



MULLİT-ZİRKONYA KOMPOZİTLERİN SLİP DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Gizem TOKATAŞ

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2018

MULLİT-ZİRKONYA KOMPOZİTLERİN SLİP DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Gizem TOKATAŞ

Dumlupınar Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca

Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hediye AYDIN

Ocak-2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Gizem TOKATAŞ'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “MULLİT-ZİRKONYA KOMPOZİTLERİN SLİP DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU ” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

08/01/2018

Üye: Prof. Dr. Remzi GÖREN

Üye: Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hediye AYDIN (Danışman)

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %9 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Yrd. Doç. Dr. Hediye AYDIN

Gizem TOKATAŞ

MULLİT-ZİRKONYA KOMPOZİTLERİN SLİP DÖKÜM YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Gizem TOKATAŞ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hediye AYDIN

ÖZET

Yapılan çalışma sırasında, mullit-zirkonya kompozitin slip döküm yöntemiyle üretiminde alümina kaynağı olarak alümina (Al_2O_3) ve kaolen ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), silika ve zirkonya kaynağı olarak zirkon ($ZrSiO_4$) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan başlangıç hammaddelerine düşük sıcaklıklarda ve aynı zamanda yüksek yoğunlukta kompozit üretmek amacıyla kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) ilave edilmiş ve reaksiyon sinterlemesi sonucu elde edilen kompozitlerin faz ve mikroyapı analizlerinin yanı sıra mekanik karakterizasyonları da gerçekleştirilmiştir.

Zirkon, alümina ve kaolen, tepkime için gerekli olan stokiometrik oranlarda, kolemanit ağırlıkça sırasıyla % 7 oranında ilave edilmiştir. Malzemelerin karıştırma işlemi gezegensel değirmende metil alkol kullanılarak yaş öğütme yapılmış ve boyutları mikron altına indirilmiştir. Hazırlanan karışımları slip dökümle şekillendirebilmek için dağıtıcı olarak ağırlıkça ~% 0,25 oranında Darvan C [PMMA (polimetiltakrilat)] kullanılarak pH ~ 9'da ağırlıkça % 45-55 katı içeren sulu süspansiyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan konsantrasyonlardan 7,5 mm × 5 mm × 55 mm boyutunda çubuklar ve 10 mm çapında pelet üretmek üzere alçı kalıp içerisine dökülmüştür ve 1 gün boyunca 100 °C'lik sabit ısıda kurutulmuştur. Sinterleme işlemi 5 °C/dk. ısıtma hızında 1450 °C, 1500 °C ve 1550 °C'de 5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sırasında elde edilen bulgular sonucunda, laboratuvar ve analiz olanaklarını dikkate alarak slip dökümle şekillendirilmiş kolemanit katkılı hazırlanan slipin katı konsantrasyonundaki artışla beraber (%55 katı konsantrasyonlu MZK55) ~% 98 teorik yoğunluk değerine ulaşılmıştır. Farklı katı konsantrasyonlarıyla hazırlanmış slip dökümle şekillendirilen kompozit ürünlerde zirkonun parçalanmasının 1450°C sıcaklıkta tamamlandığı kompozisyonlar kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) içeren kompozisyonlar olmuştur. 1450 °C sıcaklıklarda sinterlenen örnekte mullit ve zirkonya taneleri arasındaki etkileşim 1500 °C ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklere nazaran daha azdır. Slip döküm yöntemi ile üretilmiş mullit-zirkonya kompozit malzemenin mekanik karakterizasyonları literatürde konuyla ilgili

yapılmış kompozit örneklerine ait mevcut bulgu ve sonuçlarla karşılaştırıldığında yakın değerlere sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Slip döküm, reaksiyon sinterleme, mekanik özellikler, mullit, zirkonya, mullit/zirkonya kompozit.



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MULLITE-ZIRCONIA COMPOSITES BY SLIP CASTING METHOD

Gizem TOKATAŞ

Material Science and Engineering, MSc. Thesis

Thesis Advisor: Assist. Prof. Dr. Hediye AYDIN

SUMMARY

During of study for the production of mullite/zirconia composite, the source of alumina was selected as alumina (Al_2O_3) and kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and zircon (ZrSiO_4) was used as source of silica and zirconia. Studies were focused on both low temperature synthesis and phase transformations of zirconia as expected to be influenced by the addition of boron minerals such as colemanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Phase and microstructure analyses were performed on samples produced by reaction sintering in addition to the mechanical property characterizations.

For the reaction, zircon, alumina and kaolin were mixed in stoichiometric proportions; as colemanite in 7 wt%. Each composition was mixed for 6 h at 300 rpm by a planetary mill in methyl alcohol to obtain micrometer sized powder.

To shape the prepared mixtures by slip casting; the aqueous slips were prepared with 45-55 wt.% powder, and 0,25 wt. ~% Darvan C, with regard to the additive used at pH 9. Cylindrical pellets (10 mm diameter) and rectangular rods with the size of 7,5 mm \times 5 mm \times 55 mm were produced from well dispersed suspensions by slip casting in a plaster molds. All the specimens were sintered 1450, 1500 and 1550 $^\circ\text{C}$ for 5 h at a heating rate of 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$.

The results of the study indicate that 98 % of theoretical density was achieved as the solid concentration is increased up to 55 % in case for slip casted specimens with colemanite additive (MZK55 with 55 % solid concentration. Slip casted composites prepared with various solid concentrations, compositions where zircon exhibits decomposing at 1450 $^\circ\text{C}$ are the ones that comprise colemanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Considering Energy Dispersive X-Ray The interaction between mullite and zirconia grains is impotent in contrast with the samples sintered at 1500-1550 $^\circ\text{C}$. To draw a comparison between the mullite-zirconia composites prepared via slip casting and studies at the literature from a mechanical standpoint, composites were in the literature have similarly results in terms of bending strength, elastic modulus, hardness and fracture toughness.

Keywords: Slip casting, reaction sintering, mechanical properties, mullite, zirconia, mullite/zirconia composite.



TEŐEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans hayatımda bana hayatımın her alanında yardımcı olan danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Hediye AYDIN'a, laboratuvarında birlikte çalıştığım ve yardımını benden esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Çiğdem BÖREKÇİOĞLU, Ayşe Selcen ŐAHİN, Ümit KOÇ'a,

Her şeyden önemlisi her zaman yanımda olan, maddi ve manevi hiçbir desteğini benden esirgemeyen Annem Filiz TOKATAŞ, Babam Ali TOKATAŞ, Kardeşim Serhat TOKATAŞ' a

Teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Mullit- Zirkonya Kompozitler.....	2
1.2. Çalışmanın Amacı.....	3
2. MULLİT- ZİRKONYA KOMPOZİTİN TEMEL BİLEŞENLERİ	4
2.1. Mullit.....	4
2.2. Zirkonya	5
2.3. Mullit- Zirkonya Kompozit Üretimi İle İlgili Litaratür Çalışmaları	6
3. MALZEME VE METOD	12
3.1. Kullanılan Hammaddeler	12
3.2. Kompozisyon Hazırlama.....	12
3.3. Şekillendirme ve Sinterleme	14
4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	15
4.1. XRD Analizleri	15
4.1.1. MZ045 kompozisyonun XRD analizleri	15
4.1.2. MZK45 kompozisyonun XRD analizleri	16
4.1.3. MZ050 kompozisyonun XRD analizleri	17
4.1.4. MZK50 kompozisyonun XRD analizleri	18
4.1.5. MZ055 kompozisyonun XRD analizleri	19
4.1.6. MZK55 kompozisyonun XRD analizleri	20

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2. Slip Dökümlle Elde Edilen Kompozitlerin Kantitatif XRD analizleri	22
4.3. Mikroyapı Analizleri	23
4.3.1. MZ045 kompozisyonuna ait mikroyapı analizleri	23
4.3.2. MZK45 kompozisyona ait mikroyapı analizleri	25
4.3.3. MZ050 kompozisyona ait mikroyapı analizleri	26
4.3.4. MZK50 kompozisyona ait mikroyapı analizleri	28
4.3.5. MZ055 kompozisyona ait mikroyapı analizleri	29
4.3.6. MZK55 kompozisyona ait mikroyapı analizleri	31
4.4. Pişme Küçülmesi ve Yoğunluk	32
4.5. Elastik Modül ve Mukavemet	33
4.6. Sertlik ve Kırılma Tokluğu	36
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
5.1. XRD Sonuçları ve Tartışmalar	38
5.2. Yoğunluk Sonuçları ve Tartışmalar	39
5.3. SEM Sonuçları ve Tartışmalar	40
5.4. Elastik Modül, Mukavemet, Sertlik ve Kırılma Tokluğu Sonuç ve Tartışmalar	40
6. ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR DİZİNİ	44
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 a) m-ZrO ₂ , b) t-ZrO ₂ ve c) k-ZrO ₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi.....	5
2.2. Dönüşüm toklaşma mekanizması şematik gösterimi	6
4.1. MZ045 kompozisyonun 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.....	15
4.2. MZK45 kompozisyonun 1450,1500 ve 1550°C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.....	17
4.3. MZ050 kompozisyonun 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.....	18
4.4. MZK50 kompozisyonun 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.....	19
4.5. MZ055 kompozisyonun 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.....	20
4.6. MZK55 kompozisyonun 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.....	21
4.7. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZ045) ait mikroyapı görüntüleri.....	24
4.8. Katkısız (MZ045) kompozisyona ait EDX analiz sonuçları.	24
4.9. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZK45) ait mikroyapı görüntüleri.....	25
4.10. Katkılı (MZK45) kompozisyona ait EDX analizi.	26
4.11. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZ050) ait mikroyapı görüntüleri.....	27
4.12. Katkısız (MZ050) kompozisyona ait EDX analizi.....	27
4.13. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZK50) ait mikroyapı görüntüleri.....	28
4.14. Katkılı (MZK50) kompozisyona ait EDX analizi.	29
4.15. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZ055) ait mikroyapı görüntüleri.....	30
4.16. Katkılı (MZ055) kompozisyona ait EDX analizi.....	30
4.17. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZK55) ait mikroyapı görüntüleri.....	31
4.18. Katkılı (MZK55) kompozisyona ait EDX analizi.	32

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.19. 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen MZ045, MZ050 ve MZ055 kodlu kompozitlerin eğme mukavemeti sonuçları.....	34
4.20. 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen MZK45, MZK50 ve MZK55 kodlu kompozitlerin eğme mukavemeti sonuçları.....	34
4.21. 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen MZ045, MZ050 ve MZ055 kodlu kompozitlerin elastik modül sonuçları.	35
4.22. 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen MZK45, MZK50 ve MZK55 kodlu kompozitlerin elastik modül sonuçları.	35
5.1. Katkısız (a) ve katkılı (b) kompozisyonlara ait tane boyut dağılım grafikleri.	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Mullitin bazı mekanik ve fiziksel özellikleri.....	4
3.1. Kullanılan hammaddeler ve kimyasal içerikleri (ağırlıkça %).....	12
3.2. Çalışmada kullanılan kompozisyonlar (ağırlıkça %)	13
3.3. Öğütme ortam ve şartları.....	13
3.4. Çalışmada kullanılan kompozisyonların fiziksel özellikleri	13
4.1. Katkısız (MZ045, MZ050, MZ055) ve katkılı (MZK45, MZK50, MZK55) kompozisyonlarına ait XRD-Rietveld kantitatif analiz sonuçları.....	22
4.2. Pişme küçülme yüzdesi, g/cm ³ cinsinden yığınsal yoğunluk değerleri.....	33
4.3. Slip dökümle şekillendirilmiş MZ045, MZ050, MZ055, MZK45, MZK50 ve MZK55 kompozisyonların MPa cinsinden Eğme Mukavemeti değerleri.....	34
4.4. Slip dökümle şekillendirilmiş MZ045, MZ050, MZ055, MZK45, MZK50 ve MZK55 kompozisyonların GPa cinsinden Elastik modül değerleri.....	36
4.5. Slip dökümle şekillendirilmiş MZ045, MZ050, MZ055, MZK45, MZK50 ve MZK55 kompozisyonların GPa cinsinden Vickers sertlik değerleri.	37
4.6. Slip dökümle şekillendirilmiş MZ045, MZ050, MZ055, MZK45, MZK50 ve MZK55 kompozisyonların <i>MPam</i> cinsinden kırılma tokluğu değerleri	37
5.1. Çeşitli mullit/zirkonya kompozitlerin mekanik özellikleri	41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
E	Elastik Modül
H _v	Sertlik
K _{IC}	Kırılma Tokluğu
σ	Mukavemet
P	Uygulanan Yük
l	Destekler Arası Mesafe

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
m-ZrO ₂	Monoklinik Zirkonya
t- ZrO ₂	Tetragonal Zirkonya
k- ZrO ₂	Kübik Zirkonya
MPa	Mega Paskal
GPa	Giga Paskal
XRD	X-Işını Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	X-ışını spektroskopisi

1. GİRİŞ

Malzeme, maddelerin endüstriyel ve/veya teknolojik bir amacı karşılamaya uygun biçimde işlenmiş, şekil verilmiş, belirli özelliklere sahip olacak biçimde kimyasal bileşimi tasarlanmış, fonksiyonel her bir üründür (Gören, 2012).

Kompozit malzemeler, kristal yapı, fiziksel özellik ve/veya kimyasal bileşim bakımından birbirinden farklı; teorik olarak birbirleri içinde çözünmeyen iki veya daha fazla malzeme karışımından oluşan; bileşenleri arasında net bir sınır bulunan ve (tersinir bir süreç olarak) bileşenlerine tekrar ayrıştırılabilen, heterojen mikro yapıya sahip malzemelerdir (Gören, 2014).

Taşıdığı karakteristik özellikleri ile diğer malzemelere göre birçok avantajları bulunan kompozit malzemeler uzun ömürleri, hafiflikleri, yüksek kimyasal ve mekanik dayanımları gibi pek çok üstün özelliklerinden dolayı tercih edilirler (Zor, 2017).

Kompozit malzeme üretiminde mekanik dayanım (eğme, çekme, basma, yorulma, aşınma dayanımı, darbe dayanımı vb.), kırılma tokluğu, yüksek sıcaklık dayanımı, korozyon direnci, ısı iletkenliği veya ısı direnç, rijitlik, hafiflik ve düşük maliyet gibi özelliklerden bir veya bir kaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır (Eker, 2014).

Kompozit malzemelerin bilinen en eski ve en geniş kullanım alanı inşaat sektörüdür. Saman ile liflendirilmiş çamurdan yapılan duvarlar ilk kompozit malzeme örneklerindedir. Bugün taş, kum, kireç, demir ve çimento ile oluşturulan kompozit malzeme evlerimizi oluşturmaktadır.

Kompozit malzemeye en güncel örneklerden biri de kâğıttır. Selüloz ve reçineden oluşan kâğıt, günümüzde yaşamımızın her alanında eşsiz bir kullanım aracı olarak insanlığın hizmetine sunulmuştur.

Günümüzde kompozit malzemelerin kullanım alanı çok geniş boyutlara ulaşmıştır. Kompozit malzemelerin başlıca kullanım alanları ve bu alanlarda sağlanan avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

Şehircilik: Bu alanda kompozitler, toplu konut yapımında, çevre güzelleştirme çalışmalarında (heykel, banklar, elektrik direkleri v.s.) kullanılmaktadır. Üreticinin çok sayıda standart ürünü kısa zamanda imal edebilmesi, montajdan tasarruf ve ucuz maliyet imkanları, kullanıcıya da yüksek izolasyon kapasitesi, hafiflik ve yüksek mekanik dayanım imkanları sağlamaktadır.

Ev Aletleri: Masa, sandalye, televizyon kabinleri, dikiş makinesi parçaları, saç kurutma makinesi gibi çok kullanılan ev aletlerinde ve dekoratif ev eşyalarında kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Bu şekilde komple ve karışık parça üretimi, montaj kolaylığı, elektriksel etkilerden korunum ve hafiflik gibi avantajlar sağlamaktadır.

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

Havacılık Sanayi: Havacılık sanayisinde kompozitler, gün geçtikçe daha geniş bir uygulama alanına sahip olmaktadır. Planör gövdesi, uçak modelleri, uçak gövde ve iç dekorasyonu, helikopter parçaları ve uzay araçlarında başarıyla kullanılmaktadır. Daha hafif malzemeyle atmosfer şartlarına dayanım ve yüksek mukavemet sağlanmaktadır.

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

İş Makinaları: İş makinalarının kapakları ve çalışma kabinleri yapımında da kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Bu şekilde üretimde kullanılan parça sayısı azaltılabilmekte, tek parça üretim mümkün olmaktadır. Ayrıca elektrik izolasyon malzemelerinden de tasarruf sağlanmaktadır.

İnşaat Sektörü: Cephe korumaları, tatil evleri, büfeler, otobüs durakları, soğuk hava depoları, inşaat kalıpları birer kompozit malzeme uygulamalarıdır. Tasarım esnek ve kolay olmakta, nakliye ve montajda büyük avantajlar sağlamaktadır. İzolasyon problemi çözülmekte ve bakım giderleri azalmaktadır.

Tarım Sektörü: Seralar, tahıl toplama siloları, su boruları ve sulama kanalları yapımında kompozitler özel bir öneme sahiptirler. Kompozit malzemelerden yapılan bu örnekler istenirse ışık geçirgenliği, tabiat şartlarına ve korozyona dayanıklılık, düşük yatırım ve kolay montaj gibi avantajlar sağlamaktadır (www.hamitarслан.com).

1.1. Mullit- Zirkonya Kompozitler

Mullit geleneksel refrakter malzemeler arasında yer aldığı halde son yıllarda ileri seramik uygulamalarına aday malzeme olarak büyük önem kazanmaya başlamıştır. Mullit, yüksek sıcaklık kırılma dayanımı, mükemmel sürünme dayanımı, düşük ısıl genleşme, yüksek ısıl şok dayanımı gibi üstün özelliklere sahiptir.

Ancak Mullit'in oda sıcaklığındaki kırılma dayanımı ve kırılma tokluğu özellikleri orta değerdedir. Bu özellikleri geliştirmek için Zirkonya katkısından yararlanılmaktadır. 1975' de zirkonyanın dönüşüm toklaşması özelliğinin bulunmasından sonra, geliştiği saptanmış,

Zirkonya–Seramik karma malzemeler üzerinde yoğun araştırmalara başlanmıştır. Mullit'in oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için zirkonya katkısı bu araştırmaların önemli bir bölümünü oluşturmaktadır (www.türkseramik.com).

