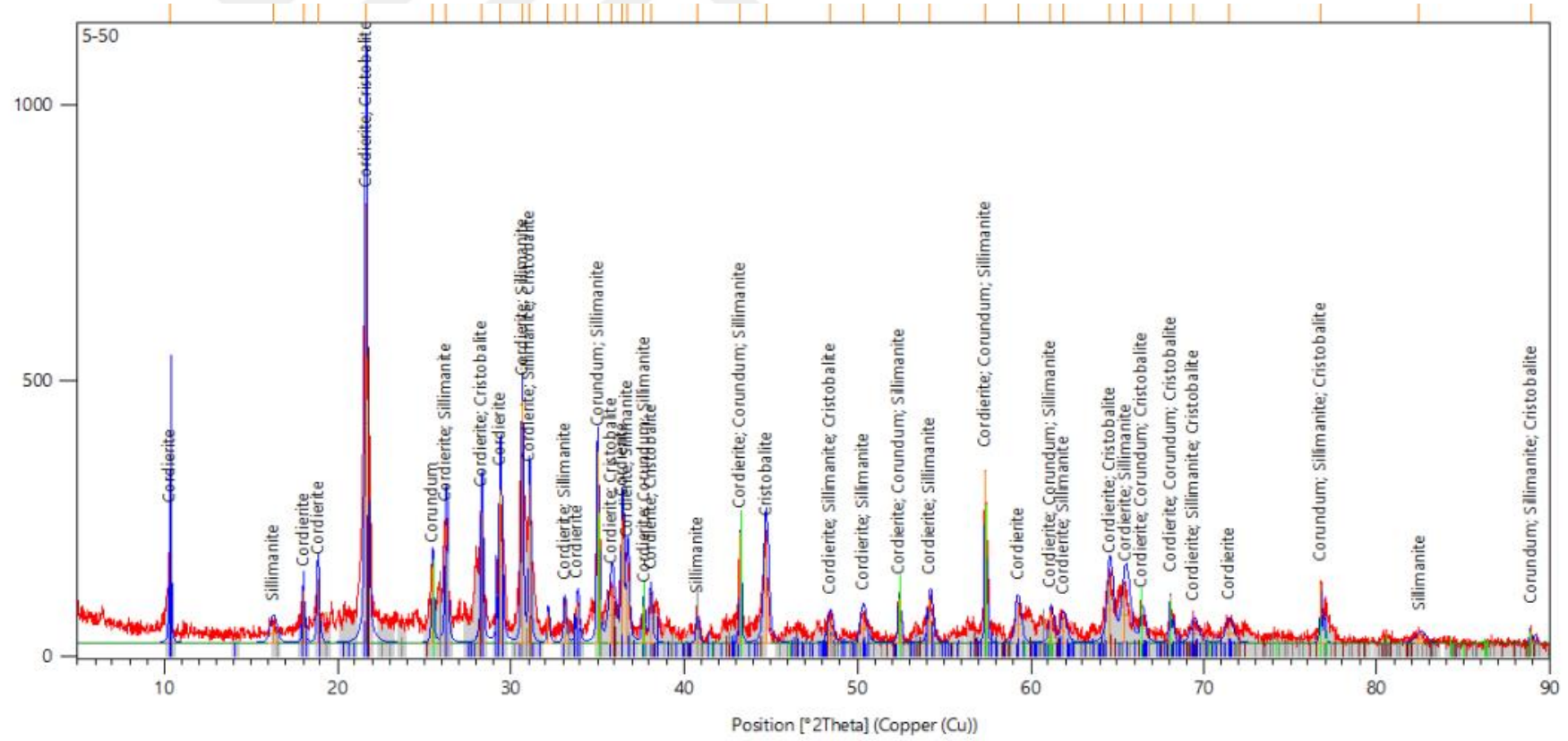
Şekil 6.52. 50⁰ C de %5 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



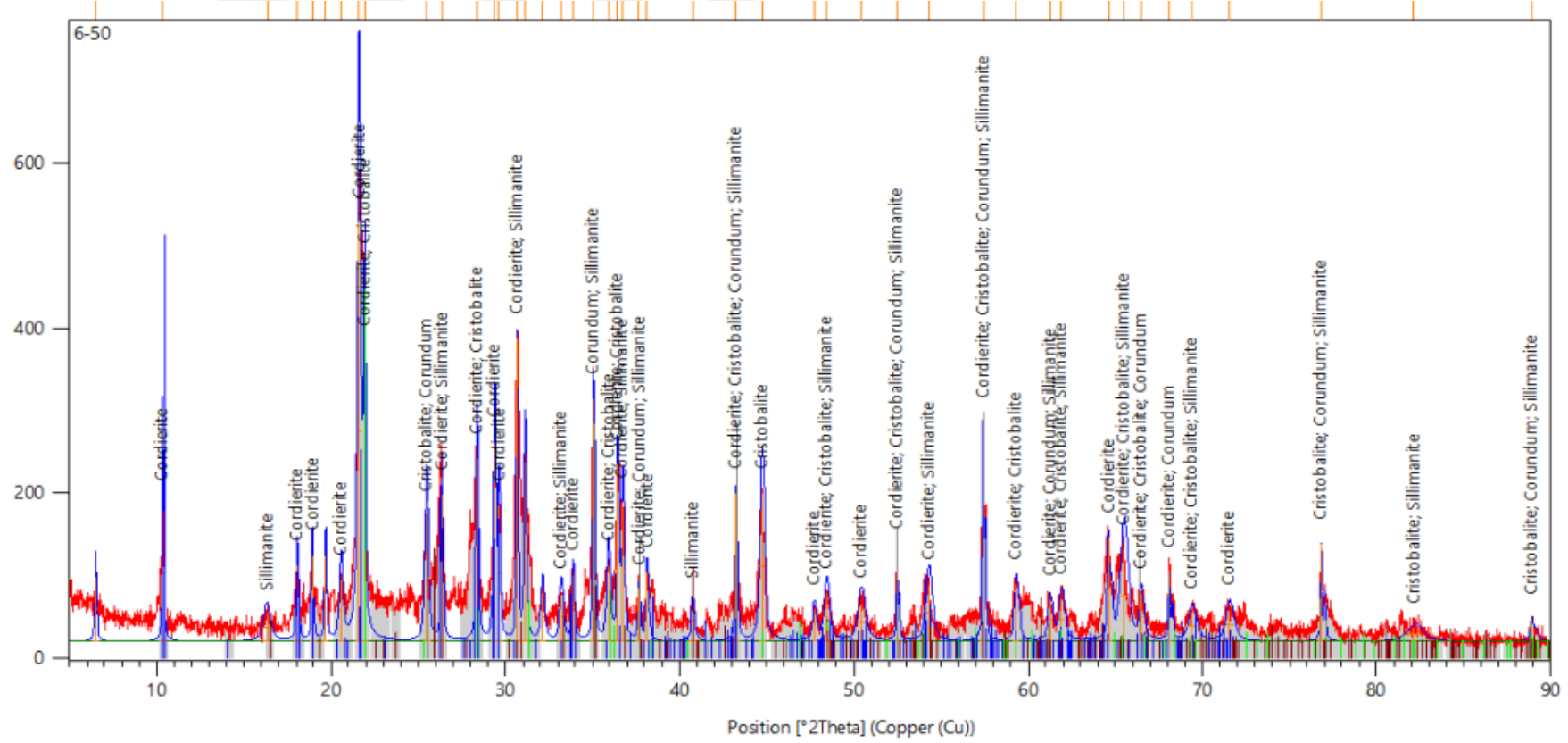
Şekil 6.53. 50° C de %10 HCl asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



