

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZİRKONYA ALÜMİNA MÜLLİT SERAMİK KOMPOZİTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**KEREM KARA  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE  
2015**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZİRKONYA ALÜMİNA MÜLLİT SERAMİK**  
**KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**KEREM KARA**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU**

**GEBZE**

**2015**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF  
ZIRCONIA ALUMINA MULLITE CERAMIC  
COMPOSITES**

**KEREM KARA**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR  
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

**GEBZE**

**2015**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24 / 06 / 2015 tarih ve 2015 / 39 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 02 / 07 / 2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Kerem KARA'Nın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU



ÜYE

: Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR



ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Ahmet Sinan ÖKTEM



**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı, zirkonya/spinel/müllit esaslı çok fazlı kompozitleri çoğunlukla doğal mineralleri kullanarak ve tek aşamalı sinterleme yöntemi ile normal atmosferde sinterleme metodu ile oluşturmak ve onların mekanik davranışlarını karakterize etmektir.

Bu amaçla, KK-1, KK-2, KK-3 ve KK-4 olarak kodlanan dört farklı kompozisyon belirlenmiştir. Bu kompozisyonları baz alarak hazırlanan karışımlar; bilyalı değirmende öğütme işleminden geçirildikten sonra kurutulmuşlardır. Daha sonra tozlar granül haline getirilip, şekillendirme işlemi yapıldıktan sonra 1325 ile 1475°C sıcaklık aralıklarında sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunluk, pişme küçülmesi, su emme gibi fiziksel ve elastik modülüs, eğilme mukavemeti, mikro sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, sinterlenen numunelerin mikroyapıda gelişen fazların incelemesi için X-ışınları ve elektron mikroskobun çalışmaları ile mikroyapı karakterizasyonu yapılmıştır.

En ideal sonuçlar KK-1 grubu numuneler için 1475 °C sıcaklıkta, KK-2, KK-3 ve KK-4 grubu numunelerde 1350 °C sıcaklıkta sağlanmıştır. Tüm kompozisyonların XRD sonuçlarında ana faz olarak alümina, zirkon, spinel ve monoklinik zirkonya fazının yanında; KK-1 grubu numunelerde müllit fazı oluşumu KK-2, KK-3 ve KK-4 grubu numunelerde anortit fazı tespit edilmiştir. Mukavemet deneylerinde en iyi dayanım değerleri KK-1 grubu numuneler için 1475°C sıcaklıkta yaklaşık olarak 103 MPa, KK-2, KK-3 ve KK-4 grubu numuneleri için ise 1350°C sıcaklıkta ortalama olarak 215 MPa olarak ölçülmüştür. Son olarak kırılma tokluğu ölçümlerinde en iyi sonuçlar KK-1 grubu numuneler için 1425°C sıcaklıkta 5,4 MPa.m<sup>1/2</sup>, KK-2, KK-3 ve KK-4 grubu numuneler için ise 1350°C sıcaklıkta ise ortalama olarak 7,0 MPa.m<sup>1/2</sup> olarak ölçülmüştür.

**Anahtar Kelimeler: Alümina, Zirkon, Müllit, Seramik, Kompozit.**

## SUMMARY

The purpose of this study is to form zirconia/spinel/mullite-based multiphase composite ceramics by using mostly natural minerals and sintering in normal atmosphere, with a single-stage sintering process and to characterize their mechanical behaviors.

For this purpose, four different compositions encoded as KK-1, KK-2, KK-3 and KK-4 were designed. After the preparation compositions, the mixtures were being subjected in a ball mill and following that is a drying process. Then powders made into granules by spraying water mist onto them while being agitated. Pellets and bar shaped samples which were formed by dry pressing, were sintered at temperature ranges between 1325 to 1475°C for three hours. Bulk density, firing shrinkage, water absorption values of sintered samples were determined. Following that study, mechanical properties such as elastic modulus, flexural strength, hardness and fracture toughness were also investigated. Also, for the examination of phases developed in the microstructure of sintered samples the characterization study by X-ray diffraction and scanning electron microscopy methods were carried out.

Optimum results for KK-1 group were obtained from samples which were sintered at 1475°C temperature. For the samples in groups of KK-2, KK-3 and KK-4 the best results were obtained from samples which were sintered at 1350°C temperature. The main phases that were obtained from XRD results, developed in the microstructures of all the studied compositions are alumina, zirconia, spinel and monoclinic zirconia. Additional to these phases, mullite phase formation in samples KK-1 group, anorthite phase formation in samples of KK-2, KK-4 and KK-3 groups were also determined. The best strength values collected from the three point bending test of samples being sintered at 1475°C temperature for KK-1 were approximately 104 MPa, and for the KK-2, KK-3 and KK-4 groups' samples being sintered at 1350°C were approximately 215 MPa. Finally, the best results for the fracture toughness values for KK-1 set of samples sintered at 1425°C was 5.40 MPa.m<sup>1/2</sup> and for the KK-2, KK-3 and KK-4 group samples sintered at 1350°C was about 7.0 MPa.m<sup>1/2</sup> on average, were measured.

**Key Words: Alumina, Zircon, Mullite, Ceramic, Composite.**

## TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiğbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluŐmasının yolunu açan danıŐmanım Prof. Dr. Ahmet APOğLU'na,

SEM ile mikroyapı analizlerimizi büyük bir titizlikle alan Uzman Ahmet NAZIM'a, laboratuvar çalıŐmalarımız sırasında bize çok yardımcı olan Memur Adem ŐEN'e

Maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan, beni her zaman cesaretlendirip inancımı kuvvetlendiren, tüm sıkıntılarımda sevgi, emek ve desteklerini benden bir an olsun eksik etmeyen aileme en içten teŐekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Katkısı	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Literatür Taraması	3
2.2. Kompozit Malzemeler	23
2.2.1. Kompozitlerin Avantajları ve Dezavantajları	25
2.2.2. Kompozit Malzemelerin Kullanım Alanları	27
2.3. Seramik Matrisli Kompozitler	29
2.3.1. Seramik Kompozitlerin Mekanik Özellikleri	33
2.3.2. Seramik Kompozitlerin Uygulama Alanları	36
2.4. Zirkonyada Dönüşüm Toklaştırması	39
2.4.1. Mikro Çatlak Oluşumu	40
2.4.2. Gerilim Artırımıyla Dönüşüm Toklaştırması	41
2.3.3. Baskı Gerilimli Yüzey Tabakası	42
2.5. Sinterleme	43
2.5.1. Katı Hal Sinterlenmesi	45
2.5.2. Sıvı Hal Sinterlenmesi	47
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51
3.1. Karışımların Hazırlanması	51
3.2. Öğütme	52
3.3. Tane Boyut Analizi	53
3.4. Kurutma	53



3.5. Granülasyon	54
3.6. Karışımların Şekillendirilmesi	55
3.7. Numunelerin Sinterlenmesi	56
3.8. Karakterizasyon Teknikleri	57
3.8.1. XRF Kimyasal Analizi	57
3.8.2. Yoğunluk Ölçümü	57
3.8.3. Su Emme Testi	58
3.8.4. Pişme Çekmesi	58
3.8.5. Elastik Modülüs	59
3.8.6. Üç Nokta Eğme Testi	61
3.8.7. Mikro Sertlik Ölçümü	63
3.8.8. Vickers İndent Yöntemi ile Kırılma Tokluğu Ölçümleri	63
3.8.9. Isıl Genleşme Ölçümü	64
3.8.10. X Işınları Kırınımı Analizi	65
3.8.11. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi	66
4. DENEYSEL SONUÇLAR	69
4.1. XRF Kimyasal Analiz	69
4.2. Tane Boyut Analizi	70
4.3. Yoğunluk Kazanımı	71
4.4. Pişme Çekmesi	72
4.5. Su Emme	74
4.6. Elastik Modülüs	76
4.7. Üç Nokta Eğme Mukavemeti	77
4.8. Mikro Sertlik	79
4.9. Kırılma Tokluğu	80
4.10. Isıl Genleşme Analizi	82
4.11. X Işınları Kırınımı Analizi	85
4.12. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi	90
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	105
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	115

