



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE ALÜMİNA/SİLİSYUMKARBÜR
NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yılmaz Fırat BİRTANE
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman
Doç. Dr. Suat YILMAZ

Haziran, 2009

İSTANBUL



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE ALÜMİNA/SİLİSYUMKARBÜR
NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yılmaz Fırat BİRTANE
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

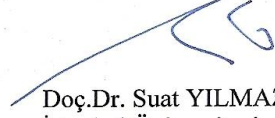
Danışman
Doç. Dr. Suat YILMAZ

Haziran, 2009

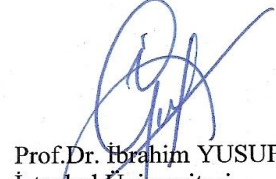
İSTANBUL

Bu çalışma 19/06/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



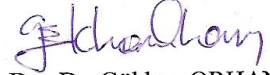
Doç.Dr. Suat YILMAZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. İbrahim YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Ercan AÇMA
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



Doç.Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yard. Doç.Dr. Selim YILDIRIM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Suat YILMAZ' a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmamdaki yardımlarından dolayı Sn. Yard. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN' a, çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Eray ERZİ'ye ve değerli arkadaşım Yüksek Müh. Ozan YAZICI'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca verdiği dersler ve destekleri için başta bölüm başkanımız Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU olmak üzere, tüm öğretim üyeleri ile araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde yanımda olan aileme, verdikleri manevi destek ve gösterdikleri anlayış için teşekkür ederim.

Haziran, 2009

Yılmaz Fırat BİRTANE

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. NANOTEKNOLOJİ	3
2.1.1. Nanoteknoloji Çalışmalarından Beklentiler	5
2.1.2. Nanoteknolojinin Avantajları	5
2.1.3. Nanoteknolojiyi Uygulama Yöntemleri	6
2.2. KOMPOZİT VE NANOKOMPOZİT MALZEMELER	7
2.3. SİLİSYUM KARBÜR	8
2.3.1. Silisyum Karbürün Özellikleri	8
2.3.2. Silisyum Karbürün Kristal Yapısı	9
2.3.3. Silisyum Karbürün Üretimi	10
2.3.4. Silisyum Karbürün Kullanım Alanları	11
2.4. ALÜMİNA (AL ₂ O ₃)	12
2.4.1. Alüminanın Kristal Yapısı	12
2.4.2. Alümina Tozu Üretimi	13
2.4.3. Alüminanın Kullanım Alanları	15

2.5. SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ALÜMİNA ÜRETİMİ	15
2.5.1. Alüminyum Alkoksitin Hidrolizi	15
2.5.2. Peptizasyon	16
2.5.3. Jel Oluşumu	18
2.5.4. Alümina Eldesi	18
3. MALZEME VE YÖNTEM	19
3.1. SOL-JEL YÖNTEMİYLE ALÜMİNA/SİLİSYUM KARBÜR NANOKOMPOZİT TOZLARININ HAZIRLANMASI.....	19
3.1.1. Çözeltilinin (Sol) Hazırlanması.....	20
3.1.2. Öncül Alümina/SiC Nanokompozit Tozlarının Eldesi	21
3.1.2. Öncül Alümina/SiC Nanokompozit Tozlarının Karakterizasyonu	21
3.2. ALÜMİNA/SiC NANOKOMPOZİT YAPILARIN HAZIRLANMASI.....	23
3.2.1. Öğütme	23
3.2.2. Şekillendirme İşlemi	23
3.2.3. Sinterleme	25
3.3. GÖZENEK, SU EMME VE BULK YOĞUNLUK TAYİNİ.....	26
3.4. SERTLİK VE KIRILMA TOKLUĞU ÖLÇÜMÜ	27
3.4.1. Sertlik Ölçümü	28
3.4.2. Kırılma Tokluğu İndisi Ölçümü	28
4. BULGULAR	30
4.1. ALÜMİNA/SiC NANOKOMPOZİT TOZLARININ XRD VE TGA SONUÇLARI	30
4.1.1. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD) Sonuçları	30
4.1.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	33
4.1.3. Alümina/SiC nanokompozit tozlarının mikroyapı analizi sonuçları ...	36
4.2. ALÜMİNA/SiC NANOKOMPOZİT YAPILARIN FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ	41
4.2.1. Numunelerin Açık Gözenek, Su Emme ve Bulk Yoğunluk Sonuçları .	41
4.2.2. Sertlik Sonuçları	42
4.2.3. Kırılma İndentasyon Sonuçları	42

4.3. ALÜMİNA/SiC NANOKOMPOZİT YAPILARIN MİKROYAPI ANALİZİ SONUÇLARI	43
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	47
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Nanoteknolojik Boyutlara Ulaşma Yöntemleri.....	6
Şekil 2.2	: β -SiC'ün elmas benzeri tetrahedron (dört yüzlü) kristal yapısı	10
Şekil 2.3	: Acheson Fırının Şematik Görünümü	10
Şekil 2.4	: α -Al ₂ O ₃ Hegzagonal Sıkı Paket Kafes Yapısı	13
Şekil 3.1	: Solün Hazırlanması Sırasında Kullanılan Düzenek	21
Şekil 3.2	: Kuru Presle Kalıplama Şematik Gösterimi	24
Şekil 3.3	: Kuru Presle Şekillendirilmiş Alümina/SiC Nanokompozit Numunler	25
Şekil 3.4	: Sinterlemede Taneler Arasında Meydana Gelen Büzülme	26
Şekil 3.5	: Vickers İndentasyon Tekniğinde Kullanılan Piramidin Oluşturduğu İz	29
Şekil 4.1	: AS100 Toz Numunesinin XRD Analizi Sonucu	30
Şekil 4.2	: AS550 Toz Numunesinin XRD Analizi Sonucu	31
Şekil 4.3	: AS1000 Toz Numunesinin XRD Analizi Sonucu	31
Şekil 4.4	: AS1300 Toz Numunesinin XRD Analizi Sonucu	32
Şekil 4.5	: AS1600 Toz Numunesinin XRD Analizi Sonucu	32
Şekil 4.6	: Saf SiC Nano Tozlarının TGA Analizi Sonuçları	33
Şekil 4.7	: AS100 Numunesinin TGA Analizi Sonuçları	34
Şekil 4.8	: AS550 Numunesinin TGA Analizi Sonuçları	35
Şekil 4.9	: AS1600 Numunesinin TGA Analizi Sonuçları	35
Şekil 4.10	: AS1600 Numunesinin Farklı Isıtma Hızlarına Ait TGA Analizi Sonuçları ...	36
Şekil 4.11	: Saf SiC Nanotozu için SEM-EDS Analizlerinin Sonuçları	37
Şekil 4.12	: AS1000 için SEM-EDS Analizlerinin Sonuçları	38
Şekil 4.13	: AS1300 için SEM-EDS Analizlerinin Sonuçları	39
Şekil 4.14	: AS1600 için SEM-EDS Analizlerinin Sonuçları	40
Şekil 4.15	: Açık Gözeneklilik, Su emme ve Bulk Yoğunluk Sonuçları	41
Şekil 4.16	: Vickers Sertlik sonuçları	42
Şekil 4.17	: AS1600 numunesinin yüzeyinde oluşan indentasyon izi	43
Şekil 4.18	: 16-AS1000 için SEM-EDS Analizlerinin Sonuçları	44
Şekil 4.19	: 16-AS1300 için SEM-EDS Analizlerinin Sonuçları	45
Şekil 4.20	: 16-AS1600 için SEM-EDS Analizlerinin Sonuçları	46

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Silisyum Karbürün Tipik Özellikleri.....	8
Tablo 2.2	: Asitlerin, Alüminyum Hidroksit Üzerindeki Peptizasyon Etkisi.....	17
Tablo 3.1	: Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ham Malzemeler Ve Özellikleri	19
Tablo 4.1	: Alümina/SiC Nanokompozit Tozlarının Faz Yapıları Özet Tablosu	33
Tablo 4.2	: Açık Gözenek, Su Emme ve Bulk Yoğunluğu Sonuçları	41
Tablo 4.3	: Vickers Sertlik Sonuçları	42

SEMBOL LİSTESİ

AS	: alümina/silisyum karbür nanokompozit numunesi
AS100	: 100 °C'de 48 saat kurutulmuş
AS550	: 550 °C'de kalsine edilmiş numune
AS1000	: 1000 °C'de kalsine edilmiş numune
AS1300	: 1300 °C'de kalsine edilmiş numune
AS1600	: 1600 °C'de kalsine edilmiş numune
16-AS	: 1600 °C'de sinterlenmiş alümina/silisyum karbür nanokompozit
d	: teorik yoğunluk
d_b	: bulk yoğunluk
M_A	: askı ağırlığı
M_D	: su ile doymuş ağırlık
M_K	: kuru ağırlık
ρ_{su}	: suyun yoğunluğu
H	: Sertlik
d_k	: Numune yüzeyinde oluşan kare piramit izin köşegen uzunluğu
F	: Numuneye uygulanan yük
E	: elastisite modülü;
C_b	: çatlak boyu
K_{1c}	: kırılma tokluğu

ÖZET

SOL-JEL YÖNTEMİYLE ALÜMİNA/SİLİSYUMKARBÜR NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nano-boyuttaki seramik tozları, seramik kompozit tozları ve bunlardan üretilen yapısal seramik malzemeler, sağladığı çeşitli üstün özellikleri ile günden güne artan bir öneme sahiptir. Nanoteknoloji, nano boyutta şekil ve boyutun kontrolü ile yapı, alet ve sistemlerin tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulamasıdır. Nano boyutta; renk, iletkenlik, sertlik, reaktiflik gibi karakteristik özellikler, aynı malzemelerin makro boyutlu olanlarından farklıdır. İçinde en az bir komponenti nano boyutta olan kompozite nano kompozit denilmektedir.

İyi bir yapısal seramik malzeme olarak bilinen alümina (Al_2O_3) ile zirkonya (ZrO_2), silisyumkarbür (SiC), titanyumkarbür (TiC) vb. yapısal malzemelerle elde edilen kompozit malzemeler, teknolojide geniş uygulama alanı olan, popüler kompozit malzemelerdir. Son yıllarda ise bunların nanokompozitlerinin üretilmesi için dünyada yoğun çabaların olduğu gözlenmektedir.

Bu çalışmada; Al_2O_3/SiC nanokompozit tozlarının sol-jel yöntemiyle üretimi sonrası karakterizasyonunun ardından bu tozların kullanılmasıyla elde edilen nanokompozit yapının özelliklerinin incelenmesi hedef alınmıştır.

İlk aşama çalışmalarda, sol-jel yöntemi kullanılarak AlüminyumIzoPropoksit (AIP), dört boyunlu reaktörde $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki suyla hidroliz edilmiş ve ardından HCl ilavesi ile $pH=2,3$ ' e ayarlanarak peptize edilmiştir. Hazırlanan çözeltiye nano boyutlu ($<100\text{nm}$) ve $>97,5\%$ saflıktaki β -SiC (Aldrich-594911) nanotozlarının ilavesi ile oluşturulan karışım 90 dak. süreyle karıştırılmıştır. Bu karışım daha sonra $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat bekletilerek çözeltinin jelleşmesi sağlanmıştır. Ardından $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızıyla 550 , 1000 , 1300 ve $1600\text{ }^\circ\text{C}$ gibi farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle argon atmosferinde kalsine edilmiştir. Bu şekilde Al_2O_3/SiC yada diğer bir ifadeyle Al_2O_3 kaplanmış SiC nanokompozit tozlarının eldesi sağlanmıştır. Bu tozlar, XRD, TGA ve SEM-EDS gibi çalışmalarla karakterize edilmeye çalışılmıştır.

İkinci aşamada ise; Al_2O_3/SiC yapıların şekillendirilmesi için 550 , 1000 , 1300 ve $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş nanokompozit tozları, kuru presle kalıplama yöntemine göre $0,4\text{MPa}$ basınç altında preslenerek, çapı 12mm olan silindirik numuneler şekillendirilmiş, ardından $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat sinterlenmiştir. Fiziksel

özelliklerinin incelenmesi sonrasında, mikro sertlik, kırılma indentasyon ve karakterizasyon işlemleriyle çalışma tamamlanmıştır.

Bilindiği ve belirlendiği gibi SiC, açık atmosferde 700 °C'den itibaren oksitlenen bir malzemedir. Elde edilen nanokompozit tozlarının karakterizasyonu çalışmalarına bakıldığında, alüminanın SiC'ü başarıyla kaplaması sonucu SiC'ün dış ortamdan oksitlenme sorununu neredeyse tam olarak giderildiği gözlenmiştir. Ancak SiC hammaddesinden gelen az miktardaki SiO₂ ile faz dönüşümlerinde meydana gelen iç oksidasyon sonucu oluşan yine az miktardaki SiO₂'in alümina matrisiyle 1100 °C'nin üzerinde girdiği reaksiyonlarla Al₂O₃.xSiO₂ fazını oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu durum daha sonra elde edilen kompozit yapının fiziksel ve mekanik özelliklerini olumsuz etkilediği görülmüştür.

SUMMARY

INVESTIGATION OF PROCESSING AND PROPERTIES OF ALUMINA SILICON CARBIDE NANOCOMPOSITES BY SOL – GEL METHOD

Nano-size ceramic composite powders and structural ceramic materials which are produce from them have an increasingly significance with their virtual properties. Nanotechnology is the control of nano size shapes and dimensions with design of structures, devices and systems, characterization, production and application of them. Characteristics properties such as colour, conductivity, strenght and reactivity in nano-size are different from those same materials in macro-size. A composite which has at least a component in nano-size is called “nanocomposite”.

Alumina (Al_2O_3) which is known as a good structural ceramic material and composite materials derived by structural materials such as zirconium (ZrO_2), silicon carbide (SiC) and titanium carbide (TiC) have a wide application area in technology. In recent years, it is observed that there have been big efforts throughout the world to produce their nano composites.

In this work, it's aimed to examine the properties of nanocomposite structure produced by $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposite powders that are obtained by sol-gel method with characterization and application of them.

In the first stage of study aluminum isopropoxide (AIP) has been hydrolyzed with water at 90°C in a reactor using sol-gel method and then the solution has been peptized by HCl by adjusting its pH to 2,3, Solution has been stirred for 90 minutes after adding α -SiC (Aldrich – 594911) nano powders in $> \%97,5$ purity and nano-size ($< 100\text{nm}$). The mixture has been held at 100°C for 24 hours and gelled. Later, the gel has been heated up to 550, 1000, 1300 and 1600°C at speed of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. For 2 hours in argon atmosphere and got calcined. By this way, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ or in another expression, SiC nanocomposite powders covered with Al_2O_3 have been obtained. These powders have been characterized by XRD, TGA and SEM-EDS studies.

In the second stage of study, composite powders calcined in different temperatures 550, 1000, 1300 and 1600°C to shape nanocomposite structures have been pressed in 0,4 MPa with dried press molding method so cylindrical samples in 12mm diameter have been shaped. At the end of physical properties examining, micro hardness, fracture indentation and characterization works have been finished.

As known and detected SiC, is a material oxidized at 700 °C in air atmosphere. The characterization works of obtained nanocomposite powders, it has been observed that SiC's out atmosphere oxidizing problem has been significantly vanished after alumina has successfully covered silicon carbide. However with poor quantity of SiO₂ which comes from SiC raw materials, inner oxidation has occurred in phase transformation so over 1100 °C little amount of SiO₂ shows reactions with alumina matrix, determine Al₂O₃.xSiO₂ phase has been observed. Then this situation has showed negative impress in physical and mechanical properties of obtained composite structure.

1. GİRİŞ

Nano-Bilimin temel çalışma alanı, boyutları yaklaşık 1 - 100 nm (nanometre) arasında olan yapıları kapsamaktadır. Yan yana dizilmiş 10 hidrojen atomunun 1 nm uzunluğunda yer kaplayacağı ya da DNA moleküllerinin 2,5 nm genişliğinde olduğu düşünülürse bu teknolojinin hangi boyutlarda iş görmek üzere tasarlanıp geliştirildiği de anlaşılır. Nanoteknoloji, temelde moleküler ve atomal düzeyde malzemeyle uğraşmaktadır. Bu uğraş, istenen işlevleri yerine getirebilecek biçimde, insan eliyle tasarımı olan ve moleküler/atomal düzeyde denetlenebilen, yepyeni malzemeler, yapılar, organizmalar, sistemler, cihazlar yaratmak demektir [1].

Bilindiği gibi; birden fazla yapıların bir araya getirilmesiyle elde edilen üstün nitelikli malzemelere Kompozit malzeme denilmektedir. Bileşenlerden en az biri nano ölçekli olan Kompozit malzemeler ise Nanokompozit malzeme olarak tanımlanmaktadır [2].

Niihara ve ark. [3,4] ve devamında Sternitzke [5]'nin ilk olarak ifade ettikleri gibi Alümina/Silisyum karbür nanokompozitler, sergilediği yüksek mukavemet, aşınma ve sürünme gücü gibi üstün özellikleri ile ilgi ve dikkat çekmektedir. Mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla nano boyuttaki SiC partiküllerinin alümina matrisi içine ilave edildiğinde sinterleme sonrası meydana gelebilecek çatlak oluşumu risk oluşturmasına rağmen, yapısal seramiklerdeki bu tür sorunların varlığı bilinmektedir. Ancak oluşan çatlakların ilerlemesini durdurarak toklukta artış sağlanabilmektedir. Kompozit bileşenini oluşturan tozların katı-katı karıştırılması uygulanan yöntemlerdendir. Ancak bu yöntemde; SiC partiküllerinin alümina matrisi içine homojen dağılımının gerçekleştirilememesine ve nanokompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerine olumsuz etkileri olan sonuçları doğurur. Nanokompozit karışımını hazırlamak için sıvı-katı karışım yöntemleri de uygulanmaktadır. Sıvı-katı karışımının hazırlanmasında sol-jel metodu veya polimer çözeltilerinden yararlanılmaktadır [6].

Sol-jel metodu ile alümina matrisi içine SiC partiküllerinin homojen dağılımının başarıyla uygulanabildiği ilk olarak Xu ve ark. [6] ile Haaland ve ark. [7] tarafından rapor edilmiştir. SiC partiküllerinin tane özellikleri ve katılma oranı belirlenmesi çalışmaları Messing ve ark. [8] tarafından iletilmiştir. Böhmitik (alümina) sol kullanımı ile elde edilen Alümina/SiC kompozit üretiminde sinterleme ile yoğunlaşmayı hacimce %50 SiC oranına kadar mümkün kıldığı Yang ve Troczynski [9] tarafından rapor edilmiştir. Literatürde yapılan incelemelerde; sol-jel yöntemiyle Alümina/SiC nanokompozit üretiminde alüminyum nitrat ($Al(NO_3)_3$) ve amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılarak, pH kontrollü ortamda Alümina üretimine gidilmiş, ultrasonik, manyetik vb. gibi yöntemlerle karıştırma yapılırken SiC ilave edilmiş, daha sonra farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemleri sonucu elde edilen öncü Alümina/SiC nanokompozitin gezegensel bilyalı değirmende öğütülmesi ile Alümina/SiC nanokompozit tozları üretilmiştir [8, 10].

Alümina/SiC nanokompozit tozu üretimini amaçlayan çalışmamızın ilk aşamasında; sol-jel yöntemiyle böhmitik sol hazırlanıp içerisine SiC nano tozları ilave edilerek manyetik karıştırıcılarda sıvı-katı karıştırma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra 100 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle jelleşme için etüvde kurutulan karışıma, farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler gerçekleştirilerek böhmitten kararlı alümina yapısına ulaşılmasıyla, Al_2O_3/SiC nanotozlarının üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla; 100 °C sıcaklıkta 48 saat süreyle atmosfer koşullarında; 550, 1000, 1300 ve 1600 °C sıcaklıklarda ise inert atmosferde (argon besleme hızı 6 lt/dak) 2 saat süreyle kalsine edilen numunelere XRD, TGA, SEM-EDS gibi analiz yöntemlerinin uygulanması ile karakterizasyon çalışmaları planlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise; elde edilen bu nanokompozit kompozit toz karışımları, basit hidrolik preste şekillendirilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda inert atmosferde sinterlenmiştir. Sinterleme ile elde edilen silindirik Al_2O_3/SiC nanokompozit pelet numunelerinin fiziksel ve mekanik özelliklerini anlamaya dönük karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji gibi fen bilimleri dallarıyla, elektronik, endüstri, mekanik, uzay, bilgisayar, inşaat, malzeme gibi birçok mühendislik dallarını birleştiren, tüm disiplinleri kendi alanlarında moleküler düzeyde düşünmeye, tanıyıp anlamaya, tasarlamaya ve bunları ürüne dönüştürmeye yönlendiren disiplinler arası bir bilim dalıdır [11,12]. Bu teknoloji bilinen bütün teknolojilere kıyasla çok daha fazla temel bilime ve kuramsal araştırmalara gereksinim duymaktadır [13].

Nanoteknoloji, atomlar ve moleküller seviyesinde 1 ile 100 nm boyut skalasında çalışarak, gelişmiş ve tamamen yeni özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkan sağlamaktadır. Bu teknoloji sayesinde, bu boyutlardaki yapıların, malzeme ve sistemlerin anlaşılması kontrolü ve atomsal seviyede değiştirilip işlenmesi sonucunda ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak yeni teknolojik nano ölçekte aygıtların, malzemelerin, sistemlerin üretilmesi ve bu aygıtların günlük hayatımızda kullanılır hale getirilmesi mümkün olmuştur. Atomsal düzeyde mühendislik olan nanoteknoloji, nanometre (nm) ölçü birimini kullanır. Nano, bilim alanında metrenin milyarda biri anlamına gelen bir ölçü birimi olup, bu ölçü birimi “nanometre” (kısaca nm) olarak tanımlanmaktadır ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [13].

Bütün maddeler atomlardan oluşmuştur ve özelliklerini de atomlarının dizilişlerinden alırlar. Maddeleri birbirlerinden farklı kılan şey; en küçük birim olan atomların dizilişlerindeki çeşitliliğidir. Atomlar veya molekülleri tek tek alıp hassas şekilde birleştirip, istenen her türlü ürünü elde ederek, atomları hareket ettirebilecek boyutlarda aletler geliştirilebildiği takdirde, doğadaki atomik dizilim taklit edilerek herşey kopyalanabilir. Atomları hareket ettirebilecek bir teknoloji de bu çeşitliliğe bir ölçüde

ulaşabilir. Örneğin, kömür moleküllerindeki atomları düzenleyebilirsek aynı moleküllerin farklı bir dizilimi olan elması elde edebiliriz.

Nanoteknolojiyi uygulanabilir kılan şey, atomların yapısı ve aralarındaki mükemmel organizasyon özelliği olduğundan, atomların yapısının ve davranış biçimlerinin çok iyi bilinmesi gerekir [13].

Nanoteknoloji, benzeri görülmemiş özelliklerdeki yeni aygıtları üretmek için atomların ve moleküllerin bilinen özelliklerini kullanmaktadır. Eğer bilim adamları bağımsız atomları ve molekülleri bir yapılanmada belli ölçülerde ve sürede bir araya getirebilirlerse, bu buluş “programlanabilir kendinden inşa ve türeyen makineler çağı”nın başlangıcı olabileceği konuşulmaktadır [13].

Malzemenin büyüklüğü nanometre ölçütlerine inince, kuantum davranışlar, makro dünyanın klasik davranışlarının yerini almakta, üretilen yeni malzemeler klasik metodlar ile elde edilen makro boyutlardaki malzemelere kıyasla daha önce görülmeyen yeni üstün özelliklere sahip olmaktadırlar. Nanometre boyutlarına inen malzeme daha işlevsel, daha mukavemetli olabilmekte, alabildiğine esnek, çok daha hafif veya daha farklı şekillerde ısı ve elektrik iletme özelliklerine sahip olabilmekte, magnetik ve optik özelliklerinde önemli ölçüde artma veya azalma olabilmekte ve hatta renkleri bile değişebilmektedir. Altının, nano boyutlara indikçe renginin mavi veya kırmızı olması gibi. Mevcut nanoyapıya yabancı bir atomun eklenmesi, o yapının elektronik özelliklerini, örneğin elektrik iletkenliğini fark edilebilir şekilde değiştirmektedir. Bu yabancı atom, geçiş elementi olduğunda yapıştığı bir nanoyapıya manyetik özellikler kazandırabilmektedir. Kısaca, bir nanoyapının fiziksel özellikleri, bağ yapısı ve dolayısı ile mukavemeti onun büyüklüğüne ve boyutuna bağlı olarak önemli değişimler gösterebilmektedir [13]. Böylece üretilen nanoteknolojik malzemelerin daha dayanıklı, daha düşük hata seviyeli, daha hafif ve daha hassas özelliklerle donatılmış olması günümüzde nanoteknolojiyi ilgi odağı haline getirmiştir.