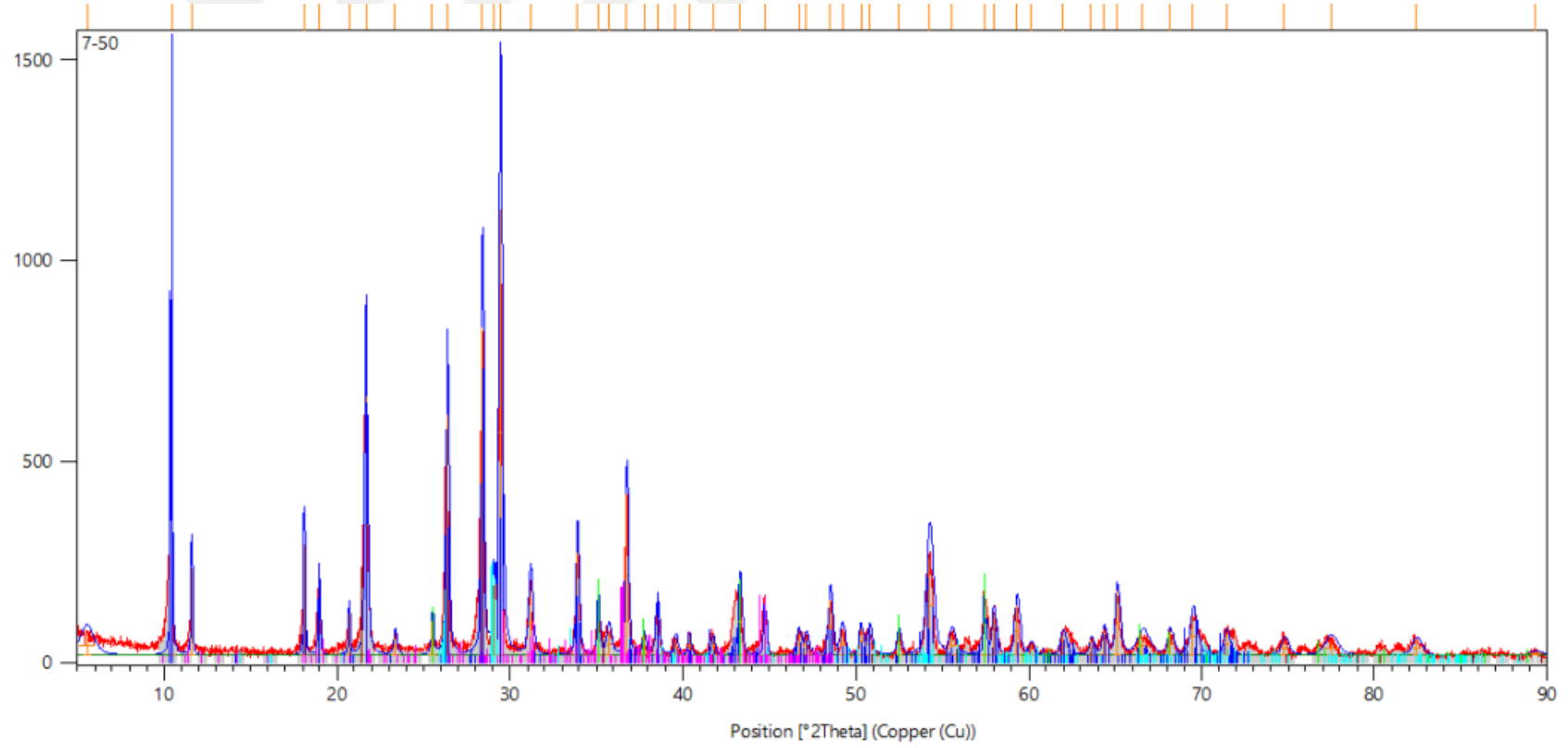
Şekil 6.54. 50⁰ C de %2 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