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
%	: Yüzde
°	: Derece
°C	: Derece Santigrat
$\theta$	: Theta
$\Delta T$	: Sıcaklık Değişimi
~	: Yaklaşık
$\alpha$	: Isıl genleşme katsayısı
$\Delta l$	: Uzunluk değişimi
$l_0$	: Oda sıcaklığındaki numune uzunluğu
$\alpha$	: Alfa
$\beta$	: Beta
$\lambda$	: Numune üzerine düşen X-ışını dalga boyu
N	: Newton
$\theta$	: Gelen X-ışını açısı veya Numune üzerine yansıyan x-ışını açısı
d	: Kristal kafes düzlemleri arasındaki mesafe
n	: Yansımanın derecesi
<	: Küçüktür
>	: Büyüktür
E	: Elastisite Modülü (Young Modülü)
$\sigma$	: Eğilme mukavemeti
$K_{IC}$	: Kırılma Tokluğu
H	: Sertlik
P	: Uygulanan Yük
c	: Çatlak Uzunluğu
$\sigma_c$	: Kritik Gerilme
Y	: Tabaka Kalınlığı ve Kritik Uzunluğu

c	: Geometrik Faktör
r	: Yarçap
A	: Kesit Alanı
d	: Yoğunluk
m	: Ağırlık
v	: Hacim
Dk	: Dakika
cm	: Santimetre
cm <sup>2</sup>	: Santimetre kare
cm <sup>3</sup>	: Santimetre küp
gr	: Gram
kg	: Kilogram
L	: Numunenin uzunluğu
m	: Metre
mm	: Milimetre
mm <sup>2</sup>	: Milimetre kare
µm	: Mikrometre
ASTM	: American Society for Testing and Materials
EDAX	: Energy dispersive x-ray spectroscopy
GPa	: Giga Paskal
HF	: Hidroflorik asit
J.C.P.D.S	: Joint community for powder diffraction standarts
MPa	: Mega Paskal
SEM	: Scanning Electron Microscopy-Taramalı Elektron Mikroskop
R <sub>ST</sub>	: Termal Şok Sabiti

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Şematik olarak kompozit malzemenin bileşenleri.	24
2.2: Kompozit malzemeyi oluşturan ana malzeme gruplarının sınıflandırılması.	25
2.3: Monolitik seramikle fiber takviyeli seramik kompozitin mukavemet karşılaştırılması.	30
2.4: Tetragonal-Monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi.	40
2.5: Gerilim artırımını ile dönüşüm toklaştırma mekanizmasının şematik gösterimi.	41
2.6: Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü ile çatlağın durdurulması.	42
2.7: Baskı gerilimli yüzey tabakaları.	43
2.8: Katı hal sinterleme aşamaları.	46
2.9: Sıvı hal sinterlemesinin aşamaları.	48
3.1: Bilyeli dönerli değirmen.	52
3.2: Lazer kırınımlı Malvern Mastersizer tane boyutu analiz cihazı.	53
3.3: WTC Binder etüv.	54
3.4: Tozlardan granül hazırlamak için kullanılan 30 ve 150 mesh numaralı elekler.	55
3.5: Carver Manuel hidrolik pres.	56
3.6: Numuneleri sinterlemede kullanılan Nabertherm kutu fırın.	57
3.7: Grindo Sonic frekans ölçüm cihazı.	59
3.8: Frekans ölçüm yöntemi.	60
3.9: Eğilme mukavemetinin ölçülmesinde kullanılan Instron 5569 üç nokta eğme cihazı.	62
3.10: Üç nokta eğme test düzeneği.	62
3.11: Instron Series 2100 marka sertlik ölçüm cihazı.	63
3.12: NIETZSCH DIL402 marka dilatometre.	65
3.13: Rigaku D-max 2200 serisi XRD cihazı.	66
3.14: Struers Rotopol-11 zımpara-parlatma makinesi.	67

3.15:	SEM analizi için hazırlanan numuneler.	68
4.1:	Hammadde karışımlarının öğütme sonrası tane boyut dağılım grafiği.	70
4.2:	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değişimi.	71
4.3:	1350°C sıcaklıkta sinterleme süresine bağlı olarak yoğunluk değişimi.	72
4.4:	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak pışme küçülmesi değerleri.	73
4.5:	1350°C sıcaklıkta sinterleme süresine bağlı olarak pışme küçülmesi değişimi.	74
4.6:	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen % su emme değerleri.	75
4.7:	1350°C sıcaklıkta sinterleme süresine bağlı olarak % su emme değerlerindeki değişim.	76
4.8:	Sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modülüs değerleri.	76
4.9:	1350°C sıcaklıkta sinterleme süresine bağlı olarak elastik modülüs değerlerinin değişimi.	77
4.10:	Sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen eğilme dayanımı değerleri.	78
4.11:	1350°C sıcaklıkta sinterleme süresine bağlı olarak eğilme mukavemet değişimi.	79
4.12:	Sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen mikro sertlik değerleri.	80
4.13:	Sertlik izi ucunda oluşan çatlağın parlatma öncesi ve sonrası durumu.	81
4.14:	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen kırılma tokluğu değerleri.	82
4.15:	Hazırlanan numunelerin ısıl genleşme analizi grafikleri	84
4.16:	KK-1 kompozisyonuna ait numunelerde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen XRD analizi.	86
4.17:	KK-2 kompozisyonuna ait numunelerde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen XRD analizi.	87
4.18:	KK-3 kompozisyonuna ait numunelerde sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen XRD analizi.	88
4.19:	KK-4 kompozisyonuna ait numunelerde sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen XRD analizi.	89
4.20:	1.Kompozisyonun dağlanmamış SEM analizi görüntüleri.	91
4.21:	KK-1 kodlu kompozisyonun 1425 °C'de sinterlenen numunelerin	92

	EDS analizleri.	
4.22:	1.Kompozisyonun dağlanmış SEM analizi görüntüleri.	93
4.23:	KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin dağlanmamış SEM analizi görüntüleri.	95
4.24:	1325 C’de sinterlenen KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin dağlanmış SEM analizi görüntüleri.	96
4.25:	1340 C’de sinterlenen KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin dağlanmış SEM analizi görüntüleri.	97
4.26:	KK-3 grubu numunelerin 1340 C’de sinterlenmesi sonucu EDS analizleri.	98
4.27:	1350 C’de sinterlenen KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin dağlanmış SEM analizi görüntüleri.	99
4.28:	1360 C’de sinterlenen KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin dağlanmış SEM analizi görüntüleri.	100
4.29:	1360 C’de sinterlenen KK-2 grubu kompozisyonun EDS analizi sonuçları.	101
4.30:	KK3-1340 numunesinin 1310 C’de 24 dk termal dağlama sonucu yapılan SEM analizi görüntüleri.	102
4.31:	KK2-1360 numunesinin 1310 C’de 24 dk termal dağlama sonucu yapılan SEM analizi görüntüleri.	103
4.32:	1350 C’de sinterlenen KK-2 numunesinin indentasyon tekniği sonucu oluşan çatlağın mikroyapı içerisinde ilerleyişi.	104

## TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Katkıların yapısal durumlarının kompozitin özelliklerine etkisi.	32
2.2: Toz prosesiyle kompozit malzeme üretimi.	33
2.3: Seramik ve seramik kompozitlerin tipik oda sıcaklığı mukavemetleri, kırılma toklukları ve ısı şok dirençleri.	34
2.4: Teknoloji alanı için seramik kompozitlerden beklenen özellikler.	37
2.5: Klasik sinterleme aşamaları.	46
3.1: Hazırlanan kompozisyonların içerdiği hammaddelerin kimyasal analizleri (ağırlıkça %).	51
3.2: Hazırlanan kompozisyonların içerdiği hammaddelerin ağırlıkça yüzdeleri (%).	52
4.1: Kompozisyonların XRF kimyasal analizi.	69
4.2: Hazırlanan kompozisyonların tane boyutları.	71
4.3: Hesaplanan sıcaklık aralıklarına göre ısı genleşme katsayısı değerleri.	83
4.4: Kompozisyonların sinterleme sıcaklığına bağlı olarak içerdiği fazlar.	85

# 1.GİRİŞ

Monolitik bir malzemedan elde edilemeyen özelliklere sahip yeni bir malzemenin tasarımında; kompozit bir malzeme üretilmesinin düşünülmesi, yaygın şekilde rasyonel strateji olarak kabul görmektedir. Çok daha yüksek mukavemet ve tokluğa sahip seramik kompozitlerini oluşturmak üzere farklı tanelerden oluşan bir kombinasyon ile ona uygun matris fazının seçilmesi yöntemi, yüksek sıcaklık ve mühendislik uygulamalarına uygun malzemelerin üretimi için yaygın olarak kabul görmektedir. Yoğunluklu olarak üzerinde çalışılan kompozitlerden, zirkonya ( $ZrO_2$ ) bazlı malzemeler; refrakter seramikleri için en umut vaat edici adaylardan biri olarak düşünülmektedir.