2.1.1. Nanoteknoloji Çalışmalarından Beklentiler

Nanoteknolojik araştırmalardan beklentiler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Nanometre ölçekli yapıların analizi,
- Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nanometre ölçekli yapıların imalatı,
- Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- Uygulama yöntemleri bulunarak nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki bağın kurulması,
- Nano boyutlu toz üretimi,
- Nanokompozit malzeme üretimi.

2.1.2. Nanoteknolojinin Avantajları

Nanoteknolojinin önemi, atomlar ve moleküller seviyesinde (1-100 nm) boyut skalasında çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkan sağlamasından kaynaklanmaktadır. Teknik açıdan açıklamak gerekirse malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri, genel olarak 100 nm'den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Kritik uzunluklar 100 nm'nin altına indiğinde ise geleneksel teori ve modeller, ortaya çıkan özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalmaktadır [14].

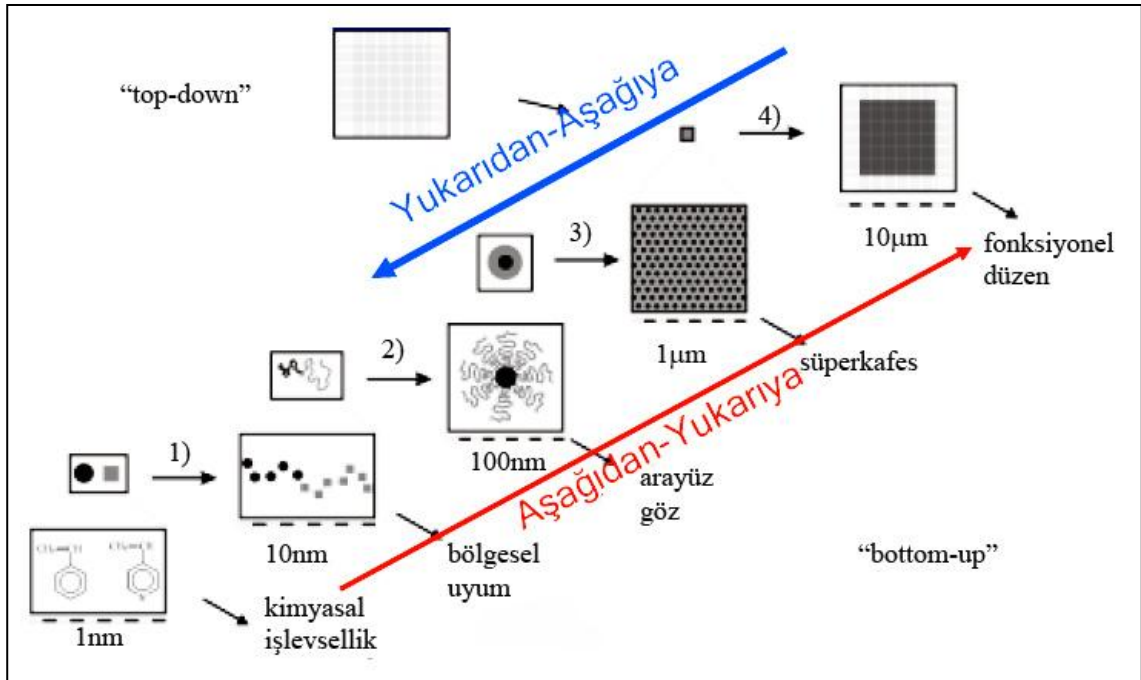
Nanoteknoloji işte bu noktada devreye girmektedir. Daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü ve daha ucuz, daha hafif, daha küçük cihazlar geliştirme isteği birçok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Minyatürizasyon olarak tanımlanabilecek bu eğilim birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyatürizasyonun sadece kullanılan parçaların daha az yer kaplamasından çok daha önemli getirileri vardır. Minyatürizasyon üretimde daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak uygulamada kendini göstermektedir [14].

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren birçok endüstride kullanılan toleranslar sürekli iyileştirilmiş, üstün kalite anlayışı geliştirilmiştir. Mikro teknoloji ürünü olarak tanımlayabileceğimiz parçalar; otomobil, elektronik, iletişim gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılır olmuştur [14].

Nanoteknoloji sayesinde sanayide, bilişim teknolojilerinde, sağlık sektöründe ve daha birçok alanda yeni ürünler geliştirilecek, günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değişecektir [14].

2.1.3. Nanoteknolojiyi Uygulama Yöntemleri

Nanoyapıların elde edilmesinde iki ana yöntem bulunmaktadır. Aşağıdan yukarıya "bottom-up" ve yukarıdan aşağıya "top-down" olarak adlandırılan bu iki yaklaşımı Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: Nanoteknolojik boyutlara ulaşma yöntemleri [15].

Bottom-up (aşağıdan-yukarıya) yaklaşımı (küçükten büyüğe), moleküler nanoteknoloji olarak tanımlanabilir. Bu yaklaşım, organik veya inorganik yapıları, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder.

Top-down (yukarıdan-aşağıya) yaklaşımı (büyükten küçüğe), makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade eder. Teknolojinin bugünkü seviyesi nedeni ile yapılan çalışmaların birçoğu yukarıdan aşağıya (top-down) sınıfında değerlendirilebilir [14, 15].

2.2. KOMPOZİT VE NANOKOMPOZİT MALZEMELER

Birden fazla aynı veya farklı tür malzemelerin bir araya getirilmesiyle elde edilen, yeni üstün özellikler taşıyan malzemelere "Kompozit Malzeme" denilmektedir. Kompozit malzeme oluşturmadaki amaç; fiziksel, mekanik ve termal olarak daha sağlam ve daha dayanıklı yapılar oluşturabilmektir. Eğer oluşturulan yeni yapıda bileşenlerden en az bir tanesi nano boyutta ise oluşan kompozit yapı "Nanokompozit Malzeme" olarak tarif edilmektedir. Meydana getirilen kompozit malzemelerde genellikle matris ve takviye malzemesi olmak üzere iki tip malzeme vardır. Birbirlerinden farklı özellikler taşıyan bu malzemelerin bir araya gelerek oluşturdukları yeni yapı çok daha farklı özelliklere sahiptir [16].

Nanokompozit üretimine yönelik yapılan ilk öncül çalışmalar, 1990 yılında Toyota araştırma grubu tarafından poliamid (Naylon-6) içerisinde smektit türü killerin kullanılmasıyla başlamıştır [17].

Toyota araştırma grubu, poliamidin sentezlenmesi için gerekli olan organik grupların *in-situ* (yerinde) polimerizasyonu sırasında sisteme ilave ettikleri smektit mineralinin davranışlarını incelemiştir. Sonuç olarak kil minerallerinin bu organik gruplarla etkileşime girdiği ve poliamidin termal ve mekanik dayanımını artırdığı anlaşılmıştır [17].

1982'de Oak Ridge Ulusal laboratuvarında, George Wei, Terry Tieg ve Paul Becher, alüminyum oksit ve silisyum karbür viskerleriyle oluşturduğu kompozit malzemenin son derece güçlü olduğu kanıtlandı. Laboratuvarında meydana gelen bu kompozit sadece 3 yılda ticari ürün haline almıştır. İleri Kompozit Malzemeler Ortaklığı(ACMC) ve Greenleaf Ortaklığı tarafından 1985'te, alümina ve silisyum karbür viskerle güçlendirilmiş bu kompozitten yapılan, ticari kesme araçları tanıtılmıştır.[18]

2.3. SİLİSYUM KARBÜR

2.3.1. Silisyum Karbürün Özellikleri

Silisyum karbür, kimyasal formülü SiC olarak ifade edilen malzemedir. Sentetik olarak üretilen ve doğada bileşik olarak bulunmayan SiC'ün, ana bileşenleri olan silisyum ve karbona, doğada oldukça bol miktarda rastlanmaktadır. SiC, genel özellik olarak; $3,2 \text{ g/cm}^3$ özgül ağırlığa, 27.4 GPa sertliğe, 40.1 molekül ağırlığına, $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ısı genleşme katsayısına, 126 W/m²K ısı iletkenliğe ve kullanılabilir bir elektriksel dirence sahiptir [19]. Bu malzeme; yapısal bir seramik olup çok sert, aşındırıcı bir malzemedir ve yüksek sürünme mukavemetine sahiptir. İndirgen atmosferde, erozyon ve kimyasal etkileşimlerine, karşı mükemmel bir direnç gösterir [19]. Silisyum karbür refrakter uygulamalarındaki özellikleriyle de iyi bilinmektedir. Mükemmel bir termal iletkenliğe ve düşük termal genleşme katsayısına sahiptir. Tablo 2.1'de silisyum karbürün genel özellikleri belirtilmiştir [19]. Bu özellikleri sonucunda yüksek bir termal şok dayanımı sergiler. Termal iletkenlik, kristal yapıda çözünen safsızlıkların varlığından etkilenir. Yüksek saflıkta ticari silisyum karbür elde etmek zordur; çünkü sinterleme için eklenen safsızlıklar veya reaksiyon bağlamada kullanılan silisyumda bulunan safsızlıklar bunu engeller.

Tablo 2.1: Silisyum Karbürün Tipik Özellikleri [19]

Yoğunluk, g/cm ³	3,10 – 3,22
Silisyum karbür içeriği, %	97,80
Ergime sıcaklığı (°C)	2730
Eğme mukavemeti, Mpa:	
Oda sıcaklığında	400 - 410
800°C'de	400 - 410
Vickers sertliği (HV)	3100

Sinterlenmiş silisyum karbür, seramik malzemeler içerisinde en dayanıklı olanlardan birisidir [19].

Silisyum karbürün ticarileşmesini sağlamış özelliklerinden birisi sertliğidir. Edward Goodrich Acheson 1893'te silisyum karbürü keşfettiğinde elması dahi kesebilecek bir malzeme özelliğinden bahsetmiştir. Bugün dahi silisyum karbür en etkili aşındırıcılardan birisidir. Bor karbür kadar sert değildir ancak silisyum karbür kabuksal bir bileşim sergileyerek malzeme sıyırma işlemlerinde etkili olmaktadır. Silisyum karbürün sertliği kristalografik yönlere, varolan safsızlıklara ve parlatılmış yüzeyler gibi farklı durumlara bağlı olarak değişir. Ölçüm ortamı dahi sertliği etkileyebilir [19].

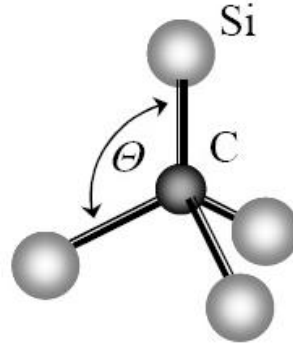
Silisyum karbürün değerli bir mücevher taş olması gerektiği söylenmektedir. Geniş bir renk dağılımına sahiptir. Renksiz (saf α /hegzagonal), sarı (saf β /kübik), yeşil (azot veya fosfor daldırılmış), mavi (alüminyum daldırılmış), kahverengi (bor daldırılmış) ve siyah (yoğun bir şekilde alüminyum daldırılmış) bunlardan bazılarıdır. Silisyum karbür manyetik özellik göstermemektedir [20].

Silisyum karbürün artan sıcaklıklarda oksitlenmesi sonucu SiO_2 'ye dönüşmesi, olumsuz bir özelliğidir. Atmosferik koşullarda 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksitlenmeye başlayan SiC'ün bu sıcaklıkların üzerindeki kullanımlarında inert atmosfer gerekmektedir. Ancak 1400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yeniden yüksek refrakterlik kazanmaktadır.

2.3.2. Silisyum Karbürün Kristal Yapısı

Sentetik bir malzeme olan silisyum karbür, polimorf olup iki farklı kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapılardan biri; 2000 °C'ye kadar sıcaklıklarda oluşan " β -SiC" elmasa benzer kübik yapı, diğeri ise; 2000 °C' den sonra oluşan " α -SiC" würtzit formundaki hegzagonal kristal yapıdır [22, 23]. " β " formunda olan silisyum karbür, sinterleme esnasında 2000 °C'a yakın sıcaklıklarda, " β " formundaki kübik yapıdan, " α "formundaki Hegzagonal kristal yapıya dönüşmektedir [24, 26] .

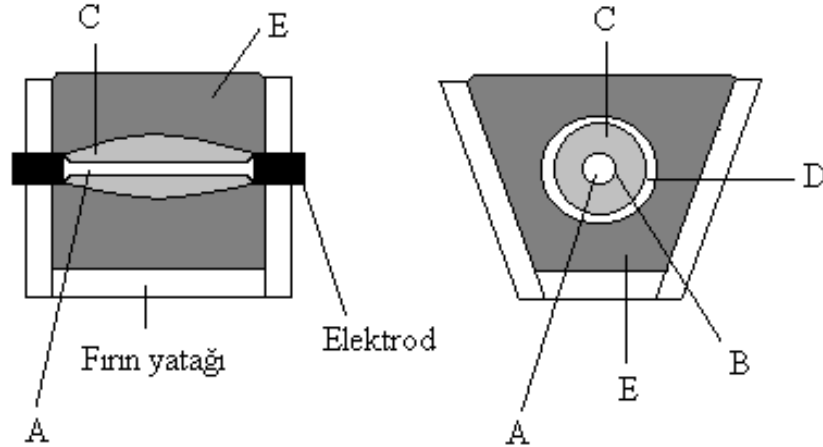
Silisyum karbürün en yaygın kullanılanı ve mühendislik uygulamalarında tavsiye edileni; kristal yapısı Şekil 2.2'de verilen elmasa benzer kübik yapılı β -SiC'dür. Şekilde görüldüğü gibi tetrahedron (dört yüzlü) kristal yapıya sahip olan SiC'de; C atomunu dörtlü koordinasyonu ile Si atomlarına güçlü kovalent bağlarla bağlanmıştır [24].



Şekil 2.2: β -SiC'ün elmas benzeri tetrahedron (dörtüzlü) kristal yapısı [21].

2.3.3. Silisyum Karbürün Üretimi

Silisyum karbürün üretimi en yaygın, “Acheson Prosesi” olarak isimlendirilen proses ile gerçekleştirilmektedir. 19. yüzyılın sonunda geliştirilen bu proses, silisyum karbür üretim tarihinin en eski alanıdır ve adını tasarımcısı olan Acheson'dan almıştır. Bu proseste: silika, karbon, sawdust ve genel tuz karışımı (% 50 Silika + % 40 Kok + %7 Silis tozu + % 3 Genel Tuz), Şekil 2.4'te görülen elektrikli fırının merkezindeki grafit çekirdeğin etrafına yerleştirilen bu karışım 2400 °C'a kadar ısıtılır ve kademeli olarak soğutulur [23, 27].



Şekil 2.3: Acheson fırının şematik görünümü [23].

A) Grafit rezistans göbek, B) Bozulmayla oluşmuş grafit, C) α -SiC tabaka, D) Tepkimeye girmemiş malzeme ve β -SiC, E) Tepkimeye girmemiş malzeme

Malzemenin miktarı ve fırın büyüklüğü gibi unsurlara bağlı olarak 2 ile 20 gün aralığında süren, aşağıda verilen eşitlikteki gibi; silika ile karbonun reaksiyonun neticesinde, silisyum karbür elde edilmektedir [23, 26]. Yüksek saflıkta silika tozu, düşük sülfür içerikli petrol koku ve 23,8 MJ / kg.lık enerji bu prosesin ana bileşenidir ve 0,45 kg. silisyum karbür eldesi için 2,3 - 3,2 kg. silika (SiO₂) gerektirmektedir [23].



Silisyum karbürün saflık oranı, elde edilen malzemenin rengini etkilemektedir. Saflık; % 98.5'un altında olursa, renk; siyah, % 99'a çıkarsa, koyu yeşil ve % 99.8'ün üzerinde ise, açık yeşil olarak gözlenmektedir. En yüksek saflıktaki silisyum karbür, çekirdeğe (elektroda) en yakın mesafede bulunur. Dış tabakada oluşan malzeme ise; öğütülüp elenerek çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere gruplandırılır ve liç prosesi ile saflaştırılmaktadır [23, 24].

İnce taneli β -SiC'ün üretimi için Acheson yöntemindeki tepkime formülü izlenerek, fırının inert atmosferinde ince taneli silika ve karbon karışımının ısıtılması ile β -SiC elde edilebilir. Bununla beraber tepkime sıcaklığının düşük tutularak (1500 - 1700 °C) α -SiC oluşumunun önlenmesi gereklidir [23].

1955 yılında Lely tarafından yüksek kalitede bulk SiC elde etmek için kristal büyüme tekniği tanıtıldı fakat bu yöntemle üretimde, geniş alan kristal yapısında meydana gelen hatalar gibi problemlerin çözülememesi fabrikasyonu imkansız kılmaktaydı. Sonrasında 1978'de Tairov ve Tsvetkov'un bu yöntemi geliştirmeye dair yaptığı çalışmalar sonucu Lely metodu modifiye edilmiştir. Bu günlerde SiC'ün epitaksiyal büyümesi için sıklıkla kullanılan teknik, gaz fazı epoksid (VPE) metodu genellikle kimyasal buhar biriktirme prosesiyle gerçekleştirilmektedir [21].

2.3.4. Silisyum Karbürün Kullanım Alanları

Yapısal seramik malzeme grubunun bir üyesi olan silisyum karbür, ileri teknoloji malzemelerine ihtiyaç duyulan çok yerlerde kullanılmakla birlikte, genel olarak saflık seviyelerine göre; metalurjik, abrazif ve sinterlenmiş ürünler amaçlı olmak üzere uygulama alanları bulmaktadır. Sinterlenmiş ürünler kendi içerisinde gruplanmaktadır.

Bunlar;

- Sinterlenmiş Silisyum Karbür (SSC)
- Nitrid Bağlı Silisyum Karbür (NBSC)
- Reaksiyon Bağlı Silisyum Karbür (RBSC).

Yüksek saflıktaki (yeşil renk) silisyum karbür, mühendislik seramiklerde, sinterleme ürünü amaçlı kullanılırken, saflığın % 97.5 veya daha düşük olması durumunda, söz konusu malzeme abrazif ve refrakter amaçlı olarak kullanılırlar. Saflığın % 90'ın altına düşmesi durumunda ise, metalurjinin çeşitli uygulamalarında kullanılmaktadırlar [24].

SiC, yüksek sıcaklıklara dayanımı ve yüksek ısı iletimi ile termal şoklara dayanıklılık göstermektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklık ısıtıcı elemanı olarak kullanımının yanı sıra yüksek sıcaklık gaz türbinlerinde, demir dışı metal üretiminde ve cam üretiminde refrakter malzeme olarak kullanılmaktadır [21].

2.4. ALÜMİNA (Al₂O₃)

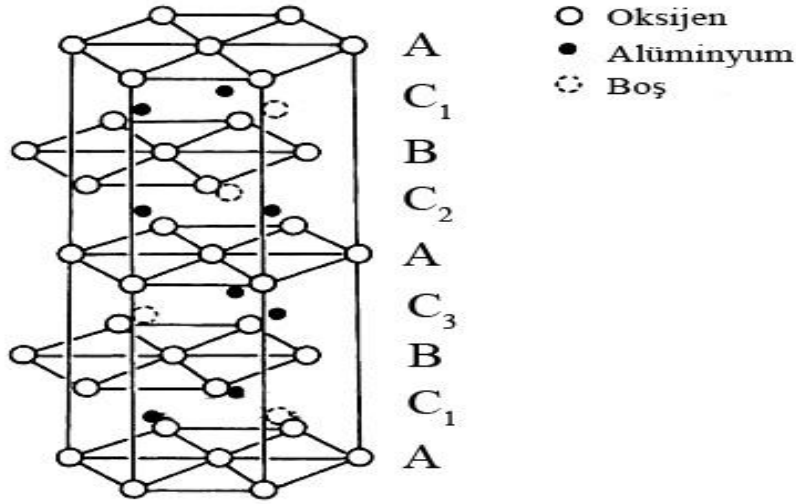
Alüminyum oksit, Al₂O₃ bileşiminde olup, teorik yoğunluğu 3,987 g/cm³, Vickers sertliği 1500–2000 Hv, ergime sıcaklığı yaklaşık 2050 °C olan ve bir çok seramik tozlarla kompozit yapmaya elverişli olan bir oksit seramik türüdür [29].

Alümina, düşük sinterleme sıcaklığı, yüksek sertliği ve uygun mekanik özelliklerinden dolayı konvansiyonel ve ileri teknoloji seramiklerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Birçok kararlı olmayan amorf yapıya sahip alüminanın hegzagonal kristal yapıya sahip olan α -Al₂O₃ yapısı, alüminanın tek kararlı yapısı olup, korundum olarak da isimlendirilmektedir [29,30].

2.4.1. Alüminanın Kristal Yapısı

Alüminanın kristal yapısı, erime sıcaklığı, yoğunluğu, ısı iletkenliği vb. özellikleri hakkında; Kingery, Gitzen, Bragg, Winkel ve Rasmussen gibi birçok bilim adamları, üretim prosesine de bağlı olarak, bünyesinde su olmayan Al₂O₃'nın kalsinasyon başlangıcından nihayetine kadar çeşitli sıcaklıklarda; α , β , γ , η , θ , κ ve χ olmak üzere, yedi farklı kristal yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu yapıların kafesleri

hakkında, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ' nın dışında diğer tipler için; kesin bir kafes tipi tespit edilemediğini öne sürmüşlerdir. Winkel ise yaptığı çalışmasında, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ' nın Hegzagonal kafes tipine sahip olduğunu (Şekil 2.4.) tespit etmiştir [29].



Şekil 2.4: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hegzagonal sıkı paket kafes yapısı. A ve B katmanları Oksijen atomları, C₁, C₂, C₃ katmanları Alüminyum atomlarını içermektedir. C katmanlarının sadece 2/3'ü doludur [26].

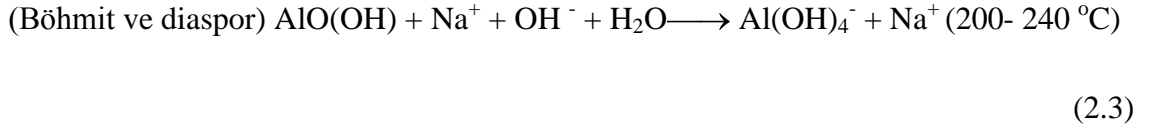
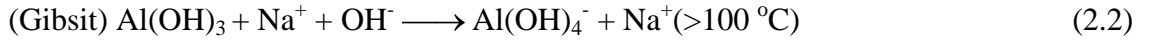
2.4.2. Alümina Tozu Üretimi

Alüminaya seyrek olarak doğada metamorfik kayalarda direkt rastlanabilir, tek kristal halinde mavi ve kırmızı renklerde (yakut ve safir görüntüsünde) doğada nadiren bulunmaktadır [31].

Alüminanın hammaddesi en fazla, hidrat alüminyum oksit, ($\text{Al}(\text{OH})_3$, AlO.OH) mineralleri şeklinde dünyanın bir çok yerlerinde çıkarılmakta olan; Gibsit, Böhmit ve Diasporit vb. şeklinde bulunurlar ve bunlara genel olarak; boksit adı verilmektedir. Alümina toz üretiminde; genellikle Bayer ve Sol-Jel prosesleri kullanılmaktadır.

Bayer Prosesi :

Alümina, önceleri alüminyum tuzlarının ısı bozunması ve boksitin soda ile karıştırılıp kalsinasyonu neticesinde üretiliyordu. Daha sonra, 1887'de geliştirilen ve "Bayer Prosesi" olarak kendi ismi ile anılan başka bir metotla üretilmeye başlanmıştır. Alümina toz üretiminde tercih edilen Bayer prosesinde, boksit minerali homojen olarak karıştırılır ve 1,5 mm'nin altına ininceye kadar öğütülür. Gibsit, böhmit ve diaspor görüldüğü gibi Na.OH çözeltisi ile karıştırılır ve çözeltiliye alınır.



Çözünmeyen oksitler süzülerek atılır ve süspansiyon 60 – 70 °C'a soğutularak, Alüminyum hidroksit çöktürülür.



Bu çökelti, “2.5” no’lu eşitlikteki reaksiyon ile, 1100-1200 °C’da kalsine edilerek kararlı olan Al₂O₃’ e dönüştürülür. Bu alümina, genellikle elektroliz yolu ile alüminyum üretiminde kullanılır.



Alümina, Bayer prosesinin haricinde, kaolin gibi Al₂O₃ içeren çeşitli minerallerden de üretilebilir. Bu durumda mineral, soda ile 1000 °C’da veya asit ile kaynama sıcaklığında reaksiyona sokularak, alümina çözeltiye alınır. Alkali, proste CO₂ ile nötralize edilir. 1000 °C’ın üstündeki kalsinasyon sonunda, alümina elde edilir [32].