Mullit-Zirkonya kompozitlerin uygulama alanları arasında metallerin ergitilmesi ve işletilmesi için kullanılan fırınlarda (yüksek fırınlar vb), cam ergitme ve seramik pişirme fırınlarında refrakter tuğla ısı yalıtımı çöp yakma tesisleri, tavlama ve sertleştirme işlemi için kullanılan fırınlarda ve çimento sanayi gelmektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada hazırlanan iki farklı karışımdan (katkısız ve kolemanit katkılı) slip döküm yöntemi ile elde edilecek yoğun kompozit malzemelerin yoğunluk, faz analizleri, mekanik ve mikroyapı karakterizasyonları yapılmıştır. Reaksiyon sinterleme süreci esnasında reaksiyonların hızlandırılması ve düşük sıcaklıklara çekilmesi amacıyla kullanılan kolemanit katkısının etkisi araştırılmıştır. Yapılmış olan çalışmaların sonucunda benzer çalışmalara göre daha yoğun, daha iyi mekanik özelliklere sahip ve daha düşük sıcaklıklarda Mullit-Zirkonya sentezi hedeflenmiştir.

Yapılan çalışma kapsamında, öncelikle ikinci bölümde Mullit-Zirkonya kompozit malzemenin temel bileşenleri hakkında genel bilgi ve Mullit-Zirkonya kompozit üretimi hakkında bugüne kadar yapılmış literatür çalışmalarına değinilmiştir. Üçüncü bölümde, deneylerde kullanılan cihazlar ve deneysel yöntemler anlatılmıştır. Dördüncü bölümde, deneylerde yapılan testlerin ve analizlerin sonuçları verilmiştir. Beşinci ve son bölümde verilen sonuçlar yorumlanmıştır.

2. MULLİT- ZİRKONYA KOMPOZİTİN TEMEL BİLEŞENLERİ

2.1. Mullit

Mullit, düşük ısı genleşme, yüksek ergime noktası, iyi sürünme dayanımı, düşük ısı iletkenlik ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri ile Mullit son yıllarda yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilen malzemeler arasına girmiştir. Mullit kaolen tipi minerallerin ısıtılması ile oluştuğu gibi, alümina-silika karışımlarının reaksiyonu sonucu da elde edilmektedir. $Al_2O_3-SiO_4$ sistemi seramikte en önemli ikili sistemlerden birisi olup, bu sistemde termodinamik olarak kararlı oluşan tek ara bileşik Mullittir. Mullitin yapısı, $a = 7,5456 \text{ \AA}$, $b = 7,6898 \text{ \AA}$ ve $c = 2,8842 \text{ \AA}$ latis parametreleri ile ortorombik dizilime sahiptir (Sünbül, 2007).

Mullitin, yüksek sıcaklık mühendislik seramikleri, optik malzemeler, elektronik bağlantı malzemeleri, poroz malzemeler ve seramik malzemeler için matiks olarak kullanımı araştırılır hale gelmiştir. Bu gelişimin sebebi, aşağıda belirtildiği üzere Mullitin göze çarpan termomekanik özellikleridir:

- Düşük termal genleşme
- Düşük termal iletkenlik
- Mükemmel sürünme direnci
- İyi kimyasal duyarlılık
- Oksidasyon direnci

Mullitin mikroyapısal özelliklerine bağlı olarak mukavemeti 200'den 500 MPa arasında değişmektedir. Bununla beraber yüksek sıcaklık uygulamalarında, mullitin mükemmel bir termal şok ve sürünme dayanımına sahip olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca son yıllarda 1500°C gibi yüksek sıcaklıklardaki saf mullitin dayanımı oldukça iyidir.

Çizelge 2.1. Mullitin bazı mekanik ve fiziksel özellikleri.

Yoğunluk (g/cm ³)	3,17
Ergime noktası	1890 °C
Youngs Modülü (GPa)	220
Termal genleşme katsayısı	$5,6 \cdot 10^{-6} (RT-1500^\circ C)(K_{-1})$
Termal iletkenlik	$(W_{m-1} K_{-1}) 6$
Dielektrik sabiti	6

Doğada az bulunurluğuna rağmen, mullit geleneksel seramiklerin alanında çok önemli bir fazdır. Mullit porselen, sinter seramik, inşaat tuğlası, rulo, karo ve refrakter gibi yapısal killerin oluşumunda ara madde olmaktadır. Mullitin yüksek sürünme dayanımı, Mullitin tek

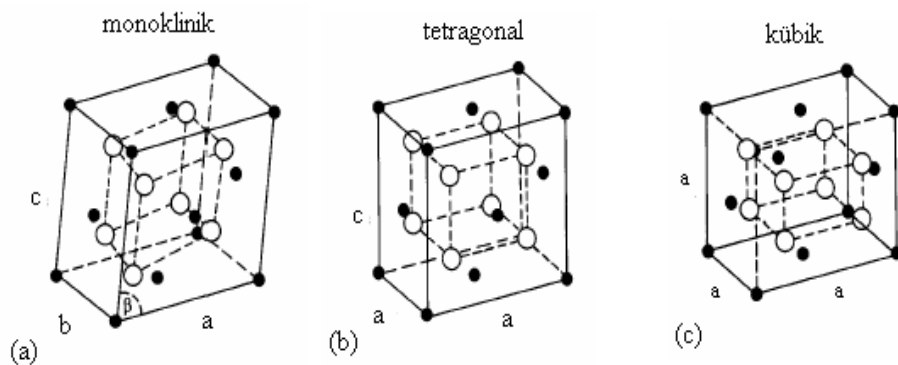
kristal formunun 1500 °C'de 900 MPa basınç altında hiçbir plastik deformasyona uğramamasından anlaşılmaktadır. Mullitin sertliği, sıcaklığa bağlı olarak değişir ve Mullit 1000°C 'nin üzerindeki tüm yaygın oksit seramikler arasında en sert oksittir. Mullitleşme katı-katı reaksiyonları veya başlangıç malzemelerinin alüminyum, silisyum, oksijen atomlarının difüzyonu sonucu gerçekleşen sıvı faz sinterlemesiyle meydana gelmektedir (Elmas, 2009).

2.2. Zirkonya

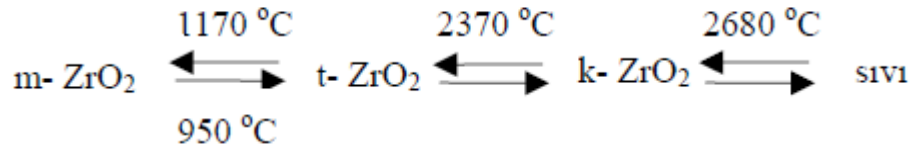
Zirkonya, ZrO_2 kimyasal formülüne sahip bir ileri teknoloji seramiğidir. 1789 yılında Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth'ın bazı değerli taşları ısıtması sonucunda bir reaksiyon ürünü olarak bulunmuştur. Zirkonya tetrahedral kristal yapısında olup $\sim 4,6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunlukta ve Mohs ölçeğinde 7,5 sertliğindedir (Sünbül, 2007).

Bir metal oksit minerali olan zirkonya, diğer oksit seramiklerden farklı ve üstün özelliklere sahiptir. Zirkonyanın fiziksel özelliklerine bakacak olursak, 2680 °C gibi bir yüksek ergime sıcaklığına, yüksek aşınma direncine, düşük kırılma indisine, düşük termal iletkenliğe, yüksek elektriksel dirence ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip üstün bir ileri teknoloji seramiğidir.

Zirkonya temel olarak monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal yapısı bulunan bir seramiktir. Zirkonya oda sıcaklığında monoklinik kristal sisteminde bulunur. Zirkonya, oda sıcaklığında sahip olduğu bu kristal yapı kararlılığını 1170 °C'ye kadar sürdürür ve bu sıcaklıktan sonra tetragonal faza geçiş yapmaktadır.



Şekil 2.1. a) m-ZrO₂, b) t-ZrO₂ ve c) k-ZrO₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi (Sünbül, 2007).



Şekil 2.2. Dönüşüm toklaşma mekanizması şematik gösterimi (Sünbül, 2007).

Tetragonal faz kararlılığı ise 2370 °C'ye kadar devam etmektedir. Zirkonyanın bir diğer formu olan kübik yapı ise bu sıcaklıktan sonra başlar ve ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar devam eder. Zirkonyanın mekaniksel özellikleri incelendiğinde yüksek; kimyasal ve boyut kararlılığı, mekanik mukavemet ve tokluğa sahiptir (Boyacıoğlu, 2007).

Bu özellikleri ile birlikte Zirkonya; refrakter malzeme, ısıtıcı eleman ve izolasyon malzemesi olarak, abrasiv kesici aletlerin üretiminde, ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçalarında, oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amaçlı yapılan seramik kaplamalarda, seramik filtre üretiminde, yakıt hücrelerinde, piezoelektrik, elektrooptik devrelerde ve kapasitörlerde, katı elektrolit ve oksijen sensör imalinde, dizel ve ısı motorlarında gibi geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Boyacıoğlu, 2007).

2.3. Mullit- Zirkonya Kompozit Üretimi İle İlgili Litaratür Çalışmaları

K. Hemra ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada; Mullit-Zirkonya kompozite farklı katkıları eklenerek Mullit ağırlıkça %0-30 arasında olacak şekilde 1400-1600°C'de 2 saat boyunca sinterleme işlemi yapılmıştır. XRD analizinde yüksek oranda Mullit fazına ait pikler tespit edilmiştir. Özellikle 1600°C'de monoklinik zirkonyaya ait pikler yoğun olarak gözlemlenmiştir. Zirkonya içeriği ve sinterleme sıcaklığının artışıyla yoğunlukta artış sağlanmıştır. Yoğunluğun değişimi 2,2-3,53 g/cm³ aralığında gerçekleşmiştir. Mikroyapı karakterizasyonunda mullit'in mikro yapısı ince uzun taneler şeklinde gözlemlenirken; zirkonya taneleri eşeksenli ve intergranüler olarak görülmüştür. Kompozitlerin 1400-1600°C aralığında eğme mukavemeti değerlerinin zirkonya ilavesiyle iyileştiği görülmüştür. Maksimum mukavemet (190 MPa) %30 ağırlıkça zirkonya içeren kompozitin 1500°C'de sinterlenmesiyle elde edilmiştir. Mukavemetteki azalmanın yüksek sıcaklık sinterlemesi sonucu m-ZrO₂ fazının kompozit bünyede yer almasından dolayı olabileceği düşünülmüştür (Hemra vd., 2014).

H.Ashrafi ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan çalışmada; Zirkonya-Alümina tozların mekanik aktivasyon yöntemiyle karıştırılması ve reaksiyon sinterleme yöntemiyle

Mullit-Zirkon nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak zirkon alümina toz karışımına mekanik aktivasyon ile 60 saate kadar çıkıldığında faz yapısında herhangi değişim meydana gelmemiştir. Zirkon-Alümina toz karışımının 60 saat mekanik aktivasyon yöntemi ve 1400 °C'de 2 saat reaksiyon sinterlemesi ile mullit-zirkonya kompoziti elde edilmiştir. Bu sıcaklık (1400 °C), zirkon-alümina toz karışımının reaksiyon sinterlemesinde genel olarak kullanılan sıcaklıklardan yaklaşık 200-250°C daha düşüktür. Yoğunluk ölçümleri sonucunda sinterleme öncesi % 78 olan yaş yoğunluk, reaksiyon sinterlenmesiyle birlikte % 90' a kadar arttırılmıştır. Üretilen kompozitlerin sertlik değerleri 11,1 GPa olarak gözlemlenmiştir (Ashrafi vd., 2015).

F. Temoche ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan çalışmada; Fused Mullit-Zirkonya hazır tozları artritör değirmende 40 saat 400 rpm öğütüldükten sonra (slip casting) döküm yöntemiyle ticari olarak yoğun kompozitler hazırlanmış ve 1600°C'de sinterlenmiştir. Sinterleme ajanı olarak mikronaltı Alümina-Zirkon karışımı kullanılmıştır. Seyreltilmiş süspansiyonlarda kolloid kararlılığı üzerindeki en uygun koşullar belirlenmesi için dispersan ve pH stabilizasyonu yapılmıştır. Fused Mullit-Zirkonya toz kompozisyonundan hazırlanmış konsantre süspansiyonlarda kompozisyonun akış davranışı üzerine etkisi ve ham döküm yoğunluğu analiz edilmiştir. Ağırlıkça % 10 sinterleme ajanı içeren olan ve sinterleme ajanı içermeyen Mullit-Zirkonya karışımlarından kurutularak elde edilen kompakt ürünlerin teorik olarak yoğunlukları % 60 olarak belirlenmiştir. Sinterlenmiş kompakt ürünlerin yoğunluğu, mikro yapısı ve kristal faz içeriği belirlenmiş ve analiz edilmiştir (Temoche vd., 2005).

O.Ertuğrul ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada; $ZrSiO_4$ ve α - alümina kullanılarak geleneksel ve mikrodalga sinterleme prosesleriyle mullit-zirkonya kompozit üretilmiştir. Toz karışımları, parçacık boyutlu mikron altı zirkon tozlarından hazırlanmış ve pelet şeklinde şekillendirilmiştir. Numunenin sinterlenmesi kül fırın ve mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Porozite, bulk ve gerçek yoğunluk analizleri yapılmış ve ardından faz dönüşümleri XRD ve SEM ile değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, zirkon parçacık boyutunun azaltılması, 25 °C (1575 °C) geleneksel sinterleme için yerinde dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür. Mikrodalga yoluyla sinterleme (MAS), aktivasyon enerjisi ile dönüşüm sıcaklığını en az 50 °C düşürmüştür ve geleneksel sinterlemeye göre daha çok yoğunlaştırmıştır (Ertuğrul vd., 2016).

A.Bradecki ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmada; $ZrSiO_4$ ve α - Al_2O_3 başlangıç tozlarının katı hal reaksiyonlarıyla, ZrO_2 , $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ stokiyometrik bileşimi elde edilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonlar için seçilen sıcaklık aralığı 1400-1600 °C, zaman aralığı ise 30 dk'dan 60 saate kadardır. Sonuçlar $ZrSiO_4$ ve α - Al_2O_3 'nın reaksiyona girerek kristalin

ZrO₂, kristalin mulliti ve amorf silikon alümina fazını (pre-mullit) oluşturduğunu göstermiştir. ZrSiO₄'nun en hızlı parçalandığı sıcaklık 1600 °C olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda zirkonun ayrışmasının ilk gerçekleşen bir reaksiyon olduğunu belirtilmiştir. Al₂O₃ parçacıklarının çözünmesi ve Al'ın kristalin olmayan faza difüzyonu reaksiyonun en yavaş basamağı olarak gözlenmiştir (Bradecki .vd, 2010).

C.Cano ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan çalışmada; ötektik (sıvıdan direk katıya dönüşüm) bölgesinde kompozisyonlardan hazırlanan Mullit-Zirkonya kaplamaları alev püskürtme yöntemiyle seramik ve metal altlıklar üzerine uygulanmıştır. Kaplamalar çoğunlukla amorf yapıdadır. Termal ısıtmalar 1000-1300 °C'de gerçekleştirilerek amorf yapıdaki kaplamaların kristalizasyonu ile sertlik ve elastik modülde artış sağlanmıştır. İn- situ ısıtma ile kaplamalarda oksitlenmiş ateşleme, kırılmayan kristalin kaplamalar ile iyi mekanik özellikler gösteren numuneler elde edilmiştir. Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ faz diyagramlarındaki kompleks mikro yapılar kaplamalarda gözlemlenmiştir (Cano vd., 2008).

S.Maitra ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada; Zirkonya- Mullit kompozit tozların eldesi için hazırlanan sulu çözelti içerisinde gerekli miktarlarda alüminyum, silikon ve zirkonyum inorganik tuzlarından çöktürme yoluyla Mullit- Zirkonya kompoziti için başlangıç tozu sentezlenmiştir. Sentezlenen tozların kimyasal kompozisyonları, yüzey alanları, DTG davranışları ve FTIR spektrumları ile karakterize edilmiştir. MgO ve Cr₂O₃ ilavelerinin farklı sıcaklıklarda kompozitin özelliklerine etkileri değerlendirilmiştir. 1300-1500 °C'de sinterlenen kompozit örneklerin fiziko- mekanik özellikleri, bulk yoğunluğu, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu gibi özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen tozlardan hazırlanan kompozitlerin bulk yoğunluğu 1,5-2,5 g/cm³ arasında değişmiştir. Eğme mukavemet değerleri 150-250 MPa değerleri değişim göstermiştir. Kırılma tokluğu 1.5-4.5 MPa m^{1/2} arasında gözlenmiştir. Faz analizleri XRD ile, sinterlenmiş kompozit malzemelerin mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu ile değerlendirilmiştir. MgO ve Cr₂O₃ ilavelerinin bulk yoğunluğu ve özgül ağırlık önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. XRD analizlerinde sinterlenmiş numunelerde fazın büyük bir kısmını mullit, α-alümina, tetragonal zirkonya, monoklinik zirkonya ve kübik zirkonyadan meydana geldiği tespit edilmiştir. Zirkonya tanelerinin yapısı inter-granüler (granüller arası) ve düzensiz dağılım göstermiştir (Maitra vd., 2002).

T.Ebadzadeh ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada; Mullit- Zirkonya kompozit reaksiyon sinterleme yöntemiyle α-alümina, alüminyum nitrat ve zirkon tozu kullanılarak hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada titanyum oksit (TiO₂) ilavesinin sinterleme, yoğunluk, mikro yapı üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. Titanyum oksit ilaveli ve ilavesiz kompozitlerde tetragonal zirkonya faz yapısı farklı formasyonlarda gözlemlenmiştir. Titanyum

oksit ilavesiz zirkon alüminyum nitrat toz karışımlarının reaksiyon sinterlemesiyle oluşan tetragonal zirkonya fazının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Aynı eğilim alümina ve zirkon içeriğinde ağırlıkça %3,5 TiO₂ içeren kompozisyonun 1550 °C altında sinterlenmesiyle gözlemlenmiştir. Mikro yapısal analizde TiO₂ ilaveli kompozitlerde zirkonya partiküllerinin homojen dağıldığı görülmüştür. (Ebadzadeh vd., 2002).