Magnezyum aluminat spinel ( $MgAl_2O_4$ ) ve mullit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) esaslı seramikler; üstün yüksek sıcaklık mukavemet değeri, düşük ısıl genleşme katsayıları, iyi sürünme direnci ve mükemmel kimyasal kararlılık sergilerler. Ancak, yoğunluk kazanımlarındaki zorluklar ve bundan daha önemlisi oda sıcaklığındaki zayıf mekanik özellikleri nedeniyle kullanım alanları sınırlanmaktadır. Bu durum; bu malzemeleri veren öncüllerinin (precursors) yani; saf monolitiklerin yerine, bileşenlerin oluşturduğu karışımlarının sinterlenmesini içeren farklı yaklaşımların oluşmasına yol açmıştır. Aynı zamanda, spinel ve müllit sinterleme kinetiğini engelleyen tane büyümesini de önemli miktarda sergilemektedirler. Mikrometrik boyuttaki zirkonya tozlarının spinel ve müllite ilavesi, spinel veya mullitin tekil kullanımından kaynaklanan tüm dezavantajların üstesinden gelmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı; literatürdeki  $ZrO_2$ /spinel/müllit esaslı çok fazlı kompozitleri çoğunlukla doğal mineralleri kullanarak ve tek aşamalı sinterleme yöntemi ile normal atmosferde sinterleme metodu ile oluşturmak ve onların mekanik davranışlarını karakterize etmektir.

## 1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Katkısı

Literatürde; gerçekleştirilen çalışmalar sırasında dikkatlerin çoğu;  $ZrO_2$ /müllit ve  $ZrO_2$ /spinel ikili kompozitleri üzerine harcanmıştır.  $ZrO_2$ /spinel/müllit çok fazlı kompozitleri hakkında çok az sayıda yayınlanmış çalışma olduğu tespit edilmiştir.



Bu tez çalışmasında; literatürdeki bu boşluğu doldurmak üzere çalışmalar yapılmıştır.

Çoğunlukla doğal mineralleri kullanarak ve tek aşamalı sinterleme yöntemi ile normal atmosferde sinterleme metodu ile  $ZrO_2$ /spinel/müllit esaslı çok fazlı kompozitleri oluşturulmuş ve kompozitlerin mekanik özellikleri sıcaklık ve kompozisyona bağlı olarak incelenmiştir.

Bu tez kapsamında, öncelikle ikinci bölümde kompozitler hakkında geniş bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde, deneylerde kullanılan cihazlar ve deneysel yöntemler anlatılmıştır. Dördüncü bölümde ise, deneylerde yapılan testlerin ve analizlerin sonuçları verilmiştir. Beşinci ve son bölümde de, verilen sonuçlar yorumlanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Literatür Taraması

Yakın geçmişimizde, alümina/zirkonya, mullit-zirkonya ve kordierit-zirkonya sistemleri üzerinde gerçekleştirilen önemli sayıdaki çalışmalar ile; seramik matris içerisinde dağılmış ince boyutlu  $ZrO_2$ 'ların sinterlenebilirliği etkileyebileceği ve mekanik özellikleri de önemli oranda iyileştirebileceği gösterilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları hakkında detay bilgiler aşağıda verilmiştir.

S.Bhattacharyya ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada alümina – zirkonya kompoziti jel çökeltme yöntemi ile üretilmiştir. Kompozitin hazırlanmasında hammadde olarak alüminyum klori ( $AlCl_3$ ) ve zirkonyum oksiklorid ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) kullanılmıştır.  $AlCl_3$  çözeltisi 0,5 mol/l konsantrasyonu ile hazırlanmıştır. Zirkonyum klorid ( $ZrOCl_2$ ), alümina ( $Al_2O_3$ ) ve zirkonyanın ( $ZrO_2$ ) eşit hacim oranına sahip nihai bir karışım elde edilecek şekilde uygun bir oranda ilave edilmiştir. Amonyak çözeltisi, klorid karışımına damla damla ilave edilmiştir. Amonyak çözeltisi, jel tamamen viskoz olana kadar eklenmeye devam edilmiştir. Jeller farklı oranlara bölünerek 375 ve 1250°C arasındaki bir sıcaklıkta kalsinasyon yapılmıştır. Bu işlem için önce 375 ve 450°C sıcaklıkta 9 saat süre ile, daha yüksek sıcaklıklarda ise 4 saat süre ile kalsinasyon yapılmıştır. Kalsine tozların yoğunluk kazanım davranışını belirlemek için ağırlıkça %2 polivinil alkol (PVA) bağlayıcı ilavesi ile pelet halinde şekillendirilmiştir. Peletler 600 °C sıcaklığa kadar 3 °C/dk hızla ısıtılıp 30 saat bekletildikten sonra, 1350, 1400 ve 1450°C sıcaklarına 6°C/dk hızla ısıtılıp 4 saat sinterlenmiştir. Kompozit tozun 900, 1000 ve 1250°C sıcaklıkta kalsinasyonu sonucu XRD analizi grafiklerinde; zirkonyanın tetragonal ve monoklinik formunda olduğu tespit edilmiştir. 900 °C sıcaklıkta, zirkonyanın %81'i, 1000 °C 'de %74'ü ve 1250°C'de ise sadece %21'i tetragonal olarak yer almaktadır. 900°C'de  $\delta-Al_2O_3$  yer alırken, 1250°C'de  $\alpha - Al_2O_3$  'ya dönüşmektedir. Zirkonya, 800°C'ye kadar kübik formda yer almaktadır. 900 ve 1000°C'de tetragonal olarak bulunmasının nedeni; tane boyutunun etkisi ve alümina tarafından sınırlandırılmasıdır. 900 °C 'nin altında alümina piki gözlenmemesinin nedeni; alüminyumun düşük saçılma faktörü ve zayıf kristalizasyonudur. Sinterlenen peletlerin yoğunluk değerleri; 1400°C sıcaklıkta 4 saat sinterlendiğinde teorik değere en yakın değerlerdedir. 1350°C sıcaklıkta süreye

bağlı olarak; teorik yoğunluğun 1 saatte %92,4 saatte ise %93 seviyesine ulaşmaktadır. 1450 °C sıcaklıkta ise yoğunluk değerleri biraz daha artmaktadır. 2 saatte teorik yoğunluğun %94'ü, 3 saatte ise %93'ü elde edilmektedir. 1350 °C'de 1 saat sinterlenen numunelerde %28 tetragonal zirkonya oluşurken, 4 saat sinterlenmesi sonucunda azalarak %22 tetragonal zirkonya oluşmaktadır. 1400 °C sıcaklıkta tetragonal zirkonya oranı 1 saat sinterleme süresi sonucunda %23 iken, 4 saat sinterleme süresi sonucunda %20'ye düşmektedir. 1450 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde ise süre ile tetragonal zirkonya miktarı değişmemektedir (%16). 1400 °C sıcaklıkta 4 saat sinterlenen numunelerin taramalı elektron mikroskopunda (SEM) mikroyapı analizinde; zirkonya taneleri ince ve homojen olarak siyah renkli olan bölgelere dağılmaktadır [1].

W.Pobst ve arkadaşlarının çalışmasında; poroz zirkonya ile toklaştırılmış alümina hazırlamak için hammadde olarak alümina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve zirkonya (molce %3 yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) katkılı tetragonal zirkonya) tozları kullanılmıştır. Kabartma tozu (mısır nişastası) gözenek ve yapı şekillendirici olarak kullanılmıştır. Numuneler sırasıyla, 1100, 1200, 1300, 1400 °C (matriksin kısmi sinterlenmesi) ve 1530 °C (matriksin tamamen sinterlenmesi) sıcaklıkta 2 °C/dk ısıtma-soğutma hızları ile 2 saat süresince sinterlenmiştir. Önceki çalışmalarda, zirkonya ile toklaştırılmış alümina kompozitlerde % 99'dan fazla teorik yoğunluk elde edildiği için 1530 °C sinterleme sıcaklığı olarak seçilmiştir. Sıcaklığın artması ile birlikte gözenek miktarı sürekli olarak azalmaktadır. Kısmen sinterlenmiş kompozitler için gözenek miktarı değerleri %70–71'e kadar çıkarken, tamamen sinterlenmiş kompozitlerde (1530 °C) ise %50–51 değerleri elde edilmiştir. Kapalı gözeneklerin sayısı sıcaklığın artması ile artmaktadır. Kütleli yoğunluk değerlerinin zirkonya miktarı ile beraber arttığı gözlemlenmiştir. Sinterlemeden sonraki küçülme miktarının kabartma tozu miktarından bağımsız olması, küçülmenin matrikste meydana geldiğini göstermektedir. Kütleli yoğunluk ve küçülme değerleri; sıcaklık artışı ile beraber artmıştır. X ışınları kırınımı analizi (XRD) sonuçlarında bütün kompozitlerde monoklink/tetragonal zirkonya oranı; 0.20'nin altında hesaplanmıştır. Zirkonya miktarının artması ile beraber elastik modül değerlerinin de arttığı görülmektedir [2].