Çok yüksek saflıkta Al₂O₃ üretimi ise; amonyum alüminyum sülfat gibi tuzların yüksek sıcaklıkta bozunması ve alüminyum sülfat çözeltisinden alüminyum sülfatın kontrollü çöktürülüp, kalsinasyonu ile elde edilmektedir [32, 33].

Sol - Jel Metodu:

Bu metot, çok yüksek kimyasal saflıkta, mikron altı ve nanoboyutlu düşük tane büyüklüğüne sahip alümina üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntemde, alüminyum alkoksit çözeltisinden elde edilen alüminyum hidroksit (AlOOH böhmit) jeli oluşturulur ve bu jel 85-90 °C’ da kurutulup, 1200 °C’ de kalsine edildikten sonra, Al₂O₃ elde edilir [34].

2.4.3. Alüminanın Kullanım Alanları

Teorik veya teorik yoğunluğa yakın bir değere sinterlenen saf alümina seramikler; yüksek sertlik ve aşınma mukavemeti, düşük sürtünme katsayısı, tüm kimyasal ortamlarda korozyon mukavemeti ve termodinamik kararlılık gibi üstün özellikler göstermektedirler [29]. Bu özelliklerden dolayı, alümina seramikleri;

- Elektrik-Elektronik endüstrisinde: Buji seramiği, sodyum buharlı lambaların flamanı ve yüksek frekans tüpü bağlantı parçaları yapımında,
- Makina Mühendisliğinde: Pompa parçalarında, kesici takımlarda, tekstil makinelerinin çeşitli aksamalarında, sızdırmazlık elemanlarında,
- Tıp Sektöründe: Kalça eklemi ve eklem yuvasının implantasyonu ile, çeşitli ortopedik aksamın yapımında,
- Savunma Sanayinde: Çeşitli araçların ve kişilerin koruyucu zırhlarında, motor parçalarında, türbin yataklarında, savaş gemilerinin suya temas eden kısımlarının kaplanmasında kullanılmaktadır [29].

2.5. SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ALÜMİNA ÜRETİMİ

Sol -jel yöntemi ile alümina üretimi, başlıca dört aşamada gerçekleşmektedir:

- Alüminyum alkoksitin hidrolizi,
- Saydam bir sol eldesi için peptizasyon,
- Jel oluşumu,
- Alümina eldesi.

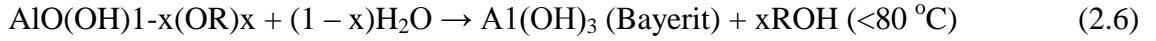
2.5.1. Alüminyum Alkoksitin Hidrolizi

Alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit veya alüminyum sekonder bütoksit gibi alkoksitler kullanılmaktadır. Hidroliz işlemi, alkoksitlerin suyla beslenmesi ve kuvvetli karıştırma ile gerçekleşmektedir. Destile su ile sıcak ortamda (> 80 °C) yapılan çalışmada kullanılan su miktarının alkoksite göre bir hayli fazla olması gerekmektedir [35, 36].

Hidroliz hızının etkilendiği faktörler:

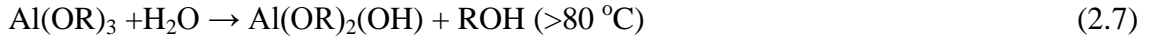
- Su miktarı,
- Katalizör tipi,
- Solvent konstantrasyonu,
- Sıcaklıktır.

Hidroliz aşamasında soğuk su kullanıldığında, istenmeyen reaksiyon:



Meydana gelerek, amorf bayerit oluşmaktadır.

Hidroliz aşamasında, sıcak su kullanıldığında ise:



reaksiyonu sonucu, arzu edilen hidrolize alkoksit elde edilmektedir [26].

2.5.2. Peptizasyon

Peptizasyon işlemi, çökeltilerin bir çözücü etkisiyle dağıtılmasıdır. Bu çökeltilerin dağıtılması ile bir kolloidal sol (böhmitik sol) hazırlanmış olur. Peptizasyon işlemi için uygun elektrolit kullanılmalıdır. Elektrolit, taneciklerin elektriksel yüklerini dengeleyerek, taneciklerin tekrar çökmesini engellemektedir [33].

Bir çökelti, negatif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa; OH⁻ iyonları ile, pozitif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa; H⁺ iyonları ile peptizleştirilebilmektedir. Karışımın pH değeri, eklenecek asit miktarı ile ayarlanabilmektedir. Bu miktar, hidroksitleri toz haline çevirip çözülmelerine yetecek miktardan çok az olmalıdır. Çökeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa, peptizasyon oluşmamaktadır [37].

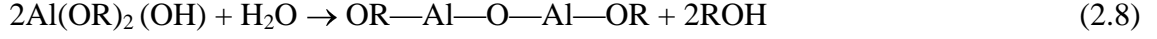
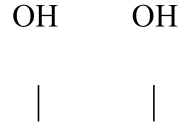
Tablo 2.2: Asitlerin, alüminyum hidroksit üzerindeki peptizasyon etkisi [35]

Kullanılan Asit	Formülü	Peptizasyon Etkisi
Nitrik	HNO ₃	Berrak sol
Hidroklorik	HCl	Berrak sol
Perklorik	HClO ₄	Peptizleşmemiş
Hidrofluorik	HF	Peptizleşmemiş
İyodik	HIO ₄	Peptizleşmemiş
Sülfürik	H ₂ SO ₄	Peptizleşmemiş
Fosforik	H ₃ PO ₄	Peptizleşmemiş
Borik	H ₃ BO ₃	Peptizleşmemiş
Asetik	CH ₃ COOH	Berrak sol
Triklorasetik	CCl ₃ COOH	Berrak sol
Monoklorasetik	CH ₂ ClCOOH	Bulutumsu
Formik	HCOOH	Bulutumsu
Oksalik	H ₂ C ₂ O ₄ . 2H ₂ O	Peptizleşmemiş
Ftalik	C ₈ H ₄ O ₃	Peptizleşmemiş
Sitrik	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ . H ₂ O	Peptizleşmemiş
Karbolik	C ₈ H ₃ OH	Peptizleşmemiş

Yapılan araştırmalar sonucu, asit cinsinin, pH değerinden daha önemli olduğu saptanmıştır. Örneğin, H₂SO₄ veya HF ilavesinin, pH değeri ne olursa olsun herhangi bir olumlu etkisi görülmemiştir. Asit / alkoksit oranı da önemli olup sonuca etki etmektedir [26].

Yoldaş [33], 1 mol alüminyum sekonder butoksitin 75 °C' deki 100 mol su içerisinde hidrolizi ile oluşan karışıma, 0,0154 ile 0,246 mol arasında değişen miktarlarda HCl ilavesi yapmıştır. Numunelerin üstü kapatılarak 95 °C' deki fırına yerleştirilmiş, farklı aralıklarla incelemiş ve saydam bir sol elde etmek için gereken parametreleri belirlemiştir.

Peptizasyon sırasında;



reaksiyonu gerçekleşmekte ve berrak sol elde edilmektedir. İşlem esnasında üstü kapalı kapların kullanılması ve kuvvetli karıştırma peptizasyonu hızlandırmaktadır [36].

2.5.3. Jel Oluşumu

Jel, sıvısı fazla olan katı ve sıvı fazlar arası bir sistemi ifade etmektedir. Jelleşme olayı, kolloid taneciklerinin şekilleriyle yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller, birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla tutunarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan çatı şeklinde dokular oluşturmaktadırlar. Peptize solün 90 °C’ de bekletilmesiyle jel elde edilmektedir ve 300 °C’ ye kadar kararlı kalmaktadır [35].

2.5.4. Alümina Eldesi

Bu jelin farklı sıcaklıklardaki ısıl işlemi ile $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (≤ 475 °C), $\delta\text{-}\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (≤ 1100 °C) ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (> 1100 °C) elde edilmektedir. Isıl işlem sırasında çözüldüden kalan su ve organik malzemeler uzaklaştırılmaktadır. Bağlanma işlemi sırasında çatlamayı önlemek için yavaş, kontrollü ısıtma yapılmalıdır [26, 37].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. SOL-JEL YÖNTEMIYLE ALÜMİNA/SİLİSYUM KARBÜR NANOKOMPOZİT TOZLARININ HAZIRLANMASI

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal ham malzemeler ve özellikleri Tablo 3.1'deki gibidir:

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan ham malzemeler ve özellikleri.

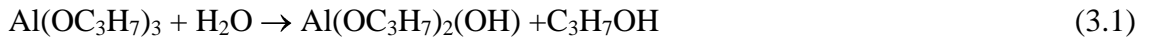
	AIP (Alüminyum izopropoksit)	Silisyum karbür nano tozu	Hidroklorik Asit
Kalite	Aldrich	Aldrich	Aldrich (%37 Merck)
Kimyasal Formül	$Al(OC_3H_7)_3$	SiC	HCl
Safılık	--	%97,5 SiC	%37
Molar Ağırlık (g/mol)	204	40,1	36,5
Tane boyu	--	< 100 nm	--
Yoğunluk (g/cm ³)	1,035	3,217	1,477
Bulk yoğunluk (g/cm ³)	--	0,069	--
Yüzey alanı (m ² /g)	--	70-90	--
Ergime noktası (°C)	128-133	2.700	--
Fiziksel yapı	--	%3-15 amorf faz içeren β -SiC	--

3.1.1. Çözeltinin (Sol) Hazırlanması

Alümina kaynağı başlangıç alkoksit malzemesi olarak, toz halindeki AIP (alüminyum izopropoksit ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) Aldrich, $\geq \% 98$) kullanılmıştır. Sol-Jel yöntemiyle $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eldesi için, 15 : 0,2 (saf su / alüminyum izopropoksit) mol oranı kullanmıştır.

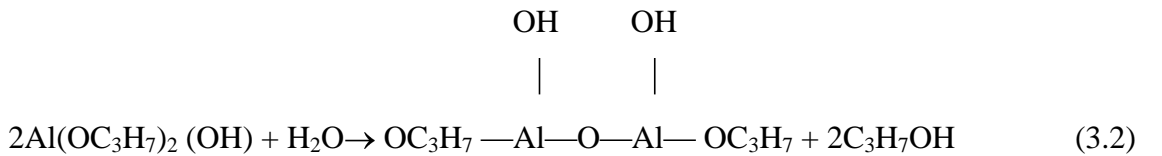
Böhmitik sol eldesi için Şekil 3.1'deki düzenekte gürüldüğü gibi, 4 boyunlu 1000 ml hacmindeki reaktöre 540 ml saf su konulup, manyetik karıştırıcı ısıtıcıyla $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmıştır. Ardından içerisine 81,6 g AIP ilave edilip, 1 saat süreyle karıştırılmaya devam edilerek AIP'nin çözündürülmesi sağlanmıştır [35, 38, 39].

Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir [35, 38, 39] :

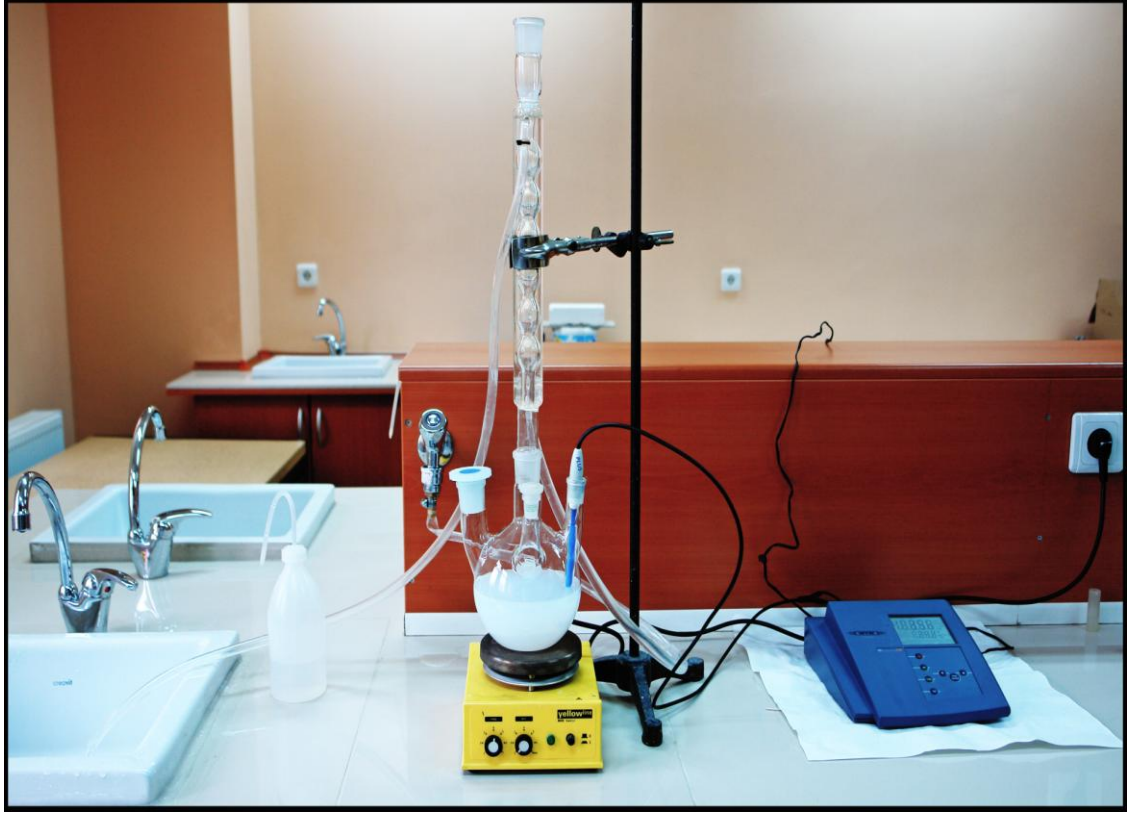


İyi bir karışım sağlandıktan sonra peptizleşmenin gerçekleşmesi için $\% 10$ 'luğa seyreltilen HCl'den ($\% 37$ Merck) çözeltiye kademeli olarak 15 dakika aralıklarla toplamda 40 ml $\%10$ 'luk HCl ilave edilmiş ve $\text{pH}=2,3$ 'e ayarlanmıştır. Ardından sol, saydam bir çözelti elde edilinceye kadar (~ 1 saat süreyle) karıştırılmıştır [39].

Peptizasyon aşamasının kimyasal reaksiyonu şu şekilde gerçekleşmektedir:



Bu şekilde böhmitik (AlOOH) sol hazırlanmıştır.



Şekil 3.1: Solün hazırlanması sırasında kullanılan düzenek.

3.1.2. Öncül Alümina/SiC Nanokompozit Tozlarının Eldesi

Elde edilen böhmitik sol içerisine başlangıçta kullanılan AIP'nin ağırlıkça %5'i oranında Aldrich kalite nanoboyutlu SiC tozları (<100 nm) ilave edilerek mekanik karıştırıcıda homojen bir dağılım oluşana kadar 90 dakika süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen karışımın jelleşmesi için etüvde 100 °C'de 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen böhmüt/SiC karışım jeli dört parçaya ayrılarak direkt ısıtıcılı Nabertherm markalı C42 model ısıtma ve atmosfer kontrollü fırında 10 °C/dak ısıtma hızıyla 550, 1000, 1300 ve 1600 °C gibi farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle argon atmosferinde (6lt/dak.) kalsine edilmiştir [8, 10] . Bu şekilde öncül Al₂O₃/SiC nanokompozit karışım tozlarının eldesi sağlanmıştır.

3.1.3. Öncül Alümina/SiC Nanokompozit Tozlarının Karakterizasyonu

XRD Analizi

Elde edilen tozların faz yapılarını belirlemek ve özellikle alüminanın faz dönüşümlerinin gerçekleşip/gerçekleşmediğinin belirlenmesinin yanısıra yüksek sıcaklıkta oksitlendiği bilinen SiC'ün yapıda bu yolla zarar görüp/görmediğinin

anlaşılması için Cu - K_{α} monokromatik ışını kullanılan Rigaku D/Max – 2200 / PC marka cihazda XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

TGA Analizi

SiC, yüksek sıcaklıklarda (~700 – 1300 °C) arasında oksitlenen bir malzemedir. Alümina/SiC kompozit eldesiyle, alümina kaplanmış SiC tozu üretilerek bu sorunun ortadan kaldırılması veya azaltılması çalışmanın ana amaçlarından birisidir.

Termogravimetrik analizler için SDT Q600 (Simultane DSC/TGA) cihazından yararlanılmıştır. Yapılan çalışmalarda; saf SiC nano tozları hem kuru hava hem de indirgeyici argon atmosferinde olmak üzere iki farklı şekilde TGA analizi yapılarak karakterize edilmiştir.

Daha sonra Al₂O₃ kaplanmış SiC karışım toz numunelerinden; 100 °C’de kurutulan (AS100) ile 550 (AS550) ve 1600 °C’de (AS1600) kalsine edilmiş nanokompozit toz numunelerine kuru hava atmosferinde 10 °C/dak. ısıtma hızı ile 1400 °C ‘e kadar çıkılarak TGA analizleri yapılmıştır. Böylece alümina ile kaplanmasının SiC’ün oksidasyon direncine katkısı anlaşılmaya çalışılmıştır.

Son olarak 1600 °C’de (AS1600) kalsine edilen numuneye kuru hava atmosferi altında 1400 °C’e kadar 5, 10 ve 15 °C ısıtma hızlarında TGA analizleri yapılarak bu defa ısıtma hızının alümina kaplanmış SiC’ün oksidasyon direncine katkıları incelenmeye alınmıştır.

SEM/EDS Analizi

Elde edilen kompozit tozlarının ve nihayetinde kompozit yapıların mikro yapı incelemeleri (taramalı elektron mikroskobu, SEM), Jeol marka JSM 5600 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Enerji dağılımlı spektrometre (EDS) Analizleri ise Jeol JSM 5600’a entegre edilmiş XRF marka 550I modeli cihazda gerçekleştirilmiştir.

3.2. ALÜMİNA/SiC NANOKOMPOZİT YAPILARIN HAZIRLANMASI

3.2.1. Öğütme

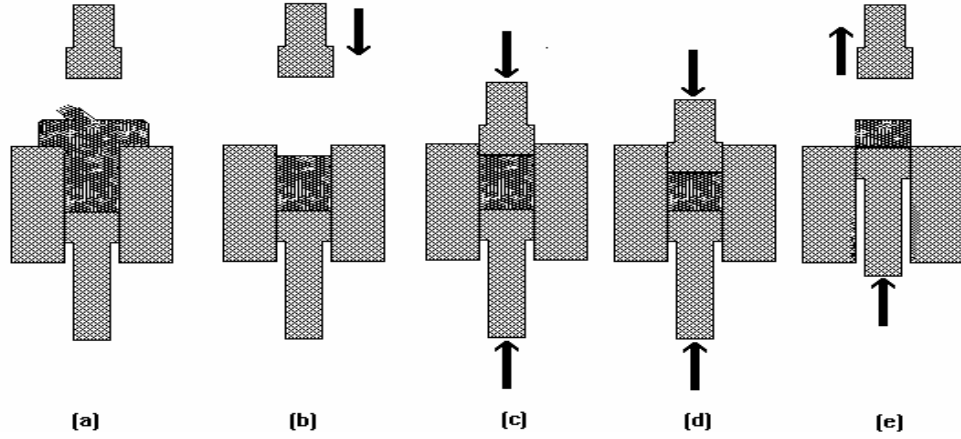
Öğütme işlemi, taneleri istenen boyuta getirmek için uygulanan bir yöntemdir. İleri seramik teknolojisinde nano boyutlu ve mikronaltı tozlar gerekli olduğundan, öğütme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Öğütme işlemi yaygın olarak; attritör değirmenler, vibrasyonlu değirmenler, bilyeli değirmenler, hava basınçlı öğütme sistemleri, agat havan kullanılmalarıyla gerçekleştirilmektedirler [29].

550, 1000, 1300 ve 1600 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle argon atmosferinde kalsine edilmiş öncül Alümina/SiC nanokompozit tozları, Retsch marka RM 200 model motorlu agat havan öğütücüde 2 saat süreyle öğütülmüştür.

3.2.2. Şekillendirme İşlemi

Seramik tozlarının şekillendirilmesinde yaygın olarak aşağıda belirtilen yöntemler kullanılmaktadır. Şekillendirme işlemi şekillendirilecek ürünün üretimi ve özellik beklentilerinin karşılanması açısından oldukça önemlidir.

Kuru presleme tekniği (Şekil 3.2), basit şekilli seramikler için en ekonomik yöntemdir. Basit şekilli ve 1 mm ile 500 mm arasındaki ölçülerde olan parçaların üretimi için sınırlandırılmış olan bu yöntemde, hidrolik ve mekanik olmak üzere yarı ve tam otomatik olarak çalışan presler kullanılmaktadır. Kuru presleme ile şekillendirilen numunelerin kalıba temas eden yüzey bölgeleri, iç kısmına göre daha yoğun bir yapıya sahiptir [40].



Şekil 3.2: Kuru presle kalıplama şematik gösterimi [40].

Meydana gelen bu yoğunluk farkı, sinterleme esnasında farklı büzülmelere ve içyapı çatlaklarına neden olabilmektedir. İçyapıda oluşabilecek bu tip hataların oluşmaması için aşağıda belirtilen üç şartın beraber gerçekleşmesi gerekir [40].

- Kalıba doldurulan tozların tamamen homojen dağılmaları gerekmektedir.
- Homojen bir sıkıştırma temin edilmelidir.
- Parçanın kalıptan çıkarılması esnasında deformasyona uğramaması gerekir.

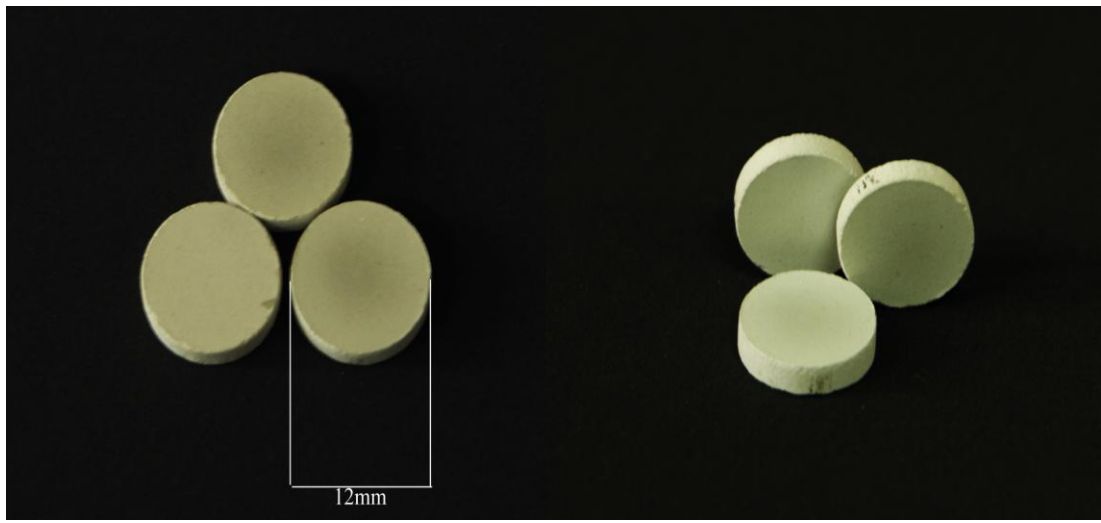
Hidrolik pres ile şekillendirmede, kalıp zımbası her stokla, malzemeyi aynı basınçla sıkıştırır. Sıkıştırma işlemi kalıba konulan tozun miktarına bağlı değildir. Preslenen malzemenin yoğunluğu toz miktarına bağımlı olmadığından, kullanılan tozun miktarı Şekil 3.2’de şematik olarak görüldüğü gibi sadece numunenin kalınlığını değiştirmektedir.

İzostatik presleme, bir toz kütesine veya ön şekillendirilmiş bir parçaya bütün yönlerden eşit şekilde basınç uygulaması ile gerçekleştirilen bir şekil verme yöntemidir. İzostatik preslemede eşit basınç uygulaması ile taneler arasındaki temas noktaları artarak reaksiyonun ilerlemesi hızlanmaktadır. Bu yöntem ayrıca kalıp iç yüzeyi ile sürtünmeyi de azaltmaktadır [26].

Kuru preslemeye benzeyen oda veya ortam sıcaklığında kuru preslemeye göre yüksek basınç altında yapılan izostatik presleme, soğuk izostatik presleme (CIP) olarak isimlendirilirken yüksek sıcaklıkta yapılan izostatik presleme ise sıcak izostatik presleme (HIP) olarak bilinmektedir. CIP’de kompakt hale getirilmiş olan parçaya, bir

yüksek sıcaklık sinterlemesi uygulanarak daha yüksek yoğunluğa sahip ürünler elde edilmektedir. HIP yönteminde ise toz küllenin sıkıştırılması ve sinterlenmesi aynı anda gerçekleşmektedir. Ayrıca CIP’de basınç geçirici ortam olarak çeşitli sıvılar kullanılırken HIP’de ise inert gazlar kullanılmaktadır [40].