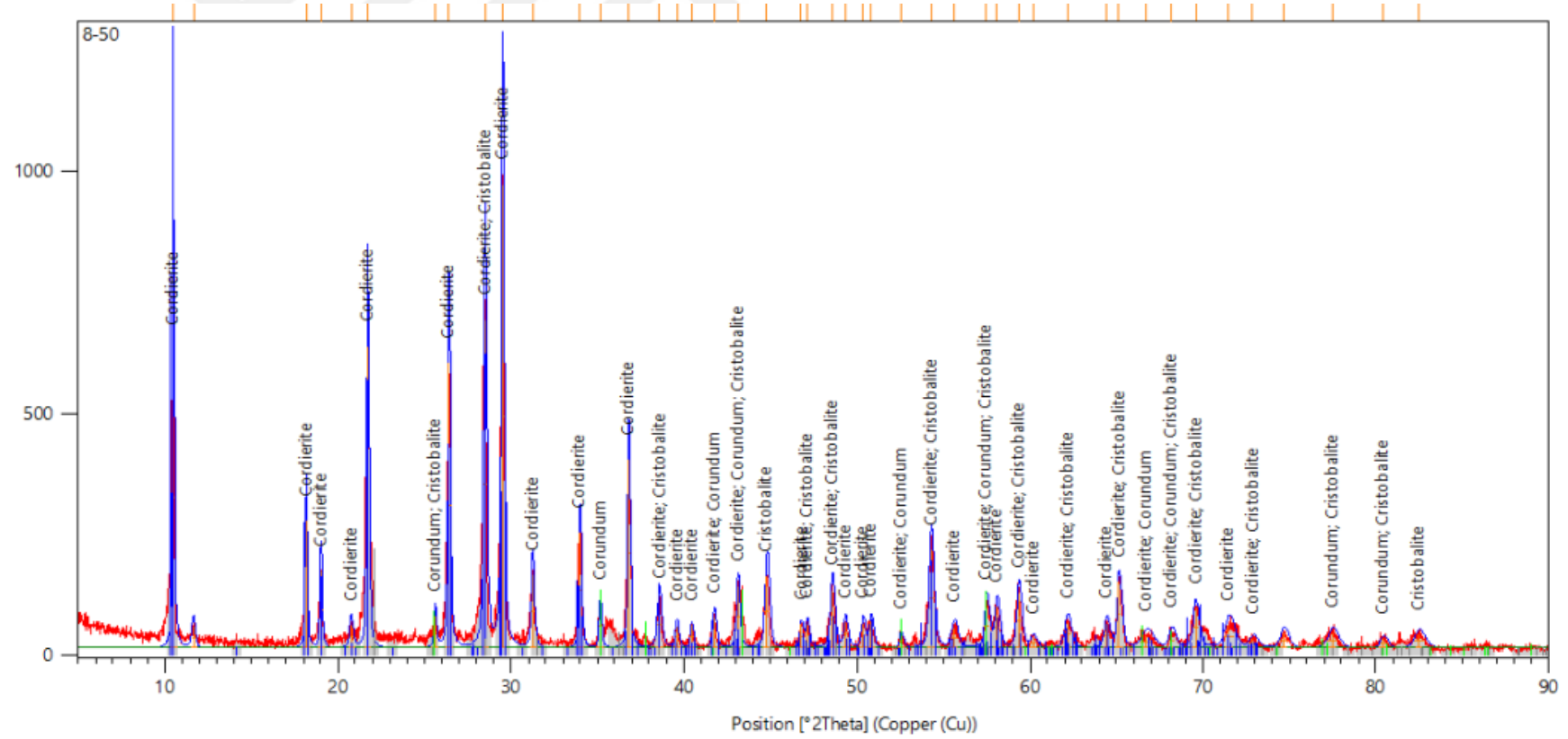
Şekil 6.55. 50^o C de %5 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