V.Naglieri ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada alümina–zirkonya kompozit tozları;  $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozlarının zirkonyum klorid sulu çözeltisi ile karıştırılması sonucundan hazırlanmaktadır. Sulu karışım 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılıp,

püskürtmeli kurutucuda kurutulmaktadır. Tozların klorit gibi istenmeyen bileşenlerinden ayrılması ve alümina yüzeyinde tetragonal zirkonyanın kristalizasyonu için 1 saat süre ile 600°C sıcaklıkta kalsine edilmektedir. Numuneler hacimce %5, 10, 15 ve 20 zirkonya içermesine göre AZ5, AZ10, AZ15 ve AZ20 adıyla isimlendirilmektedir. Ham bünyeler iki şekillendirme prosesi kullanılarak hazırlanmaktadır. İlk proste spreyle kurutmadan sonra; 600°C kalsinasyon işlemi yapılmakta daha sonra 150 MPa basınç altında şekillendirilmektedir. Diğer proste ise; ağırlıkça %50 ile %70 arasında katı içeren sulu süspansiyon bilyalı değirmende 3Y-TZP bilyalar ile öğütülmektedir. Bundan sonra disperse olmuş sulu süspansiyon birkaç dakika vakum altında havası alınarak saf gözenekli alümina kalıplara dökülmekte ve kontrollü nem ortamında 48 saat süreyle kurutulmaktadır. Numuneler kalıptan çıkarıldıktan sonra 24 saat bekletilmektedir. Ham numuneler 2°C/dk ısıtma hızı ile 1500°C'de 1 saat sinterlenmekte ve 10°C/dk soğutma hızı ile oda sıcaklığına soğutulmaktadır. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile kurutulan tek eksenli preslenmiş AZ ham çubukları, teorik yoğunluğa göre %48–52 oranında ham yoğunluk değeri göstermektedir. 1500°C sıcaklıkta 1 saat sinterleme sırasında; tüm kompozitler benzer yoğunluk kazanım davranışı göstermektedir. Sinterlemenin başlangıç sıcaklığı 1100°C, maksimum sinterleme hızı da 1335°C sıcaklıkta tespit edilmektedir. Sinterlemeden sonra düşük yoğunluk değerlerine ulaşılmakta ve %93–94 teorik yoğunluk elde edilmektedir. SEM mikroyapı görüntülerinde; kalıntı gözenekler tespit edilmektedir. Bütün slip döküm numunelerinde; zirkonya içeriğinden bağımsız olarak tam yoğunluk kazanımı sağlanmaktadır. Slip döküm; mikroyapı homojenitesinin artmasını, tamamen yoğun ve alümina matris içerisinde çok ince taneli zirkonya dispersiyonunu sağlamaktadır. Slip dökümle şekillendirilen sinterlenmiş numunelerin SEM mikroyapı görüntülerinde; zirkonyanın ortalama tane boyutunun, zirkonya miktarı arttıkça arttığı görülmektedir. Buna karşın, alümina tane boyutu düşmektedir. Fazlar arasındaki ısıl genleşme katsayısı farkından dolayı; kalıntı gerilimler oluşmaktadır. Alüminanın ısıl genleşme katsayısı daha düşük olduğundan dolayı, zirkonya tanelerinde kalıntı gerilimler oluşturmakta, bu da taneleri dönüşüme zorlamaktadır. Bu kalıntı gerilimlerin boyutu, matris içerisindeki zirkonya miktarına bağlıdır. Dönüşebilecek zirkonya taneleri, boyutlarının artması ile birlikte artmaktadır. Dönüşen bütün monoklinik zirkonya taneleri kritik boyutun üzerindedir. Hacimce %10 zirkonya içeren kompozit, maksimum kırılma tokluğu ve iyi sertlik değeri göstermektedir [3].

G.I.Vazquez Carbojal ve arkadaşlarının çalışmasında; hammaddelerin uygun oranda karışımı, attiritör değirmende öğütme, şekillendirme ve 1450, 1550 ve 1650°C sıcaklıklarında 5 saat reaksiyon sinterlemesi ile  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$  (AZS) kompoziti üretilmiştir. Sinterlenen numuneler üzerinde; arşimet prensibi kullanılarak yoğunluk değerleri, oda sıcaklığında ultrasonik test ile elastik modül değerleri, ASTM C1161-94 standardına göre 3 nokta eğme dayanımı, ASTM E92-82 standardına göre Vickers sertliği, mikro indentasyon tekniği ile kırılma tokluk değerlerinin değişimi belirlenmiştir. XRD, SEM, ve enerji dağılım X ışınları analizi (EDAX) ile mikro yapı analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, sıcaklığın artması ile beraber zirkonya piklerinin yoğunluğunun arttığı, müllit piklerinin ise azaldığı tespit edilmiştir. Zirkon pikleri 1450°C'de düşük şiddettedir ve 1450°C sıcaklığın üzerinde bu piklerin şiddeti;  $SiO_2$ 'in alümina ve kaolin ile tepkimeye girmesi sonucu zirkonya ve müllit oluşumundan dolayı azalmıştır. 1450°C'den sonra ise, zirkonya ve müllit miktarı artmıştır. Sıcaklık 1450°C'den 1550°C'ye ve 1550°C'den 1650°C'ye çıkarıldığında; zirkonya partiküllerinin boyutu ilk sıcaklık artışında yaklaşık olarak 500 nm'den 900 nm'ye, ikinci sıcaklık artışında da 2 µm'ye çıkmıştır.  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$  üçlü sistemine göre önceden tahmin edilmiş olan  $Al_2O_3$ ,  $m - ZrO_2$ ,  $t - ZrO_2$ ,  $Al_6Si_2O_{13}$  ve  $ZrSiO_4$  fazların oluşumu; XRD analizleri ve SEM mikroyapı görüntüleri ile tespit edilmiştir. Numunelerin, 1650°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile yoğunluk değerleri, ham yoğunluk değerlerine göre %90'a kadar artmıştır. Yoğunluğun artması ile beraber porozite azalmış, sıcaklığın artması ile beraber de taneler arasında reaksiyon artmıştır. Öğütülmüş tozların homojen karışımı ve geniş yüzey alanına sahip olmasının daha iyi reaksiyona girmesini sağladığı vurgulanmıştır. Yüksek kaolin içeren kompozit grubunun düşük yoğunlukta olmasının sebebi, kaolinin metakaoline dönüşmesi ile hacim değişiminin neden olduğu çatlak oluşumundan kaynaklandığı şekilde açıklanmıştır. 1650°C sıcaklıkta elde edilen en yüksek değerlerin, en iyi yoğunluk değerlerinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Young modülü, ultrasonik ve mekanik testler sonucunda benzer değerler göstermiştir. Bu kompozitlerin en yüksek kırılma mukavemet değerleri (185 MPa) 1650°C'de elde edilmiştir. 1650°C sıcaklıkta kırılma analizine bakıldığında ise intergranüler tipi kırılmanın olduğu görülmüştür. Bu tip kırılma; genelde tane sınırı bölgesinin zayıflaması ya da kırılma bölgesinin meydana gelmektedir. En yüksek Vickers mikrosertliği değeri 1650°C sıcaklıkta 235

kgf/ mm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Vickers mikrosertlik değerleri; zirkonya tane boyutunun artması ve porozitenin düşmesi ile birlikte azalmıştır. 1650°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerin 1550°C' ye göre daha iyi mekanik özellikler sergilemesinin nedeni; daha iyi yoğunlaşmanın meydana gelmesi, zirkonyanın polimorfik dönüşümü ve hacim genişlemesinden kaynaklanan çatlakların varlığı ve kaolin miktarıdır [4].