Deneyleerde elde edilen alümina/SiC kompozit tozlarından 0,8’er gram tartılarak kuru presle kalıplama yöntemiyle, 12 mm çaplı silindirik kalıpta, 0,4 MPa basınç altında preslenmiştir. Hazırlanan numuneler, Şekil 3.3’te görülen şekle sahiptir.

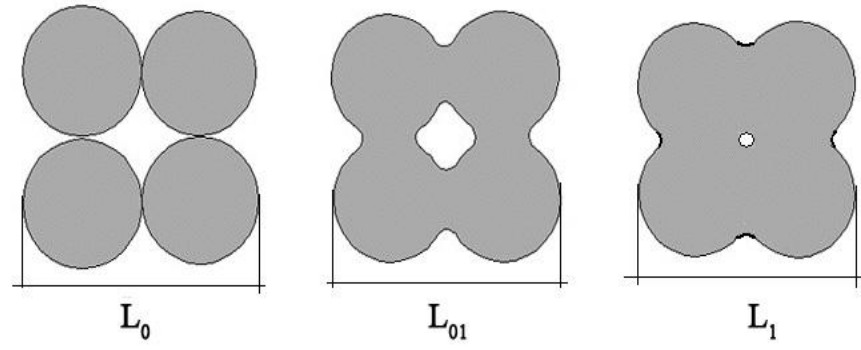


Şekil 3.3: Kuru presle şekillendirilmiş Alümina/SiC nanokompozit numuneler.

3.2.3. Sinterleme

Sinterleme, preslenmiş malzemelere uygulanan ısıl bir işlem olarak tanımlandığı gibi, presleme esnasında şekillendirilen parçaya uygulanan bir işlem olarak da tanımlanabilmektedir [41].

Sinterlemede amaç; difüzyon, basınç ve ısının tesiriyle, cismin bünyesinde mevcut olan boşluğun ortadan kaldırılmasıdır. Sinterleme mekanizması, tamamen ısı ve kütle taşınımı olayına dayanmaktadır. Kütle taşınımını kolaylaştırmak için mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılmalıdır. Sinterleşmeyi sağlayan itici güç; yüksek sıcaklıklarda yüzey enerjisinde meydana gelen azalmadır. Yüzey enerjisinde azalma meydana geldikçe difüzyon hızı artar ve özellikle karşılıklı atomların difüzyonu şeklinde olmak üzere, birbirleriyle temas halinde olan tozlar arasında Şekil 3.4’te görüldüğü gibi bir boyun bölgesi oluşur ve tozlar birbirine nüfuz eder [29, 41].



Şekil 3.4: Sinterlemede taneler arasında meydana gelen büzülme [22].

Sinterleme, malzemenin cinsine, numunenin şekline ve büyüklüğüne bağlı olarak değişik metotlarla gerçekleştirilebilir. Sinterleme metotları, genel olarak; katı-, sıvı- ve buhar fazı reaksiyon sinterlemesi olmak üzere üç grupta toplanmışlardır [29, 41].

Kuru presle kalıplama işleminden sonra elde edilen 12 mm çapındaki silindirik numuneler, 1600 °C'de 3 saat süreyle sinterlenmiş ve bu şekilde Alümina/SiC nanokompozit yapılar elde edilmiştir.

3.3. GÖZENEK, SU EMME VE BULK YOĞUNLUK TAYİNİ

Silindir şeklindeki alümina/SiC nanokompozit numunelerin açık gözenek ve su emme oranını belirlemek için Archimedes (Arşimet) Prensibi'ne dayalı DIN 51056 [42] normuna uygun deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kuru ağırlıkları tartılan numuneler, su dolu bir kap içerisine konarak 4 saat kaynatılmıştır. Kaynatma sonrasında, su ile doymuş ağırlıkları alınmıştır. Daha sonra, numunelerin suya daldırıldıkları haliyle ölçülen askı ağırlıkları tartılmış ve kaydedilmiştir. Deneylerde her numune tipinden üçer örnekle çalışılmış ve ortalama değerleri dikkate alınmıştır. Açık gözeneklilik ve su emme oranları, Eşitlik 3.4 ve 3.5'e göre hesaplanmıştır.

Numunelerin bulk yoğunlukları, DIN 51065 [43] normuna uygun olarak eşitlik 3.6'ya göre hesaplanmıştır.

Gözenek, malzemenin mukavemet, ısı iletimi ve termal şok gibi özelliklere etkileri bakımından belirlenmesi ve düşük tutulması istenen önemli bir parametresidir [44].

Numunelerdeki toplam gözenek (açık ve kapalı gözenekler dahil) teorik yoğunluk (d) ve bulk yoğunluğuna (d_b) bağlı olarak hesaplanmaktadır.

$$\% \text{Toplam gözenek} = [(d - d_b) / d] \times 100 \quad (3.3)$$

DIN 51056'da [42] esasları belirtildiği şekilde gerçekleştirilen yöntemde su ve refrakter birlikte kaynatılmaktadır. Böylece suyun malzemenin açık gözeneklerinden içeriye sızması sağlanmaktadır.

$$\% \text{ Açık gözenek} = [(M_D - M_K) / (M_D - M_A)] \times 100 \quad (3.4.)$$

M_D : Su ile doymuş ağırlık (g)

M_K : Kuru ağırlık (g)

M_A : Askı ağırlığı (su içindeki ağırlığı) (g)

$$\% \text{ Su emme} = [(M_D - M_K) / (M_K)] \times 100 \quad (3.5)$$

Yine aynı veriler kullanılarak DIN 51065'e [43] göre bulk yoğunluk tayini yapılmaktadır.

$$d_b = [(M_K) / (M_K - M_A)] \times \rho_{su} \quad (3.6)$$

d_b : Bulk yoğunluk (g/cm^3)

ρ_{su} : Suyun yoğunluğu (g/cm^3)

3.4. SERTLİK VE KIRILMA TOKLUĞU ÖLÇÜMÜ

Kırılma tokluğu ve sertlik ölçümleri için sinterleme işlemini takiben numuneler bakalite alınmış ardından tane boyutu 120, 180, 240, 320, 400, 600, 800 ve 1200'lük Buehler-Met marka abrasiflerin kullanımıyla zımparalanarak, yüzeyleri metalografik işlemlerle hazırlanmıştır.

Clemex marka mikro sertlik cihazlarında Vickers sertliklikleri ölçümünün yanı sıra kırılma indentasyon tekniği ile oluşan mikro çatlaklar izlenerek, kırılma tokluğu indisi hesaplamasına gidilmiştir. Bu amaçlarla numune yüzeyine 0,981 N yük uygulanarak ölçümler gerçekleştirilmiş ve numune yüzeyinde; Şekil 3.4'te görülen piramit izi ve bu

izin köşelerinden itibaren uzanan çatlaklar oluşturulmaya çalışılmıştır. Vickers sertliği ölçümü ISO standardı 14705'e göre aşağıda açıklandığı gibi yapılmaktadır.

3.4.1. Sertlik Ölçümü

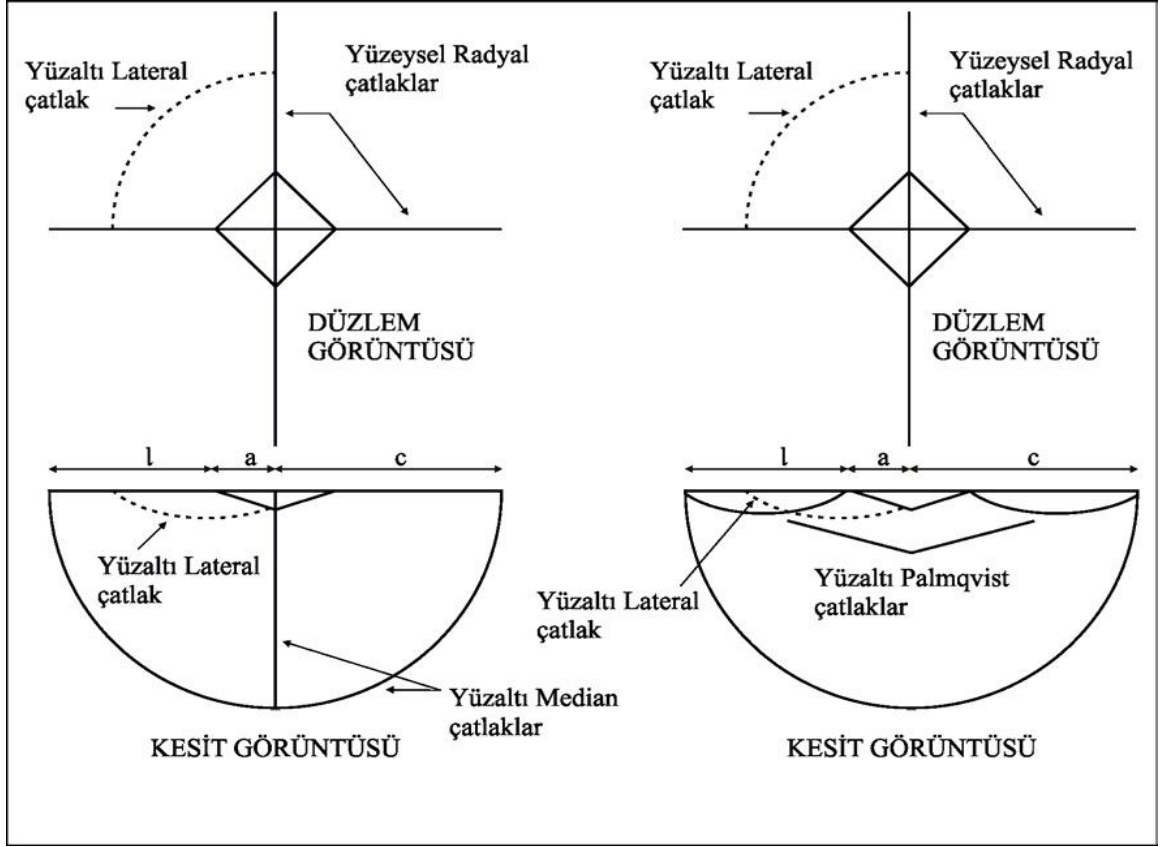
Seramik malzemelerin mikro sertliklerinin ölçümünde, Vickers sertlik ölçme metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. 136°'lik elmas piramit ucun kullanıldığı bu metotta, F: Numuneye uygulanan yük (N), H: Sertlik (N/mm², MPa), d_k: Numune yüzeyinde oluşan kare piramit izin köşegen uzunluğu (mm) olmak üzere, sertlik; "3.7" no'lu eşitlik yardımı ile hesaplanmaktadır [40, 41].

$$H = 1,84 \times F/d_k^2 \quad (3.7)$$

3.4.2. Kırılma Tokluğu İndisi Ölçümü

Sert malzemelerin kırılma tokluğunun belirlenmesinde, Kırılma İndentasyon Tekniği (Indentation Fracture) yaygın olarak kullanılan bir methodur. Mikro sertlik ölçüm yöntemiyle yapılan deneyde yüzeye açık çatlak oluşturulması gerekmektedir. Bu çatlağın uzunluğu, oluşan indent izinin yarı diagonal uzunluğunun iki katından büyük olması gereklidir. Çatlak boyu, indent merkezinden başlayıp çatlak ucuna kadar olan uzaklığı kapsamaktadır [45, 46].

Bu yöntemde, sertlik ölçme cihazının elmas piramit ucu, parlatılmış seramik malzeme yüzeyine belli bir yük ile uygulanır. Yükün uygulandığı malzemenin yüzeyinde, Şekil 3.5'te görülen iz ve bu izin köşelerindeki çatlaklar oluşur.



Şekil 3.5: Vickers indantasyon tekniğinde kullanılan Piramidin oluşturduğu iz [47, 48].

İzin köşegenler arası uzunlukları ve çatlığın boyları ölçülür ve eşitlik (3.8) yardımı ile kırılma tokluğu hesaplanır [47, 48].

$$K_{IC} = 0,016 \times (E / H)^{0,5} (F / C_b^{1,5}) \quad (3.8)$$

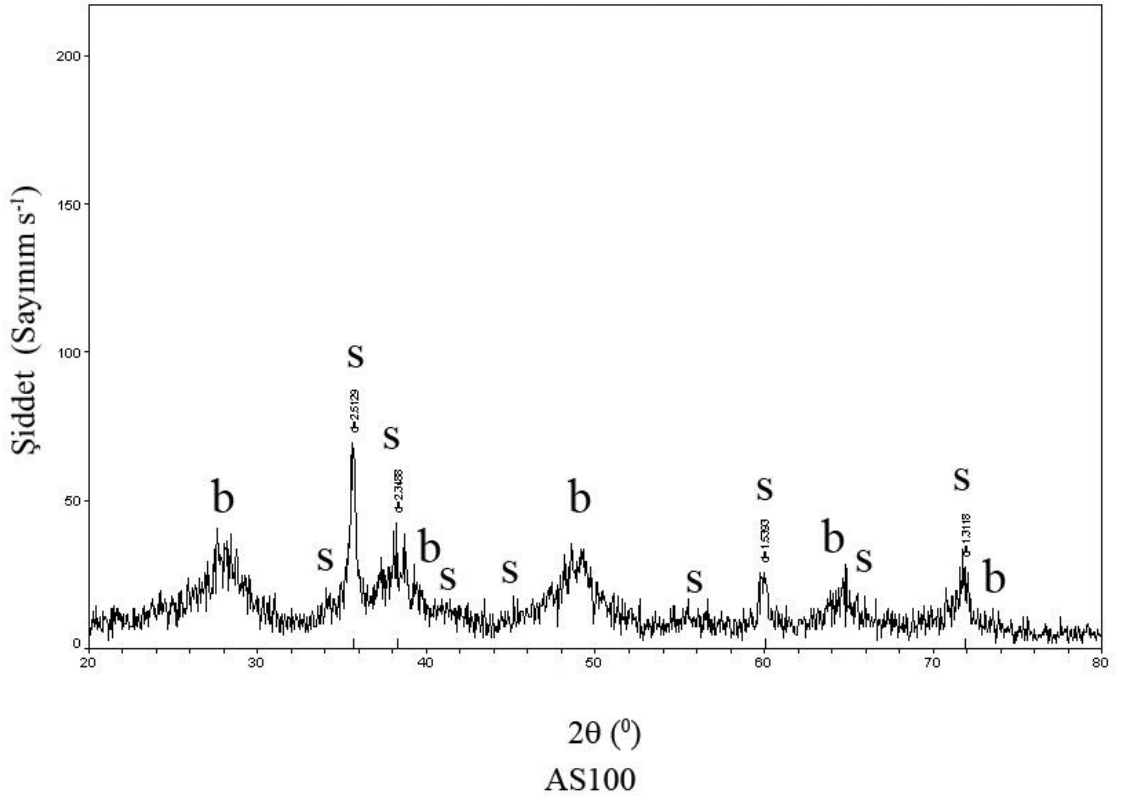
Sertlik hesaplanmasında kullanılan bu izlerin köşelerinden uzanan çatlakların uzunlukları ölçülmüş ve malzemenin elastisite modülü; E (GPa.), sertliği; H (GPa), yüzeye uygulanan yük; F (N), Çatlak Boyu; C_b (mm) bilgilerine bağlı olmak üzere aşağıdaki eşitlik yardımı ile kırılma tokluğu hesaplanabilmektedir [26]. Nanokompozitin E-modülü, karışım kuralı uygulanarak belirlenmektedir.

4. BULGULAR

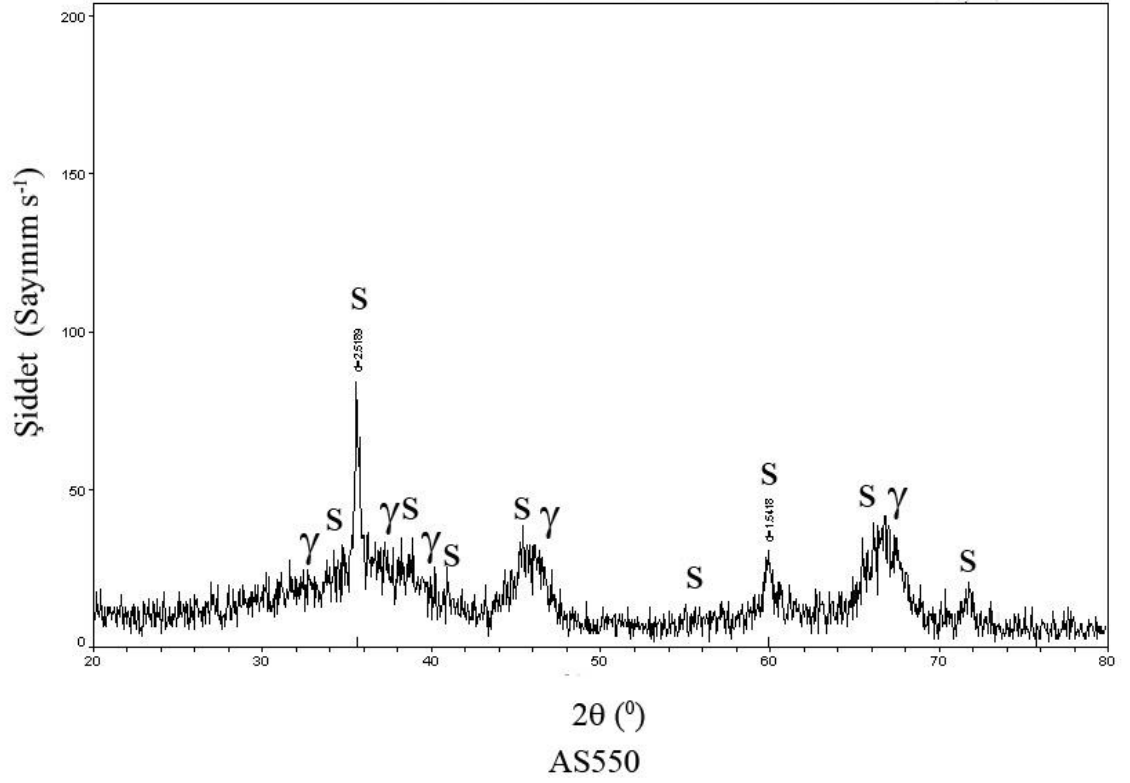
4.1. ALÜMİNA/SİC NANOKOMPOZİT TOZLARININ XRD VE TGA SONUÇLARI

4.1.1. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD) Sonuçları

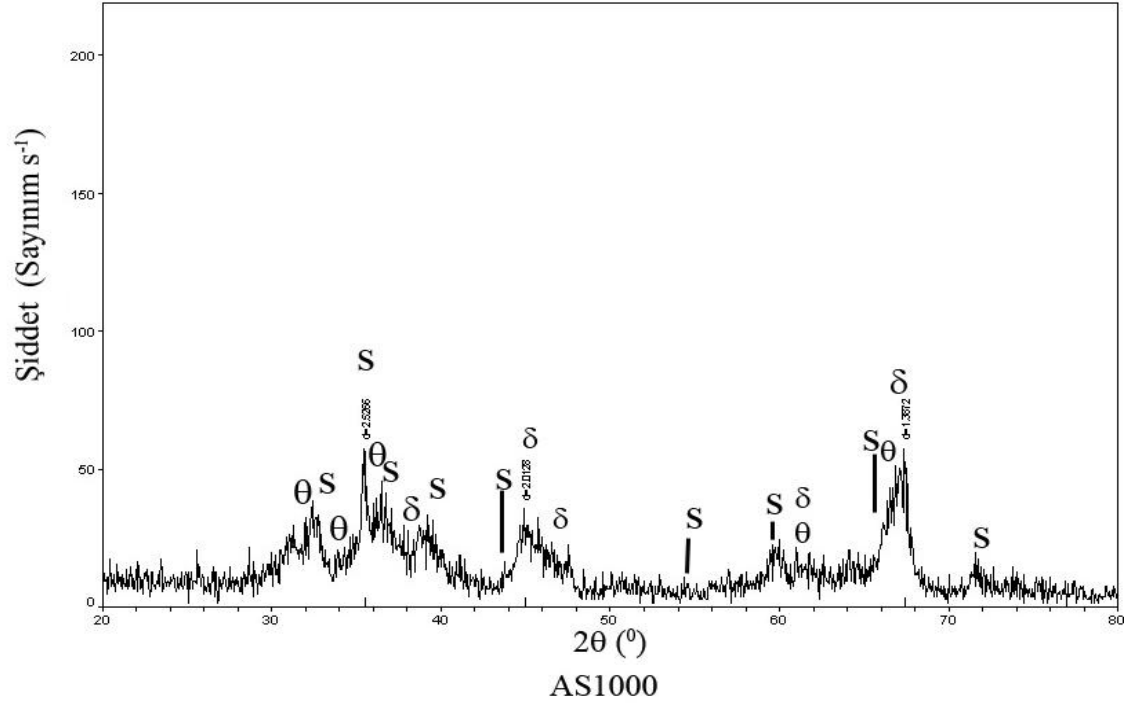
Rigaku marka cihazda 550, 1000, 1300, 1600 °C’de kalsine edilmiş nanokompozit tozları ile 100 °C de 48 saat bekletilen nanokompozit toz numune üzerinde XRD Analizleri yapılmıştır. Kıyaslamalı olarak incelenebilmesi için eşit şiddette çekilerek elde edilen piklerin sonuçları, Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5’te verilmiştir.



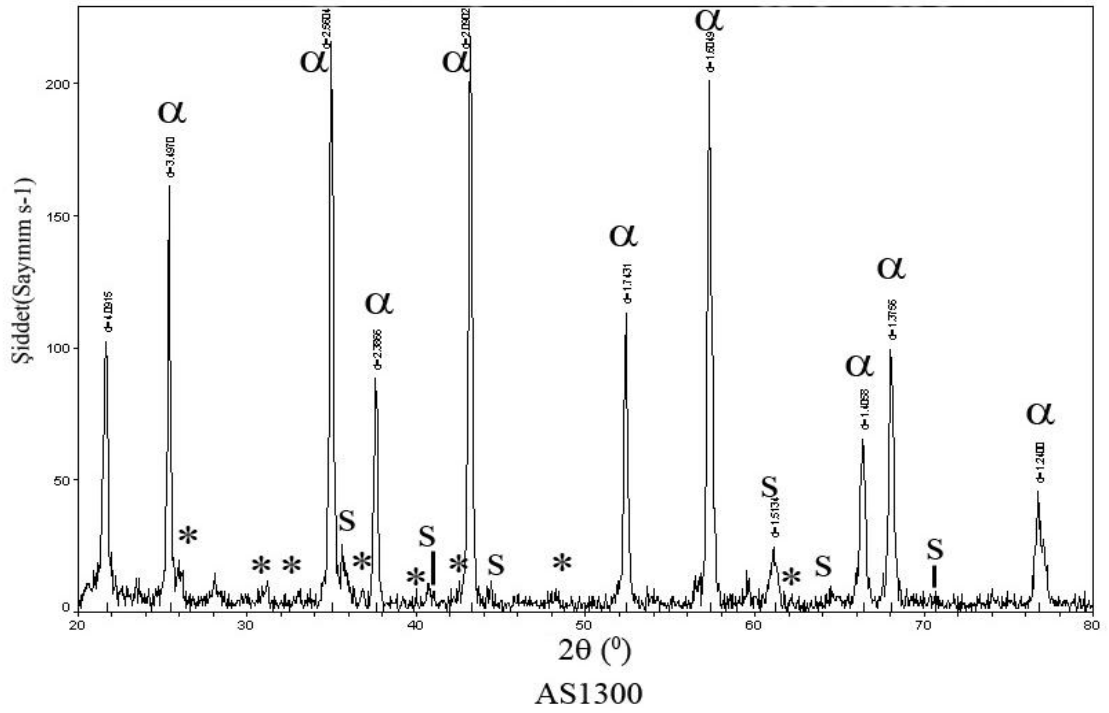
Şekil 4.1: 100 °C’de ısıl işlem görmüş AS100 toz numunesinin XRD analizi sonucu (s: β-SiC, b:böhmit). (PDF# 29-1129 SiC)



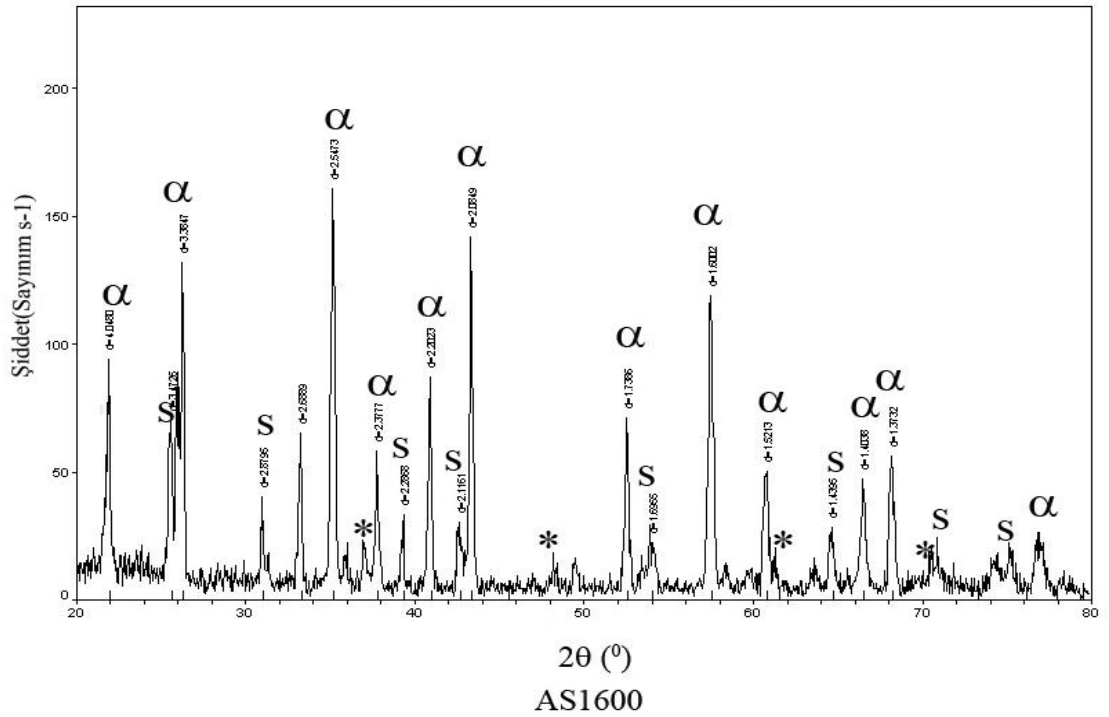
Şekil 4.2: 550 °C’de ısıl işlem görmüş AS550 toz numunesinin XRD analizi sonucu
(s: β -SiC, γ : yarı kararlı Al_2O_3 fazı) (PDF# 29-1129 SiC)



Şekil 4.3: 1000 °C’de ısıl işlem görmüş AS1000 toz numunesinin XRD analizi sonucu
(s: β -SiC, δ, θ : yarı kararlı Al_2O_3 fazı) (PDF# 29-1129 SiC)



Şekil 4.4: 1300 °C'de ısıtılmış AS1300 toz numunesinin XRD analizi sonucu (s: β -SiC, α : kararlı Al_2O_3 fazı, *: kararsız alümina ve $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ kristal fazları) (PDF# 29-1129 SiC, PDF#88-08269 α -Alümina).