Henk S.C. Metselaar ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan çalışmada; Alümina-Silika-Zirkonya karışımına 2-bütanon, n-butilamin ve polivinil butiral ilavesiyle hazırlanan süspansiyonlardan kompozit numuneler elektroforetik biriktirme yöntemiyle üretilmiştir. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçüm yöntemi için numunelere uygulanan yükler 5 ve 10 kg' dır. Sertliği 20,3 GPa, kırılma tokluğu 5,5 MPa m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Yapı mullit alümina zirkonyadan meydana gelmiş olup başlangıç tozlarından reaksiyona girmemiş toz gözlemlenmemiştir. Mikro yapı ve faz analizleri sırasıyla SEM ve XRD analizleri ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülerinde, sırasıyla alümina, silika ve zirkonya için ortalama ısıl genleşme katsayısının uyumsuzluğu nedeniyle ortalama partikül boyutunda farklılıklara bağlı olarak bazı mikro çatlakların açıkça görülmüştür. XRD analizleri göstermiştir ki mullit zirkonya kompozitine dönüşmüş olup kalıntı olarak alümina ve silika gözlemlenmiştir (Metselaar vd., 2015).

N.M. Rendtorff ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada; stokiometrik olarak (ağırlıkça % 54,45 zirkon-% 45,54 alümina) mullit-zirkonya çok fazlı seramik sisteme yüksek enerjili değirmende kuru öğütüldükten sonra spark plazma sinterleme (SPS) yöntemiyle sinterlenerek özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada prensip olarak sinterlemede farklı sıcaklık ve sinterleme rejiminin kompozitin özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Seramik yapının sertlik, tokluk ve mikro yapısal olarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Mekanik öğütmenin, XRD ve partikül dağılımı üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Mekanik işlem sonucunda kuru toz içinde homojen olarak dağılmış olan zirkon görünür olarak alüminanın miktarını arttırdığı gözlemlenmiştir. SPS prosesinde katkısız kompozisyondan elde edilen mullit-zirkonya kompozitin maksimum yoğunluğa 1300°C'de ulaştığı görülmüştür. Malzemenin sertliği direk olarak yoğunlukla ilişkili olduğu, bunun yanısıra kompozitin kırılma tokluğu değerinin de zirkonyanın monoklinik-tetragonal dönüşüm içeriğiyle ilişkili olduğuna değinilmiştir (Rendtorff vd., 2014).

P.Kumar ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan çalışmada; Zirkon ve Sillimanit başlangıç toz karışımından reaksiyon sinterlemesiyle ağırlıkça % 20 zirkonya içeren mullit-zirkonya kompozit elde edilmiştir. Zirkonyanın tetragonal fazının stabilizasyonu için molce % 4-12 kalsiyum oksit (CaO) ilave olarak kullanılmıştır. CaO ilavesinin kompozitin yoğunluk, mikroyapı ve termo-mekanik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

CaO ilavesi kompozitin maksimum yoğunlaşma sıcaklığını 1600 °C'den 1500 °C'ye düşürmüştür. % 4 CaO ilavesi kompozitin ortalama tane boyutunu düşürmüştür. % 4'ün üzerindeki CaO ilavesinde ise kompozitin ortalama tane boyutununun büyüdüğü görülmüştür. % 4 CaO içeriğine sahip olan numuneler 225 MPa eğme mukavemeti, 6 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu değerine sahiptir. CaO tetragonal zirkonyanın kararlı yapıda bulunmasını sağlayarak mekanik özelliklerin gelişmesini sağlamıştır (Kumar vd., 2015).

L.B.Garrido ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan çalışmada; alümina-zirkon ve seryum oksit (CeO₂) ilaveli toz karışımından reaksiyon sinterleme yoluyla mullit- zirkonya kompozit elde edilmiştir. Uygun oanda poliakrilat dispersan kullanılarak hacimce % 48-57 aralığında katı içeren süspansiyonlar hazırlanmıştır. Süspansiyonların reolojik özellikleri optimize edilerek bileşenlerin homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Kompozitlerin 1400-1600 °C'de 2 saat boyunca yapılmış sinterleme işleminden sonra yoğunluk, faz ve mikro yapı analizi yapılmıştır. Mullit-Zirkonya kompozit 1450°C'de sinterleme sonucunda elde edilmiştir. CeO₂ ilavesi olmayan numunelerde ise aynı sıcaklıkta kompozit sentezlenememiştir. CeO₂ katkılı kompozit numunede ilavesiz kompozit numunelere göre 1550-1600°C'de tetragonal zirkonya fazın içeriği az miktarda artmıştır (Garrido vd., 2004).

Gaida Sedmale ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada; SPS ve konveksiyonel (geleneksel) sinterlemeyle Mullit-Zirkonya kompozit sentezlenmiştir. Mullit-zirkonya kompozit üretmek amacıyla başlangıç hammaddeleri (γ -alümina, SiO₂.nH₂O, ZrO₂ Y₂O₃, illit) farklı sürelerde öğütülmüştür. SPS yöntemiyle geliştirilen kompozitlerde yoğunluk, mikro yapı, kristal fazlar konvensiyonel yöntemle geliştirilen kompozitler ile karşılaştırılmıştır. SPS yöntemiyle 1250°C'de üretilen numunelerde yoğunluk konvensiyonel sinterleme yöntemiyle 1300°C'de üretilen numunelere göre 1,6 ile 2,2 katı kadar yüksektir. Sıkıştırılabilirlik mukavemeti ve vickers mikro sertlik artışı yapının yoğunluğun artışıyla ilişkilidir. SPS yöntemiyle üretilen numunelerin mikroyapısı mullit ve kübik zirkonya partiküllerinden oluşmuştur. Geleneksel sinterleme yöntemiyle üretilen numunelerde mullit-korundum kristal formlarıyla beraber tetragonal zirkonya içeriği belirlenmiştir. İllit seramik ilavesinin sadece konvensiyonel sinterleme yönteminde yoğunluk ve sıkıştırılabilirlik mukavemetini etkili bir şekilde arttırmıştır (Sedmale vd., 2014).

L.B.Garrido ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada; mullit-zirkonya kompozitler zirkon ve alümina başlangıç malzemelerinden elde edilmiştir. Mullit-Zirkonya kompozitlerin kolloidal prosesle üretimi sırasında optimum dağılım şartlarını belirlemek için zirkon ve α -alümina tozlarını içeren % 48'lik çözeltinin reolojik özellikleri belirlenmiştir. Farklı oranlarda alümina-zirkon toz kompozisyonlarından çalışma yapılmıştır. Toz karışımındaki

kimyasal kompozisyonun ve poliakrilat ilavesinin çözeltinin viskozitesine olan etkisi analiz edilmiştir. Kompakt numunenin ham yoğunluğunun iyileştirilmesi için slip döküm ve basınçlı filtrasyon yöntemi (8 MPa'da) kullanılarak elde edilen kompozitlerin özellikleri ile ilgili karşılaştırmalar yapılmıştır. Basınçlı filtrasyon ve slip dökümle hazırlanan kompaktlardan daha yoğundur. Söz konusu yoğunluk, parçacıkların dağılım derecesi ile artmıştır. 1600 °C'de 2 saat sinterlenen kompakt ürünlerde yoğunluk çok iyi bir dağılım göstermiş ve homojen mikro yapıya sahip olmuştur (Garrido vd., 2001).

Renee Martin ve arkadaşları (2013) tarafından yapılan çalışmada; Mullit-zirkonya kompozitler, yüksek sıcaklık mukavemeti, termal şok direnci ve düşük termal genleşme katsayısı nedeniyle yüksek sıcaklıktaki yapısal uygulamalar için potansiyel bir malzeme olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada, mullit-zirkonya bileşiğinden parça imal etmek için toz enjeksiyon kalıplama kullanmanın fizibilitesi araştırılmıştır. Geliştirilen besleme stoğunun özellikleri minyatür türbin statorları gibi parçaları imal etmek için uygun kalıplama koşullarını taklit etmek ve tanımlamak için kullanılmıştır. Geliştirilen besleme stoğundan bir test kuponu başarılı bir şekilde enjeksiyon kalıplama yapılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, toz enjeksiyon kalıplama işleminin, mullit-zirkonya kompozitlerden yapılmış kompleks şekillerin imalatı konusundaki kabiliyetini doğrulamaktadır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, toz enjeksiyon kalıplamayla elde edilen Mullit-Zirkonya bileşiğinden yapılmış kompleks şekilleri imal etme kabiliyetini doğrulamaktadır (Martin vd., 2013).

LIANG Shu-quan ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan çalışmada, Zirkonya-mullit nano-kompozit seramikler, çekirdeklenme için ilk önce 900-1000 °C'de sinterlenmiş olup, daha sonra ultra ince zirkonya elde etmek üzere daha yüksek sıcaklıkta kristalleşmesi amacıyla Si-Al-Zr-O amorf kütlenin in-situ kontrollü proses ile mullit zirkonya kompozit seramikler imal edilmiştir. Sıcaklığın ve ZrO₂ ilavesinin mekanik özelliklere ve mikroyapıya etkileri analiz edilmiştir. Yaklaşık eş eksenli t-ZrO₂ taneleri ve ince çatlaklarının bulunduğu bir yapı, 1150°C'de % 15 zirkonya ilaveli numunelerde geliştirilmiştir. Bu özel mikro yapı, seramik matrisinin sertleştirilmesinde çok daha etkilidir ve en iyi mekanik özelliklere bu şartlarda ulaşılmıştır. Eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu sırasıyla 520 MPa ve 5,13 MPa.m^{1/2}'dir. (Shu-quan vd., 2008).

3. MALZEME VE METOD

3.1. Kullanılan Hammaddeler

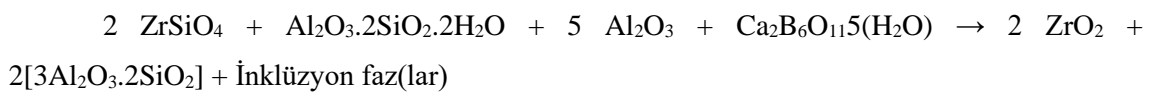
Mullit-zirkonya kompozit malzeme üretimine yönelik bu çalışmada ağırlıkça % cinsinden zirkon, kaolinit ve alüminanın kimyasal içerikleri Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi'nde mevcut bulunan x-ışını floresans spektrometresi (XRF) ile elde edilmiştir. Kolemanitin kimyasal içeriği firmadan temin edildiği şekliyle verilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan hammaddeler ve kimyasal içerikleri (ağırlıkça %).

İçerik	Zirkon ¹ (ZrSiO ₄)	Kaolen ² (Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O)	Alümina ³ (Al ₂ O ₃)	Kolemanit ⁴ (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ 5(H ₂ O))
SiO ₂	29.96	53.70	0.02	5.54
ZrO ₂	64.08	-	-	-
Al ₂ O ₃	0.02	31.94	97.75	0.10
CaO	0.11	0.11	0.40	28.96
B ₂ O ₃	-	-	-	35.69
MgO	0.03	0.04	0.02	1.80
Fe ₂ O ₃	0.07	1.18	0.04	0.05
K ₂ O	0.04	0.14	0.01	0.02
Na ₂ O	0.11	0.10	0.04	0.05
TiO ₂	0.22	0.30	0.01	-
MnO	-	-	-	0.01
SrO	0.07	-	-	0.85
HfO ₂	1.10	-	-	-
P ₂ O ₅	1.15	-	-	-
Ateş Kaybı	1.18	12.57	1.52	24.77

3.2. Kompozisyon Hazırlama

Mullit/Zirkonya kompozit sentezinde aşağıdaki reaksiyon esas alınmıştır.



Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan kompozisyonlar (ağırlıkça %).

	MZ0	MZK
Zirkon	27	40
Kaolen	25	10
Alumina	48	43
Kolemanit	-	7

Çizelge 3.2’de verildiği üzere karışımların hazırlanması sırasında kolemanitin ağırlıkça oranı, zirkonyanın kısmen kararlı yapıda bulunabilmesi için gerekli olan CaO miktarı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Hammaddeler belirli stokiometrik oranlarla tartılıp ve MZ0, MZK kodları verilerek karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımlar gezegensel değirmende (Retsch PM 200) öğütülmüştür. Öğütme ortamı ve öğütme şartları Çizelge 3.3’deki gibi belirlenmiştir. Hazırlanan kompozisyonların 6 saatlik öğütme işlemi sonunda Malvern Instrument, Mastersizer 2000 ver.3.01 cihazıyla yapılan tane boyut dağılımları Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Öğütme işlemi seramik sistemlerin reolojik davranışları, sinterleme davranışları ve sonuç mikroyapı üzerinde etkin olan bir prosestir. Partikül boyutu ve dağılımı kullanılacak üretim yöntemine göre önem kazanır. Öğütme ile üretilen tozların spesifik yüzey alanları, pişirme sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar açısından çok önemlidir. Yüksek yüzey alanına sahip tozlar, yani tane boyutu düşük tozlar yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptirler. Bu nedenden dolayı öğütme işlemi ile tane boyutu küçültülerek yüksek reaksiyon kabiliyetine sahip seramik tozlar elde edilir (Küçük vd., 2009).

Çizelge 3.3. Öğütme ortam ve şartları.

Dönme hızı	300 devir/dakika
Öğütücü bilye	3 mm çaplı ZrO ₂ , 5mm çaplı ZrO ₂
Öğütücü değirmen/kap	ZrO ₂
Ortam	Metanol
Süre	6 saat
Toz / alkol / bilye oranı	1 / 1,5 / 2,5

Çizelge 3.4. Çalışmada kullanılan kompozisyonların fiziksel özellikleri.

Fiziksel Özellikler	MZ0	MZK
Tane Boyut	d _(0,1) µm	0,104
	d _(0,5) µm	1,758
	d _(0,9) µm	22,574
		23,01

3.3. Şekillendirme ve Sinterleme

Hazırlanan karışımları slip dökümlü şekillendirebilmek için dağıtıcı olarak uygun miktarda ağırlıkça % ~0,25 oranında Darvan C [PMMA (polimetilmetakrilat)] kullanılarak pH ~9,02'de ağırlıkça % 45-50-55 katı içeren sulu süspansiyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan konsantre süspansiyonlardan 20 mm çapında pelet; 7,5 mm × 5 mm × 55 mm boyutunda çubuklar üretmek üzere alçı kalıp içerisine dökülmüştür ve 1 gün doğal kurutmanın ardından 1 gün boyunca da 100 °C'lik sabit ısı etüvde kurutulmuştur.

Ağırlıkça % 45-50-55 katı içeren sulu süspansiyonlardan hazırlanan peletler ve çubuklar (MZ045, MZK45, MZ050, MZK50, MZ055 VE MZK55) reaksiyon sinterlemesi yoluyla Mullit/Zirkonya kompozit malzeme sentezlemek ve sentezlenen malzemelerde fiziksel özellikleri saptamak için 1450 °C, 1500 °C ve 1550 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığına dakikada 5 °C artışla çıkılmış, bu sıcaklıkta 5 saat beklenmiş ve aynı şekilde 5 °C/dk hızla soğumaya bırakılmıştır. Sinterlenen peletler mikroyapı, yoğunluk, pişme küçülmesi ve faz analizlerinde; çubuklar ise mekanik karakterizasyonlar için kullanılmıştır.

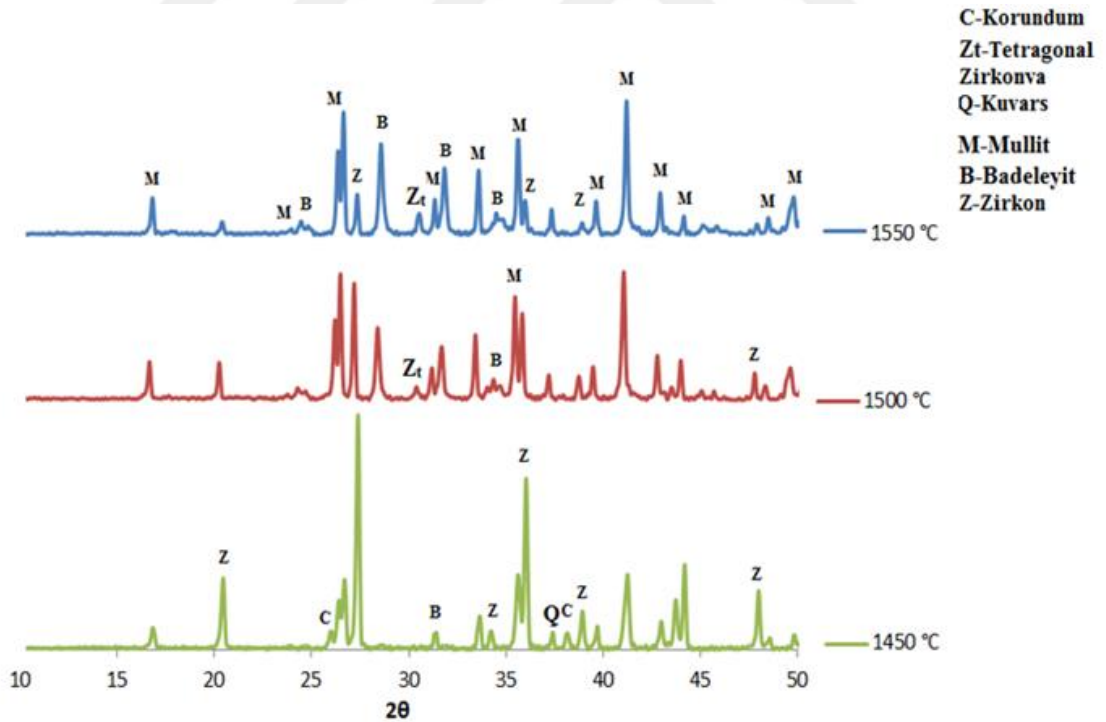
4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. XRD Analizleri

XRD analizlerinde sinterlenen kompozit örneklerin kırılıp 63 µm altına öğütüldükten sonra elde edilen tozlar kullanılmıştır. XRD analizlerinde Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi'nde yer alan Panalytical, empyrean marka model X-ray difraktometre cihazı (Cu K_α radyasyon ve Ni filtre) kullanılmıştır.