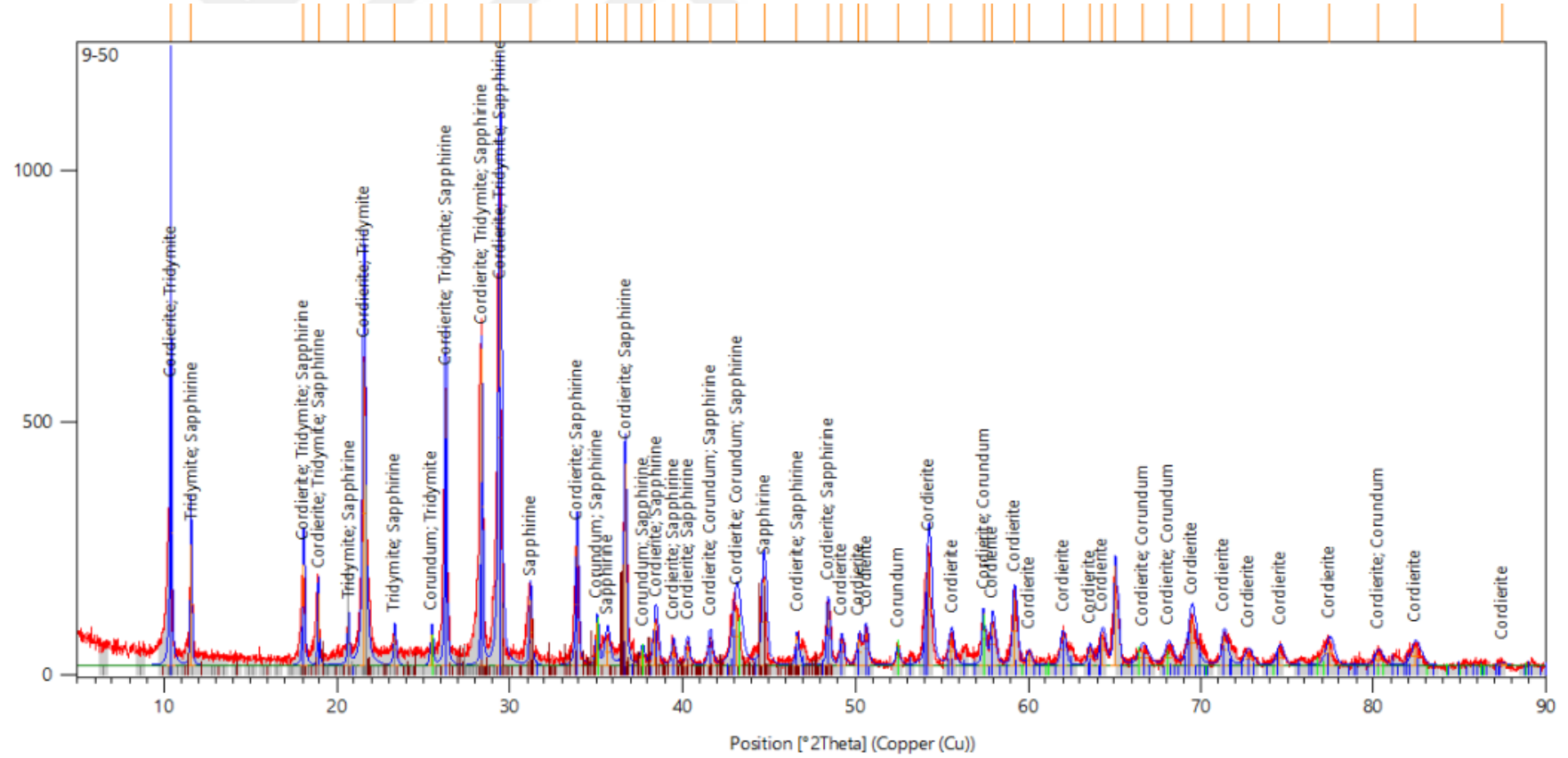
Şekil 6. 56. 50° C de %10 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmamış numunenin XRD analizi



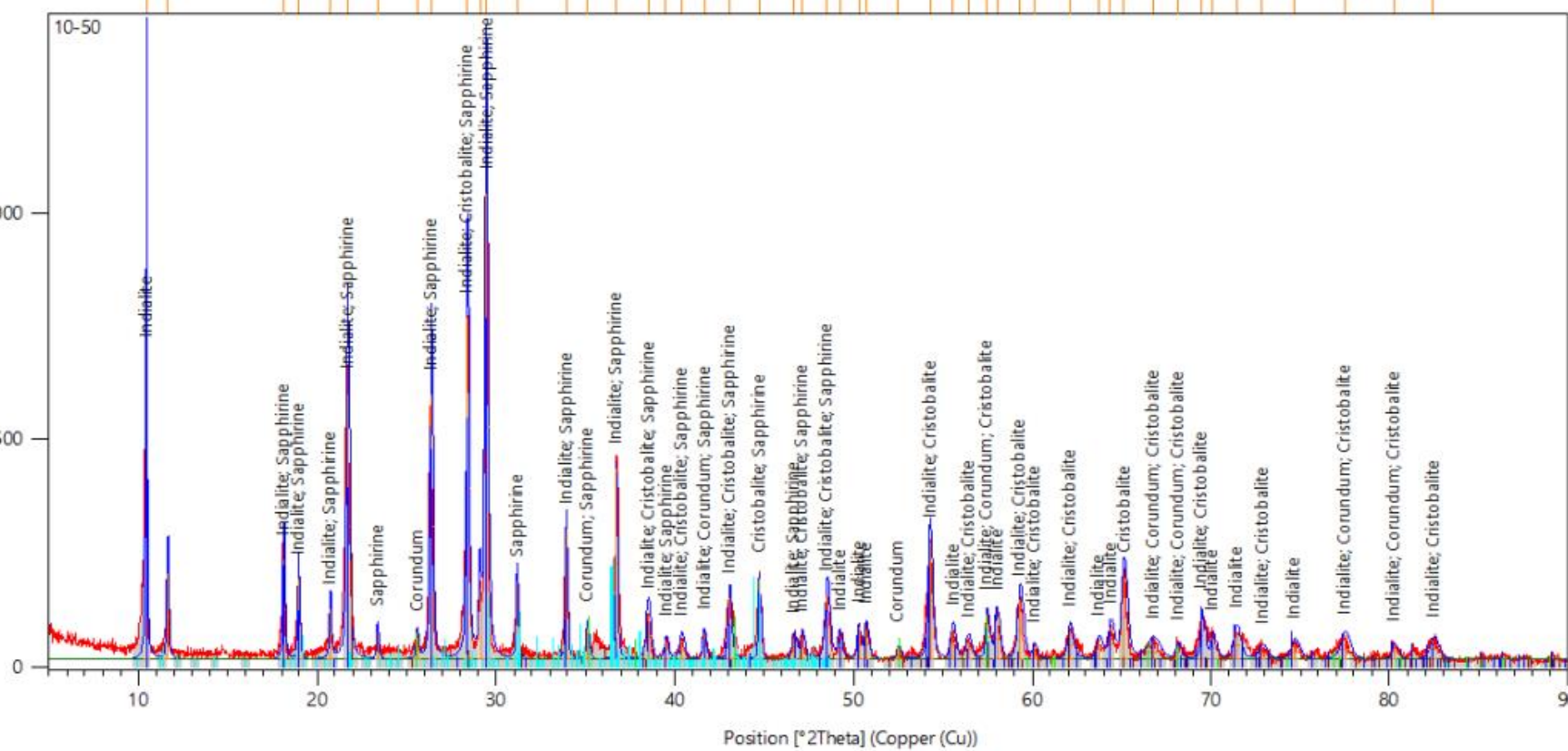
Şekil 6.57. 50° C de %2 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi



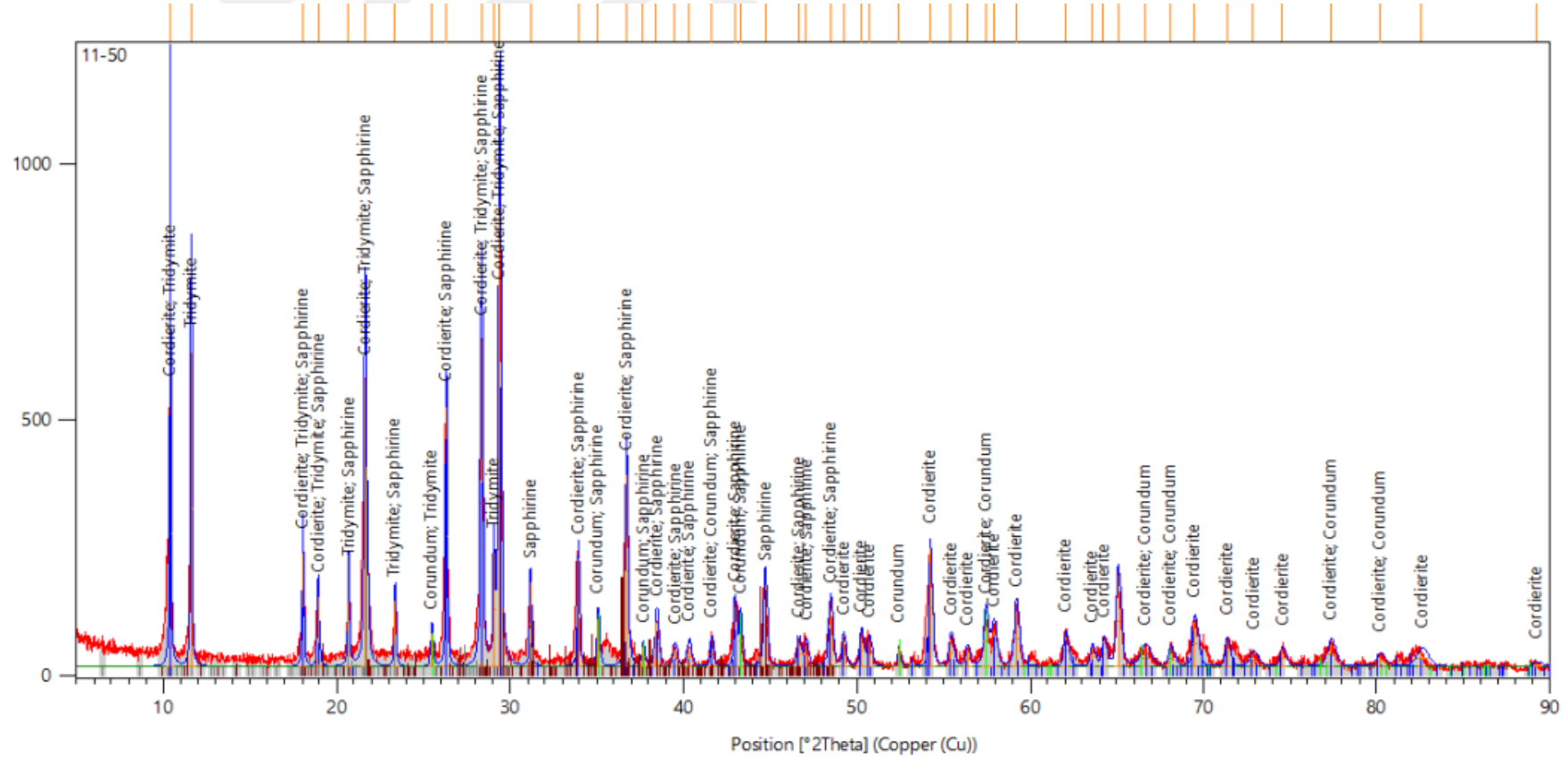
Şekil 6.58. 50⁰ C de %5 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi



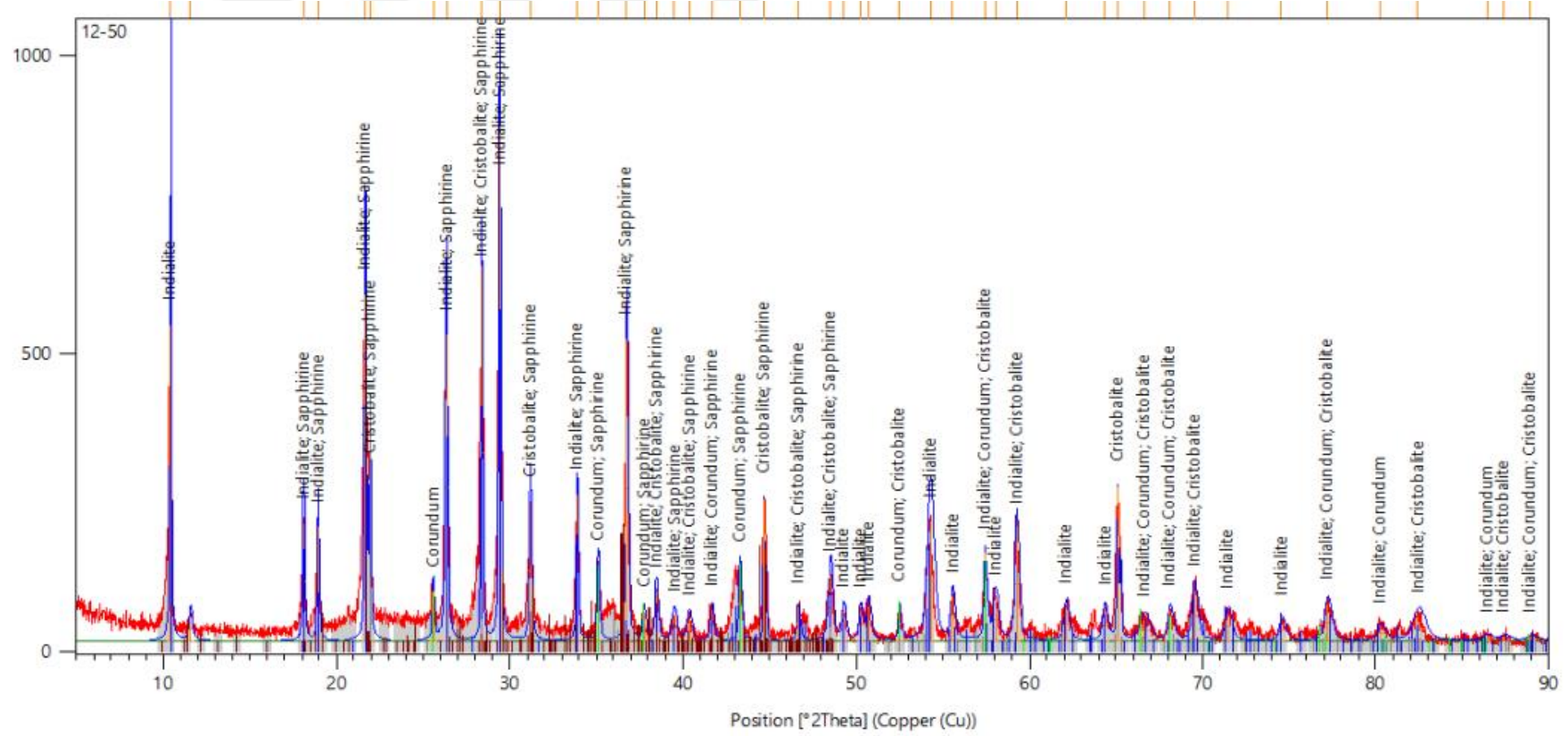
Şekil 6.59. 50° C de %10 HCl asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi



Şekil 6.60. 50⁰ C de %2 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi



Şekil 6.61. 50° C de %5 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi



Şekil 6.62. 50⁰ C de %10 H₂SO₄ asit çözeltisindeki aktive olmuş numunenin XRD analizi

Oda sıcaklığında ve 50°C’de korozyona uğratılmış numunelerin X ışınlarının açıklamaları aşağıdaki gibidir:

Şekil 6.39.’da oda sıcaklığındaki %2 HCl asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.40.’da oda sıcaklığındaki %5 HCl asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit ve kristobalit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.41.’de oda sıcaklığındaki %10 HCl asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit ve kristobalit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.42.’de oda sıcaklığındaki %2 H₂SO₄ asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.43.’de oda sıcaklığındaki %5 H₂SO₄ asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit ve kristobalit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.44.’de oda sıcaklığındaki %10 H₂SO₄ asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit ve kristobalit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.45.’de oda sıcaklığındaki %2 HCl asit çözeltisinde aktive olmuş numunenin en yüksek piki $2\Theta = 29,5^\circ$ açısında kordiyerit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.46.’da oda sıcaklığındaki %5 HCl asit çözeltisinde aktive olmuş numunenin en yüksek piki $2\Theta = 29,5^\circ$ açısında kordiyerit ve indiyalit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.47.‘de oda sıcaklığındaki %10 HCl asit çözeltisinde aktive olmuş numunenin en yüksek piki $2\Theta = 29,5^\circ$ açısında kordiyerit ve indiyalit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.48.‘de oda sıcaklığındaki %2 H₂SO₄ asit çözeltisinde aktive olmuş numunenin en yüksek piki $2\Theta = 29,5^\circ$ açısında kordiyerit ve indiyalit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.49.‘de oda sıcaklığındaki %5 H₂SO₄ asit çözeltisinde aktive olmuş numunenin en yüksek piki $2\Theta = 29,5^\circ$ açısında kordiyerit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.50.‘de oda sıcaklığındaki %10 H₂SO₄ asit çözeltisinde aktive olmuş numunenin en yüksek pikleri $2\Theta = 29,5^\circ$ açısında ve $2\Theta = 10,2^\circ$ açısında olup kordiyerit ve tridimit fazlarının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.51 ‘de 50° sıcaklığındaki %2 HCl asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.52 ‘de 50° sıcaklığındaki %5 HCl asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.53.‘de 50° sıcaklığındaki %10 HCl asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit ve kristobalit fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.54.‘de 50° sıcaklığındaki %2 H₂SO₄ asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit ve fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.55.‘de 50° sıcaklığındaki %5 H₂SO₄ asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek piki $2\Theta = 21,8^\circ$ açısında kordiyerit ve kristobalit fazlarının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.56.'da 50° sıcaklığındaki %10 H_2SO_4 asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek pikleri $2\theta = 21,8^{\circ}$ açısında kordiyerit ve kristobalit fazlarının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.58.'de 50° sıcaklığındaki %5 HCl asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek pikleri $2\theta = 10,4^{\circ}$ açısında ve $2\theta = 29,5^{\circ}$ açısında kordiyerit fazlarının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.59.'da 50° sıcaklığındaki %10 HCl asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek pikleri $2\theta = 10,4^{\circ}$ açısında ve $2\theta = 29,5^{\circ}$ açısında kordiyerit, tridimit ve safir olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.60.'da 50° sıcaklığındaki %2 H_2SO_4 asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek pikleri $2\theta = 10,4^{\circ}$ açısında ve $2\theta = 29,5^{\circ}$ açısında indiyalit ve safir fazlarının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.61.'de 50° sıcaklığındaki %5 H_2SO_4 asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek pikleri $2\theta = 10,4^{\circ}$ açısında ve $2\theta = 29,5^{\circ}$ açısında kordiyerit, tridimit ve safir fazının olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.62.'de 50° sıcaklığındaki %10 H_2SO_4 asit çözeltisinde aktive olmamış numunenin en yüksek pikleri $2\theta = 10,4^{\circ}$ açısında ve $2\theta = 29,5^{\circ}$ açısında indiyalit ve safir fazlarının olduğunu göstermektedir