Şekil 4.5: 1600 °C'de ısıtılmış AS1600 toz numunesinin XRD analizi sonucu (s: β -SiC, α : kararlı Al_2O_3 fazı, *: kararsız alümina ve $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ kristal fazları) (PDF# 29-1129 SiC, PDF#88-08269 α -Alümina)

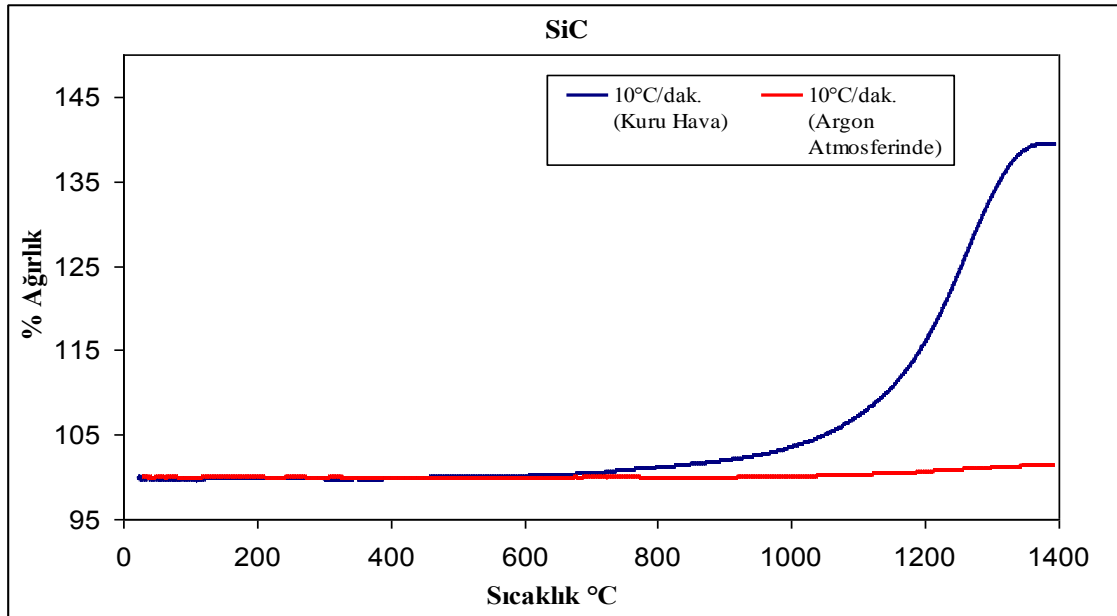
Kompozit toz karışımlarından elde edilen XRD sonuçlarının özeti, Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş Alümina/SiC nanokompozit tozlarının faz yapıları özet tablosu

Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Sol-Jel ile üretilmiş Alümina/SiC tozlarının faz yapıları
100	AlOOH (böhmit) ve β -SiC
550	γ -Al ₂ O ₃ ve β -SiC
1000	δ -Al ₂ O ₃ , θ -Al ₂ O ₃ ve β -SiC
1300	α -Al ₂ O ₃ , β -SiC ve (δ -, θ -Al ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ .xSiO ₂)
1600	α -Al ₂ O ₃ , β -SiC ve Al ₂ O ₃ .xSiO ₂

4.1.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

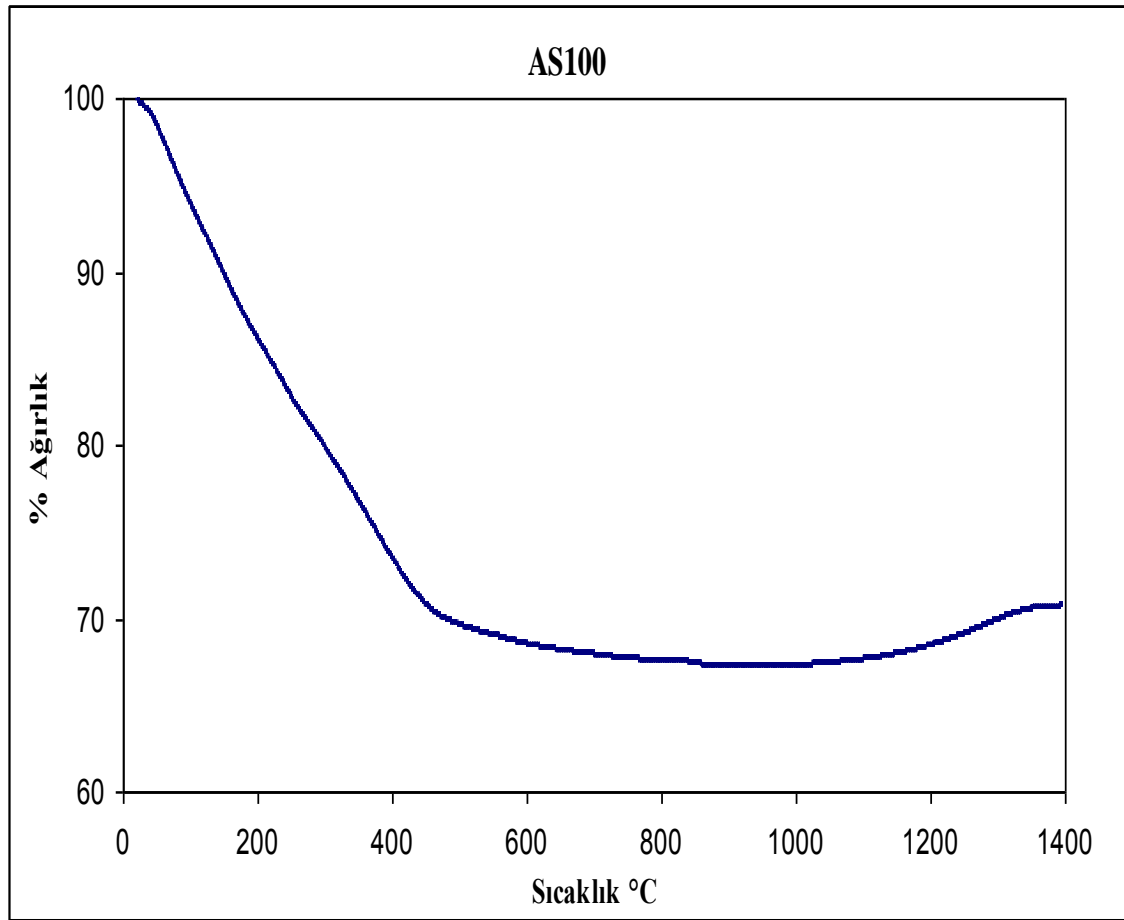
Saf SiC nano tozlarının kuru havada ve indirgeyici argon atmosferinde yapılan TGA analizi sonuçları Şekil 4.6’da verilmiştir.



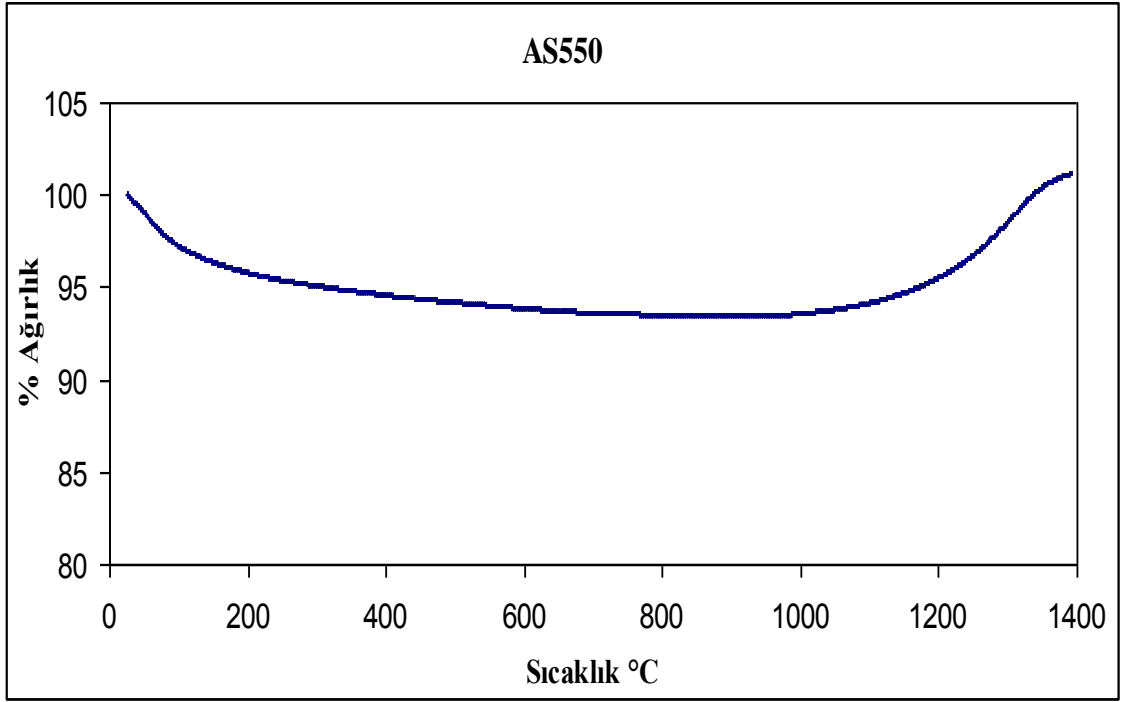
Şekil 4.6: Saf SiC nano tozlarının argon ve kuru hava atmosferleri altında 10 °C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiş TGA analizi sonuçları

Daha sonra Al_2O_3 kaplanmış SiC karışım toz numunelerine kuru hava atmosferinde yapılan TGA analizlerinin sonuçları ise; AS100 için Şekil 4.7’de, AS550 için Şekil 4.8’de ve AS1600 için ise Şekil 4.9’da sergilenmiştir.

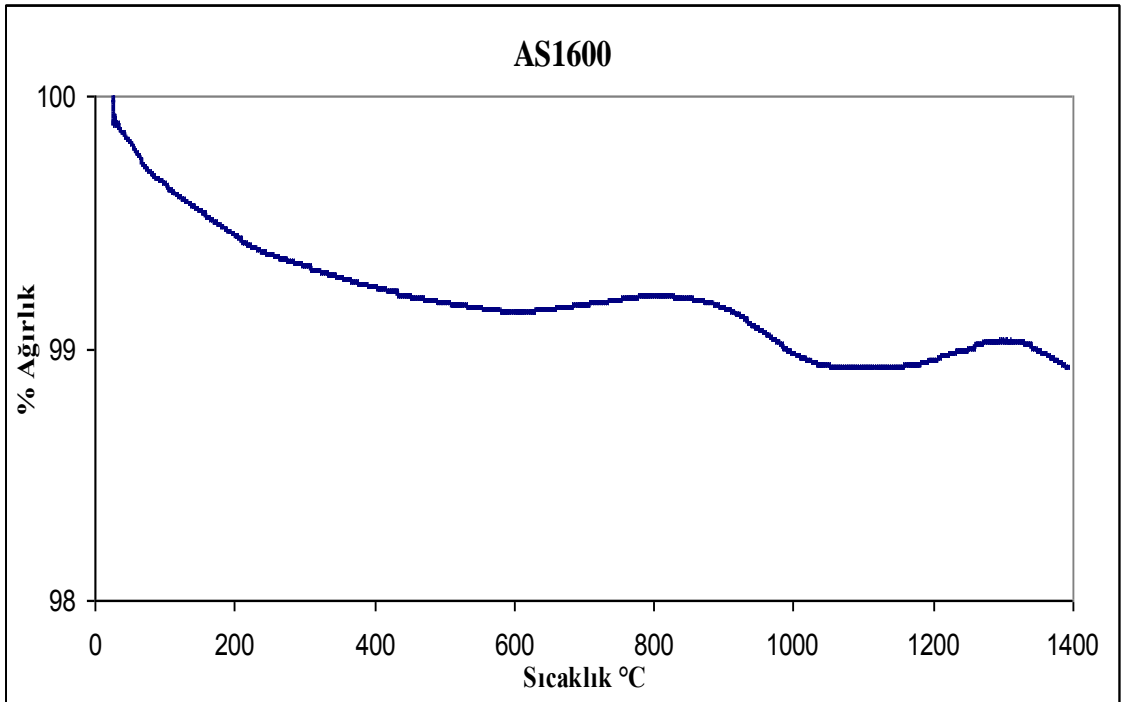
Son olarak 1600 °C’de (AS1600) kalsine edilen numuneye kuru hava atmosferi altında 1400 °C’e kadar 5, 10 ve 15 °C ısıtma hızlarında TGA analizleri yapılmış ve sonuçları Şekil 4.10’da gösterilmiştir.



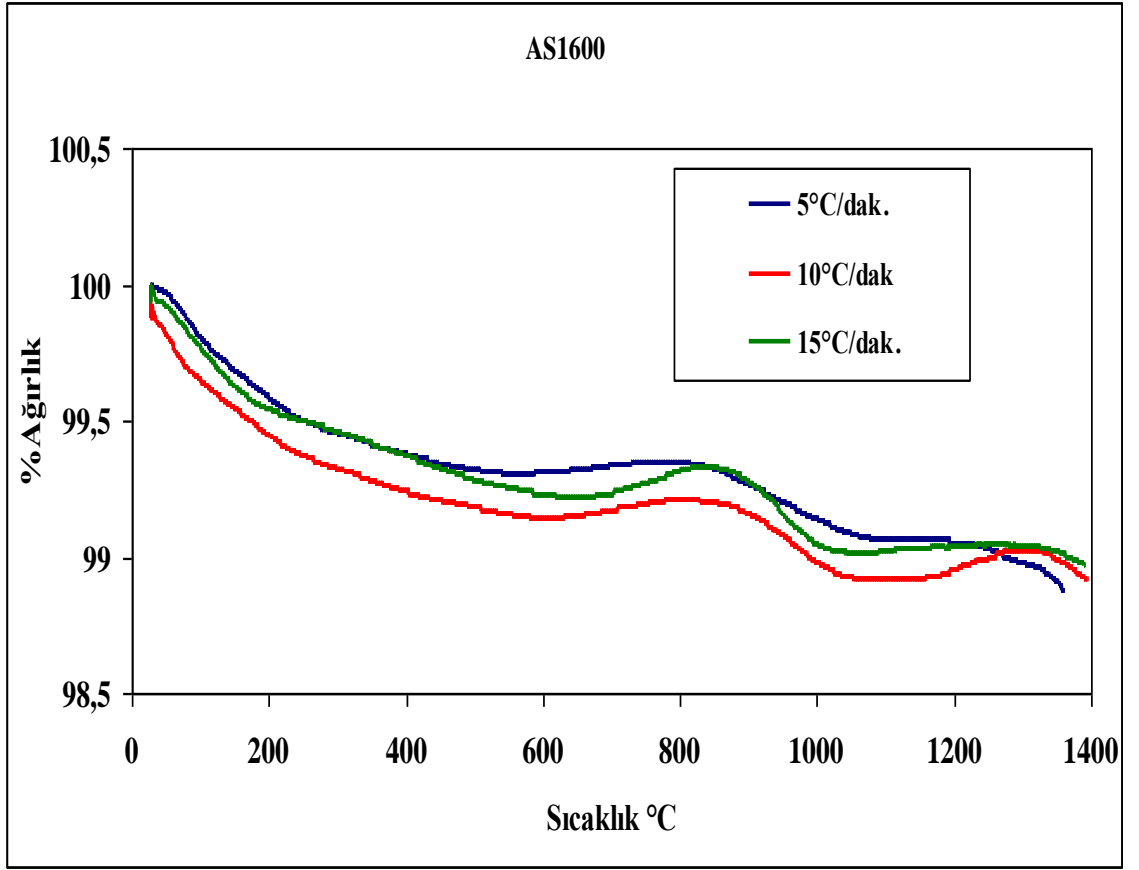
Şekil 4.7: AS100 numunesinin kuru hava atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiş TGA analizi sonucu.



Şekil 4.8: AS550 numunesinin kuru hava atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiş TGA analizi sonucu.



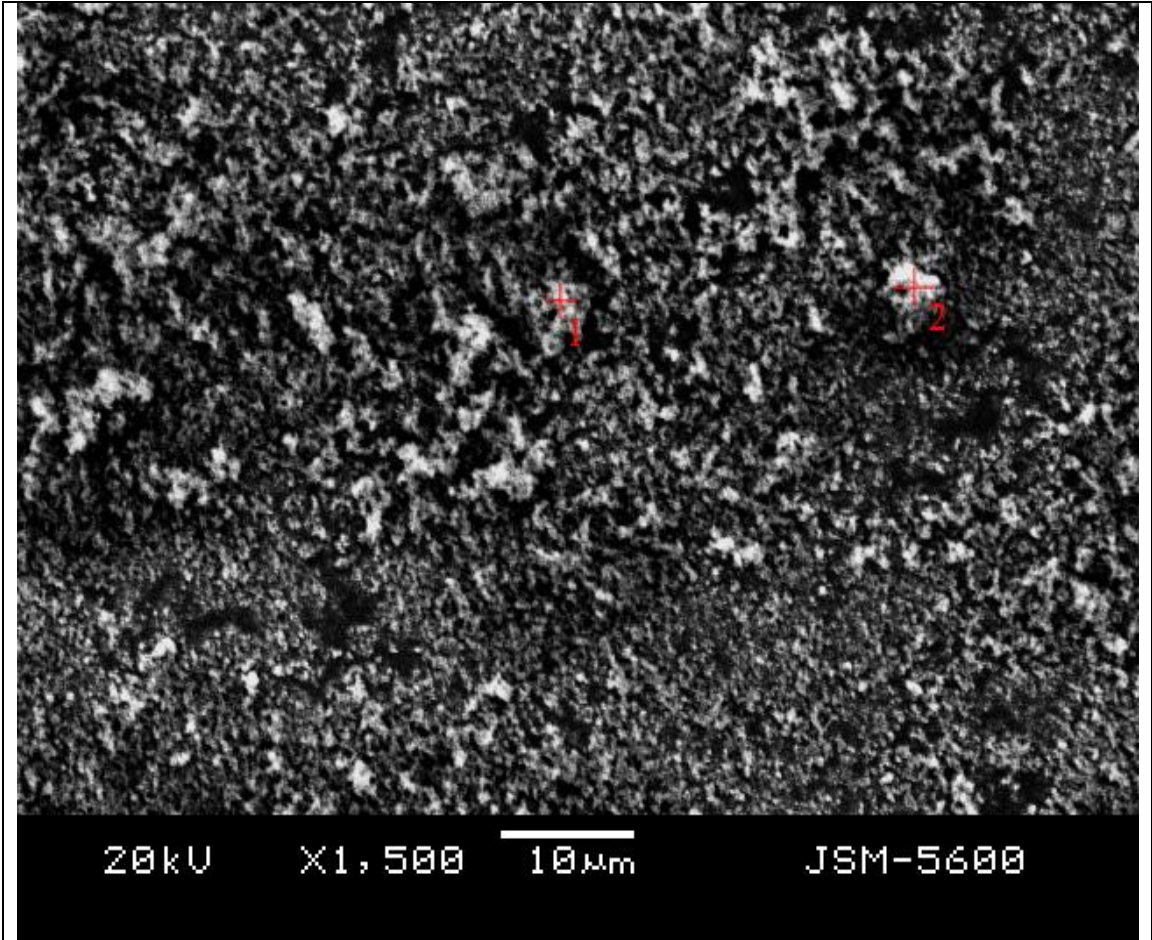
Şekil 4.9: AS1600 numunesinin kuru hava atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiş TGA analizi sonucu.



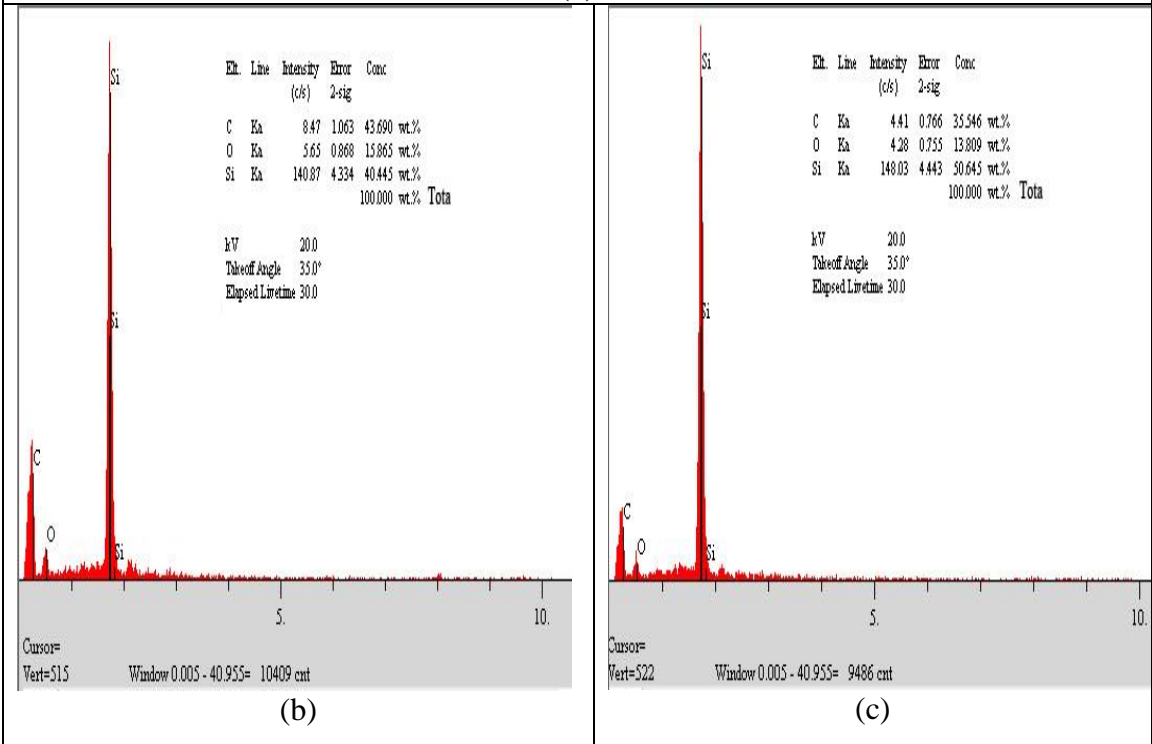
Şekil 4.10: AS1600 numunesinin kuru hava atmosferinde 5, 10 ve 15 °C/dak ısıtma hızlarıyla gerçekleştirilmiş TGA analizlerinin sonucu.