4.1.1. MZ045 kompozisyonun XRD analizleri

MZ045 karışımının 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerinden alınan XRD analizlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.1'de görülmektedir. MZ045 karışımının 1450°C sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerin XRD paterninde görüldüğü gibi (Şekil 4.1), sinterlenmiş örnek zirkon, korundum, kuvars, monoklinik zirkonya ve mullit fazlarından oluşmaktadır. 1450°C sıcaklıkta mullit oluşumuna katılmamış alümina, silika ve parçalanmadan kalan önemli miktarda zirkon görülmektedir.



Şekil 4.1. MZ045 kompozisyonun 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.

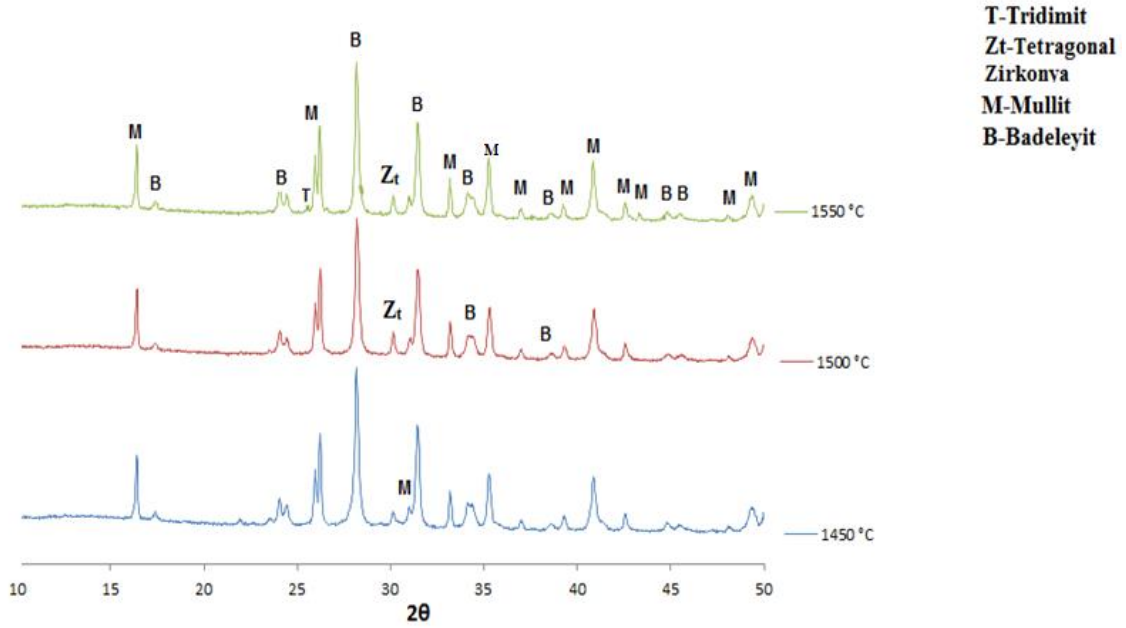
MZ045 örneğinin XRD paterninden şu bulgulara ulaşılmıştır:

- Zirkonun muhtemelen daha önce başlayan parçalanması 1450 °C sıcaklıkta devam etmiş, fakat 1500 °C sıcaklıkta hala tamamlanmamıştır. Dolayısıyla özellikle 1450 °C sıcaklıkta zirkonun parçalanması sonucunda oluşan zirkonya fazı (m-ZrO₂) miktarı oldukça düşüktür.
- Slip dökümüyle şekillendirilen kompozitte 1450 °C sıcaklıkta tetragonal zirkonya fazına ait pikler tespit edilememiştir. Bu durumun nedeninin şekillendirme yöntemine bağlı olarak ağırlıkça % 45 katı içerikli kompozisyondaki taneler arası etkileşim ve paketlenmenin düşük olmasından dolayı özellikle 1450 °C sıcaklıkta sinterleme sırasındaki reaksiyonların tamamlanamamasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca başlangıç hammaddelerinin doğal olmasından dolayı söz konusu hammaddelerden gelen bir kısım safsızlık 1500 ve 1550 °C sıcaklıklarda zirkonya fazda çözünmüş ve tetragonal zirkonyanın monoklinik zirkonyaya dönüşümünü engellemiştir.
- Artan sıcaklıkla birlikte karışımın XRD paternleri karşılaştırıldığında zirkon pik şiddetindeki azalmaya bağlı olarak mullit, tetragonal zirkonya ve monoklinik zirkonyaya ait piklerin şiddetinde artış meydana gelmiştir.

4.1.2. MZK45 kompozisyonun XRD analizleri

Şekil 4.2, ağırlıkça % 7 kolemanit içeren karışımından hazırlanan ağırlıkça % 45 katı içerikli (MZK45) karışımın 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıklardaki XRD paternlerine aittir. Slip dökümüyle şekillendirilen MZ045 ve MZK45 kodlu karışım arasında en önemli ve belirgin fark MZK45 karışımın XRD paternlerinde zirkon, kuvars ve korundum fazına ait piklerin bulunmamasıdır. Kolemanit katkısı zirkonun düşük sıcaklıkta parçalanmasını sağlamıştır.

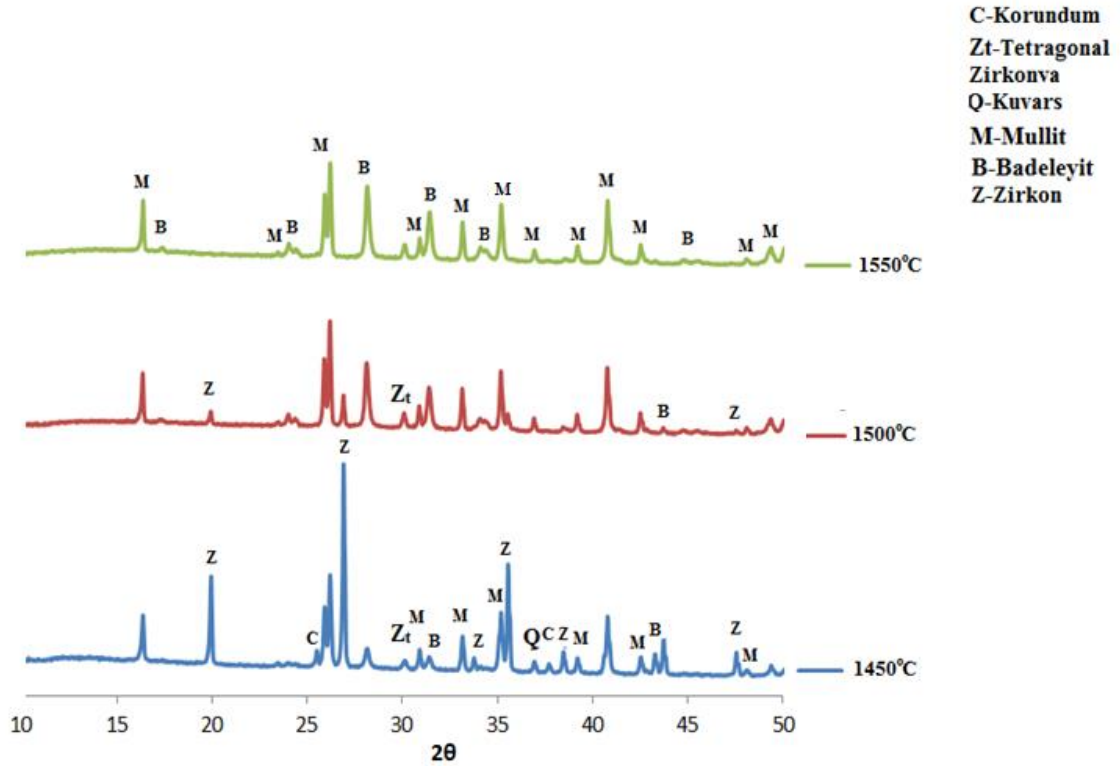
Ayrıca, MZK45 karışımın 1450 °C sıcaklıkta sinterlenen örneğinde monoklinik zirkonyaya ait piklerin yoğun olmasının yanı sıra tetragonal zirkonyaya ait pik de tespit edilmiştir. Bunun yanında 1550°C sıcaklıkta tridimite (SiO₂) ait küçük bir pik olduğu görülmektedir. Tridimite ait olan bu pik muhtemelen artan sıcaklıkla birlikte sıvı fazdan çekirdeklenmiş ve ilerleyen reaksiyonla birlikte mullit oluşumuna katılmıştır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, her üç sıcaklıkta sinterlenmiş örnekte mullite ilave olarak zirkonyanın hem monoklinik hem tetragonal fazları bulunmaktadır.



Şekil 4.2. MZK45 kompozisyonunun 1450,1500 ve 1550 sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.

4.1.3. MZ050 kompozisyonunun XRD analizleri

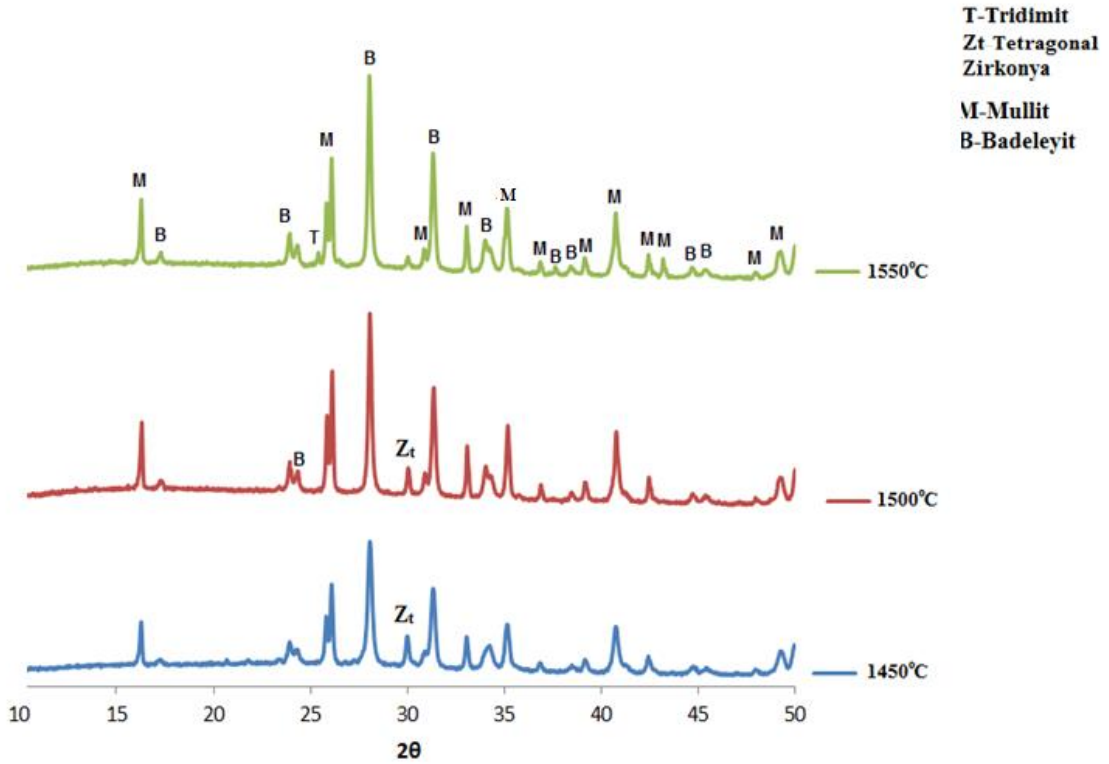
MZ050 karışımının 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerinden alınan XRD analizlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.3'de görülmektedir. Ağırlıkça % 45 katı içerikli karışımdan elde edilen kompozit ürünlerden farklı olarak MZ050 karışımının 1450 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerin XRD paterninde, sinterlenmiş örnek zirkon, korundum, kuvars, monoklinik zirkonya ve mullit fazlarına ilaveten tetragonal zirkonya fazına da rastlanılmıştır. Bunun nedeninin de hazırlanan karışımın katı konsantrasyonunun artışıyla birlikte slip dökümde tanelerin daha sıkı paketlenmesi ve devamında gelen sinterleme işlemiyle reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmiş olduğu düşünülmektedir. Bu sıcaklık tetragonal zirkonyanın kararlı olduğu sıcaklık olmasına rağmen, XRD paterninde çok az miktarda tetragonal zirkonya fazına rastlanmıştır. Muhtemelen sinterleme sıcaklığında parçalanma ürünü olarak açığa çıkan tetragonal zirkonyanın büyük bir kısmı, oda sıcaklığında monoklinik faza dönüşmüştür. Ayrıca MZ045 kompozisyonundan farklı olarak MZ050 kompozisyonunun XRD paterninde 1550°C sıcaklıkta zirkon fazına ait pikler görülmemektedir. Bu durum ağırlıkça %50 katı içeren katısız kompozisyonda reaksiyonların 1500 °C sıcaklıkta tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 4.3. MZ050 kompozisyonun 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.

4.1.4. MZK50 kompozisyonun XRD analizleri

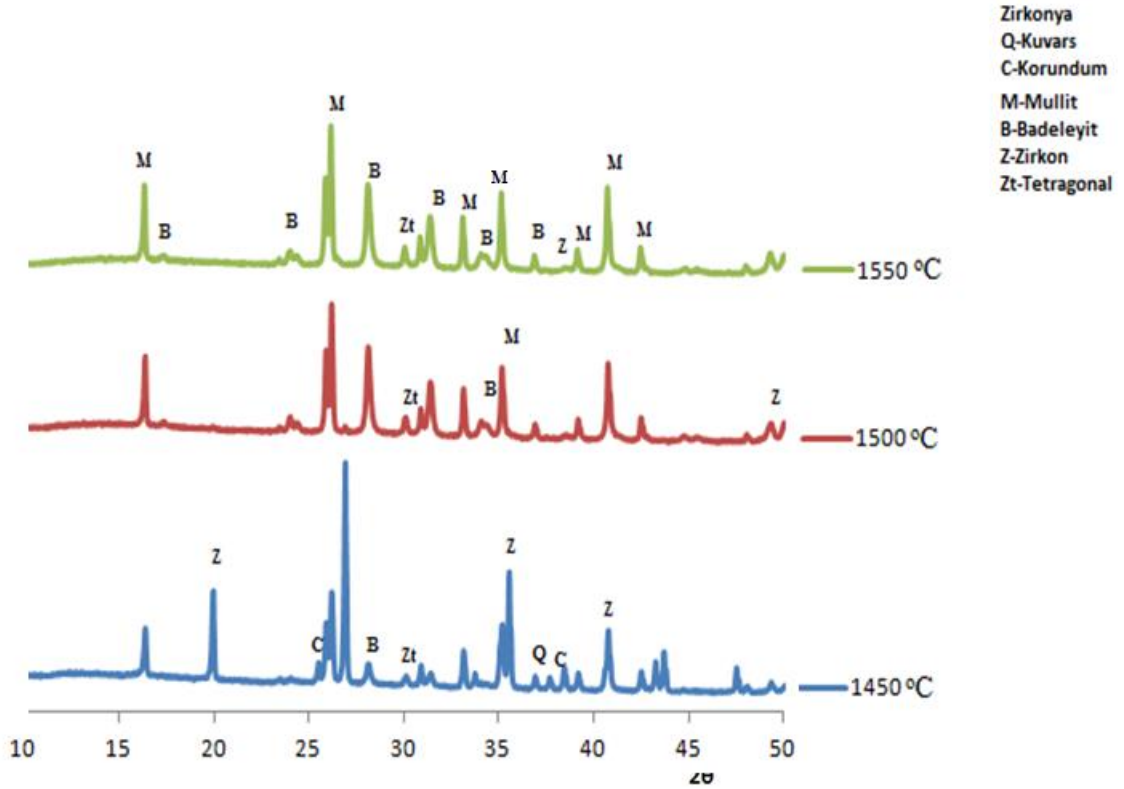
Şekil 4.4, ağırlıkça % 7 kolemanit içeren kompozisyondan hazırlanan ağırlıkça %50 katı içerikli (MZK45) karışımın 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıklardaki XRD paternlerine aittir. Slip dökümle şekillendirilen MZK45 kodlu karışıma benzer olarak MZK50 kodlu karışımın XRD paternlerinde zirkon, kuvars ve korundum fazına ait pik bulunmamakta ve bunun yanında 1550°C sıcaklıkta tridimite (SiO_2) ait küçük bir pik olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. MZK50 kompozisyonun 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.

4.1.5. MZ055 kompozisyonun XRD analizleri

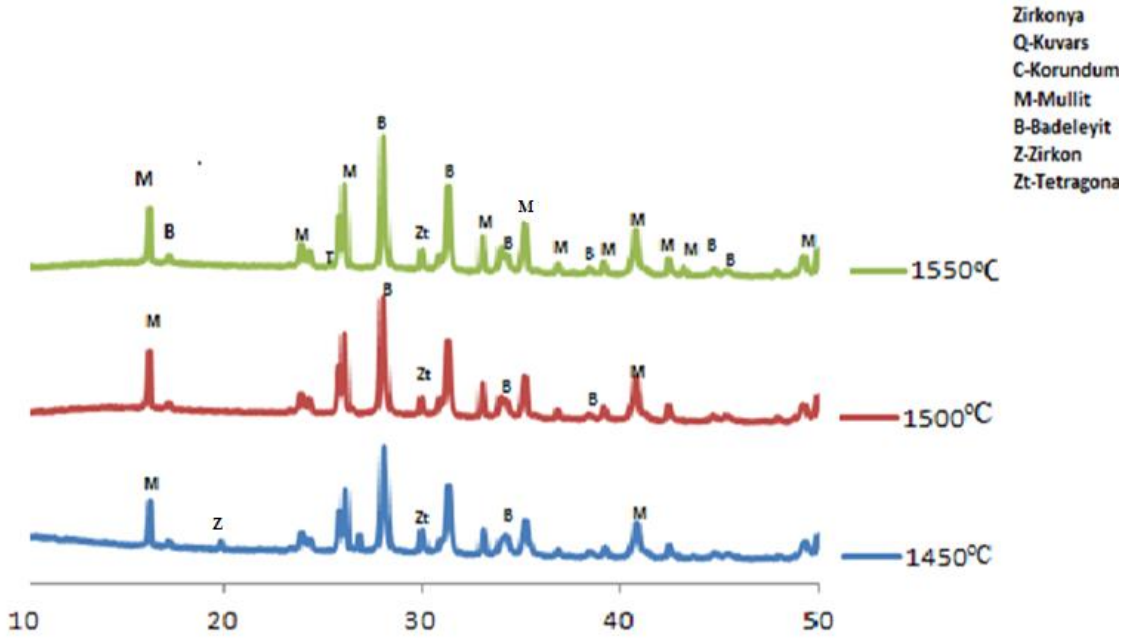
MZ055 karışımının 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerinden alınan XRD analizlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Çalışmamızdaki maksimum katı konsantrasyonuna sahip 1450, 1500 ve 1550 °C’de sinterlenmiş hiçbir katkı içermeyen kompozisyonun XRD paternlerindeki fazlara bakıldığında reaksiyonların 1500 °C’de büyük ölçüde tamamlandığını söylemek mümkündür. Bunun nedeninin de hazırlanan karışımın 1500 °C’deki XRD paterninde mullit, m-ZrO₂ ve t-ZrO₂’ya ait piklerin şiddetinde gözlemlenen artış ve aynı zamanda zirkona ait çok küçük bir pikin bulunmasıdır. Hiçbir katkı içermeyen kompozisyonların (MZ045, MZ050 ve MZ055) faz analizleri irdelendiğinde zirkonun parçalanma sıcaklığının artan katı konsantrasyonuyla birlikte azaldığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.5. MZ055 kompozisyonunun 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.