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Çalışmada kordiyerit esaslı seramiklerin korozyon direncine mekanik aktivasyonun etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda başlangıç tozları 1 saatlik aktivasyona uğratılmıştır. Mekanik olarak aktive edilmeyen ve mekanik aktive edilen tozlar şekillendirilerek 1250°C 'de 1 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Daha sonra sırasıyla %2, %5 ve %10 'luk HCl ve %2, %5 ve %10'luk H₂SO₄ çözeltilerinde oda sıcaklığı ve 50°C'de bekletilen numunelerin SEM, XRD, ağırlık değişimi analizleri yapılmıştır. Ayrıca çözeltilerin pH değişimleri gözlenmiş ve ICP analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

1. Başlangıç tozlarına yapılan XRD analizinde yapıda talk, kaolen ve alümina olduğu tespit edilmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında ise yapının amorfleştiği ve sadece korundum piklerine rastlanmıştır.
2. Tozlara uygulanan SEM analizlerinde ise mekanik aktivasyon sonrasında tane boyutunun incelendiği ve tozların aglomerasyona uğradığı gözlenmiştir.
3. Şekillendirildikten sonra 1250°C'de 1 saat sinterlenen peletlerin XRD analizlerinde kordiyerit fazı oluştuğu görülmüştür.
4. Oda sıcaklığında korozyona uğramış numunelerin XRD analizleri incelendiğinde; aktive olmamış numunelerde kordiyerit ve kristobalit fazlarına, aktive olmuş numunelerde ise kordiyerit, indiyalit ve tridimit fazlarına rastlanmıştır.
5. 50°C sıcaklıkta korozyona uğramış numunelerin XRD analizleri incelendiğinde; aktive olmamış numunelerde kordiyerit ve kristobalit fazlarına, aktive olmuş numunelerde ise kordiyerit, tridimit, indiyalit ve safir fazlarına rastlanmıştır.

6. Oda sıcaklığındaki çalışmada HCl asit çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerdeki ağırlık değişimlerinde çözelti içerisindeki HCl miktarı 2M -5M-10M şeklinde artsa da ağırlık değişimleri aynı şekilde değişmektedir.
7. Oda sıcaklığındaki çalışmada H₂SO₄ çözeltisinde aktive olmuş ve aktive olmamış numunelerdeki ağırlık değişimleri birbirinden oldukça bağımsız şekilde artış ve azalış göstermektedir. Özellikle %10 H₂SO₄ çözeltisindeki mekanik aktivasyona uğrayan numunede ağırlık değişimi neredeyse lineerdir. Ağırlık değişimi yok denecek kadar azdır.
8. Sıcaklık artırıldığında (50°C’de) her iki çözeltide de mekanik aktivasyon uygulanan numunelerde ağırlık değişimi lineere yakındır, ağırlık değişimi oldukça azdır. Aktive olmamış numunelerde ise ağırlık değişimleri oldukça fazla gözlemlenmektedir.
9. Oda sıcaklığında yapılan deneylerdeki pH değişimleri sıcaklık, mekanik aktivasyon ve korozyon çözeltisi fark etmeksizin birbirinden bağımsız şekilde gözlemlenmiştir.
10. Aktive olmamış numunelerden oluşan çözeltideki ICP değişimleri incelendiğinde 0-2-4-6-8 ve 10. günlerde çözeltideki Al miktarında artış hepsinde gözlemlenmiştir. pH değişimleri aktive olmuş numunelerdeki çözeltelerde ağırlıklı olarak azalış gösterirken, aktive olmamış numunelerdeki çözeltelerde ağırlıklı olarak artış göstermektedir.
11. Aktive olmuş numunelerden oluşan çözeltideki ICP değişimleri incelendiğinde Si miktarındaki artış ve Mg miktarındaki azalış dikkat çekerken, Al miktarı ise korozyon süresi artarken önce Al miktarı azalmış, daha sonra Al miktarında artış gözlemlenmiştir.
12. Mekanik aktivasyon ile numunelerin korozyon direncinin arttığı, ağırlık değişimindeki lineerlik ile kanıtlanmıştır.
13. SEM görüntüleri incelendiğinde ise, poroziteli yapıdan dolayı sıvıyı absorbe ettiği görülmektedir.