4.1.3. Alümina/SiC nanokompozit tozlarının mikroyapı analizi sonuçları

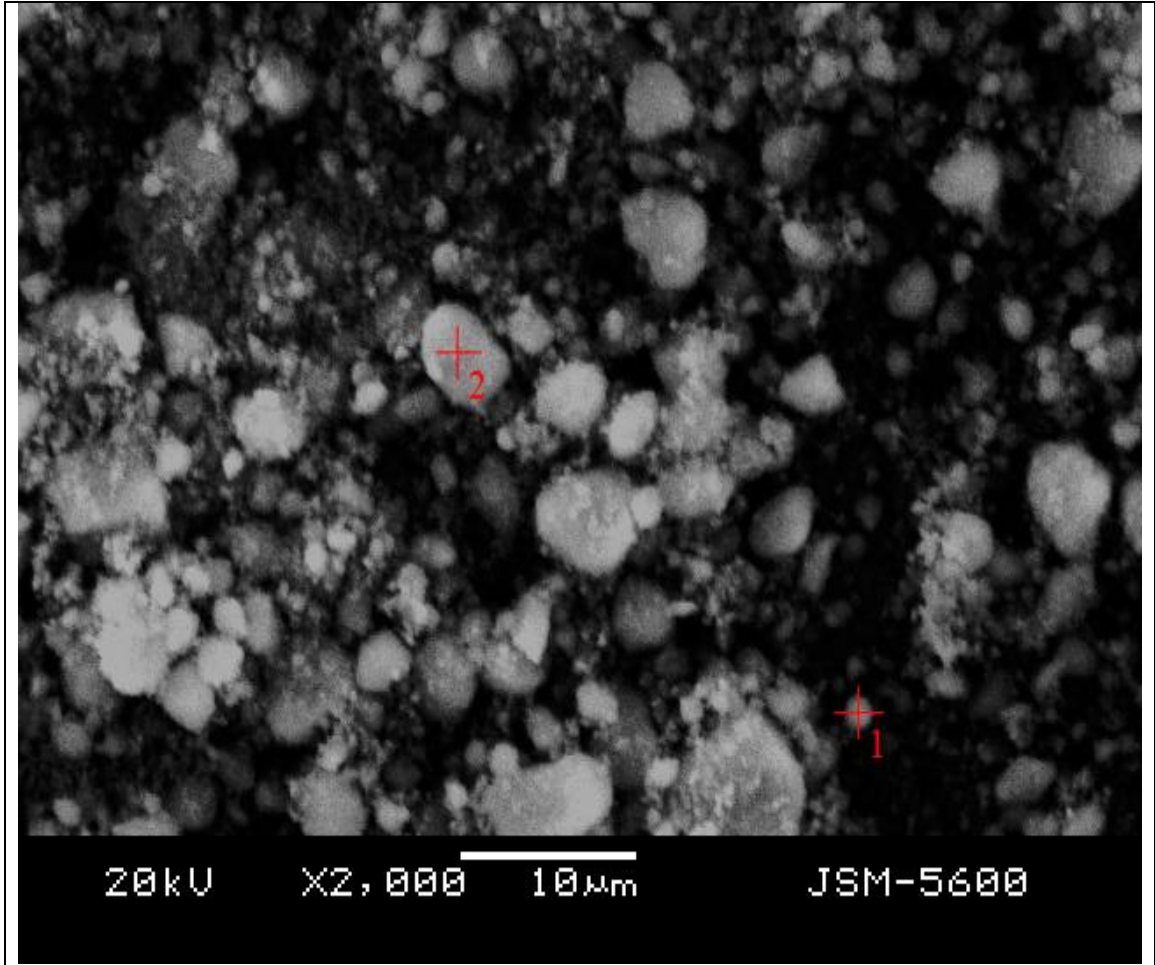
Çalışmanın bu aşamasında; saf SiC nano tozu ile 1000, 1300 ve 1600 °C sıcaklıklarda kalsinasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş alümina/SiC nanokompozit tozlarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapılarının görüntüleri elde edilerek, incelenmiş ve ardından elektron dağılım spektrometresi (EDS) yardımıyla da yapının kantitatif analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM-EDS analizlerinin sonuçları; saf SiC nanotozu için Şekil 4.11.(a), (b), (c)'de, AS1000 için Şekil 4.12.(a), (b), (c)'de, AS1300 için Şekil 4.13.(a), (b), (c)'de ve AS1600 için ise 4.14.(a), (b), (c)'de verilmiştir.



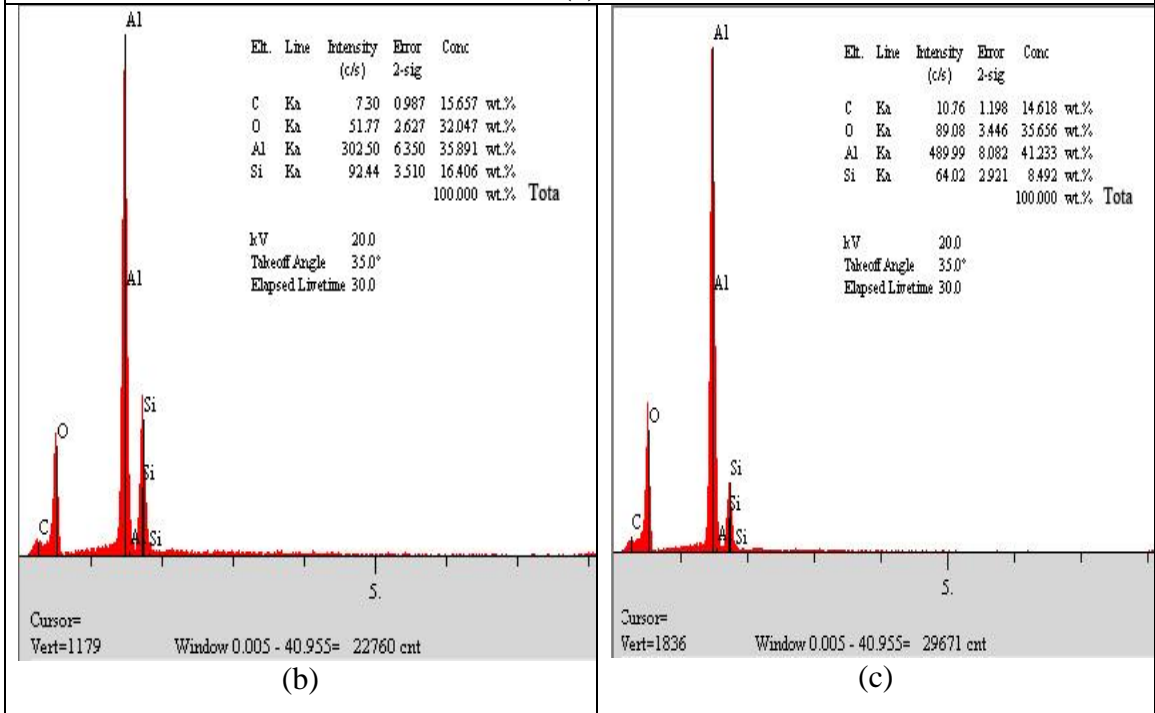
(a)



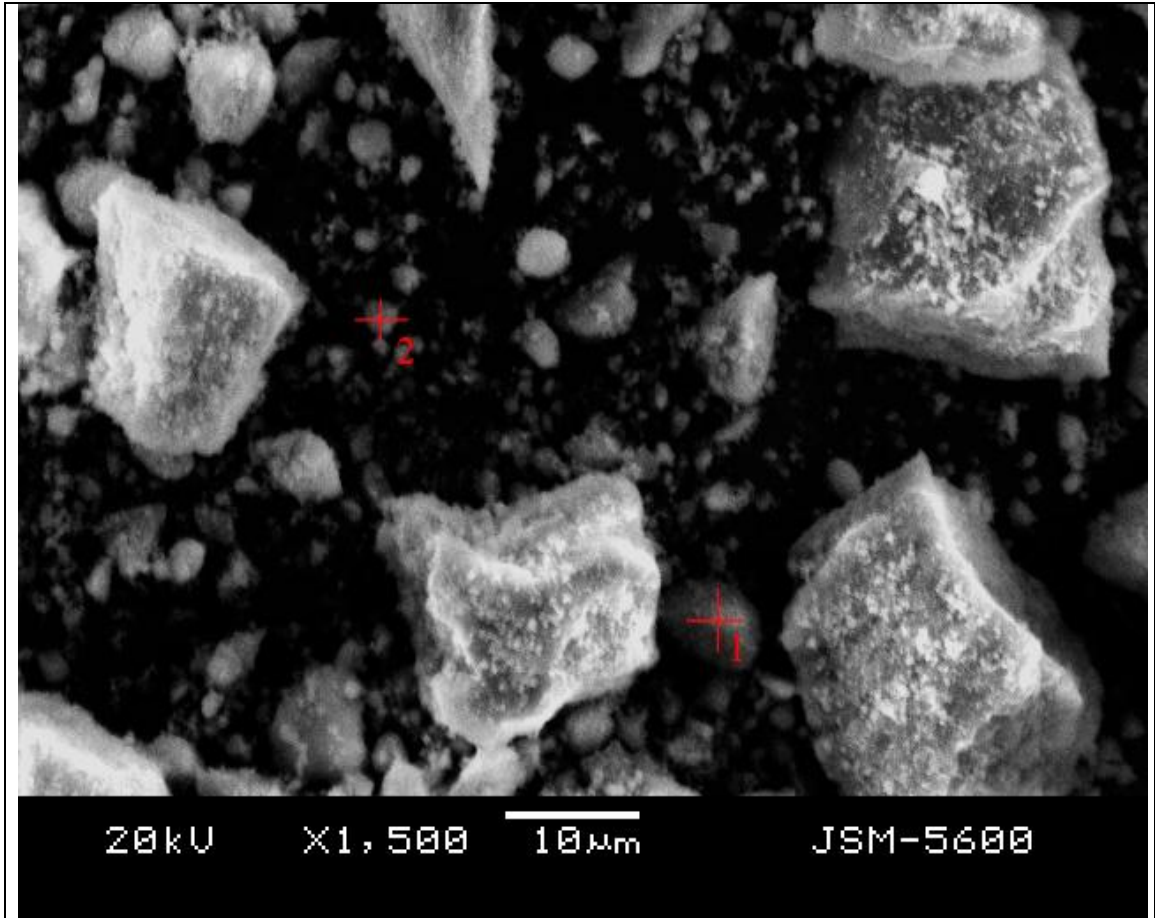
Şekil 4.11: saf SiC nanotuzu için SEM-EDS analizlerinin sonuçları.



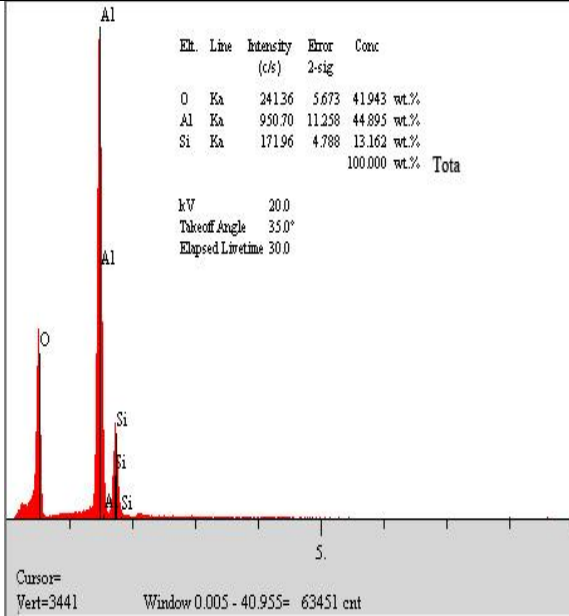
(a)



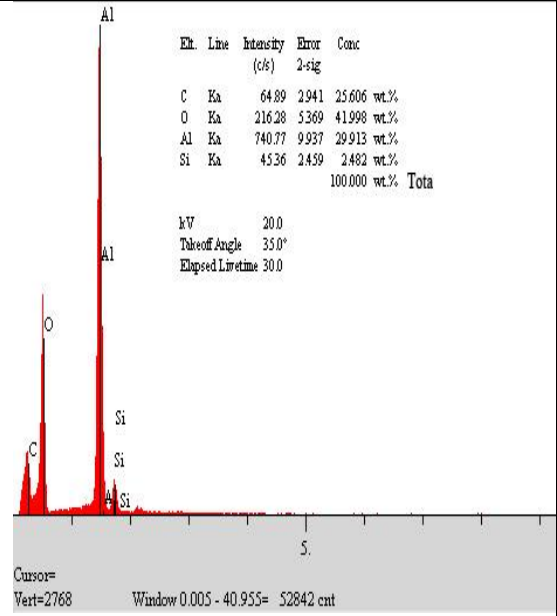
Şekil 4.12: AS1000 için SEM-EDS analizlerinin sonuçları.



(a)

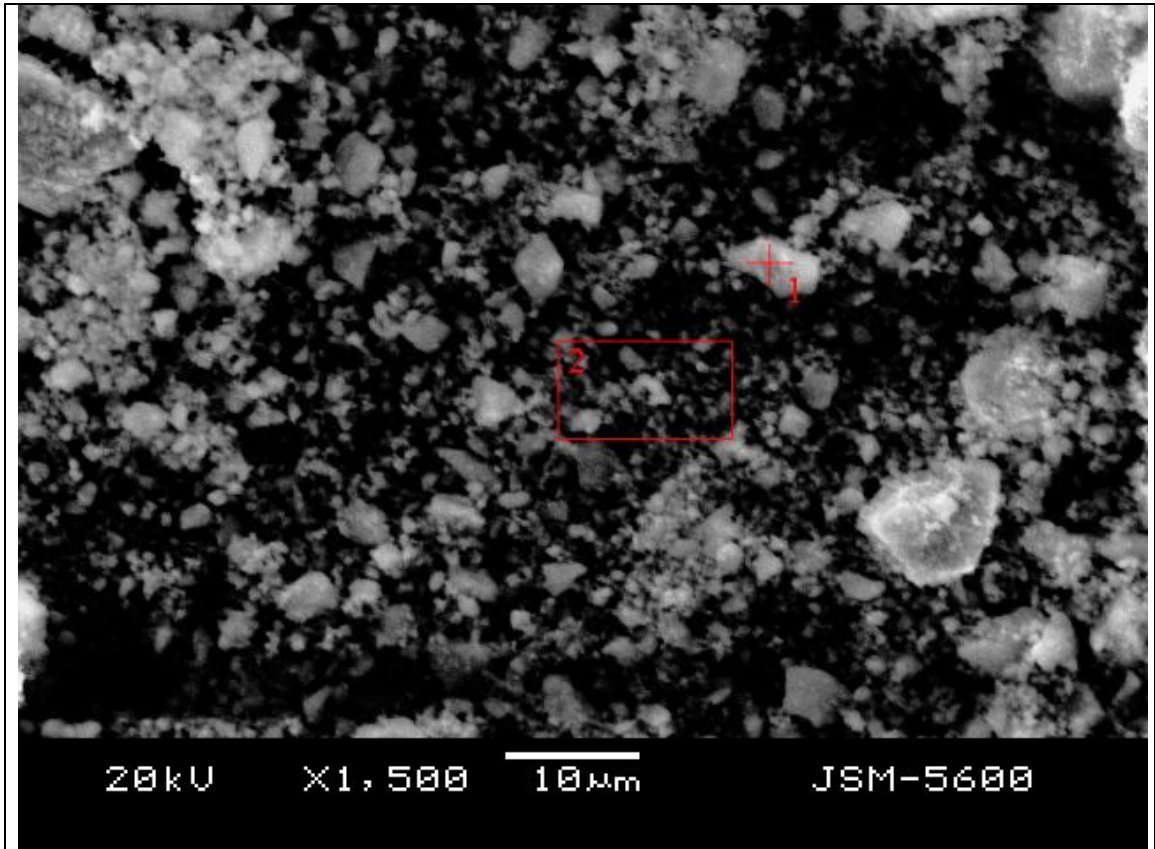


(b)

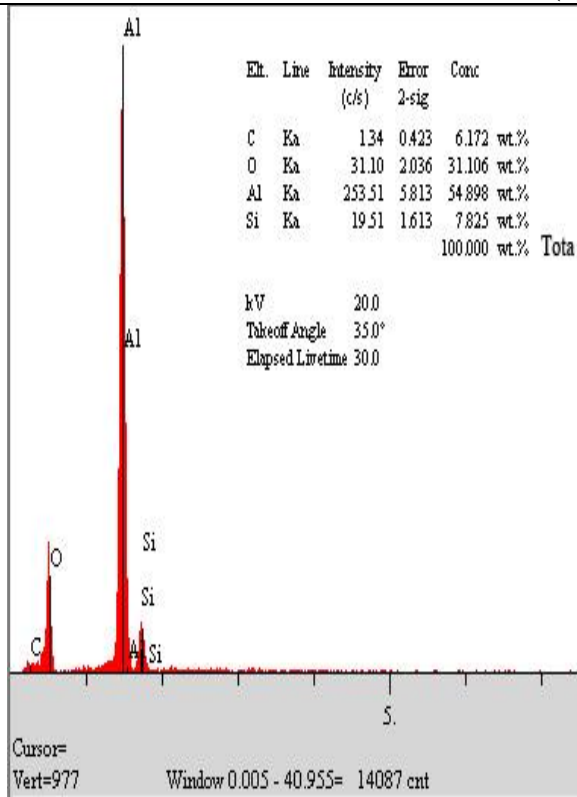


(c)

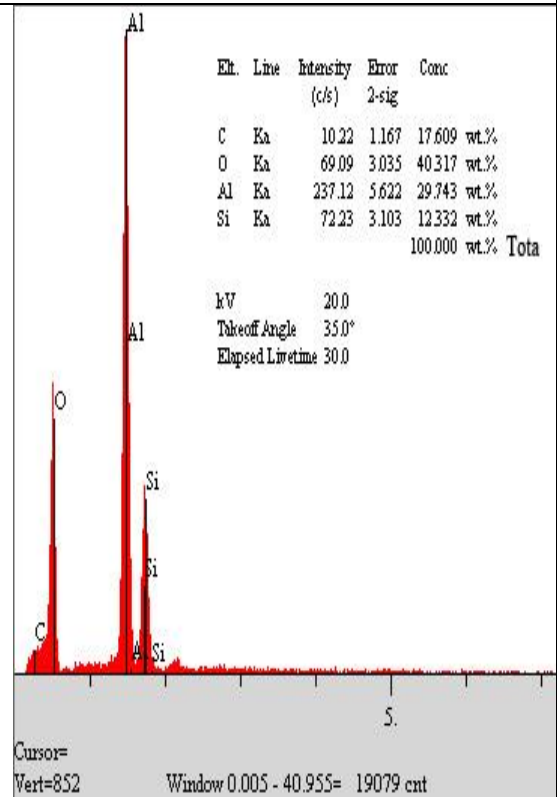
Şekil 4.13: AS1300 için SEM-EDS analizlerinin sonuçları.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.14: AS1600 için SEM-EDS analizlerinin sonuçları.

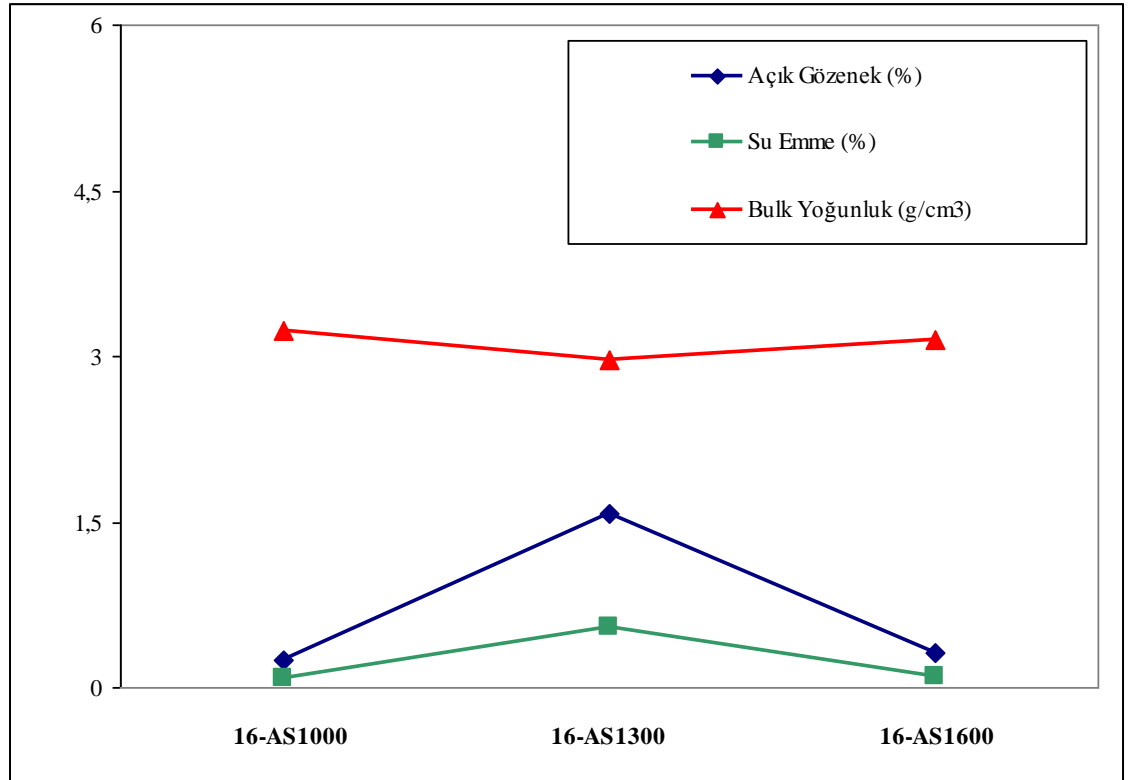
4.2. ALÜMİNA/SiC NANOKOMPOZİT YAPILARIN FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ

4.2.1. Numunelerin Açık Gözenek, Su Emme ve Bulk Yoğunluk Sonuçları

1000, 1300 ve 1600 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve 1600 °C'ta sinterlenen Alümina/SiC silindirik nanokompozitlerin (16-ASxxxx) açık gözenek, su emme ve bulk yoğunluk sonuçları sırasıyla Tablo 4.1'de ve Şekil 4.15'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Alümina/SiC nanokompozitlerin Açık Gözeneklilik, Su emme ve Bulk yoğunluk Sonuçları.

Numune Adı	Açık Gözenek (%)	Su Emme (%)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
16-AS1000	0,2559	0,0793	3,2378
16-AS1300	1,5744	0,5399	2,9628
16-AS1600	0,3113	0,0993	3,1428



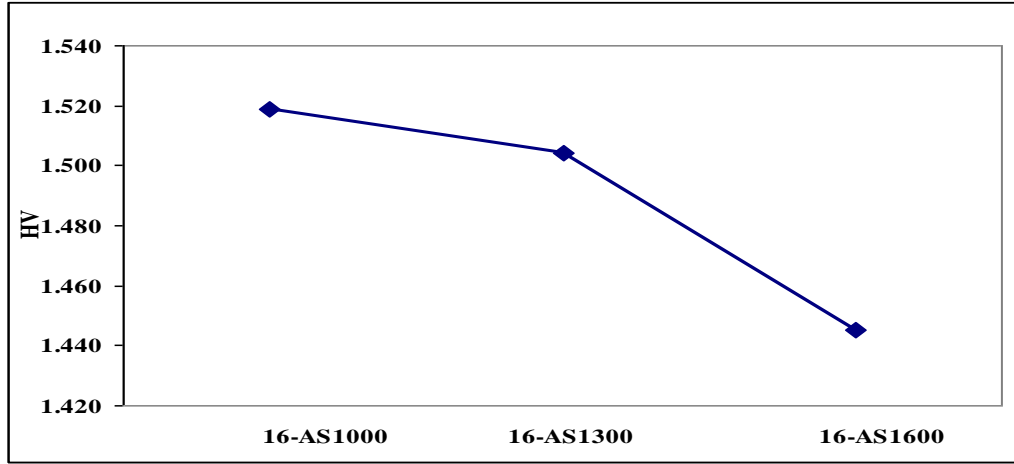
Şekil 4.15: Alümina/SiC nanokompozitlerin Açık Gözeneklilik, Su emme ve Bulk yoğunluk Sonuçları.