4.1.6. MZK55 kompozisyonunun XRD analizleri

Şekil 4.6, ağırlıkça % 7 kolemanit içeren kompozisyondan hazırlanan ağırlıkça %50 katı içerikli (MZK45) karışımın 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıklardaki XRD paternlerine aittir. Slip dökümüyle şekillendirilen kolemanit içeren MZK55 kodlu karışımın XRD paternlerine bakıldığında gerek artan katı konsantrasyonu gerek kolemanit katkısıyla birlikte her üç sıcaklıkta zirkon, kuvars ve korunduma ait piklerin görülmeşişinin yanısıra 1450°C sıcaklıkta tetragonal zirkonya ($t\text{-ZrO}_2$) ait pike rastlanılmıştır.



Şekil 4.6. MZK55 kompozisyonunun 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri.

4.2. Slip Dökümle Elde Edilen Kompozitlerin Kantitatif XRD analizleri

Çizelge 4.1. Katkısız (MZ045, MZ050, MZ055) ve katkılı (MZK45, MZK50, MZK55) kompozisyonlarına ait XRD-Rietveld kantitatif analiz sonuçları.

	Sıcaklık (°C)	Bekleme Süresi (saat)	Korundum	Zirkon	Mullit	Zirkonya	Zirkonya	Kristobalit	Tridimit
			Al ₂ O ₃	ZrSiO ₄	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	m-ZrO ₂	t-ZrO ₂	SiO ₂	
MZ045	1450	5	11,2	25,8	57,4	4,5	0,3	0,8	0
	1500		0	16,8	73,2	8,9	1,1	0	0
	1550		0	9,5	73,8	15,2	1,5	0	0
MZK45	1450	5	0	0	58,2	36,8	2,2	2,7	0
	1500		0	0	60,0	35,8	3,2	0	0
	1550		0	0	64,0	30,7	3,3	0	1,2
MZ050	1450	5	13,7	19,2	59,3	6,4	1,4	0,1	0
	1500		0	3,2	73,0	20,9	2,3	0,5	0
	1550		0	0	73,1	24,5	2,3	0	0
MZK50	1450	5	0	0	55,6	38,7	2,3	2,7	1,3
	1500		0	0	61,1	35,8	2,5	0	0
	1550		0	0	62,0	34,0	4,0	0	0
MZ055	1450	5	26,4	18,7	56,7	5,9	1,4	0,9	0
	1500		0	0,4	73,8	23,3	2,4	0,2	0
	1550		0	0	75,1	22,5	2,4	0	0
MZK55	1450	5	0	1,6	54,6	39	3,7	1	0
	1500		0	0	59,3	36,1	3,9	0,7	0
	1550		0	0	59,4	36,1	4,1	0,3	0

Çizelge 4.1’de slip dökümle üretilen katkısız (MZ045, MZ050, MZ055) ve katkılı (MZK45, MZK50, MZK55) kompozisyonlara ait kantitatif XRD analiz sonuçları verilmiştir. Başlangıç hammaddelerinden olan kaolinitin sinterleme sırasında mullit ve amorf silikaya dönüşmektedir. Benzer şekilde zirkon parçalandığında zirkonya ve silika oluşmaktadır. Parçalanma sonucu oluşan silika başlangıç hammaddelerinden alümina ile tepkimeye girmesi sonucunda mullit fazı oluşmaktadır. MZK45, MZK50 ve MZK55 kodlu kompozisyonlarda artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak t-ZrO₂’nin göreceli pik yoğunluğu kolemanitten gelen CaO sayesinde artarken m-ZrO₂’nin pik şiddetinde azalma görülmüştür. Söz konusu durum CaO’ün tetragonal zirkonyanın oda sıcaklığındaki stabilizasyonunu doğrulamaktadır (P.Kumar, et al, 2016).

MZ045, MZ050 ve MZ055 karışımlarından elde edilen kompozitlerin 1450 °C sıcaklıktaki kantitatif XRD sonuçları incelendiğinde önemli miktarda reaksiyona girmemiş Al₂O₃ ve ZrSiO₄ bulunmaktadır. Söz konusu Al₂O₃ fazın artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ilerleyen reaksiyonla birlikte mullit oluşumuna; ZrSiO₄ fazın da monoklinik ve tetragonal zirkonya oluşumuna katıldığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra kolemanit katkısı içermeyen

kompozitlerde (MZ045, MZ050 ve MZ055) reaksiyona girmeden kalan zirkon miktarı kolemanit katkıli kompozitlere (MZK45, MZK50 ve MZK55) göre daha yüksektir. Söz konusu durum şekillendirme sonrası yaş yoğunluğun ve partiküllerin paketlenmesinin artan katı konsantrasyonu ile birlikte artışı ve kolemanit katkısının sinterleme sırasında oluşan reaksiyonların tamamlanma hızını etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Benzer durum reaksiyon sonrası oluşan mullit, monoklinik zirkonya (m-ZrO₂) ve tetragonal zirkonya (t-ZrO₂) oranları için de geçerlidir.

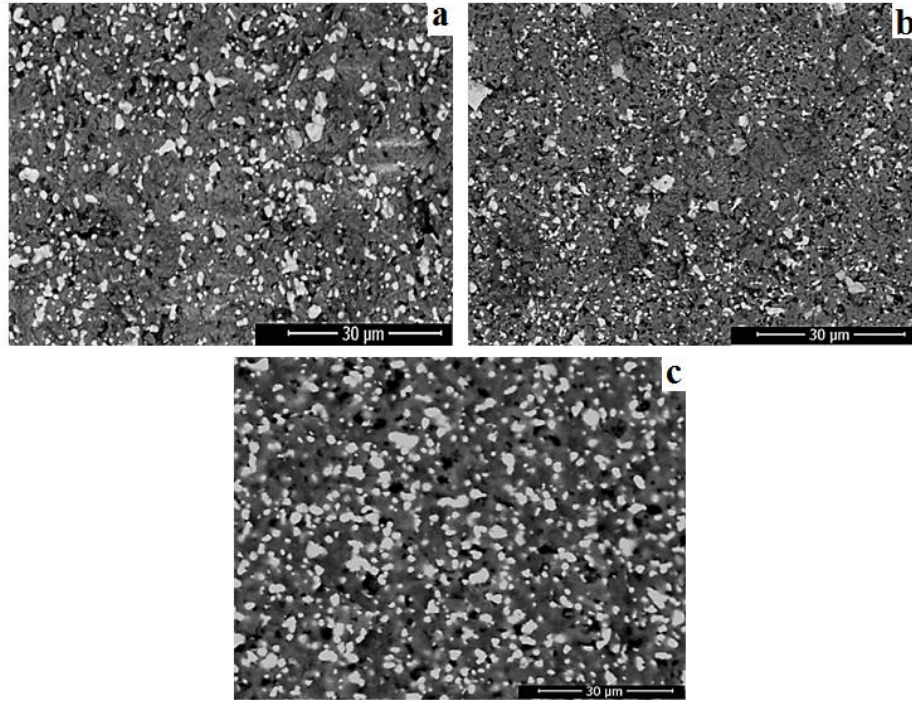
Farklı katı konsantrasyonlarıyla hazırlanmış slip dökümü ile şekillendirilen kompozit ürünlerde de zirkonun parçalanmasının 1450 °C sıcaklıkta tamamlandığı kompozisyonlar kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) içeren kompozisyonlardır.

4.3. Mikroyapı Analizleri

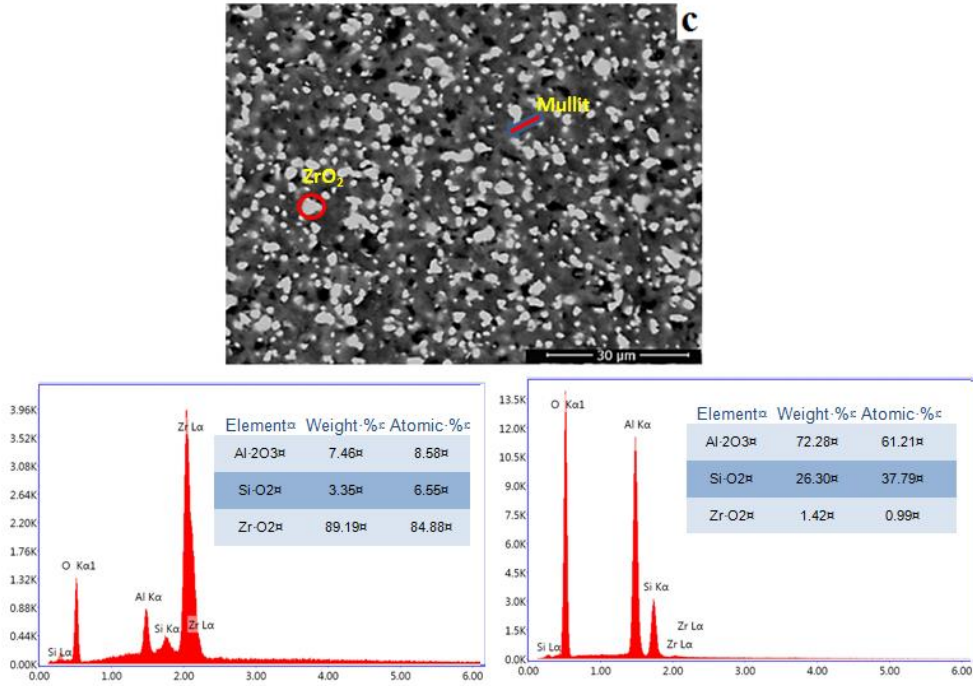
Kompozit malzemelerin mikroyapı analizlerinde Taramalı Elektron Mikroskobu (FEI Nova NanoSEM 650) kullanılmıştır. Şekil 4.7–4.18 arası verilen mikroyapı görüntüleri MZ045, MZ050, MZK45, MZK50, MZO55 ve MZK55 kompozisyonlara ait 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklerin yüzeylerinden alınmıştır.

4.3.1. MZ045 kompozisyonuna ait mikroyapı analizleri

Şekil 4.7’de MZ045 kompozisyonun sırasıyla 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.8’de verilen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analiz sonuçları değerlendirildiğinde mikroyapı görüntülerinde beyaz taneler zirkonya; gri taneler mullit fazlarıdır. Şekil 4.7’de verildiği üzere MZ045 örneğinde 1450 °C sıcaklıkta bir hayli yüksek porozite gözlemlenirken, sıcaklık artışına bağlı olarak söz konusu porozitenin nispeten azaldığı görülmüştür. Bu durum MZ045 kompozisyonunun sıcaklığa bağlı olarak pişme küçülmesi ve yoğunluk artışıyla (Çizelge 4.2) uyum sağlamaktadır. 1550 °C sıcaklıkta mullit tanelerin camsı fazın etkisiyle birbirlerine bağlanmasıyla porozitelerin irileştiği görülmüştür.



Şekil 4.7. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550 °C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZ045) ait mikroyapı görüntüleri.

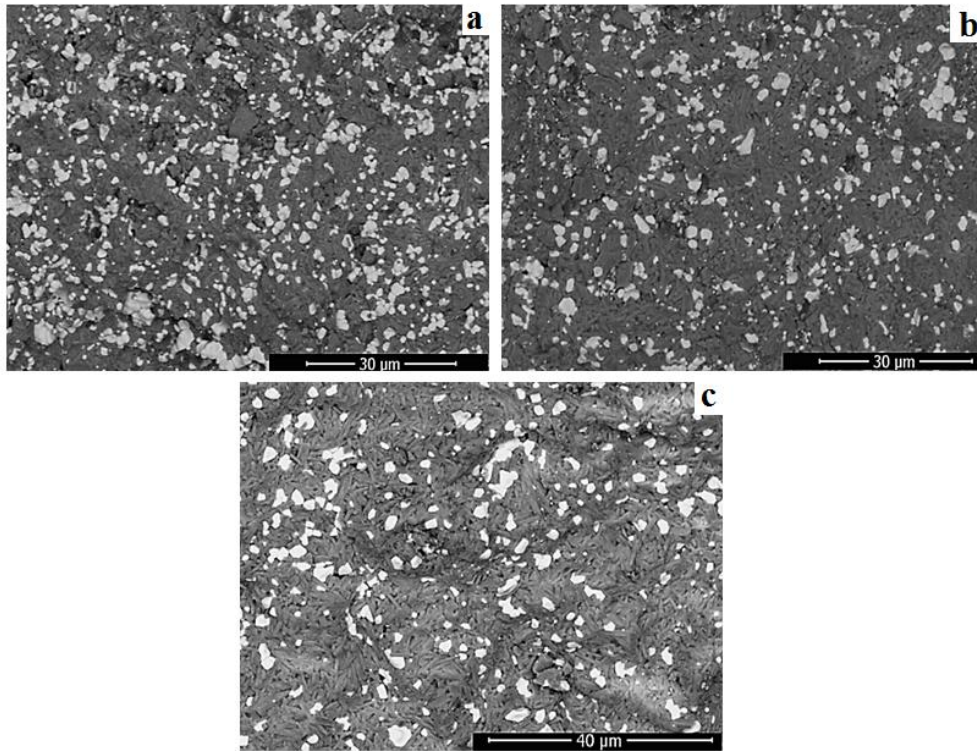


Şekil 4.8. Katkısız (MZ045) kompozisyona ait EDX analiz sonuçları.

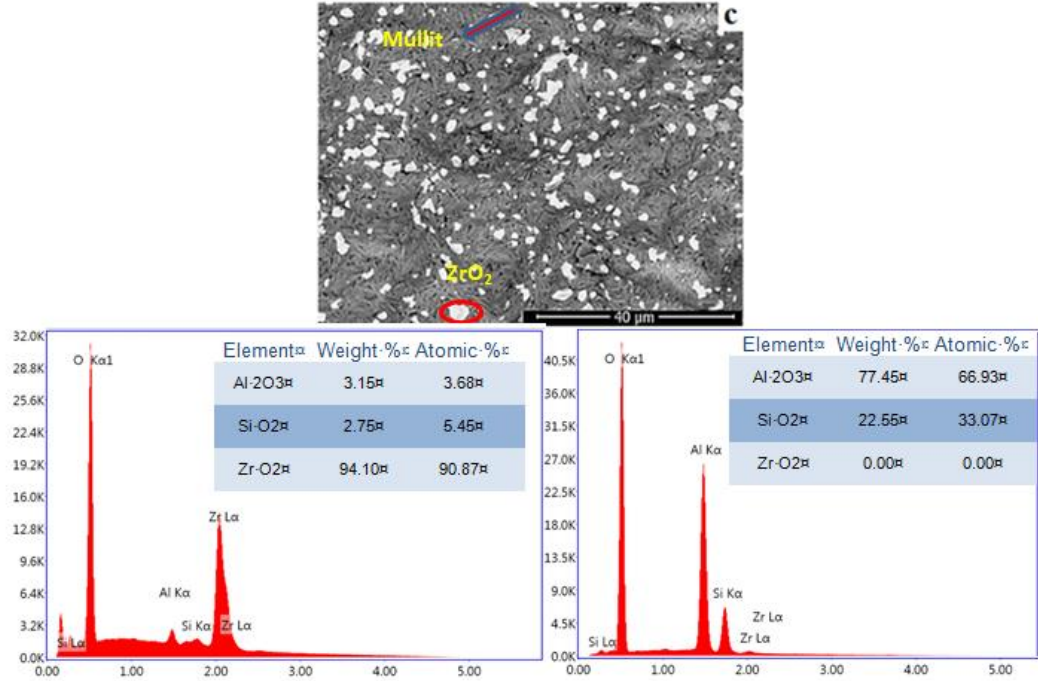
4.3.2. MZK45 kompozisyona ait mikroyapı analizleri

Şekil 4.9’da MZK45 kompozisyonun sırasıyla 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin mikroyapı görüntüleri verilmiştir. MZ045 kompozisyonuna benzer şekilde Şekil 4.10’da verilen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analiz sonuçları incelendiğinde katkısız kompozisyonun mikroyapı görüntülerinde de olduğu gibi beyaz taneler zirkonya; gri tanelerin de mullit fazlarına ait olduğu söylenebilir. MZK45 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıkta sinterlenen kolemanit katkılı örnekler katkı içermeyen MZ045 nolu örneğin mikroyapısıyla karşılaştırıldığında göreceli olarak yoğunuktaki artış göze çarpmaktadır.

Slip dökümlü şekillendirilen örneklerin 1500 ve 1550 °C sıcaklıktaki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde birbiriyle tamamen etkileşim halinde bulunan mullit matris içerisinde ZrO_2 yoğun bir dağılım göstermektedir.