N.M.Rendtorff ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; müllit–zirkonya ve mikronize zirkon karışımının sinterlenmesi yoluyla üretilen ve farklı mikroyapılarda müllit–zirkonya–zirkon fazlarını içeren kompozitlerin mekanik ve kırılma özelliklerine başlangıç kompozisyonun etkisi araştırılmıştır. Farklı oranlardaki hammadde karışımı; prizmatik barlara dökülerek 5 °C/dk ısıtma–soğutma hızı ile 1600 °C 'de 2 saat süre ile sinterlenmişlerdir. Kompozit malzeme sinterleme sıcaklığından itibaren soğutulurken zirkonya tanelerindeki martensitik dönüşüm hacim değişikliğine sebep olduğundan, mikro çatlakların oluşmasına yol açarak mekanik ve kırılma özelliklerini olumlu yönde geliştirmektedir. Bütün kompozisyonlarda, slip dökümden dolayı yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Nihai yapıda zirkonya içeriğinin tamamına yakınının monoklinik formda olduğu tespit edilmiştir (% 98–99). Elastik modül değerindeki değişim; müllit–zirkonya oranındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Bu düşüş, beklenenden daha yüksek olmuştur. Bunun da nedeni, soğuma sırasında zirkonyanın dönüşümünün neden olduğu mikroçatlaklardan kaynaklanmaktadır. Kayda değer toklaştırma mekanizması ZrO<sub>2</sub> tanelerinin seramik matriks içerisinde birleşmesi ile sağlanmaktadır. Kırılma tokluğu ve yüzey aktivasyon enerjisi; zirkonun çözünmesi ile artan müllit – zirkonya içeriği ile beraber artmaktadır [5].

N.M.Rendtorff ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada zirkon–alümina toz karışımı ağırlık oranı %54,45:45,54 olacak şekilde, 1100, 1200, 1300, 1400 ve 1500°C sıcaklıkta 10 dk süre spark plazma sinterleme (SPS) metodu ile sinterlenerek müllit–zirkonya kompozit üretimi yapılmıştır. Reaksiyonun gelişimini anlamak için 1400°C'de daha uzun süre (10 ile 60 dk arası) sinterlenmiştir. Hammadde karışımı ve öğütülmüş tozların SEM analizi görüntülerinde, hammadde karışımında zirkon tanelerinin keskin ve köşeli olduğu, öğütülmüş tozlarda ise zirkon tanelerinin daha yuvarlak taneli olduğu tespit edilmiştir. Hammadde karışımı ve öğütülmüş tozların XRD analizi difraktogramlarında; hammadde karışımında sadece alümina ve zirkon fazları gözükmemektedir. Öğütülmüş tozların pikleri hammadde karışımındaki

benzerdir fakat fazlar düşük yoğunluktadır. Sinterleme sıcaklığının porozite üzerine etkisi yoğunluk kazanımını anlamak için daha tasvir edicidir. 1100 ve 1200 °C sıcaklıkta %37 ve %11 porozite elde edilirken; tam yoğunluk kazanımı 1300 °C sıcaklıktan sonra sağlanmaktadır. Yoğunluk 1300 °C sıcaklığa kadar artmakta, o sıcaklıktan sonra yeni fazların oluşmasından dolayı düşmektedir. 1400 °C sıcaklıkta bekleme süresinin etkisine bakıldığında üretilen bütün numunelerin porozite değerleri % 0,3'ten düşük hesaplanmıştır. Sürenin uzaması yoğunluğun düşmesine neden olmuştur. Reaksiyon sinterleme mekanizması ile elde edilen müllit–zirkonya kompozitinde, 1300 °C sıcaklıkta yoğunluk kazanımı başlamakta, 1400 ve 1500 °C sıcaklık arasında reaksiyon meydana gelmektedir. 1100 °C sıcaklıkta ısıl işlem görmüş numunelerde zirkonyanın hepsi tetragonal yapıdadır. Sinterleme sıcaklığı 1400 °C sıcaklığa çıkınca tetragonal zirkonya miktarı lineer olarak düşmekte, monoklinik zirkonya miktarı artmaktadır. 1500 °C sıcaklıkta dönüşüm tamamlandıktan sonra ana faz monoklinik zirkonyadır. Bu çalışmada, üretilen zirkonyanın küçük tane boyutlu olmasından dolayı, oda sıcaklığında metastabil zirkonya tespit edilmiştir. Sürenin zirkonyanın faz dönüşümlerine etkisi araştırıldığında reaksiyon 10.dakikadan sonra başlamakta ve 30.dakikadan sonra tamamlanmaktadır. Kompozitteki alümina varlığı reaksiyonun 60.dakikadan sonra hala tamamlanmadığını göstermektedir. Süre uzadıkça tetragonal zirkonya miktarı, monoklinik zirkonya artarken sabit kalmaktadır. Vickers sertliği kompozitlerde, 1300°C sıcaklığa kadar 1500 MPa kadar yükselmiştir. Bu sıcaklıktan sonra sertlik değeri düşmektedir. Diğer yandan; kırılma tokluğu değeri 1200 ile 1400 °C sıcaklık arasında sabit kalmaktadır. 1500 °C sıcaklıkta ise kırılma tokluğu değeri %40 oranında artmaktadır. 1400 °C sıcaklıkta sürenin, kırılma tokluğu ve sertlik değerlerine etkisine bakıldığında; sürenin uzaması ile sertlik düşmekte, kırılma tokluğu ise artmaktadır. Spark plazma sinterleme prosesi tamamen yoğun seramiklerin katkı olmadan çok düşük sıcaklıklarda (1300 °C) elde edilmesini sağlamıştır [6].

N.Rendtorff ve arkadaşlarının bir başka çalışmasında slip döküm ile şekillendirilen ve 1600°C sıcaklıkta sinterlenen kompozitlerin ısıl şok dayanımlarını artırmak için çeşitli müllit-  $ZrO_2$  /zirkon kompozisyonlarını kullanmışlardır. Bu çalışmada zirkon içeriğinin etkisi, bağlayıcı faz rolü, sinterleme özellikleri ve müllit – zirkonya – zirkon kompozitinin ısıl şok davranışı analiz edilmiştir. Müllit –

zirkonya kompoziti, müllit ve monoklinik zirkonya tozlarının karışımlarının elektrikli ark fırında füzyonu ile elde edilmiştir ( $d_{50} = 5\mu\text{m}$ ). Saf zirkon ikinci hammadde olarak kullanılmıştır. Numuneler,  $5^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma–soğutma hızıyla 1300, 1400, 1500 ve  $1600^\circ\text{C}$  sıcaklıklarında 2 saat süresince sinterlenmişlerdir. Oluşan kompozitler; yoğunluk ve dilatometrik ölçümleri, XRD ve SEM analizi, üç nokta eğme dayanımı testi yapılarak karakterize edilmiştir. Bütün numuneler birbirine yakın yoğunluk, açık porozite ve düşük su emme sonucu vermiştir. Ağırlıkça %15 ve %25 zirkon içeren kompozitte zirkonun tamamı parçalanmakta ve zirkonya miktarı %55 ve %53 olarak belirlenmiştir. %35 ve %45 zirkon içeren kompozitte ise zirkonya miktarı sırasıyla %44 ve %38'e düşmüştür.  $1600^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sinterlenen %15 ve %45 zirkon içeren kompozitlerin dilatometrik eğrilerinde monoklinik→tetragonal zirkonya dönüşümü ile ilgili olarak hacim genişlemede histerisis eğri alanı görülmüştür. %15 zirkon içeren kompozit için dönüşüm  $1100^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ısıtma sırasında başlamıştır. %45 zirkon içeren kompozitte ise dönüşecek zirkonya miktarı az olduğundan histerisis eğri alanı daha küçüktür. Bu yüzden % 45 zirkon içeren kompozitte oluşan mikroçatlak miktarı azdır. Termal şok testi sırasında  $\Delta T = 1000$  dir ve  $1200^\circ\text{C}$ 'de monoklinik tetragonal faz dönüşümü ısıtma sırasında meydana gelmiştir.  $1200^\circ\text{C}$ 'de dönüşüm tamamlanmış, ancak  $1000^\circ\text{C}$ 'de ise dönüşüm kısmen tamamlanmıştır. Isıl şok dayanımının; %20–30 zirkon içeriğinde oldukça arttığı gözlenmiştir. Bu yüksek ısıl şok dayanımı dönüşebilecek monoklinik zirkonya tanelerinin az miktarda olması ile açıklanabilmektedir. Daha düşük sıcaklıkta faz geçişi meydana gelmemiştir. Porozite ve diğer mikroyapı hataları (tane sınırı, çatlak ya da mikro çatlak) elastik modül değerini düşürmüştür. Bu hatalar; monoklinik tetragonal zirkonya faz dönüşümü sonucu oluşmuştur. Ayrıca, camı faz da elastik modülü düşürmektedir. Eğme dayanımı değerlerinde zirkon miktarı ile birlikte artış olmuştur [7].