4.2.2. Sertlik Sonuçları

1000, 1300 ve 1600 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve 1600 °C'de sinterlenmiş Alümina/SiC nanokompozit numunelerine ait Vickers sertlik sonuçları, Tablo 4.2 ve Şekil 4.16'de verilmiştir.

Tablo 4.3: Vickers Sertlik Sonuçları.

Numune	16-AS1000	16-AS1300	16-AS1600
HV	1.519	1.504	1.445



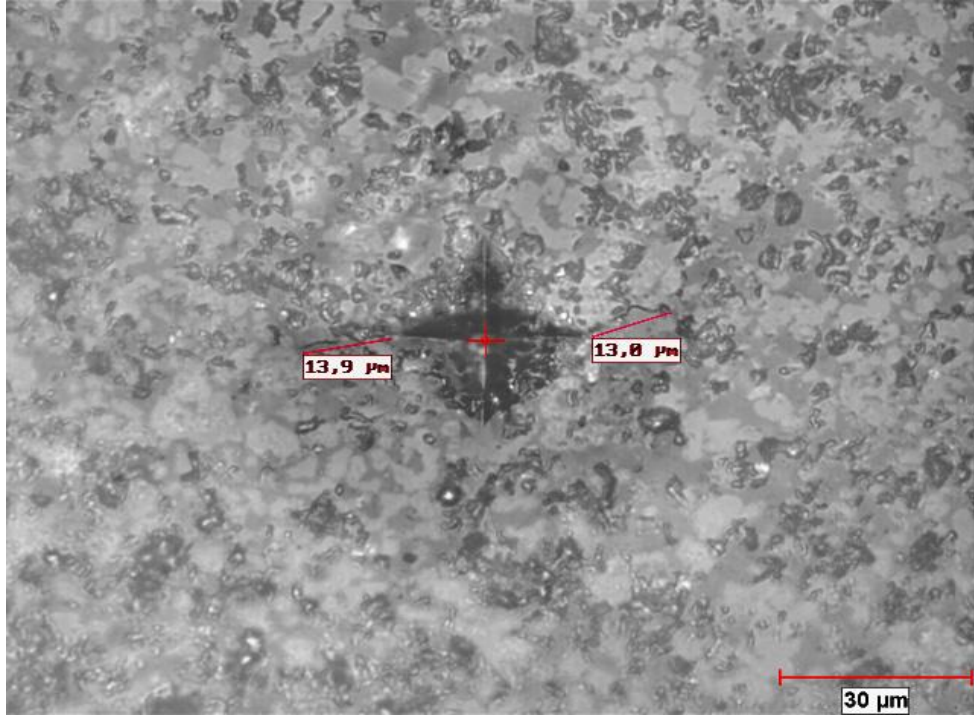
Şekil 4.16: Vickers sertlik sonuçları

4.2.3. Kırılma İndentasyon Sonuçları

1000, 1300 ve 1600 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve 1600 °C'de sinterlenmiş Alümina/SiC nanokompozit numunelerine kırılma indentasyon yöntemiyle çatlak oluşturulmaya çalışılarak K_{IC} kırılma intensite faktörünün hesaplanmasına çalışılmak istenmiştir. Numunelerin yüzeylerine uygulanan indentasyon sonucu, Şekil 4.17'de görüldüğü gibi sadece 1600 °C'de kalsine edilmiş numunelerde incelenebilir çatlaklar elde edilebilmiştir. Elde edilen çatlak boyu (c), vickers sertliği değeri ve karışım kuralına göre hesaplanacak E-modül değerleri, Bölüm 3.4'te verilen formülde yerine konularak K_{IC} kırılma intensite faktörünün hesaplanmak istenmiştir. Ancak numunelerde; XRD analizlerinin sonucu belirlendiği gibi alümina ve SiC'ün yanı sıra az da olsa $Al_2O_3 \cdot xSiO_2$ fazının varlığı tespit edilmiştir. Bu durum, numunenin gerçekçi E-modülünün, kompozit karışım kuralının uygulanmasıyla hesaplanmasını olanaksız kılmaktadır. Numunelerin kırılma tokluğu incelemesinin yapılabilmesi için E-modülü değerinin bilinmesi gereklidir. Literatürde değinildiği gibi düşük miktarda da olsa

oluşan $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ fazının SiC'ün E-modülünü hızla düşürdüğü ifade edilmektedir [49].

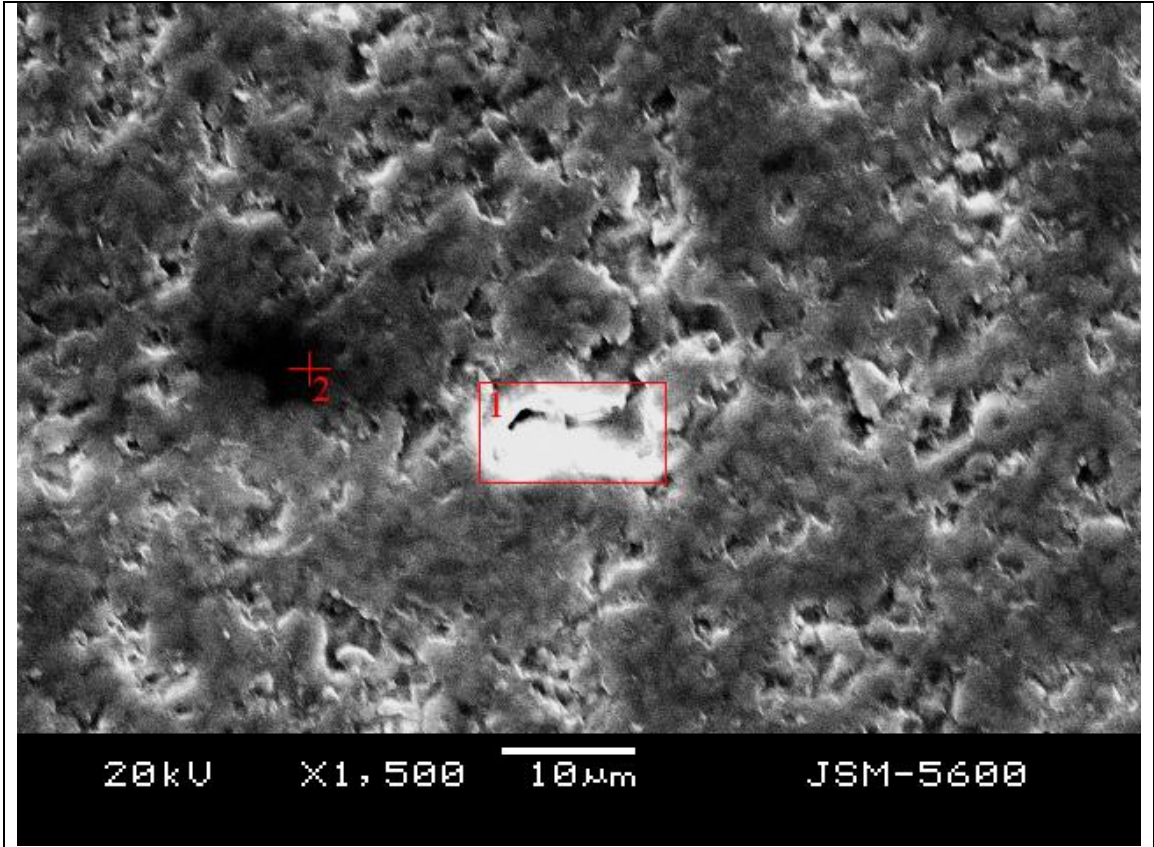
Bu şartlar, E-modülünün deneysel olarak hesaplanmasını, yani soğukta basma mukavemeti test numunesi hazırlanıp, ek deneyler yapılmasını gerekli kılmaktadır.



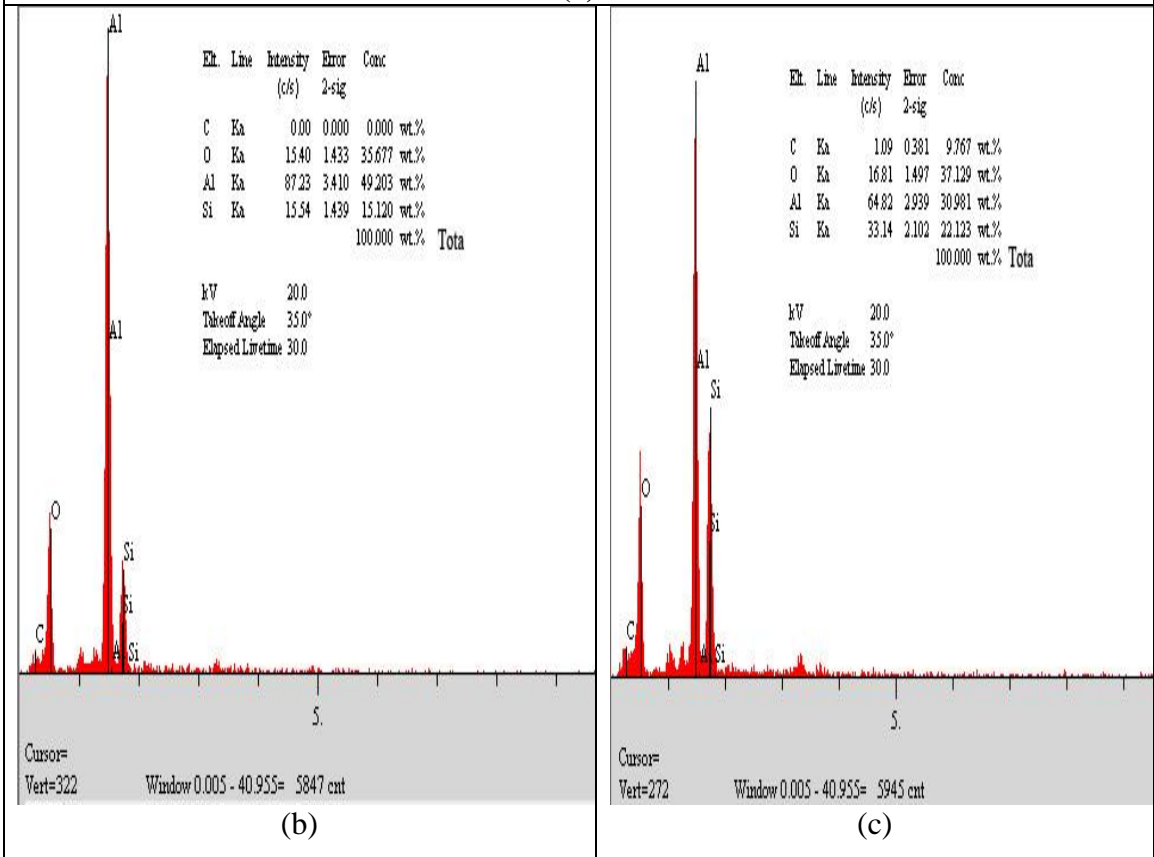
Şekil 4.17: AS1600 numunesinin yüzeyinde oluşan indentasyon izi.

4.3. ALÜMİNA/SiC NANOKOMPOZİT YAPILARIN MİKROYAPI ANALİZİ SONUÇLARI

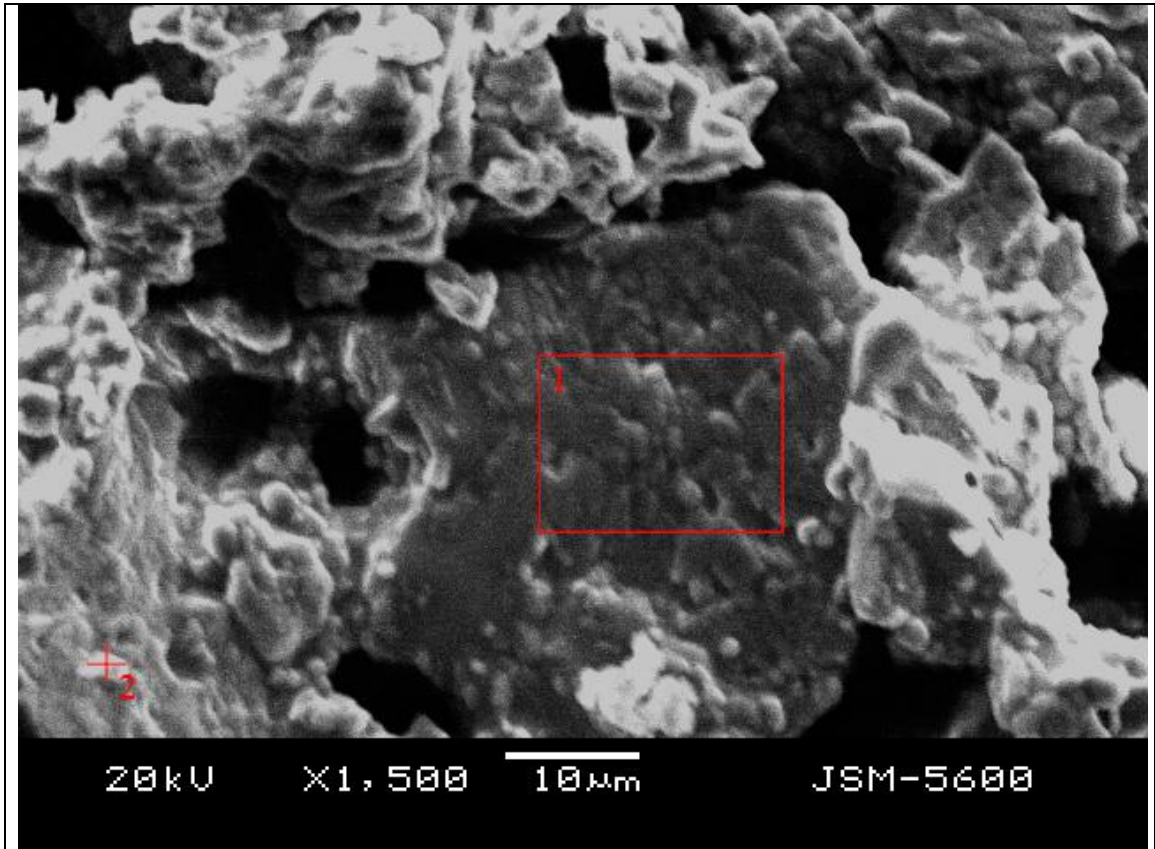
Çalışmanın bu aşamasında; 1600 °C'de sinterlenmiş Alümina/SiC nanokompozit yapıların, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapılarının görüntüleri elde edilerek, incelenmiş ve ardından elektron dağılım spektrometresi (EDS) yardımıyla da yapının kantitatif analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM-EDS analizlerinin sonuçları; 16-AS1000 için Şekil 4.18.(a), (b), (c)'de, 16-AS1300 için Şekil 4.19.(a), (b), (c)'de ve 16-AS1600 için ise 4.20.(a), (b), (c)'de verilmiştir.



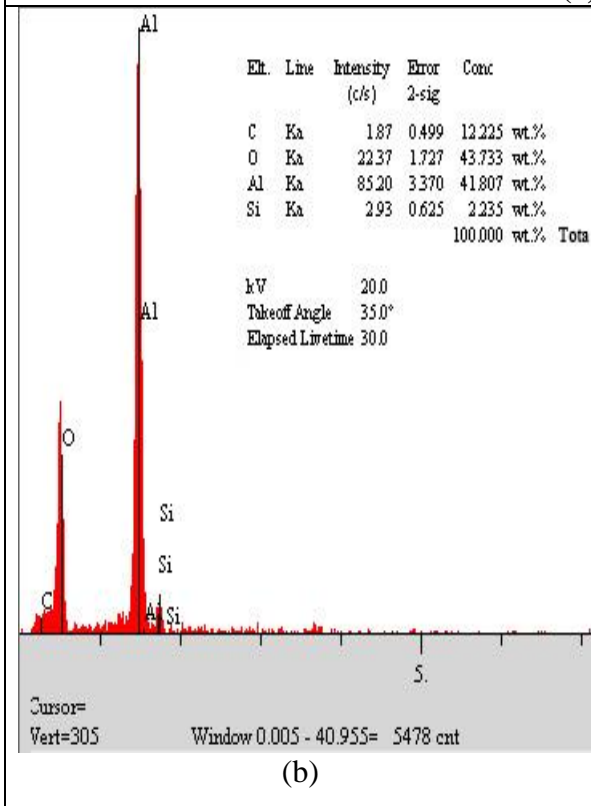
(a)



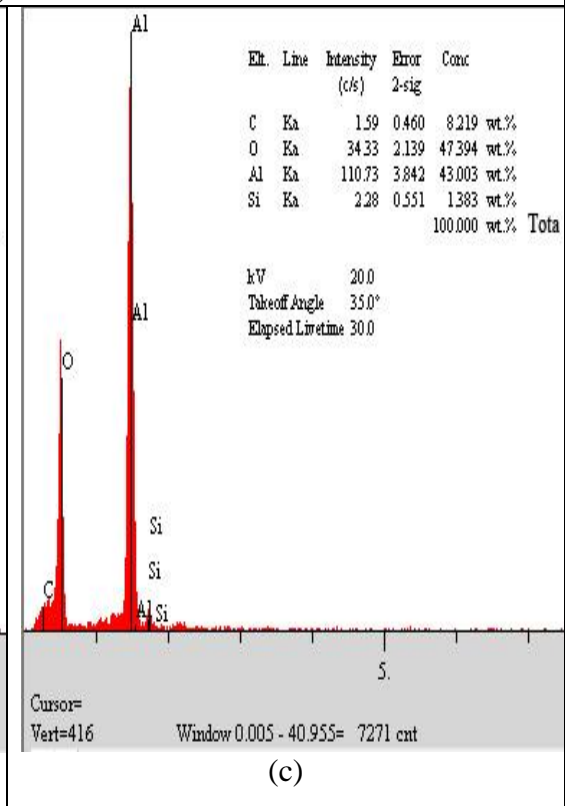
Şekil 4.18: 16-AS1000 için SEM-EDS analizlerinin sonuçları.



(a)

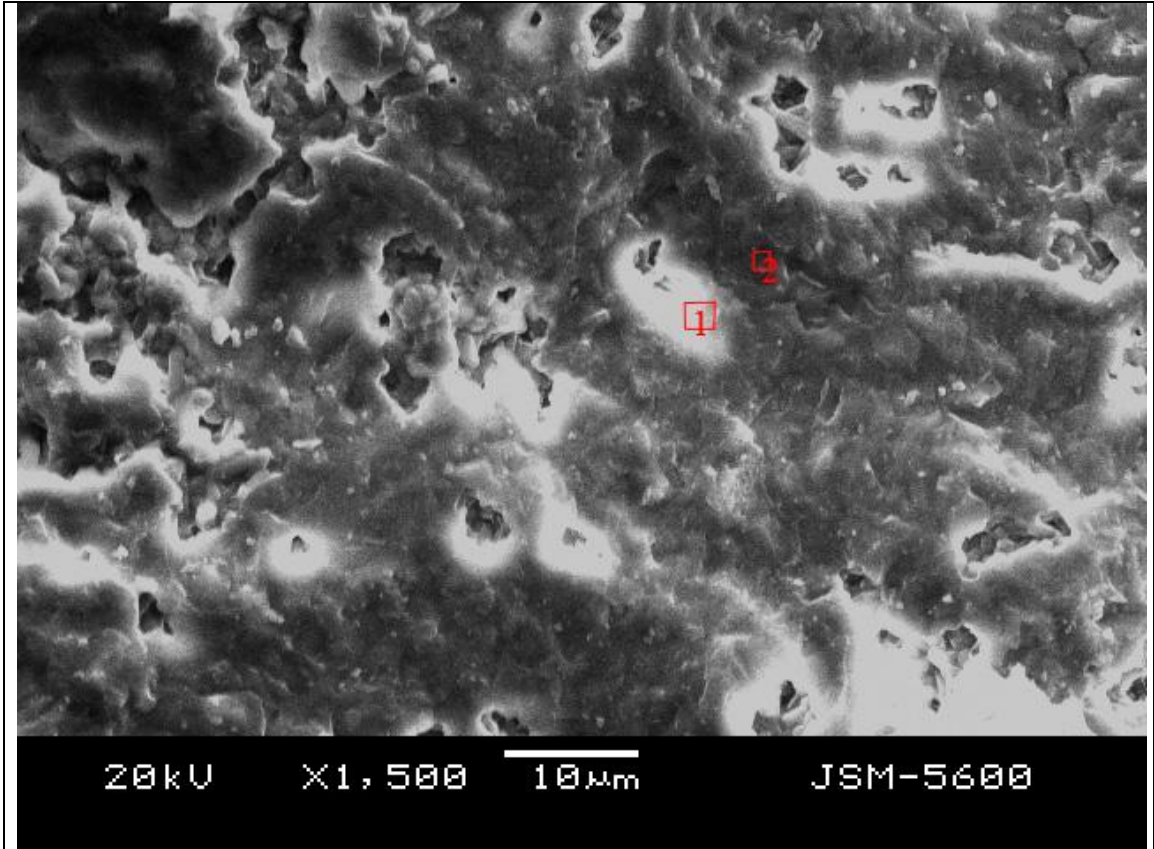


(b)

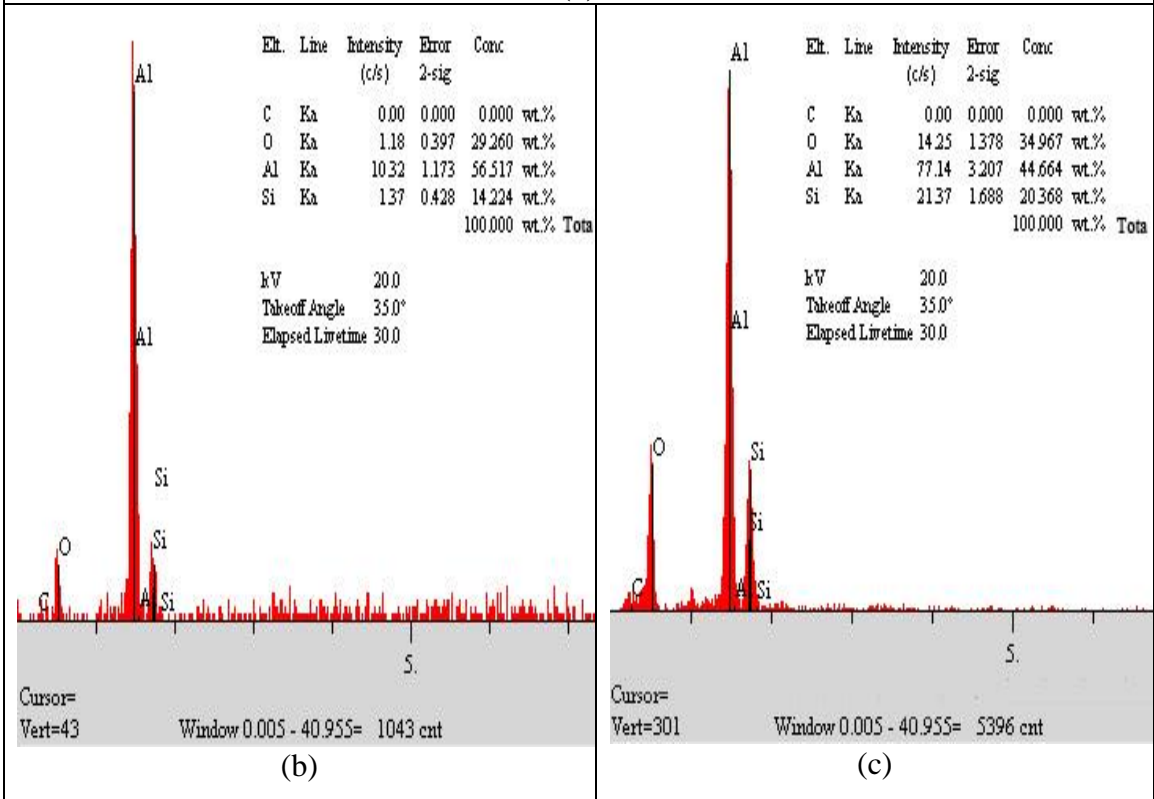


(c)

Şekil 4.19: 16-AS1300 için SEM-EDS analizlerinin sonuçları.