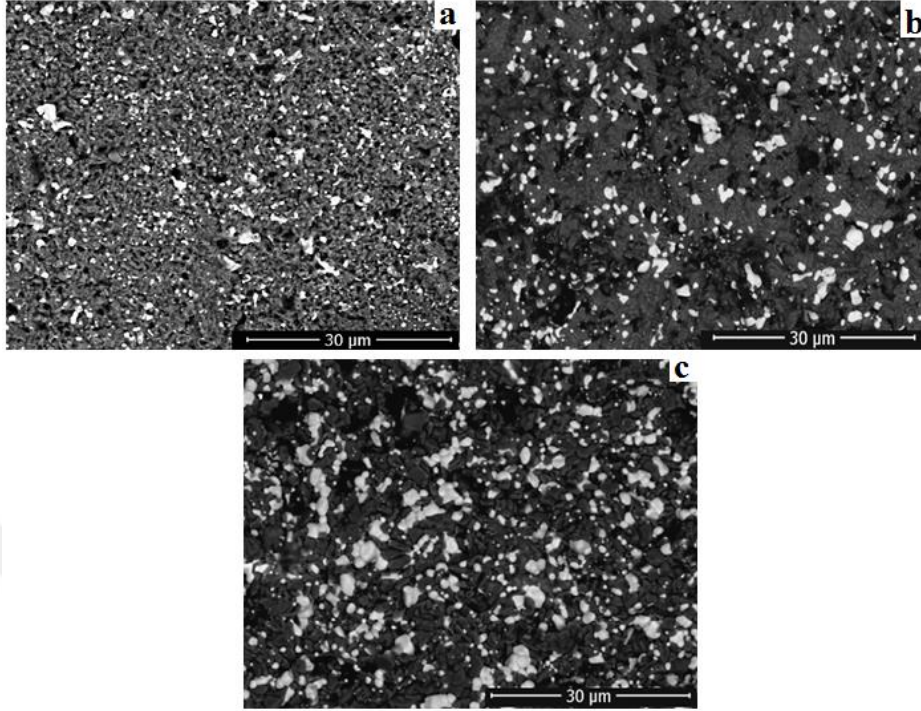
Şekil 4.9. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550 °C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZK45) ait mikroyapı görüntüleri.



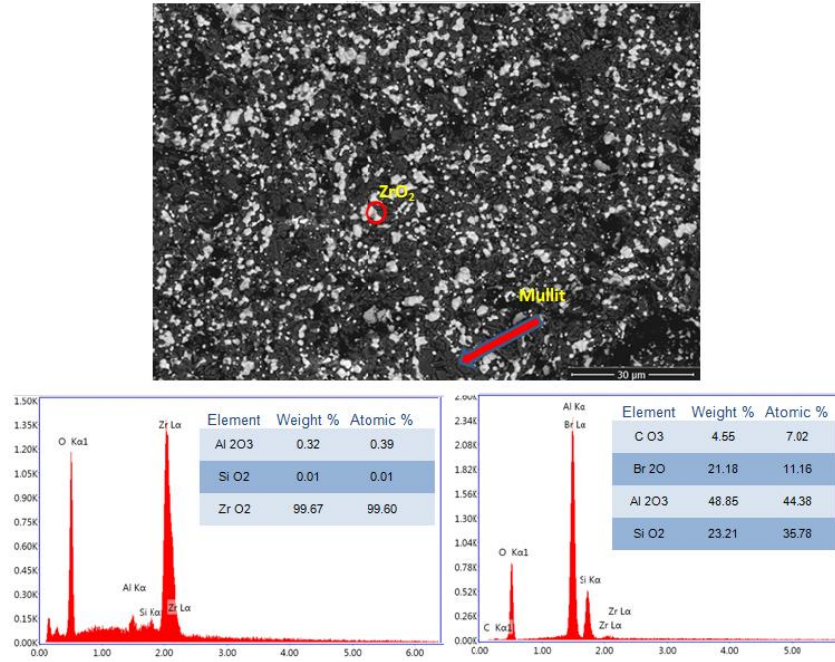
Şekil 4.10. Katkılı (MZK45) kompozisyona ait EDX analizi.

4.3.3. MZ050 kompozisyona ait mikroyapı analizleri

Şekil 4.11'de MZ050 kompozisyonun sırasıyla 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.12'de verilen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analiz sonuçları değerlendirildiğinde mikroyapı görüntülerinde beyaz taneler zirkonya gri taneler mullit fazlarıdır. MZ045 kompozisyonuna ait mikroyapı görüntüleri (Şekil 4.7) ile karşılaştırıldığında mullit kristallerini tüm sıcaklıklarda belirgin bir şekilde gözlemleyemezken katı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte taneler arası etkileşim ve yoğunluk artışına bağlı olarak söz konusu kristaller MZK050 kodlu kompozisyonda 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta daha belirgin gözlemlenebilmektedir. Aynı zamanda 1550 °C sıcaklıkta sinterlenmiş MZ045 kompozisyonuna ait mikroyapı görüntüsü ile karşılaştırıldığında MZ050 kompozisyonuna ait mikroyapı görüntüsünde reaksiyonların daha hızlı ve verimli tamamlanmasından dolayı camsı fazın da daha düşük oranda görüldüğü düşünülmektedir.



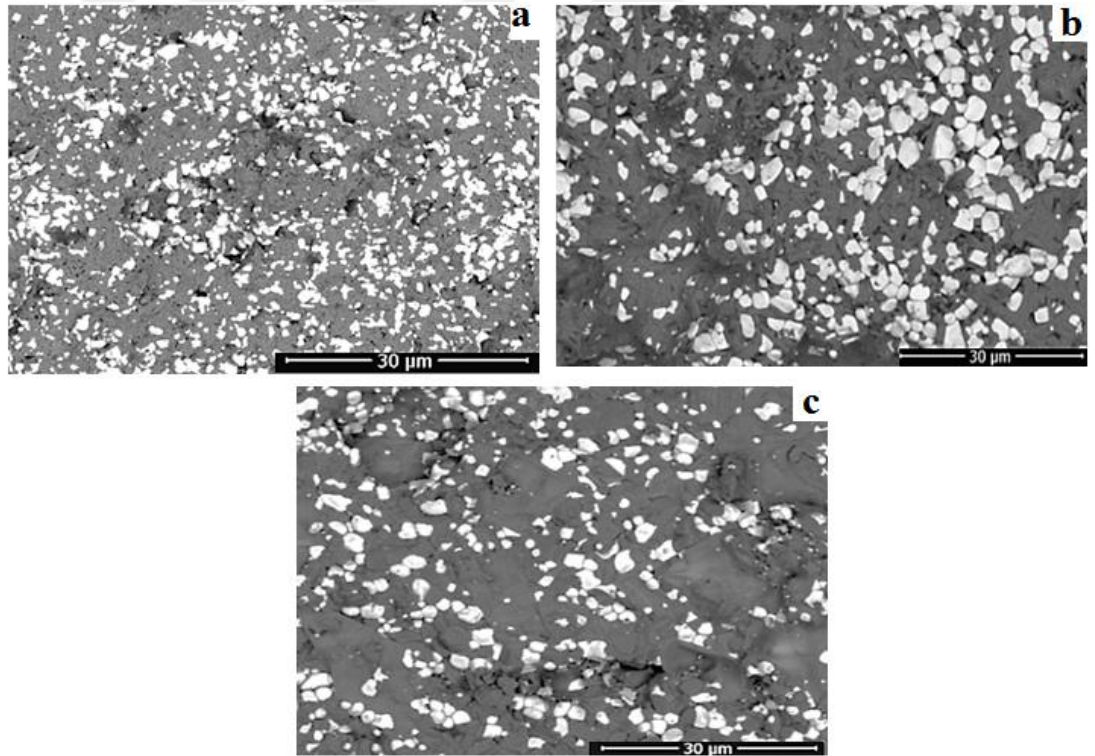
Şekil 4.11. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550 °C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZ050) ait mikroyapı görüntüleri.



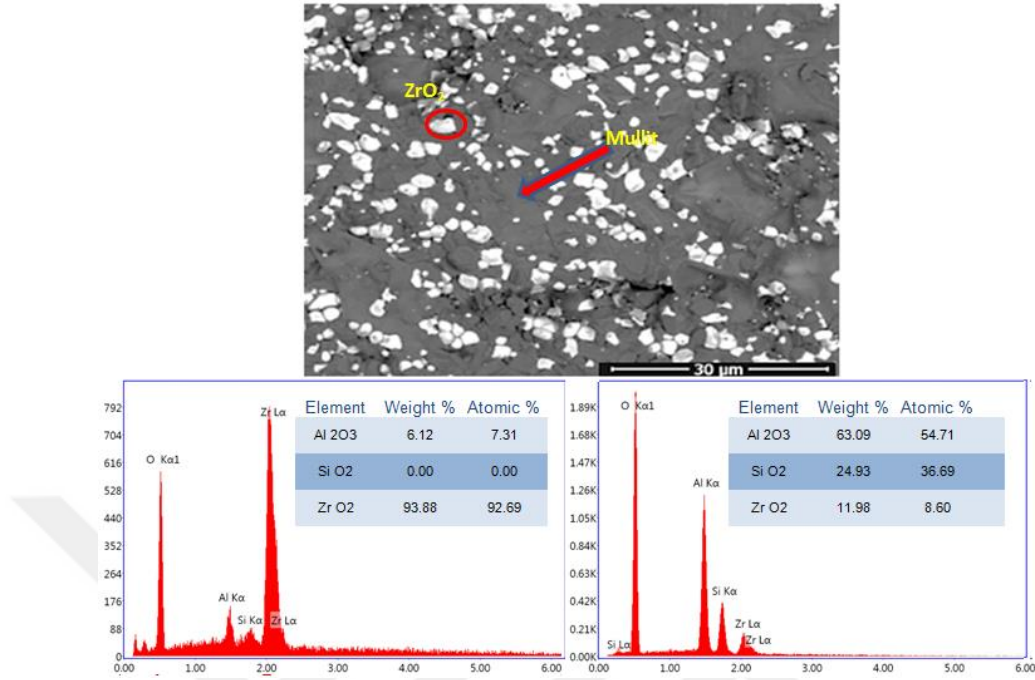
Şekil 4.12. Katkısız (MZ050) kompozisyona ait EDX analizi.

4.3.4. MZK50 kompozisyona ait mikroyapı analizleri

Şekil 4.13’de kolemanit katkılı MZK50 kompozisyonun sırasıyla 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Ağırlıkça %45 katı içerikli (MZK45) kompozisyonunun mikroyapısıyla (Şekil 4.9) kıyaslandığında MZK50 kodlu kompozitlerin daha yoğun olduğu görülmektedir ve söz konusu durum pişme küçülmesi ve yoğunluk testi sonuçlarıyla da örtüşmektedir. Bir başka farklılık ise aynı kompozisyondan hazırlanmış daha yüksek katı konsantrasyonlu kompozisyonun 1500 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerinde zirkonya ve mullit tanelerinin daha büyük olduğu görülmüştür. Söz konusu durumun sebebinin daha yüksek katı konsantrasyonu ile birlikte kolemanit katkısının da etkisiyle artan sıvı fazın etkisinden dolayı olduğu söylenebilir. 1550 °C sıcaklıktaki mikroyapı görüntüsü incelendiğinde birbiriyle tamamen etkileşim halinde, gelişigüzel yönlendirilmiş mullit matris içerisinde ZrO_2 fazları dağılmış şekildedir.



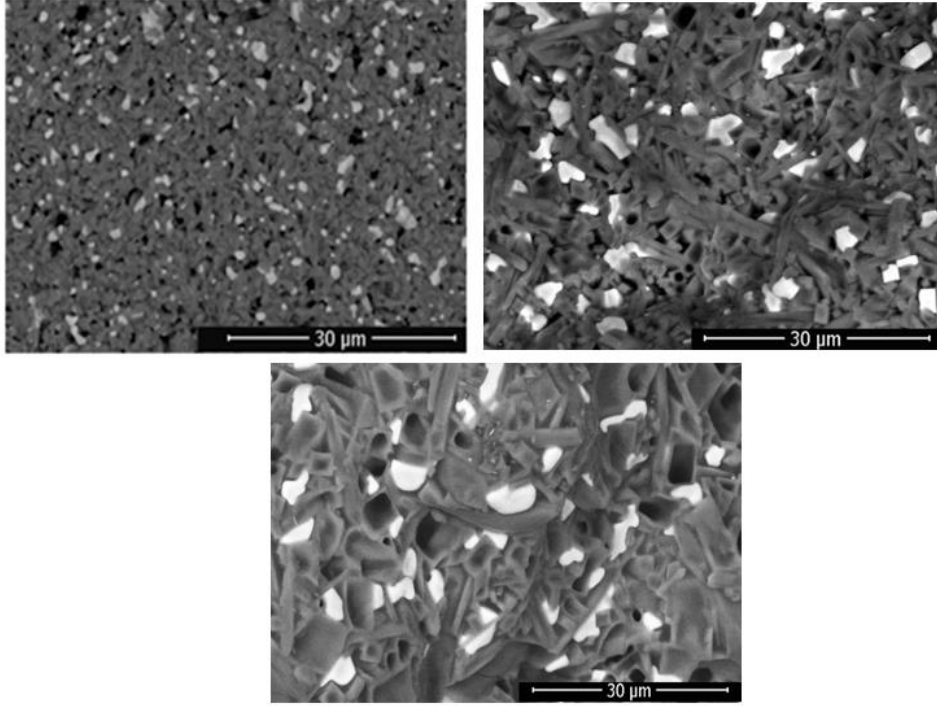
Şekil 4.13. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550 °C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZK50) ait mikroyapı görüntüleri.



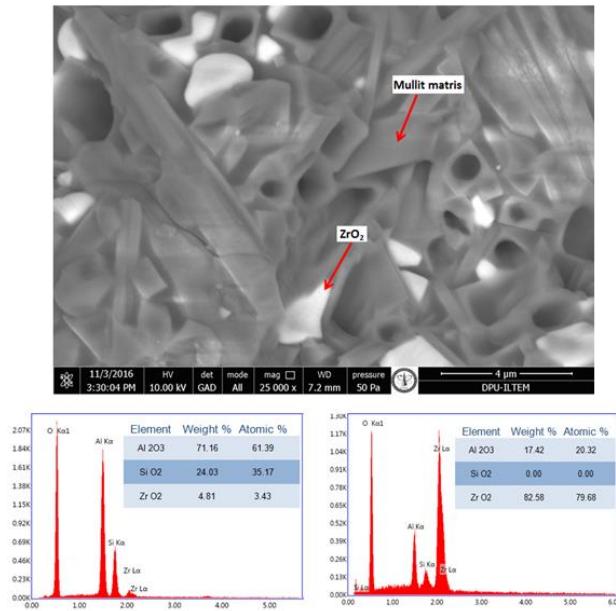
Şekil 4.14. Katkılı (MZK50) kompozisyona ait EDX analizi.

4.3.5. MZ055 kompozisyona ait mikroyapı analizleri

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da sırasıyla MZ055 kompozisyonun sırasıyla 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin mikroyapı görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analiz sonuçları verilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ve katı konsantrasyonuyla birlikte MZ055 kompozisyonuna ait mikroyapı görüntüleri değerlendirildiğinde mullit kristallerini ve taneler arası etkileşimi 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta belirgin bir şekilde gözlemlemek mümkündür. 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen MZ055 kodlu örnek aynı sıcaklıkta sinterlenen MZ045 ve MZ050 kodlu kompozit örneklerinin mikroyapı görüntüleri ile kıyaslandığında zirkonya (beyaz tane) ve mullit taneleri (gri tane) daha iridir.



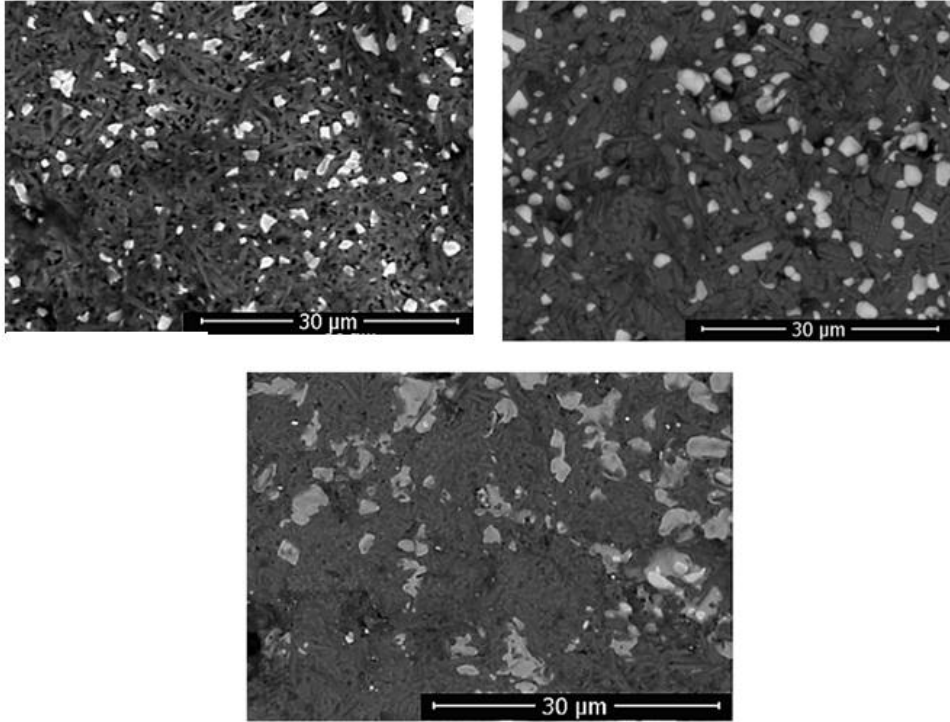
Şekil 4.15. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZ055) ait mikroyapı görüntüleri.



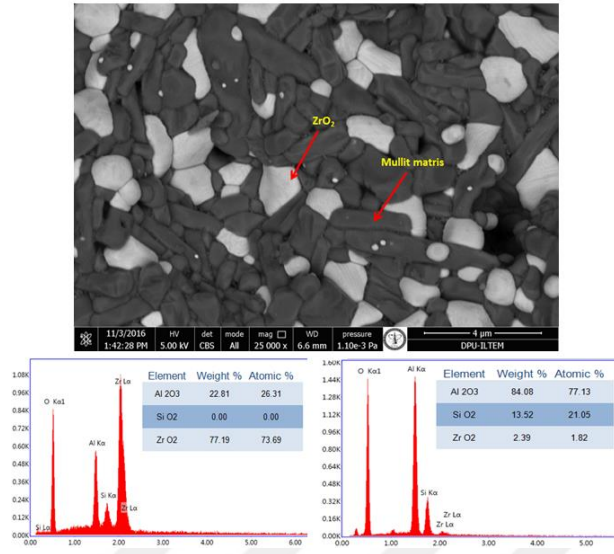
Şekil 4.16. Katkılı (MZ055) kompozisyona ait EDX analizi.