7.2. Öneriler

1. Mekanik aktivasyon süresi artırılarak aktive olmuş ve olmamış numunelerin karşılaştırılması daha net görülebilir.
2. Kordiyeritin sinterleme sıcaklık aralığı çok dar olduğu için, bu deneysel çalışmada 1250°C 'de sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı artırılarak deneysel çalışmalar tekrarlanabilir.
3. Bu çalışmada oda sıcaklığı ve 50°C de korozyon testleri uygulanmıştır. Sıcaklık artırılarak deneysel çalışmalar tekrarlanabilir.
4. HCl ve H₂SO₄ asitlerden oluşan çözeltiler ile korozyon testi uygulanmıştır. Farklı asit çözeltileri de uygulanarak deneyler tekrarlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Okumuş, H., Geçmişte ve Günümüzde Seramiğin Kullanım Alanları. Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi Geleneksel Türk Sanatlar Bölümü, 2013.
- [2] Çalışkan, F., Seramik Malzemeler Ders Notu. Sakarya Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2016.
- [3] Toplan, Ö., İleri Teknolojik Seramik Malzemeler Ders Notu. Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2012.
- [4] Abalı, S., Farklı Hammadde Kaynaklarından Kordiyerit Seramik Üretimi. Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi, Endüstriyel Seramik Bölümü.
- [5] Gören, R., Aydın, C., Hepcanlı, H., Katı Hal Reaksiyonları İle Düşük Sıcaklıklarda Kordiyerit Sentezi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Dergisi, Kütahya Özel Sayı, 111-115.
- [6] Aşkın, A., Tatar, A., Kılınç, Ş., Tezel, Ö., The Utilization of Waste Magnesite in the Production of the Cordierite Ceramic. Energy Procedia 107 (2017) 137 – 143.
- [7] Çınar, M., Katı Hal Reaksiyonu İle Kordiyerit Oluşumuna TiO_2 , Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 Katkılarının Etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2013.
- [8] Sembiring, S., Simanjuntak, W., Situmeang, R., Riyanto, A., Karo-Karo, P., Effect of NiO and MoO_3 addition on the crystallinity and mechanical properties of α -cordierite and β -cordierite in the $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ system. Journal of Asian Ceramic Societies 5 (2017) 186–192.
- [9] Valášková, M., Mikeska, M., Študentová, S., Martynková, G., Cordierite/steatite ceramics sintered from talc, kaolin and vermiculites: comparison of natural and organovermiculites effect. Materials Today: Proceedings 5 (2018) S88–S95.
- [10] Sembiring, S., Simanjuntak, W., Situmeang, R., Riyanto, A., Karo-Karo, P., Effect of alumina addition on the phase transformation and crystallisation properties of refractory cordierite prepared from amorphous rice husk silica. Journal of Asian Ceramic Societies 5 (2017) 186–192.

- [11] Gökçe, H., Doğal Hammaddelerden Kordiyerit Seramiklerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2002.
- [12] Nadafan, M., Malekfar, R., Dehghani, Z., Khorrami, H., Synthesis and Analysis of Optical Properties of Cordierite Nanopowder Prepared by the Pechini Method. *Procedia Materials Science* 11 (2015) 331 – 335.
- [13] Hipedinger, N., Scian, A., Aglietti, E., Phase development during thermal treatment of a fast-setting cordierite-mullite refractory. *Procedia Materials Science* 9 (2015) 305 – 312.
- [14] Zhu, Y., Yu, L., Wang, X., Zhou, Y., Ye, H., A novel monolithic Pd catalyst supported on cordierite with graphene coating. *Catalysis Communications* 40 (2013) 98–102.
- [15] Parcianello, G., Bernardo, E., Colombo, P., Cordierite ceramics from silicone resins containing nano-sized oxide particle fillers. *Ceramics International* 39(2013)8893–8899.
- [16] web.deu.edu.tr/metalurjimalzeme/pdf/mmm2002Malzeme2/KOROZYON-KiSA.pdf, Erişim Tarihi: 25.11.2018.
- [17] Yılmaz, H., Seramik Fırınlarında Kullanılan Taşıyıcı Refrakter Malzemesi Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1998.
- [18] Başman, G., Atar, E., Kayalı, E., Seramik Malzemelerin Aşınma Davranışı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü.
- [19] Gogotsi, Y., Yoshimura, M., Water Effects on Corrosion Behavior of Structural Ceramics. October 1994.
- [20] Curkovic, L., Jeleca, M., Dissolution of alumina ceramics in HCl aqueous solution. *Ceramics International* 35 (2009) 2041-2045.
- [21] Curkovic, L., Jeleca, M., Kurajica, S., Corrosion, Behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science* 50 (2008) 872-878.
- [22] Curkovic, L., Jeleca, M., Kurajica, S., Corrosion, Kinetic study of the corrosion of alumina ceramics in sulphuric acid aqueous solution. Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Zagreb, Croatia.
- [23] Yoshio, T., Hydrothermal Corrosion of Alumina Ceramics. *Communications of the American Ceramic Society*, 1997.

- [24] Mikeska, K., Bennison, S., Corrosion of Alumina in Aqueous Hydrofluoric Acid. Journal of American Ceramic Society, 1999.
- [25] Hirata, T., Ota, S., Morimoto, T., Influence of impurities in Al₂O₃ ceramics on hot corrosion resistance against molten salt. Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 91-97.
- [26] Göktaş, M., Cevher Hazırlamada Mekanik Aktivasyon Uygulamaları. Edebali Üniversitesi, M.Y.O., Makine ve Metal Teknolojileri, Metalurji Programı, Bilimsel Madencilik Dergisi, 2018.
- [27] <https://docplayer.biz.tr/62401291-Metalurjik-proseslerde-mekanik-aktivasyon-ve-mekanokimyasal-islemler-prof-dr-kenan-yildiz.html>, Erişim Tarihi: 15.02.2019.



ÖZGEÇMİŞ

Ceren Ayna Çakır, 16.05.1991 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da Ahmet Rasim İlköğretim Okulunda tamamlamıştır. Lise öğrenimini İstanbul Rezzan Has Lisesinde tamamlanmıştır. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne başlayıp 2013 yılında Endüstri Mühendisliği Bölümü ile çift anadal programını kazanmıştır. 2014 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde mezun olup, 2015 yılında da Endüstri Mühendisliği Bölümü'nden mezun olmuştur. Aynı zamanda 2014 yılında Sakarya Üniversitesi'nde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Halen Sakarya Üniversitesi'nde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans öğrencisidir. 2015 yılında Sarkuysan A.Ş.'de Üretim ve Malzeme Planlama Mühendisi olarak işe başlamış olup, 2017 yılının Eylül ayında evlenmiştir. Halen aynı pozisyonda çalışmaya devam etmektedir.