M.N.Ibarro Castro ve arkadaşlarının çalışmasında müllit/zirkonya kompozitleri; alüminyum cürufu ve zirkon karışımı sinterlenerek elde edilmektedir. Alüminyum cürufu toplanarak; öğütme, eleme ve yıkama işlemi ile saflaştırılmıştır. Saflaştırma işleminden sonra alüminyum cürufu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  ve metalik Al içermektedir. Alüminyum cürufu ve zirkonun stokiometrik olarak karıştırılarak hazırlanan numuneler, 1400, 1450 ve  $1500^\circ\text{C}$ 'de sırasıyla 2, 4 ve 6 saat süreyle sinterlenmişlerdir. XRD analizine göre; mikroyapıda müllit fazının varlığı



alüminyum cüruf ve zirkon karışımının 1400 °C'de 2 saat süre ile sinterlenmesi sonucu oluştuğu görülmektedir. Zirkonyanın varlığı, zirkonun en düşük sıcaklıkta ayrışmaya başladığını göstermiştir. 1450 °C'de 4 saat sinterlenen numunelerde müllit ve zirkon piklerinin yoğunluğunun arttığı gözükmektedir. 1500 °C'de 6 saat süre ile sinterlenen numunelerde ise ana fazların müllit ve ZrO<sub>2</sub> olduğu bunun yanında bir miktar alümina fazının varlığı da tespit edilmiştir, fakat spinel fazı tespit edilememiştir. Ancak, 6 saat süre ile 1500 °C'de sinterlenen numunelerde porozite ve mikroyapı içerisinde kalan bazı zirkonya aglomeratların varlığı yoğunluk kazanım prosesinin tamamlanmadığına işaret etmektedir. Ayrıca, mikroyapıdaki zirkon ve alüminanın varlığı da reaksiyonun henüz tamamlanamadığını ve daha fazla süre ya da daha yüksek sıcaklığın gerekliliğini göstermektedir [8].

C.Zanelli ve arkadaşlarının çalışmasında; müllit zirkonya kompozitlerini oluşturmak üzere hazırlanan kompozisyonların hepsi (%20–30) kaolin, farklı tip tane boyut dağılımında (%50–60) alümina, (%10–15) zirkonyum bileşenleri ve (<%5) amorf silika içermektedir. Hazırlanan numuneler; elektrik ısıtmalı kamaralı fırında (statik hava ortamında) endüstriyel tip pişirme yöntemiyle (8 saat bekletme) 1400 ve 1500°C sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numunelerin faz kompozisyonu XRD (toz diffraksiyonu) ve XRF analizi ile belirlenmiştir. Örneklerde; en fazla müllit fazı yer almıştır. 1400°C sıcaklıkta sinterlenen örnekte yaklaşık %50–60 oranında, 1500 ° C sıcaklıkta sinterlenen örnekte ise; yaklaşık %60–80 oranında müllit oluşmuştur. Müllitin oluşmasına bağlı olarak korundum oranı 1400 °C sıcaklıkta %20–35 iken, 1500 °C sıcaklıkta ise %15–30'a düşmüştür. Zirkonya miktarı ise neredeyse sabit kalmıştır (%2–6). Camsı faz miktarı ise 1400°C sıcaklıkta %10–13 iken, 1500°C sıcaklıkta ise %15–25 oranında belirlenmiştir [9].

T.Koyama ve arkadaşlarının çalışmasında; müllit zirkonya kompozitlerini oluşturmak üzere ince ve yüksek saflıkta alümina, zirkon ve müllit tozları kullanılarak 4 farklı sinterleme programı uygulamışlardır. Bu sinterleme programları aşağıdaki gibidir:

- i) Normal pişirme: 15 °C/dk ısıtma hızı, 30 °C/dk soğutma hızı, 1570–1635 °C sıcaklıkta 0–156 saat arası sinterlenmiştir. Normal pişirme için iki seri numune hazırlanmıştır. İlk seri 1570°C'den 1635°C'ye 12 saat süre ile sinterleme, ikinci seride ise 1635 °C'de 0 ila 156 saat arasında değişen sürelerde sinterlenmiştir.

1635 °C sıcaklıkta farklı sürelerde sinterlenen numunelerin mikroyapısına bakıldığında uzun sinterleme süresi ile zirkonya taneleri büyümekte ve camsı fazın tane sınır kalınlığının arttığı gözlenmiştir.

ii) Tavlama: 2 adımda pişirme; 1635°C sıcaklıkta 12 saat ve 1570°C sıcaklıkta 12–144 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Amorf faz ve alüminaca zengin müllit arasındaki reaksiyonun tane sınırı fazını kristalize etmesi için 1570°C’de tavlama yapılmıştır.

iii) Tekrar pişirme: 3 adımda pişirme; 1635°C sıcaklıkta 12–144 saat sinterleme, 1570°C sıcaklıkta 12–144 saat ısıtım işlemi ve 1635°C sıcaklıkta 12–144 saat tekrar sinterlenmiştir. Tavlanmış numuneler 1635 °C’de tekrar pişirilmiştir ve sıvı faz oluşmamıştır.

iv) Optimize pişirme: 2 adımda pişirme; 1570 °C sıcaklıkta 2 saat sinterleme, 1635 °C sıcaklıkta 72 saat sinterleme, 1570 °C sıcaklıkta 72 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Ek olarak hacimce %5 ve 20 oranında müllit taneleri ilave edilmiştir. Normal sinterleme ile elde edilen alüminaca zengin müllit ve tane sınırındaki silikaca zengin amorf faz varlığı yüksek sıcaklıkta mekanik özellikleri düşürmektedir. Bunu engellemek için 2 yeni yöntem denenmiştir. İlk yöntem, alüminaca zengin müllit oluşumunu engellemek için 1635 °C sıcaklıktan daha düşük sıcaklıkta sinterlenmiştir. 1570°C sıcaklıkta 2–12 saat sinterlenerek müllit oluşumu sağlanmıştır. 1635°C sıcaklıkta daha sonra tekrar sinterleme yapılmıştır. Bunun sonucunda normal pişirme sonucu elde edilen molce %60 alümina kompozisyonuna yakın müllit kompozisyonu elde edilmiştir. Daha sonra tekrar 1570°C sıcaklıkta tavlama prosesi uygulanmıştır. 2.yöntemde ise hacimce %5 ve %20 müllit tanelerinin ilave edilmesidir. Oluşan müllitin kimyasal kompozisyonunun, sıcaklıktan bağımsız olduğu ve müllit katkısı ile alakalı olduğu görülmüştür.

Kompozitlerin karakterizasyonu için XRD, TEM, EDAX analizi, 4 nokta eğme testi bağıl yoğunluk değeri >%98’den fazla olan numunelere, kırılma tokluğu 49 N’luk yük altında indentasyon metodu ile uygulanmıştır. 4 nokta eğme dayanımı sonuçlarında ise normal sinterlenen numunelerin dayanımının oda sıcaklığında biraz daha yüksek olduğu (310 MPa) gözlenmiştir. Tavlanmış numunelerin dayanımı oda sıcaklığında çok düşük olduğu hesaplamalarla tespit edilmiştir. Bu da oluşan mikro

çatlaklardan kaynaklanmaktadır. 4 nokta eğme dayanımı değerlerinde yüksek sıcaklıkta uzun sinterleme süresi ile hazırlanan numunelerde gelişme görülmemiştir. Müllit taneleri katkılı ve 2 adımlı sinterlenen numunelerin; oda sıcaklığından 1500 °C sıcaklığa kadar en yüksek dayanım değerlerini ortaya koyduğu anlaşılmıştır. 1570 °C sıcaklıkta uzun tavlama süresi; zirkonyanın müllitten ayrılmasına ve camsı tane sınırının kristalizasyonu sonucu müllitin kimyasal kompozisyonunda bazı değişikliklere yol açmıştır. Fakat, bunun da kristalizasyonun tamamlanması için yetersiz olduğu anlaşılmıştır. Hacimce %20 müllit ilavesi 1570 °C sıcaklıkta müllitizasyon reaksiyonunu (müllitin kristalizasyonu) hızlandırmıştır. TEM analizlerinde mikro çatlaklar tane sınırında olduğu gözlenmiştir. Çatlaklar tane sınırında, silikaca zengin amorf faz ile müllitin reaksiyona girmesi ile oluşmuştur [10].