4.3.6. MZK55 kompozisyona ait mikroyapı analizleri

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de sırasıyla kolemanit katkılı MZK55 kompozisyonun sırasıyla 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin mikroyapı görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analiz sonuçları verilmiştir. Ağırlıkça % 45 ve ve % 50 katı içerikli (MZK45 ve MZK50) kompozisyonların mikroyapısıyla (Şekil 4.9 ve Şekil 4.13) kıyaslandığında MZK55 kodlu kompozitlerin daha yoğun olduğu görülmektedir ve söz konusu durum pişme küçülmesi ve yoğunluk testi sonuçlarıyla da örtüşmektedir. MZK50 kodlu kompozisyonuna paralel olarak 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerinde zirkonya ve mullit tanelerinin daha büyük olduğu ve birbiriyle tamamen etkileşim halinde, gelişigüzel yönlenmiş mullit matris içerisinde ZrO_2 fazları dağılmış şekilde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17. (a) 1450, (b) 1500 ve (c) 1550 °C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen örneklere (MZK55) ait mikroyapı görüntüleri.



Şekil 4.18. Katkılı (MZK55) kompozisyona ait EDX analizi.

4.4. Pişme Küçülmesi ve Yoğunluk

1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş MZ045, MZK45, MZ050, MZK45, MZ055 ve MZK55 kodlu kompozit numunelerinin pişme küçülmesi ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Slip dökümle şekillendirilen kompozitlerde pişme küçülmesi yüzdesi ve yığınsal yoğunluk değerleri çizelgesinden de görüleceği gibi (Çizelge 4.2), çalışmamızda en yüksek 3,49 ve en düşük 1,69 g/cm³ yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Buna göre artan katı konsantrasyonu ve sinterleme sıcaklığıyla birlikte slip dökümle şekillendirilen tüm örneklerde pişme küçülme yüzdesi ve yoğunluk değerleri artmaktadır. En yüksek yoğunluk değerine 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen kolemanit katkılı (MZK55) kompozisyonla ulaşılmıştır.

Çizelge 4.2. Pişme küçülme yüzdesi, g/cm³ cinsinden yığımsal yoğunluk değerleri.

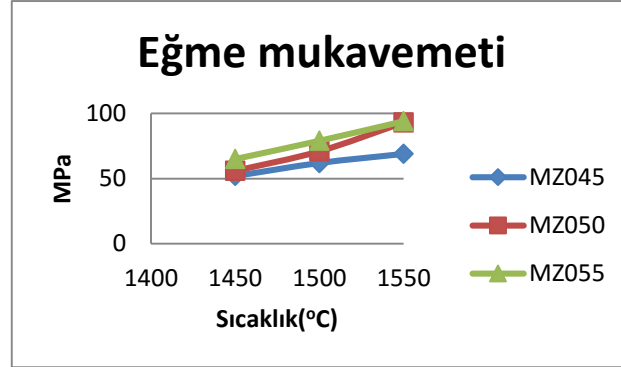
		MZ045	MZK45	MZ050	MZK50	MZ055	MZK55
1450°C	Pişme Küçülmesi (%)	15	26	16	28	17	30
	Yoğunluk	1,69	2,61	1,82	2,91	1,87	3,30
1500°C	Pişme Küçülmesi (%)	22	31	23	32	25	33
	Yoğunluk	2,29	3,18	2,60	3,28	2,70	3,37
1550°C	Pişme Küçülmesi (%)	24	32	23	33	26	34
	Yoğunluk	2,47	3,25	2,60	3,37	3,01	3,49

4.5. Elastik Modül ve Mukavemet

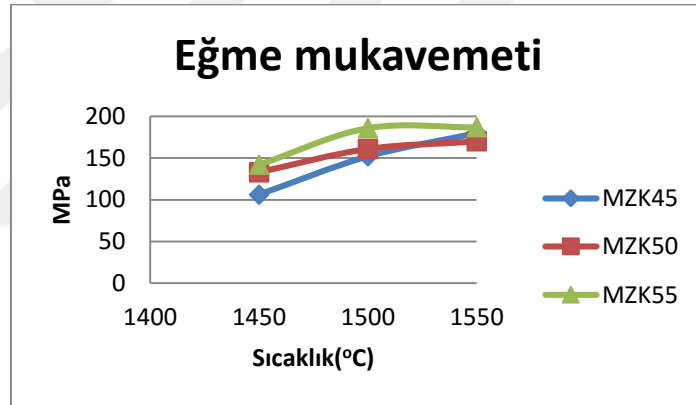
Slip dökümle üretilmiş, 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıklarda sinterlenen MZ045, MZ050, MZ055 ve MZK45, MZK50, MZK55 örneklerinde eğme mukavemeti ve elastik modül 3 – Nokta Kırma deneyleriyle elde edilmiştir. Eşitlik 4.1 ve eşitlik 4.2’de kompozitlerin eğme mukavemeti (σ) ve elastik modül değerlerini (E) hesaplamada kullanılan bağıntılar aşağıda verilmiştir. Verilen eşitliklerde l destekler arası mesafe, P kırma anında okunan yük, b genişlik, h kalınlık, m ise gerilme – deformasyon ($\sigma - \epsilon$) eğrisinin eğimidir.

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad 4.1$$

$$E = \frac{ml^3}{4bh^3} \quad 4.2$$



Şekil 4.19. 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen MZ045, MZ050 ve MZ055 kodlu kompozitlerin eğme mukavemeti sonuçları.



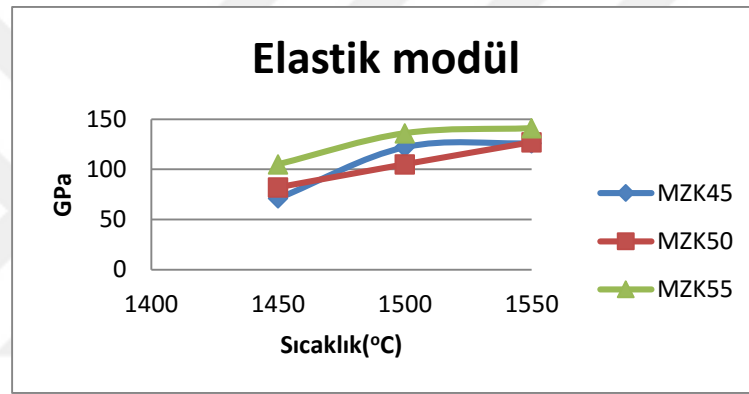
Şekil 4.20. 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen MZK45, MZK50 ve MZK55 kodlu kompozitlerin eğme mukavemeti sonuçları.

Çizelge 4.3. Slip dökümle şekillendirilmiş MZ045, MZ050, MZ055, MZK45, MZK50 ve MZK55 kompozisyonların MPa cinsinden Eğme Mukavemeti değerleri.

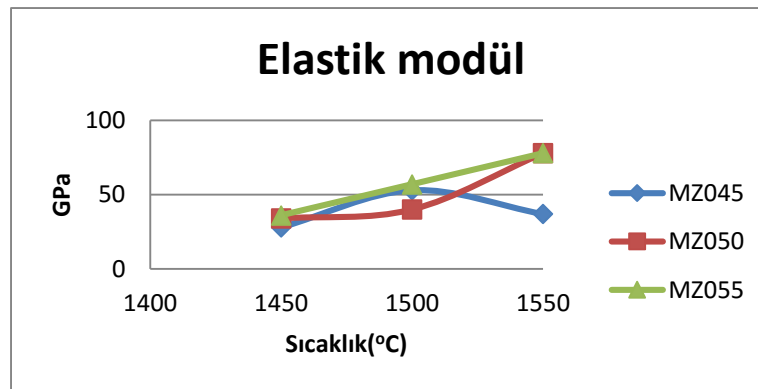
MZ045	σ (MPa)	MZ050	σ (MPa)	MZ055	σ (MPa)
1450	52	1450	56	1450	65
1500	62	1500	71	1500	79
1550	69	1550	93	1550	94
MZK45	σ (MPa)	MZK50	σ (MPa)	MZK55	σ (MPa)
1450	106	1450	133	1450	142
1500	152	1500	161	1500	186
1550	180	1550	170	1550	187

Şekil 4.19 - 4.22’de verilmiş olan sonuçlar incelendiğinde sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemeti ve elastik modül değerleri sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte değişim göstermektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde eğme mukavemeti değerlerindeki farklılığın en önemli sebepleri yoğunluk ve buna bağlı olarak malzemedeki porozite miktarı ve kompozit malzemedeki faz kompozisyonudur (Aydın, 2013).

Gerek MZ045, MZ050 ve MZ055 gerekse MZK45, MZK50 ve MZK55 kompozisyonları için düşünüldüğünde eğme mukavemeti ve elastik modül değerlerinin hazırlanan slipin katı konsantrasyonuna ve sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişimi yoğunluk kazanım davranışına (Çizelge 4.2) paralellik göstermektedir.



Şekil 4.21. 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen MZ045, MZ050 ve MZ055 kodlu kompozitlerin elastik modül sonuçları.



Şekil 4.22. 1450, 1500 ve 1550°C sıcaklıklarda 5 saat sinterlenen MZK45, MZK50 ve MZK55 kodlu kompozitlerin elastik modül sonuçları.

Çizelge 4.4. Slip dökümle şekillendirilmiş MZ045, MZ050, MZ055, MZK45, MZK50 ve MZK55 kompozisyonların GPa cinsinden Elastik modül değerleri.

MZ045	E (GPa)	MZ050	E (GPa)	MZ055	E (GPa)
1450	28	1450	34	1450	36
1500	53	1500	40	1500	57
1550	37	1550	78	1550	78
MZK45	E (GPa)	MZK50	E (GPa)	MZK55	E (GPa)
1450	71	1450	82	1450	105
1500	122	1500	105	1500	136
1550	126	1550	127	1550	141

4.6. Sertlik ve Kırılma Tokluğu

Sinterlenen kompozit örneklerde sertlik Vickers Sertlik deneyleriyle elde edilmiştir. Sertlik ölçümünde kullanılan bağıntılar aşağıda verilmiştir. Eşitlik 4.3'e göre P uygulanan yük, D ise Vickers batıcı ucun malzeme yüzeyinde açtığı çentığın köşegen uzunluğudur. Açılan çentik uzunluğun doğru ölçülebilmesi amacıyla, sertlik deneyi öncesinde kompozit örnekler epoksi reçine ile kalıba alınmış, SiC kâğıt ile zımparalanmış ve elmas pasta ile parlatılmıştır.

$$H_V = 1,844 \frac{P}{D^2} \quad 4.3$$

- Sertlik deneylerinde üniversitemiz ileri teknolojiler merkezinde metalografi laboratuvarında bulunan statik mikro sertlik cihazı kullanılmıştır.
- Vickers uca 9.8 N yük uygulanmış, yük altında 15 saniye beklenmiş ve ardından çentik uzunluğu ölçülmüştür.

Sinterleme sonrası kompozit örneklerin kırılma toklukları aşağıda verilen Anstis eşitliği kullanılarak hesaplama yoluyla elde edilmiştir. Aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 4.4) α bir sabit (0,014), E elastik modül, H_V Vickers sertlik değeri, P uygulanan yük ve c çatlak boyudur (Anstis, 1981).

$$K_{IC} = \alpha \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad 4.4$$

Çizelge 4.5. Slip dökümle şekillendirilmiş MZ045, MZ050, MZ055, MZK45, MZK50 ve MZK55 kompozisyonların GPa cinsinden Vickers sertlik değerleri.

	1450 °C	1500°C	1550°C
MZK45	3,26	8,39	8,57
MZ045	1,98	2,52	3,02
MZK50	4,62	8,56	8,69
MZ050	2,03	2,56	3,92
MZK55	5,17	9,21	9,60
MZ055	2,21	3,71	3,93

Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4, sırasıyla katkısız (MZ045, MZ050, MZ055) ve katkılı (MZK45, MZK50, MZK55) kompozisyonlarına ait çeşitli sıcaklıklarda ölçülen sertlik ve hesaplanan kırılma tokluk değerlerine ilişkindir. Sertlik değerleri sinterleme sonrasında yapılan ölçümlerin sonuçlarına göre 1,98 ile 9,60 GPa (9.8 N yük altında) arasında değişim göstermektedir. % 45, % 50 ve % 55 katı konsantrasyonlu ve hiçbir katkı içermeyen (MZ045 ve MZ050, MZ055) kompozisyonlar ile kolemanit katkılı kompozisyonların (MZK45, MZK50 ve MZK55) sertlik ve kırılma tokluğu değerleri arasında önemli farklar bulunmaktadır.

Çizelge 4.6. Slip dökümle şekillendirilmiş MZ045, MZ050, MZ055, MZK45, MZK50 ve MZK55 kompozisyonların $MPa\sqrt{m}$ cinsinden kırılma tokluğu değerleri.

	1450 °C	1500°C	1550°C
MZK45	2,43	2,98	3,00
MZ045	1,94	1,99	2,65
MZK50	3,30	3,92	4,27
MZ050	2,91	3,09	3,49
MZK55	3,52	4,28	5,00
MZ055	3,00	3,53	4,12

En düşük sertlik ve kırılma tokluğu değeri sahip olduğu yüksek porozite sebebiyle 1450 °C sıcaklıkta sinterlenmiş % 45 katı içerikli katkısız kompozisyona aittir. Genel olarak bakıldığında artan katı konsantrasyonu ve buna bağlı olarak yoğunluk ve sıcaklığa bağlı olarak tüm kompozit ürünlerde gerek sertlik gerek kırılma tokluğu değerlerinde orantılı bir artış söz konusudur.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. XRD Sonuçları ve Tartışmalar

Farklı üretim yöntemleriyle elde edilen katkısız (MZ045, MZ050 ve MZ055), kolemanit katkılı (MZK45, MZK50 ve MZK55) karışımların 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin XRD analizleri şu şekilde özetlenebilir:

- Kolemanit katkılı (MZK45, MZK50 ve MZK55) karışımların en üst sinterleme sıcaklığında (1550 °C) zirkona ait pikler bulunmazken, katkısız (MZ045, MZ050 ve MZ055) karışımların en üst sinterleme sıcaklığında MZ050 ve MZ055 nolu karışımın 1550 °C'de sinterlenen numunesi hariç hala zirkona ait pikler bulunmaktadır. MZ045, MZ050 ve MZ055 karışımların XRD analizlerinde, 1450 °C sıcaklıktan sonra, artan sıcaklığa bağlı olarak zirkon pik şiddetinde azalma, buna bağlı olarak mullit ve zirkonyaya ait pik şiddetinde artışlar meydana gelmiştir. Buna göre, katkısız örnekte zirkonun parçalanma süreci 1550 °C sıcaklıkta bile tamamlanamazken, kolemanit katkısı zirkonun parçalanma sürecinin 1450 °C sıcaklıktan önce tamamlanmasını sağlamıştır.
- Gerek kalitatif gerek kantitatif XRD analizleri incelendiğinde kolemanit katkılı (MZK45, MZK50 ve MZK55) karışımların 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenen tüm örneklerinde tetragonal zirkonyaya ait fazlar katkısız (MZ045, MZ050 ve MZ055) karışımların söz konusu sıcaklıklarda sinterlenen örneklerine göre biraz daha fazla bulunmaktadır.

XRD analizlerinden yola çıkarak kolemanit katkısının zirkonun parçalanma sıcaklığını önemli ölçüde düşürdüğünü söylemek mümkündür. Benzer çalışmalara bakıldığında (Aydın, 2013) parçalanmanın 1450 °C sıcaklıkta tamamlandığı kompozisyonlar kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) içeren kompozisyonlardır.

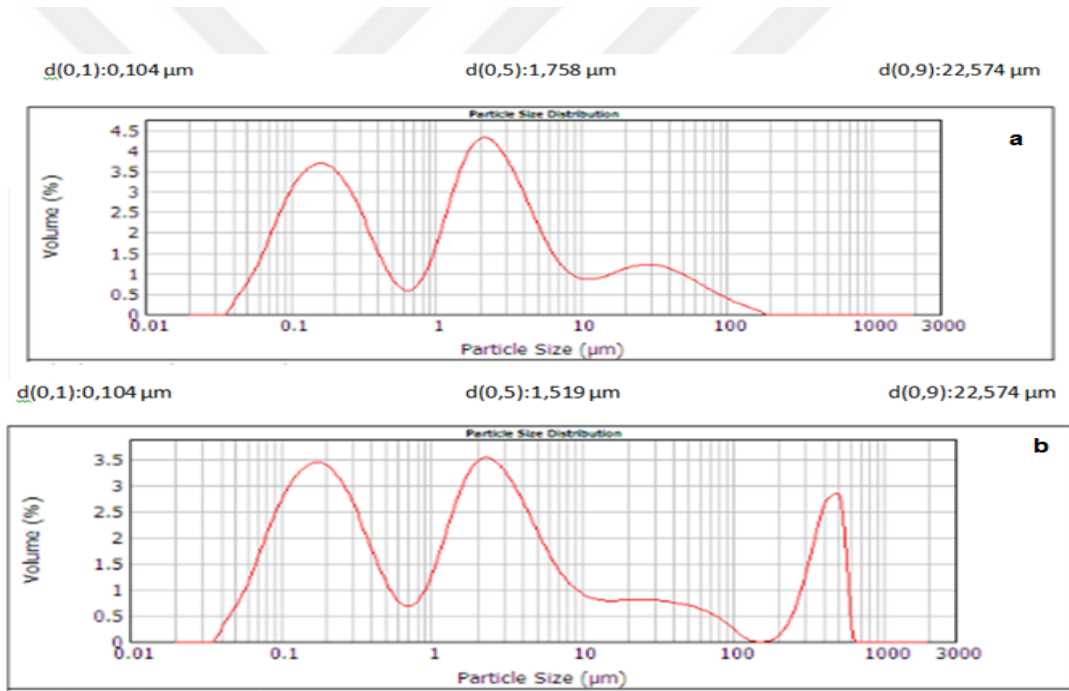
Bir başka durum, yüksek sıcaklıkta kararlı faz olan tetragonal (ve kübik) zirkonya fazın oda sıcaklığında tekrar monoklinik faza dönüşmesi veya dönüşmemesinin, zirkonyanın tane boyutuyla ilgisidir. Bir çok kaynağa göre, tetragonal zirkonya saf ve belirli bir (kritik) boyuttan büyükse, oda sıcaklığına monoklinik faza dönüşmektedir (Aydın, 2013, Rendtorff vd., 2009, Garrido vd., 2006, Ebadzadeh and Ghasemi vd., 2002, Zhao vd., 2003). XRD analizlerinde monoklinik zirkonya fazın baskın olması; parçalanma ürünü tetragonal zirkonya tanelerin iri boyutlu olması ve/veya CaO, MgO, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O gibi safsızlıkların zirkonya bünye yerine muhtemelen mullit bünyede çözülmüş olmasından kaynaklanmaktadır. Safsızlıkların tetragonal

fazda çözülmüş miktarı çok düşüktür ve bu düşük miktar kompozit bünyedeki tüm zirkonyayı tetragonal fazda kararlı kılmaya yetmemektedir (Aydın, 2013).