(a)



Şekil 4.20: 16-AS1600 için SEM-EDS analizlerinin sonuçları.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Grafit, SiC, TiC vb. gibi “karbon” içeren yapıların en önemli teknolojik sorunu artan sıcaklıklarda oksitlenme eğilimidir. Bu sorunun önemi, yüzey alanının daha geniş olması ile yüksek reaktif hale gelen nano boyuttaki yapılarda daha da artmaktadır. Literatürdeki yeni çalışmalarda görüldüğü gibi; grafit ve karbür gibi karbon içeren tozların oksidasyon direncinin arttırılabilmesi ve geliştirilmesi için yeni yollar aranmakta, özellikle de oksidasyon direnci yüksek başka malzemelerle kaplanması yoluna gidilmektedir. Bu tür oksidasyon direnci yüksek malzemeler, Al_2O_3 , SiO_2 , $Al_2O_3-SiO_2$ ve ZrO_2 vb. oksitlerdir[8 – 10, 50 – 53]

Bu amaçla tez çalışmasında; ilk olarak Bölüm 3.1.1’de açıklandığı üzere sol-jel yöntemiyle böhmitik sol hazırlanmıştır. Ardından Bölüm 3.1.2’de açıklandığı gibi böhmitik sol içine <100 nm ortalama tane boyutlu β -SiC nano tozlarının ilavesi sonrası, manyetik karıştırıcıda 90 dak. süreyle sıvı-katı karıştırma işlemiyle β -SiC nano tozlarının böhmitik ($AlOOH$) solle kaplanması amaçlanmıştır. Bunu takiben jelleştirme yapılmıştır. Jelleşme sağlandıktan sonra ise, 100 °C sıcaklıkta 48 saat süreyle atmosfer koşullarında, 550, 1000, 1300 ve 1600 °C sıcaklıklarda ise inert atmosferde 2 saat süreyle kalsine edilerek, Al_2O_3 kaplanmış SiC nanokompozit tozları hazırlanmıştır. Teorik olarak ağırlıkça % 90’ı Al_2O_3 ve % 10’u ise SiC olan bu kompozitin karışım oranı hacimce % 87,7’si Al_2O_3 ve %12,3’ü ise SiC’dür.

Elde edilen alümina kaplanmış SiC tozlarının karakterizasyonu amacıyla yapılan XRD sonuçları Bölüm 4.1.1’de verilmiştir. Buna göre;

Şekil 4.1’deki 100 °C’de ısı işlem görmüş AS100’de; böhmik ve β -SiC fazları görülmektedir. Bu aşama, β -SiC nano tozlarının 2,3 pH’ya sahip böhmitik sol içine katıldığı ilk anda gerek SiC’ün gerekse böhmitin bozunmadan kalabildiğini göstermesi açısından önem taşımaktadır ve karışımın başarı ile oluşturulabildiğini göstermektedir.

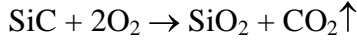
100 °C'deki ısıtma işlemi, atmosfer koşullarında, diğer 550, 1000, 1300 ve 1600 °C sıcaklıklardaki ısıtma işlemleri ise indirgen atmosferde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.2'deki 550 °C'de ısıtma işlemi görmüş AS550'de; yarı kararlı alümina fazlarından olan γ -Al₂O₃ ile β -SiC fazları bulunmaktadır. Beklentiye uygun olarak böhmitten kararlı alüminaya ulaşıncaya kadar karşılaşılması gereken kararsız alümina yapılarından olan ve erken sıcaklıklarda ortaya çıkan γ -Al₂O₃ yapısının elde edildiği görülmektedir. Bu aşamada AlOOH kimyasal yapısına sahip böhmitin yapısındaki yüzeye tutunmuş ve kristal suyunu kaybederek, γ -Al₂O₃'ya dönüştüğü anlaşılmaktadır. Yine karışımdaki β -SiC fazının yapıda 550 °C'ye kadar bozunmadan kaldığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.3'te numunelerden 1000 °C'de ısıtma işlemi görmüş AS1000'in XRD analizi sonucu verilmiştir. Şekle bakıldığında; yapıda δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ gibi diğer yarı kararlı alümina yapılarıyla β -SiC fazı bir arada görülmektedir. Bu defa γ -Al₂O₃'dan δ - ve θ -Al₂O₃'ya faz dönüşümü yaşanarak alüminanın polimorfik dönüşümleri beklendiği gibi gerçekleşmeye devam etmektedir.

Şekil 4.4'te , 1300 °C'de ısıtma işlemi görmüş AS1300'ün XRD analizi sonuçlarını vermektedir. 1300 °C, bilindiği ve daha önceki çalışmalardan elde edilen tecrübelerle göre; kararsız alümina fazlarının tek kararlı alümina yapısı olan α -Al₂O₃'ya dönüşmeye başladığı sıcaklıktır. Gerçekte Şekil 4.4'te α -Al₂O₃ fazı ilk defa görülmektedir ve büyük oranda baskın faz olarak yerini almıştır. Bunun yanında yine β -SiC fazı yer almaktadır. Çok detaylı incelendiğinde ilk defa oluşan α -Al₂O₃ fazının yanı sıra dönüşümünü tamamlayamamış bir miktar kararsız alümina polimorflarına amorf yapı içinde rastlanmaktadır. Burada ilginç olan bir ayrıntı yine amorf yapı içinde az miktarda dahi olsa alümina silikat fazının varlığının da ilk defa bu numunede ortaya çıkmış olmasıdır. Alümina-silikat, faz olarak sistemin ergime sıcaklığını düşürücü etki yapmasının yanı sıra mukavemeti olumsuz yönde etkileyebilecek bir unsur olarak görülmektedir. Aslında saf alümina, SiC gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip yapısal seramiklerin çoğu katı hal difüzyonu yoluyla sinterlenmektedir. Oluşan faz, sıvı faz sinter mekanizmasıyla sinterlemeyi destekleyerek gözeneklerin azalmasına katkı

sağlayabilir. Ancak tane sınırlarına yerleşen az miktardaki fazın mukavemeti önemli ölçüde düşüreceği düşünülmektedir. Burada oluşan az miktardaki $Al_2O_3 \cdot xSiO_2$ yapısı;



(5.1)



yoluyla oluşmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda da benzer bulgulara rastlanmıştır [8–10]. İndirgen atmosfer sağlanmasına rağmen, yapıda yukarıdaki reaksiyonların gerçekleşerek $Al_2O_3 \cdot xSiO_2$ fazının bulunması aşağıdaki gibi izah edilebilir :

- Aldrich kalite SiC nano tozu, % 97,5 saflıktadır ve inklüzyon olarak az miktar da olsa SiO_2 içermektedir. Artan sıcaklığın etkisiyle en erken 1300 °C’de ikinci reaksiyon gerçekleşerek $Al_2O_3 \cdot xSiO_2$ oluşmuştur.
- Ortamın kontrollü olmasına rağmen ve fakat bundan bağımsız olarak, iç yapıdaki polimorfik dönüşümler sırasında meydana gelen iyon hareketliliği sırasında açığa çıkan oksijen iyonlarının SiC ile reaksiyona girerek, mevcut SiO_2 oranının bir miktar daha artmasına neden olmuştur. Bu argümanı, alümina kaplanmış SiC tozlarına yapılan TGA analizleri desteklemektedir. Zira Şekil 4.9’da görüldüğü gibi 1300 °C’de çok az bir ağırlık artışı kaydedilmiştir.

Nihayet bu $Al_2O_3 \cdot xSiO_2$ yapısının SiO_2 ’ler ile Al_2O_3 ’nın 1300 °C’deki reaksiyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Yukarıdaki kritik açıklamanın ardından Şekil 4.5’te 1600 °C’de ısıl işlem görmüş AS1600’ün XRD analizi sonuçlarına bakıldığında $\alpha-Al_2O_3$, SiC ve $Al_2O_3 \cdot xSiO_2$ fazlarının varlıklarını sürdürdükleri görülmektedir.

Bölüm 4.1.2’de verilen TGA analizi sonuçları ile alümina ile kaplamanın SiC’ün oksidasyon direncine olumlu etkilerinin bulunup bulunmadığı anlaşılmaya çalışılmıştır.

(5.1) reaksiyonuna dikkat edilirse 1 mol SiC oksitlenerek 1 mol SiO₂'i oluşturduğunda ağırlık artışı meydana gelmekte ve stokiometrik olarak artış oranı % 50 olmaktadır.

Şekil 4.6'da "kuru hava atmosferinde" ve "argon atmosferinde" SiC nano tozlarının 1400 °C'ye kadar çekilmiş TGA sonuçları verilmiştir. Kuru hava atmosferinde % 97,5 safiyetindeki SiC'ün % 40 civarında ağırlık artışına uğradığı, buna karşın argon atmosferindeki ağırlık artışının ise % 1'i geçmeyen, çok düşük bir oranda kaldığı görülmektedir. SiC nano tozlarının 700 °C'de başlayan oksitlenmesi 1100 °C'ye kadar yavaş bir artışla gelişmiş ve ağırlık artış oranı %5 kadar olmuştur. 1100 – 1350°C aralığında oksidasyon hızla artarak dik bir çıkış yakalamış ve ağırlık artışı % 40'ın üzerine çıkmıştır. 1350 °C'den sonra ise yatay bir seyirle oksitlenmenin durduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.7'de 100 °C'de ısıtılma tabii tutulmuş böhmit kaplı SiC numunesi AS100 numunesinin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiş TGA analizi sonucu verilmiştir. Burada böhmitin (AlOOH) yapısındaki suyun ve OH gruplarının parçalanmasıyla 500 °C'ye kadar % 30'un üzerinde ağırlık azalışı olmuştur. Bu sıcaklıktan 1100 °C'ye kadar ağırlık azalışı çok düşüktür. Sadece % 3 kadardır. Bu arada 700C'de az fark edilen bir ağırlık artışını zorlayan durum gözden kaçmamaktadır. 1100 °C'den sonra yavaşça hızlanan ağırlık artışının, durduğu 1400 °C'ye ulaşıldığında ~%5 ağırlık artış kaydedilmiştir. Benzer eğilim, Şekil 4.8'de verilen 550 °C'de ısıtılma tabii tutulmuş AS550 numunesinin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiş TGA analizi sonucunda da görülmektedir. Tek fark önceden 550 °C'de ısıtılma tabii tutulmuş olması sonucu ağırlık azalışı, doğal olarak daha düşük gerçekleşmiştir.

Böhmit kaplı SiC numunesi AS100 ve γ -Al₂O₃ kaplı SiC numunesi AS550'nin oksidasyona karşı direnç gösteremediği anlaşılmaktadır. Zira, her iki kompozitte ~ağ.%10 SiC bulunduğu unutulmamalıdır.

Şekil 4.9'da 1600 °C'de ısıtılma tabii tutulmuş AS1600 numunesinin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiş TGA analizi sonucu incelendiğinde gerek ağırlık azalışının gerekse artışının çok dar bir bantta yatay seyrettiği görülmektedir. Bu bandın genişliği %1 kadardır. 700 °C yakınlarına kadar %1 ağırlık kaybı yaşanmıştır.

700–900 °C aralığında ~% 0,3 kadar ağırlık artışından sonra aynı miktar azalışla yatay seyir devam etmiş, nihayet 1300 °C’de de ~% 0,2 kadar bir ağırlık artışının ardından analiz sonlanmıştır. Kuru hava atmosferinde AS1600’e yapılan TGA analizi sonucuna göre; alümina kaplı SiC’ün oksidasyona karşı direncinin neredeyse tam olarak sağlandığı anlaşılmaktadır. Başka ifadeyle AS1600’de SiC taneleri, alümina ile iyi kaplanmış olmalı ki; kuru hava atmosferinde dahi oksidasyon direnci artırılabilir.

Genel olarak bakıldığında SiC’ün oksitlenerek SiO₂ oluşturduğu ağırlık artışlarının 700–900 °C ve 1100–1300 °C sıcaklıkları aralıklarında gözlenmektedir. Bu sıcaklıklarda oksijeni gören SiC’ün derhal oksitlenmeye başladığı anlaşılmaktadır. Atmosferik koşullarda oksidasyon direnci yüksek olan ve oksitlenmesi neredeyse sıfıra yakın olan AS1600’de de aynı eğilim çok düşük olsa da dikkatle bakıldığında görülmektedir. Bunun nedeni 700 ve 1100 °C sıcaklıklarında sırasıyla önce γ -Al₂O₃’dan δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ polimorfik geçişi ile sonrasında δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃’den kararlı α -Al₂O₃’ya dönüşmeyi ifade etmektedir. Polimorfik alüminanın faz dönüşümleri sırasında yaşanan kafes içindeki iyon hareketliliğinin sonucu olduğu düşünülmektedir. Oksijen iyonları, geçtiği yerlerdeki nano boyuttaki reaktif SiC ile lokal alanlarda reaksiyona girerek çok az da olsa SiO₂ oluşumuna neden olmaktadır. Bu durum 1300 ve 1600 °C’de ısıl işlem görmüş alümina kaplanmış SiC numuneleri olan AS1300 ve AS1600’ün XRD analizlerinde ortaya çıkan Al₂O₃.xSiO₂ yapısının oluşmasına veya oranının artmasına neden olmaktadır.

Çalışmanın ana konusu olan alümina kaplanmış SiC nanokompozit tozlarının üretimi ve karakterizasyonu çalışmaları bu şekilde tamamlandıktan sonra Bölüm 3’te gösterilen kuru presle kalıplama yöntemi kullanılarak, 0,4 MPa basınçla 12 mm çapında silindirik numuneler elde edilmiştir (Şekil 3.2). Şekillendirme işlemi tamamlanan silindirik numuneler, indirgen atmosferde 1600 °C’de 3 saat sinterlenmiş ve böylece Al₂O₃-SiC nanokompozit numuneler elde edilmiştir. Numunelere yapılan mikro sertlik testi sonucu 1450 – 1500 Hv arası sertliğe ulaşılmıştır. Beklenmedik ölçüde düşük bir sertlik oranı olduğu söylenebilir. Burada sadece Al₂O₃.xSiO₂ fazın yarattığı sorunun ötesinde başka konuların yarattığı olumsuzluklardan da bahsetmek gereklidir. Sadece 0,4 MPa basınç altında kuru preslenen numunelerin yeterli pres basıncına ulaşamadığı anlaşılmaktadır.

Literatürde sıkça rastlandığı gibi bu türlü kompozit yapıların elde edilmesinde HIP (sıcakta izostatik presleme) kullanılması gerektiği bir kez daha anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak özetle şunlar söylenebilir;

1. Sol–Jel yöntemiyle hazırlanmış böhmitik sol ile SiC tozları, rahatlıkla ıslatılabilmektedir.
2. Daha sonra gerçekleştirilen indirgen atmosferde yapılan ısıl işlemlerle kararlı alümina yapısına 1300 °C ve 1600 °C’ler deki ısıl işlemlerde ulaşılabilmektedir.
3. 1600 °C’de ısıl işlem gören alümina kaplanmış SiC’ün kuru hava atmosferinde oksidasyon direnci arttırılabilir.
4. İç oksidasyon mekanizmasıyla SiC tane yüzeylerinde meydana gelen reaksiyonla SiO₂ oluşumu, hammaddeden gelen SiO₂ ile birlikte 1300 ve 1600 °C’de Al₂O₃.xSiO₂ fazının oluşumuna neden olmaktadır.
5. Böylece alümina kaplanmış SiC tozları dış atmosfere karşı oksidasyon direncine sahipken, iç atmosferde yaşanan oksijen iyonu mobilitesine bağlı kısmi oksidasyonlar ile SiC, iç oksitlenmeye uğramaktadır.
6. Deneyleerde kullanılan Aldrich marka SiC nano tozunun safiyeti % 97,5 olarak açıklanmıştır. SiC hammaddesinin safiyetinin çok daha yüksek olması SiO₂ konsantrasyonunun azaltılması için önem taşımaktadır. Böylece iç oksidasyonla oluşan fazın oranı iyice azaltılabilir.
7. Alümina kaplanmış SiC nano tozlarının HIP gibi bir prosesle yüksek basınç altında preslenmesi gerektiği gerçeği bir kez daha ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

1. TÜBİTAK, 2004, Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri Vizyon 2023 Projesi.
2. RAY, S., OKAMOTO, M., 2003, *Polymer/layered silicate nanocomposites, A review from preparation to processing*, Prog. Poymer Science, 28, 1539-1641.
3. NIIHARA, K.,1991, New Design Concept of Structural Ceramics–Ceramic Nanocomposites, J. Ceram. Soc. Jpn., **99**, 974–82.
4. NIIHARA, K., NAKAHIRA, A., 1990, *Particulate Strengthened Oxide Ceramics-Nanocomposites*, pp. 637–44 in *Advanced Structural Inorganic Composites*. Edited by P. Vincenzini. Elsevier Science Publishing Co., Trieste, Italy.
5. STERNITZKE, M., 1997, *Review: Structural Ceramic Nanocomposites*, J. Eur. Ceram. Soc., 17, 1061–82.
6. XU, Y., NAKAHİRA, A., NİİHARA, K., 1994, *Characteristics of Al₂O₃–SiC Nanocomposite Prepared by Sol-Gel Processing*, J. Ceram. Soc. Jpn ., 102.
7. R. S. HAALAND, B.I. LEE, S.Y. PARK, 1987, *SiC/Al₂O₃ Gel-Derived Monolithic Nanocomposites*, Cerm Eng. Sci Proc., 7-8, 879-85.
8. HAREESH, U. N., STERNITZKE, M., JANSSEN, R., CLAUSSEN, N., 2004, *Processing and Properties of Sol-Gel-Derived Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites*, J. Am. Ceram. Soc., 87, 1024-1030.
9. YANG, Q., TROCZYNSKI, T., 2000, *Alumina Sol-Assisted Sintering of SiC–Al₂O₃ composites*, J. Am. Ceram. Soc., 83 958–60.
10. JIANSIRISOMBOON, S., MACKENZIE, K., J., D., 2006, *Sol–gel processing and phase characterization of Al₂O₃ and Al₂O₃/SiC nanocomposite powders*, By Elsevier, Materials Research Bulletin 41 791–803.
11. HIEROLD, C., HELBLING. T., 2007, *Nanoelectromechanical sensors based on carbonnanotubes sensors and actuators*, A. Physical, 136, 51-61.

12. GU, F.X., KARNIK, R., WANG, A. And NISSENBAUM, L.E., 2007, *Targeted nanoparticles for cancer therapy*, NanoToday, 2(3), 14-21.
13. ÇIRACI, S., 2005, *Nanoteknolojide yeni ufuklar*, Bilim ve Teknik Dergisi.
14. TEPE, A., 2007, *Nanoteknolojide Nano Ölçekli Yapıların Yerel Olmayan Elastisite Çerçevesinde İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
15. PLANTENBERG, F.S., 2002, *Tangewandte Chemie-International Edition*, 41(5),689-714.
16. RAY, S., OKAMOTO, M., 2003, *Polymer/layered silicate nanocomposites, A review from preparation to processing*, Prog. Poymer Science, 28, 1539-1641.
17. USUKI, A., KAWASUMI, M., KOJIMA, A., OKADA A, KARAUCHI, T., 1993, KAMIGAITO O. J MATER RES. 8. 1774.
18. TIEGS, T., N., BECHER, P., F., 1985, Alumina-SiC Whisker Composites, In proceedings of the 23rd Auto Tech. Devt. Contractors Coord. Meeting, SAE P-165, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA.
19. WEIMER, A.W., 1997, *Carbide, Nitride And Boride Materials Synthesis And Processing*.
20. ERGÜN, N., 2006, *Borkarbür-Silisyumkarbür Kompozitlerin Reaktif Sıcak Presleme İle Üretilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
21. ZOLNAI, Z., 2005, *Irradiation-induced Crystal Defects In Silicon Carbide*, Ph. D. Thesis,Budapest University of Thec. And Economics.
22. VINCENZINI, P., 1991, *Fundamentals of Ceramic Engineering*, Published by Elsevier, ISBN 0-85166 434-3, London.
23. NEIL, N. A., 1983, *Raw materials for refractories SiC and Si₃N₄*, Cer. Eng. Sci. And Proc., 4 [1-2], 186-193.
24. NEIL, N.A., CROWE, J. T., 1995, *Silicon carbide*, Am. Cer. Soc. Bull., 74, 150-154.
25. HEPWORTH, M. A., 1991, *Processing, properties and application of structural silicon carbides*, T&N Technology Ltd. Report, 113-125.
26. GEÇKİNLİ, A.E., 1992, *İleri Teknoloji Malzemeleri*, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası.
27. CHAWLA, K., K., 1998, *Composite Materials: Science and Engineering*, Springer, ISBN 0387984097, 9780387984094, 96-97.

28. SCHWARTZ, M. M., 1992, *Handbook of Structural Ceramics*, McGraw-Hill Corp., ISBN 0-07-055719-5, USA.
29. HUBBER, H., DURRE, E., 1984, *Alumina*, Springer-Verlag, NY.
30. RYSHKEWITCH, E., 1960, *Oxide Ceramics*, Academic Press, London.
31. BEVER, B. M., 1986, *Encyclopaedia of Materials Science and Engineering*, Massachusetts Inst. of Technology.
32. BLENDALL, J. A., BOWEN, R. L., COBLE, R. L., 1984, *High purity alumina by controlled precipitation from aluminium sulphate solutions*, Am. Ceram. Soc. Bull., 63[6], 797-801.
33. YOLDAŞ, B. E., 1975. *Alumina sol preparation from alkoxides*, Am. Ceram. Soc. Bull., 54 [3], 289-290.
34. YOLDAŞ, B. E., 1975. *Alumina gels that from porous transparent Al₂O₃*, Journal of Mater. Sci., 10, 1856-1860.
35. SEVİNÇTAV TARAR, S., 1993, *Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
36. YANG, Q., 1999, *Composite Sol-Gel Ceramics* Ph.D. Thesis, The University of British Columbia.
37. KREBS, J.K., 2000, *Luminescent Properties of Trivalent Ytterbium Ions in Sol-Gel Produced Alumina*, Ph.D. Thesis, The University of Georgia.
38. HUIQING, H.E., 2002, *Optimization of Antioxidant Additives in Carbon – Containing Castables*, Du Diplome De Philosophie Doctor (Ph.D.), Université De Montreal, Ecole Polytechnique De Montreal.
39. YAZICI, O. 2008, *Sol-Jel İle Üretilmiş Spinel Katkılı Düşük Çimentolu Alüminalı Dökülebilir Refrakterlerin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
40. REED, J. S., 1995, *Principles of Ceramic Processing*, Published by John Wiley&Son Inc., ISBN 0-471 59721-X.
41. KINGREY, W. D., BOWEN, N. K., UHLMANN, D. R., 1976, *Introduction to Ceramics*, A Willem Inter Science Publication, New York.
42. DIN 51056, (1973), *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe; Bestimmung des offenen Porenraumes, Normen des Deutschen Normenausschusses für keramische Roh- und Werkstoffe*, Deutsches Institut für Normung.

43. DIN 51065, (1973), *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe; Bestimmung der Rohdichte, Normen des Deutschen Normenausschusses für keramische Roh- und Werkstoffe*, Deutsches Institut für Normung.
44. YILMAZ, S., 1998, *Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Çelik Potası Refrakter Astarının İncelenmesi ve Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
45. ANSTIS, G.,R., CHANTIKUL, P., LAWN, B., R., MARSHALL, D.,B.,1981, *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements*. J Am Ceram Soc, 64:533-8.
46. KIM, D. H., KIM, C. H., 1990, *Toughening behaviour of silicon carbide with additions of yttria and alumina*, Journal of American Ceramic Society, 73, 1431 – 1434.
47. PONTON, C. B., RAWLINGS, R. D., 1989, *Vickers indentation fracture test*, Part 1 review of literature and formulation of standardized.
48. YILDIRIM, İ., ARPACI, A., 2004, *Basınçsız sinterlenmiş silisyum karbürde içyapının kırılma tokluğuna etkisi*, İtüdergisi /Mühendislik Cilt:3, Sayı:1, 98-104.
49. CANA, A., HERMANN, M., MCLACHAN, D., S., SIGALAS, I., ADLER, J., 2006, *Densification of liquid phase sintered silicon carbide*, Journal of the European Ceramic Society 26 1707–1713.
50. YILMAZ, S.,KALPAKLI, Y., K., YILMAZ, E., 2009, *Synthesis and characterization of boehmitic alumina coated graphite by sol–gel method*, Ceramics International 35 2029–2034.
51. ZHANG, S., LEE, W., E., 2003, *Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using Al₂O₃/SiO₂ sol-gel coatings*, J. Eur. Ceram. Soc. 23 1215–1121.
52. SUNWOO, S., KIM, J., H., LEE, K.,G., KIM, H., 2000, *Preparation of ZrO₂ coated graphite powders*, J. Mater. Sci. 35 3677–3680.

ÖZGEÇMİŞ

Yılmaz Fırat BİRTANE, 1983 yılında Balıkesir’de doğmuştur. 2001 yılında Kırklareli Anadolu Lisesi’nden mezun olmuştur. Aynı yıl İ.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliğine kayıt olmuş ve 2006 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisi olarak mezun olmuştur. 2006 yılında İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilimdalı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği programında Lisans Üstü öğrenimine başlamıştır.