L.B.Garrido ve arkadaşlarının çalışmasında; müllit zirkonya kompozitlerini oluşturmak üzere gerçekleştirdikleri çalışmalarında; hammadde olarak alümina ve zirkon kullanılmıştır. Ağırlıkça oranları farklı 3 alümina–zirkon karışımı ( $M_E=45,5/54,5-M_A=51,7/48,3-M_Z=35,1/64,9$ ) hazırlanmıştır. Numuneler; sırasıyla 1450, 1550, 1600°C sıcaklıklarında 2 saat (seri I, II, III) ve 2 adımlı sinterleme serisi şeklinde yani; 1450°C sıcaklıkta 2 saat, daha sonra 1600°C sıcaklıkta 2 saat (seri IV) sinterlenmişlerdir. Ham ve sinterlenmiş numunelerin kütleli yoğunluğu arşimed metodu ile, XRD ve SEM analizi, sertlik ve kırılma tokluğu Vickers indentasyon tekniği ile hesaplanmıştır. 1450°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerin (seri I) XRD analizinde  $\alpha$ -alümina ve zirkon tespit edilmiş fakat, müllit ve zirkonya fazları tespit edilememiştir. Zirkon tane sınırlarının difüze olması, zirkonun parçalanmaya başladığını ve müllit oluşum reaksiyonunun başladığını göstermiştir. 1550 °C 'de sinterlenen numunelerin (Seri II) XRD analizinde monoklinik ve tetragonal zirkonya tespit edilmiştir. Aynı fazlar; 1600°C'de sinterlenen numunelerde (Seri III) de daha yoğun pik şiddetinde tespit edilmiştir. Seri IV numunesinin difraktogramlarında önemli bir değişim olmamıştır. 1450 °C 'de sinterlenen numunelerin SEM görüntülerinde fazla gözenekli mikroyapı ve homojen dağılmış küçük gözenekler görülmektedir. 1550 °C sıcaklıktaki SEM mikroyapı görüntülerinde yoğun matris gri ve siyah alanlardan (müllit ve alümina) oluşmaktadır. İntergranüler ve intragranüler beyaz zirkonya taneleri tespit edilmiştir. Boyutları müllit tanelerinden daha büyüktür. 1600°C sıcaklıkta (Seri III) SEM mikroyapı görüntülerinde; yoğun

müllit matris ve tane sınırlarının geliştiği görülmüştür. İntergranüler zirkonya tanelerinin boyutu 1550°C'ye göre değişmemiştir. Seri IV şartları altında üretilen M<sub>E</sub> kompoziti SEM mikroyapı görüntüleri, seri III şartları altında üretilen M<sub>E</sub> kompozitinin SEM mikroyapı görüntüleri ile benzer yapıda olduğu görülmüştür. Yüksek gözenek miktarına paralel olarak en düşük sertlik değeri seri I kompozitlerinden elde edilmiştir. Seri II ve IV kompozitlerin ise birbirlerine yakın sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır. Seri III kompozitlerinde, sertlik sonuçları seri II kompozitleri ile karşılaştırıldığında, alumina içeriğinin azalmasına bağlı olarak ani bir düşüş olmuştur. Kırılma tokluğu değerlerinin, indentasyon yükünün artması ile birlikte sürekli arttığı görülmüştür. Bazı test numunelerinin yük altında kırılmakta olduğu ve bazen çatlakların 50N yükten sonra başladığı ortaya çıkmıştır. Daha düşük yüklerde çatlakların köşelerden başladığı görülmüştür. Bütün kompozisyonlar için sıcaklığın artması ile birlikte kırılma tokluğunun arttığı ortaya çıkmıştır. Zirkon içeriğinin fazla olmasında, zirkonya içeriğinin artmasından dolayı yüksek kırılma tokluğu (3.9 MPa.m<sup>1/2</sup>) ölçülmüştür [11].

C.Öztürk ve Y.K.Tür'ün çalışmasında müllit – zirkonya kompozitleri,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve zirkon tozlarından hazırlanmıştır. Ağırlıkça %10 alüminyum borat whisker, sıvı ya da camsı fazı modifiye etmesi için %3 TiO<sub>2</sub> ve %1 MgO kullanılmıştır. Polivinil butiral (PVB) bağlayıcı ve dispersant olarak, polietilen glikol (PEG) ve benzil bütül fosfat (BBP) karışımı plastisteyi düzenlemesi için eklenmiştir. Şerit döküm yöntemiyle yapılan karışım polimerlerin bünyeden çıkması için 250 °C sıcaklıkta 50°C/saat hızla, ardından 275°C sıcaklıkta 30°C saat hızla ve son olarak da 600 °C sıcaklıkta 45°C/saat hızla 1 saat olacak şekilde ısıtılmıştır. Polimer yakımından sonra 10°C/dk hızla 1450–1550°C sıcaklıklarında 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Morfolojik yapı analizi için SEM analizi, kristalografik yapı gelişimi için XRD analizi yapılmıştır. Young Modülü titreşim frekansı yöntemi ile hesaplanmıştır. Eğme mukavemeti değerinin ölçümü için numuneler 3 nokta eğme testine tabii tutulmuştur. 1450 °C sıcaklığın altında zirkonun parçalanması başlamıştır. 1450 °C sıcaklığın üzerinde sadece kalıntı zirkon tespit edilmiştir. Kompozitte oluşan zirkonyanın tamamına yakını monoklinik yapıdadır. Young modülü ölçümleri sonucunda 152 GPa ölçülmüşken, eğme mukavemet değeri ise 170 MPa olarak ölçülmüştür. Çatlaklar müllit kristallerine doğru kolayca yayılmıştır. Çatlağın, müllit taneleri ile karşılaştığında, transgranüler çatlak yayılımının dominant mekanizma olduğu

anlaşılmıştır. Diğer yandan çatlaklar zirkonya tanelerinin etrafında yayılmaktadır. Bu da çatlakların zirkonya taneleri ile karşılaştığında; intergranüler çatlak yayılımının dominant mekanizma olduğu anlaşılmıştır. Zirkonyanın tamamına yakınının monoklinik yapıda olmasının dönüşüm toklaştırmasını sınırlandırdığı tespit edilmiştir [12].

K.Das ve arkadaşlarının çalışmasında; zirkonya-müllit kompoziti üzerine yaptıkları çalışmada; zirkon ve kalsine alümina tozları 1400, 1500, 1600 ve 1650 °C arasındaki sıcaklıkta 2 saat süre ile sinterlenmişlerdir. Molce %3, 5 ve 7 oranında yitria, zirkonya içeriğine göre karışıma eklenmektedir. 1400 ile 1650 °C arasındaki sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlenmişlerdir. Molce %3, 5 ve 7 oranında yitria, zirkonya içeriğine göre karışıma eklenmektedir. Yitria içermeyen olarak kodlanan müllit-zirkonya (MZ) kompozitinde; en yüksek görece yoğunluk 1550 °C sıcaklıkta sağlanırken, yitria içeren kompozitlerde 1500 °C sıcaklıkta sağlanmaktadır. Bu fark porozitedeki düşüş ile açıklanmaktadır. Yitria katkısı, zirkonya ve müllit arasındaki katı çözeltilerin şekillenmesini sağlamaktadır. 1600 °C sıcaklıkta yüksek yitria varlığı; homojen mikroyapı içerisinde zirkonya tanelerinin aglomerasyonuna yol açmaktadır. Buna rağmen %7 yitria katkılı MZ kompoziti en yüksek miktarda tetragonal zirkonya içermektedir. Bu kompozit düşük yoğunluk ve gözenekli bir mikroyapıya sahiptir. EDAX analizinde; zirkonyum iyonları, müllit fazının içerisinde görüntülenmektedir. Ayrıca, zirkonya ve yitria taneleri, müllit fazı içerisinde çözünmektedir. Yitria içeriğine bağlı olarak martensitik dönüşüm sıcaklığındaki düşüş; yitria içeriği %3'ten %5'e çıktığı zaman daha fazla olmaktadır. Sıcaklıktaki düşüş; yitria içeriği %5'ten %7'e çıktığında ise daha az olmaktadır. Kompozitin mekanik dayanımı, mikroyapıya bağlı olmakta yani; tetragonal zirkonya miktarı, yoğunluğun artması ve gözenek miktarının azalması ile artmaktadır. Yitria katkısı; kırılma tokluğunu önemli ölçüde arttırmaktadır. Kırılma tokluğu; yitria katkısı %3'ten %5'e çıktığında artmakta, %7'e çıktığında ise azalmaktadır [13].