5.2. Yoğunluk Sonuçları ve Tartışmalar

Bulgular bölümünde verilen pişme küçülmesi yüzdesi ve yığınsal yoğunluk değerleri çizelgelerinden de görüleceği gibi (Çizelge 4.2), çalışmamızda en yüksek 3,49 ve en düşük 1,69 g/cm³ yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

L.B. Garrido ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada çift modlu tane boyutuna sahip başlangıç tozları ile (Şekil 5.1) çalışmanın sonucunda slip dökümle şekillendirilen ürünlerde optimum partikül paketlenmesi ve bunun sonucu olarak yüksek yaş yoğunluklu ürünlerin eldesi bizim çalışmamızda da mümkün olmuştur (L.B. Garrido vd., 2006).



Şekil 5.1. Katkısız (a) ve katkılı (b) kompozisyonlara ait tane boyut dağılım grafikleri.

Katkısız (MZ045, MZ050 ve MZ055) karışımların en üst sinterleme sıcaklığında (1550 °C) MZ050 ve MZ055 nolu karışımının 1550 °C'de sinterlenen numunesi hariç hala zirkona ait pikler bulunmaktadır. Kolemanit katkılı (MZK45, MZK50 ve MZK55) örneklerin reaksiyon sinterlemesi sırasında, söz konusu örneklerin SEM görüntülerinde de (Şekil 4.9, Şekil 4.13 ve Şekil 4.17) görüldüğü gibi oluşan geçici sıvı fazlar mullit ve zirkonya tanelerini birbirine iyice yaklaştırmıştır.

5.3. SEM Sonuçları ve Tartışmalar

Slip dökümle şekillendirilen kompozit örneklerin mikroyapı karakterizasyonu üzerinde genel bir değerlendirme yapmak gerekirse;

MZ045, MZ050 ve MZ055 1450°C sıcaklıkta bir hayli yüksek poroziteye sahipken, sıcaklık artışına bağlı olarak porozite azalmakta iken; kolemanit katkılı MZK45, MZK50 ve MZK55 kodlu örneklerin tüm sıcaklıklarda gerek sıcaklık, gerekse kolemanit katkısının etkisiyle oldukça yoğun ve homojen bir mikroyapı sergilediği söylenebilir.

- MZ045 kodlu kompozit örneklerinde sıcaklık artışıyla birlikte özellikle 1550 °C sıcaklıkta mullit tanelerinin çekirdeklendiği gözlemlenirken MZ050 ve MZ055 kodlu örneklerde 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta mullit taneleri belirgin bir şekilde görülmüştür. MZK45, MZK50 ve MZK55 kodlu örneklerin mikroyapılarında ise mullitin artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte daha da uzayıp kalınlaştığı gözlemlenmektedir. Söz konusu durum yapıda var olan gözeneklerin kapanmasını sağlamıştır.
- Mikroyapı görüntülerinde zirkonya tanelerin diğerlerine göre daha iri, bazılarının çok küçük ve bazılarının orta boyutlarda olduğu görülmektedir. İri ve orta boyutlu olanları mullit taneleri arasında (intergranüler) yer almaktadır. İntergranüler zirkonya tanelerinin iri boyutlu olmaları nedeniyle monoklinik oldukları söylenebilir. Çok küçük zirkonya taneler, mullit tanelerin içinde (çökeltme ürünü şeklinde, intragranüler) yer almaktadırlar. Bu çok küçük tanelerin hem (1) küçük boyutları, hem (2) mullit kristallerin çevresel baskısı hem de (3) Si^{+4} , Ca^{+2} , Na^{+} gibi safsızlık iyon içerikleri nedeniyle tetragonal fazda oldukları söylenebilir (Aydın, 2013, Yaroshenko and Wilkinson vd., 2001).

5.4. Elastik Modül, Mukavemet, Sertlik ve Kırılma Tokluğu Sonuç ve Tartışmalar

Slip döküm yöntemiyle üretilmiş katkısız (MZ045, MZ050 ve MZ055) ve kolemanit katkılı (MZK45, MZK50 ve MZK55) kompozit ürünlerin 1450, 1500 ve 1550 °C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerden elde edilen bulgular (Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4), benzer çalışmaların literatürdeki örnekleriyle (Çizelge 5.1) karşılaştırıldığında oldukça iyi sonuçlardır. Teorik olarak hesaplanan kırılma tokluğu hariç, diğer mekanik özellikler literatürde çalışılmış benzer kompozit malzemelere yakın değerdedir.

L.B. Garrido ve ark.'nın yapmış olduğu çalışmada alümina-zirkon karışımından ürettiği mullit zirkonya kompozitlerinde mikro sertlik değeri 1550°C'de sinterlenen numunelerde hammadde içeriğine bağlı olarak ortalama 11 GPa, M.M.S. Wahsh ve ark.'nın yaptığı

çalışmada alümina takviyeli mullit/zirkonya kompozitin 1500°C'de ~14 GPa, K.Das, ve ark.'nın zirkonya-mullit kompoziti üzerine yaptıkları çalışmada %5 yitrium oksit (Y₂O₃) katkılı mullit-zirkonya kompozitlerde 1550°C sıcaklıkta 10,1 GPa ölçülmüştür (L.B. Garrido vd., 2006, M.M.S. Wahsh, 2012, K.Das vd., 2000). Bizim çalışmamızda ise en iyi sonuçlar kolemanit katkılı % 55 katı konsantrasyonlu MZK55 numunesi için 1550 °C sıcaklıkta yaklaşık olarak 9.60 GPa olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.3).

Sertlik değerleri sinterleme sonrasında yapılan ölçümlerin sonuçlarına göre 1,98 ile 9,60 GPa (9.8 N yük altında) arasında değişim göstermektedir. Literatüre bakıldığında çok farklı sonuçlar görmenin temel sebebi uygulanan şekillendirme ve sinterleme yöntemlerinin yanı sıra, başlangıç hammaddelerine ve sinterleme sonrasında malzemede oluşan fazlara göre değişiklik göstermektedir (Bodhak and Bose, 2011).

Çizelge 5.1. Çeşitli mullit/zirkonya kompozitlerin mekanik özellikleri.

Referanslar	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	K _{1C} (MPa ^{1/2})	H _v (GPa)	σ (MPa)	E (GPa)
Aksel, (2003)	1500	1,2	-	165	15,2
L.B. Garrido, (2006)	1600	3,5	9-12	-	-
Hamidouche, (2007)	1560	2	11	197	-
Zhong, (2013)	1150	5,13	10-13	520	-
Hemra, (2014)	1600	-	-	190	-
Carvalho, (2014)	1400	3,5	11,3-21,2	534	-
Ashrafi, (2015)	1400	-	11,1	-	-
Kumar, (2016)	1550	6	-	225	-
Rendtorff, (2016)	1500	4,3	9	-	-

Kırılma tokluğu hesaplamaları sonucunda; slip dökümle şekillendirilen kolemanit katkılı % 55 katı konsantrasyonlu MZK55 numunesi için en yüksek kırılma tokluğu değeri 1550°C sıcaklıkta $5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ elde edilmiştir (Çizelge 4.4). N.M.Rendtorff ve ark.'nın yapmış olduğu çalışmada elde edilen mullit-zirkonya kompozitinin en yüksek kırılma tokluğu değeri 1500 °C'de $4,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, L.B.Garrido ve ark.'nın alümina-zirkon karışımından ürettiği mullit-zirkonya kompozitlerinde en iyi kırılma tokluğu değeri; öncelikle 1450°C'de 2 saat sinterlenen daha sonra tekrar 1600°C'de 2 saat ısıl işlem gören numunelerde $3,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, M.M.S.Wahsh ve ark.'nın yaptığı çalışmada alümina takviyeli mullit-zirkonya kompozitin 1500°C'de yaklaşık $4,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, L.Shuquan ve ark.'nın gerçekleştirdikleri çalışmada; 1620–1700 °C sıcaklıklar arasında $5,13 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ olarak bulunmuştur (N.M.Rendtorff, 2016 , L.B.Garrido, 2006, M.M.S.Wahsh, 2012, L.Shuquan, 2008).

Kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) içerisinde yer alan CaO mullit matris içinde tetragonal zirkonyanın (t-ZrO₂) stabilizasyonu üzerinde önemli etkiye sahiptir. t-ZrO₂'dan monoklinik zirkonyaya (m-ZrO₂) polimorfik dönüşüm sırasında ~ % 4 hacimsel büyüme ve 0,16 (~ %7) kayma gerinmesi şeklinde değişimler meydana gelmektedir. Söz konusu tersinir polimorfik dönüşümler malzemede meydana gelen çatlağın yayınma enerjisini absorbe etmektedir. Dolayısıyla zirkonya seramiğin düşük miktarda katkılarla doplanması tetragonal fazı söz konusu malzemeyi tokluk açısından önemli hale getirmektedir (Kumar, 2016, Aydın, 2013).

Sonuç olarak; Aydın 2013 tarafından yapılan çalışmaya paralel olarak mukavemet, elastik modül, sertlik ve kırılma tokluğu değerlerine bakıldığında, slip dökümüle zirkon, kaolen ve alümina karışımından farklı katı konsantrasyonlarıyla üretilen mullit zirkonya kompozitleri için de kolemanitin etkili bir katkı olduğu söylenebilir (Aydın 2013).

6. ÖNERİLER

Çalışma boyunca belirli stokiyometrik oranlarda hazırlanmış karışımların reolojik davranışı üzerine ekstra çalışmalar yapılabilir. Bu bağlamda yapılacak olan başta viskozite ve sedimentasyon deneyleri ile ağırlıkça hazırlanacak katı toz oranlarına bağlı olarak kullanılacak olan dağıtıcı ilavesinin miktarı belirlenebilir. Bu sayede yapılacak olan slip döküm optimizasyon çalışmalarıyla birlikte daha yüksek yağ yoğunluğa ve sinterleme sonrası yüksek nihai yoğunluğa ulaşılabilir.



KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Aydın H., (2013), Bor Mineralleri Katkılı Mullit/Zirkonya Kompozit Üretimi, Doktora Tezi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Şubat.

Ashrafi H., Emadi R., Zamani R., Foroushani, (2015), Synthesis and characterization of mullite-zirconia nanostructured composite by combined mechanical activation and reaction sintering, *Advanced Powder Technology* 26, 1452-1457.

Aksel C., (2003), Mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite–zirconia and alumina–mullite refractory materials by slip casting, Department of Material Science and Engineering, Anadolu University, İki Eylül Campus, 26555 Eskisehir, Turkey Received 30 April 2002; accepted 31 May 2002, *Ceramics International* 29, 311–31.

Boyacıoğlu T., (2007), “Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Elektrolit Malzemesi Olarak Kullanılan Kübik Zirkonyum Oksitin ($c\text{-ZrO}_2$) Değişik Oranlarda Metal Oksit Katkıları İle Oda Sıcaklığındaki Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Bradecki A., Jonas S., (2010), Investigation of high-temperature reactions within the $\text{ZrSiO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ system, *Ceramics International* 36, 211-214.

Bodhak S., Bose S., (2011), “Densification Study and Mechanical Properties of Microwave-Sintered Mullite and Mullite-Zirconia Composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (1), 32-41.

Cano C., Fernandes A.L., Garcia E., Osendi M.I., Miranzo P., (2008), “Mullite/ ZrO_2 coatings produced by flame spraying”, *Journal of the European Ceramic Society* 28, s. 2191-2197.

Das K., Banerjee G., (2000), “Mechanical properties and microstructures of reaction sintered mullite-zirconia composites in the presence of an additive, dysprosia”, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 153-157.

Eker A., (2014), İmalata Kompozit Malzemeler Dersi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliği Bölümü.

Ebadzadeh T., Ghasemi E., (2002), “Effect of TiO_2 addition on the stability of $t\text{-ZrO}_2$ in mullite– ZrO_2 composites prepared from various starting materials”, *Ceram. Int.*, 447-450.

Ertuğrul O., Dalmis R., Akpınar S., Kusoglu I.M., Celik E., (2016), Influence of zircon particle size on conventional and microwave assisted reaction sintering of in-situ mullite–zirconia composites, *Ceramics International* 42 (2016)11104-11117.

Elmas E., (2009), ‘Mullit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisi’ Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Gören R., (2012), Malzemelerin Fiziksel Özellikleri, Ders Notları, Dumlupınar Üniversitesi, Malzeme ve Seramik Mühendisliği Bölümü.

Gören R., (2014), Kompozit Malzemeler Ders Notu, Dumlupınar Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Garrido, L. B., Aglietti, E.F., (2004), “Reaction-sintered mullite–zirconia composites by colloidal processing of Alumina–zircon–CeO₂ mixtures”, *Materials Science and Engineering A369*, 250–257.

Gaida S., Ingunda S., Natalja Z., Ints S., (2014), Spark Plasma Sintering (SPS) to the Mullite – Zirconia Ceramics Development, ISSN 1392-1320 *Materials Science (Medžiagotyra)*, S..21.

Garrido L.B. , Aglietti E.F., (2000), Pressure filtration and slip casting of mixed, *Journal of the European Ceramic Society* 21, 2259-2266.

Garrido L.B. , EF Aglietti, L Martorello, (2006), “Hardness and fracture toughness of mullite–zirconia composites obtained by slip casting”, *Mat. Sci. Engi.* 290-296.

Hamidouche M., Bouaouadja N., Torrecillas R., Fantozzi G., (2007). Thermomechanical behavior of a zircon–mullite composite, *Ceramics International* 33, 655–662.

Hemra K. ve Aungkavattana P., (2014), Effect of zirconia content on mechanical and thermal properties of mullite- zirconia composite, *Advances in Applied Ceramics*, Sayı, 113 No:6 323.

Henk S. C. Metselaar, Ahmed S. Mahdı, Zaid A. Sabre, (2015), Preparation of functionally graded mullite- zirconia compositenusing electrophoretic deposition (EPD), *Recent Advances in Earth Sciences, Environment and Development*, ISBN:978-1-161804-309-2 .

Küçükler A. S., (2009), Porselen Karo Üretiminde Öğütme Verimliliği ve Üretim Süreçlerine Etkileri, Doktora tezi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Mayıs.

Kumar P., Nath M., Ghosh A., Tripathi H.S., (2015), Thermo- mechanical propertis of mullite-zirconia composites derived from reaction sintering of zircon and sillimanite beach sand:ffect of CaO, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 26, 2397-2403.

Shu-quan LIANG, ZHONG Jie, TAN Xiao-ping, TANG Yan, (2008), Mechanical properties and structure of zirconia-mullite ceramics prepared by in-situ controlled crystallization of Si-Al-Zr-O amorphous bulk, *Trans. Nonferrous Met.Soc. China* 18, 799-803.

Maitra S., Pal S., Nath S., Pandey A., Lodha R., (2002), Role of MgO and Cr₂O₃ additives on the properties of zirconia–mullite composites *Ceramics International* 28, 819-826.

Rendtorff N. M., Suarez G., Sakka Y., Aglietti E. F., (2014), Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS, *Ceramics International* 40, 4461-4470.

Martin Renee, Michael Vick, Matthew Kelly, Jupiter de Souza, Ravi Kumar Enneti, Sundar V. Atre, (2013), Powder injection molding of a a mullite- zirconia composite, *Jmater Res Technol* 2013:283) 263-263.

Rendtorff N.M., Garrido L.B., Aglietti E.F., (2009), “Zirconia toughening of mullite-zirconia-zircon composites: properties and thermal shock resistance”, *Ceramic International*, 35, 779-786.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sünbül A., (2007), ‘Mullit/Zirkonya Kompozitlerin, Müllit Tanelerinin Yönlenmesine Bağlı Tokluğu’ Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Steffen D., Da’niel V, Christos G. A., Erik S., Rolf W. S., (2011), Nano- and micrometre additions of SiO₂, ZrO₂ and TiO₂ in fine grained alumina refractory ceramics for improved thermal shock performance ,Ceramics International 38.

Temoche F., Garrido L.B., Aglietti F., (2005), Processing of mullite-zirconia grains for slip cast ceramics, Ceramics International 31, 917-922.

Yaroshenko V., Wilkinson D.S., (2001), “Sintering and Microstructure Modification of Mullite/ Zirconia Composites Derived from Silica-Coated Alumina Powders”, J. Am. Ceram. Soc., 84(4), 850-58.

Zor M., (2017), Kompozit Malzemeler Dersi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliği Bölümü.

https://www.turkseramik.com/Erisim_tarihi, 2017.

<https://www.hamitarslan.com/kompozitler.html>, 2017.

Wahsh M.M.S., Khattab R.M., Awaad M., (2012), “Thermo-mechanical properties of mullite/zirconia reinforced alumina ceramic composites”, Materials and Design, 41, 31-36.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Mersin’de doğmuştur. Dumlupınar Üniversitesi Malzeme Bilimi Mühendisliğinde 2015 yılında Lisans eğitimini, 2018 yılında Yüksek Lisans eğitimini tamamlamıştır. İlgi alanları arasında, Seramik esaslı kompozit malzemelerin üretimi, karakterizasyonu ve mekaniksel özellikleri yer almaktadır.