F.Gheldane ve arkadaşlarının çalışmasında müllit-zirkonya kompoziti için ağırlıkça %53/47 ve alümina-müllit-zirkonya kompoziti için ağırlıkça %23.4/76.7 alümina/zirkonya karışımı hazırlanmıştır. Numuneler 4 saat süre ile 1580 °C sıcaklıkta sinterlenmişlerdir. Müllit-zirkonya örneğinin SEM analizinde, genelde yuvarlak ve beyaz zirkonya tanelerinin ve bazı zirkonya tanelerinin müllit içerisinde yer aldığı gözlenmiştir. Alümina-müllit-zirkonya örneğinin SEM analizinde ise; müllit-zirkonya örneğine benzer gözenek yapısı görüntülenmiştir. Eşit boyutlarda

alümina taneleri oluşmuştur. Zirkonya taneleri maksimum 1µm boyutta ve intergranüler pozisyonda yer almaktadır. Müllit–zirkonya örneğinden elde edilen R-eğrisi azalmaktadır. Bu tip eğri yan kritik yayılıma tahsis edilmekte ve bu da mekanik istikrarsızlıkla ilgilidir. Alümina–müllit–zirkonya örneğinden elde edilen R-eğrisi büyüme başlayana kadar artmakta, daha sonra azalmaktadır. Bunun nedeni; alümina–müllit–zirkonya örneğinin, alümina içermesi nedeniyle olduğu tespit edilmiştir. Alüminanın, R-eğrisine etkisinin çok önemli olduğu anlaşılmıştır. Köprü yoluyla toklaştırma mekanizmasının, küçük alümina tanelerine rağmen dominant mekanizma olduğu anlaşılmıştır. Hesaplanan gerilimin literatürdeki değerlere yakın çıkması; köprünün etkisini doğrulamıştır [14].

M.M.S.Wahsh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada alümina takviyeli müllit/zirkonya seramik kompoziti üretimi için kalsine alümina, zirkon ve magnezya kullanılmıştır. 4 farklı kompozisyon hazırlanmıştır. Magnezya, zirkonyayı kısmen stabilize etmesi ve sinterlenmeye kolaylaştırması için sabit oranda (ağırlıkça magnezya/zirkon oranı: 0.088) ilave edilmiştir. 1300, 1400 ve 1500°C sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterleme yapılmıştır. 1300, 1400 ve 1500 °C sıcaklıkta üretilen ağırlıkça %30.52 zirkon içeren kompozitlerin XRD analizinde; zirkonun parçalanmaya ve müllitin de oluşmaya 1400 °C sıcaklıkta başladığı ve 1500 °C sıcaklıkta tamamlandığı gözlenmiştir. En az zirkon içeren 1. kompozisyonun 1500 °C sıcaklıktaki XRD analizlerinde ana fazın korundum olduğu belirlenmiş fakat zirkonya fazı tespit edilememiştir. Zirkon miktarının fazlalığının, camsı fazın vizkozitesi ve miktarı, müllit ve monoklinik zirkonyanın çekirdeklenme ve kristalizasyonu için uygun olduğu görülmüştür. Kütleli yoğunluk değerleri, zirkon miktarının artması ile beraber sürekli olarak artmıştır. 1400 °C sıcaklığa kadar yoğunluk kazanımı, tane sınırı difüzyonu ile sağlanmıştır. 1500 °C sıcaklıkta ise düşük vizkozitede magnezyumca zengin sıvı fazın oluşumu, yoğunlaşmanın artmasını difüzyon kontrollü sıvı faz sinterlemesi ile sağlamıştır. Zirkon katkısı ve sıcaklığın artması ile beraber basma mukavemet değerleri artmıştır. En yüksek değer, 1500°C sıcaklıkta en yüksek zirkon içeren kompozisyonda elde edilmiştir. Bunun nedeni; yüksek tetragonal zirkonya içeriğine ek olarak sinterlenmenin tamamlanmasıdır. 1500°C sıcaklıkta sinterlenen numuneler üzerinden ölçülen kırılma tokluğu değerleri de aynı şekilde zirkon miktarının artması ile beraber artmıştır. Bu da katı hal reaksiyonunun tamamlanması ile ilişkilidir. Ayrıca, dönüşüm

sıcaklığından soğutma sırasında (~1100 °C), zirkonya kristalleri tetragonal den monokliniğe dönüşerek matrikste dönüşen kristallerin şekillerinin değişmesi sonucu matrikste çatlakların gelişmesine yol açmıştır. Eğer zirkonya taneleri matriks tarafından kuşatılmışsa, gerilim hem matriks hem de tanecikte gelişmektedir. Gerilim, tane ile etkileşen çatlak etrafında meydana geldiği zaman ise faz dönüşümü meydana gelmekte ve hacimce (%4–5) genişleme meydana gelmektedir. Bu da çatlak yüzey enerjisini artırarak, seramiklerin tokluğun artmasına yol açmaktadır. En yüksek yoğunluk ve mekanik özellik değerleri, kütlece %66,79 kalsine alümina, %30,52 zirkon ve %2,69 magnezya karışımının 1500 °C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilmiştir [15].

M.Bei-yue ve arkadaşlarının çalışmasında Zirkonya–müllit–korundum kompozitini hazırlamak için uçucu kül, alümina ve zirkon kullanılmıştır. 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda 4 saat süre ile elektrikli fırında sinterleme yapılmıştır. 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen kompozitlerin XRD analizinde, ana fazın zirkon olmasının yanında müllit, m – ZrO<sub>2</sub> ve korundum fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. 1500°C sıcaklıkta ise zirkonun tespit edilemediği, ana fazın zirkonya olduğu bunun yanında müllit ve korundum oluştuğu tespit edilmiştir. 1600 °C sıcaklıkta, 1500 °C sıcaklığa benzer kristal yapı görülmektedir. 1400 °C’de sinterlenen numunelerin SEM analizinde, gaz gözenekleri ve zirkon partikülleri gözükmemektedir. 1500 °C sıcaklıkta ise gaz gözeneklerinin birleştiği ve beyaz zirkonya partiküllerinin müllit matriks içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. 1600 °C sıcaklıkta ise müllit matriks içerisine dağılmış zirkonya partikülleri ve daha homojenize mikroyapı gözükmemektedir. Sıcaklığın artmasıyla hacimce ve çapça küçülme oranı da artmaktadır. Ayrıca, sıcaklık arttıkça görünür gözenek miktarı düşmekte ve kütlese yoğunluk artmaktadır. Zirkonya–müllit–korundum kompozitleri 1600 °C sıcaklıkta 4 saat sinterleme sonucu yüksek yoğunlukta üretilmiştir (3,03 g/cm<sup>3</sup>) [16].

N.M.Rendtorff ve arkadaşlarının çalışmasında; zirkon–zirkonya kompoziti hazırlamak için zirkon ve monoklinik zirkonya tozu kullanılmıştır. 10°C/dk ısıtma–soğutma hızı ile 1300, 1400, 1500 ve 1600°C sıcaklıkta 2 saat süre ile sinterleme yapılmıştır. Ham numunelerin yoğunluğu zirkonya içeriği ile beraber artmakta, teorik yoğunluğun yaklaşık olarak %70’i elde edilmiştir. 1600 °C ısıl işlem gören numunelerde ise %90’lık sonuçlar elde edilmiştir. Gözenek miktarı bütün numune gruplarında %5’in altındadır. Beklendiği gibi sıcaklık artışı ile gözenek miktarı

düşmüş, yoğunluk artmıştır. 1600°C sıcaklıkta yapılan XRD analizinde ana kristal fazların; zirkon ve monoklinik zirkonya olduğu tespit edilmiştir. Tetragonal zirkonya ise tespit edilememiştir. SEM mikroyapı analizlerinde; bütün kompozitlerde yoğun mikroyapı ve düşük kalıntı gözenek varlığı tespit edilmiştir. Homojen dağılmış beyaz zirkonya taneleri, gri zirkon matris ve koyu gri bağlayıcı faz olan camsı faz tespit edilmiştir. Elastik modül ölçümleri sonucunda zirkonya içeriği arttıkça elastik modül değerleri düşmektedir. Dönüşüm sıcaklığı hesaplanmış ve zirkonya içeriği ile ilişkisi araştırılmıştır. Isıtma sırasında m→t dönüşüm sıcaklığının, zirkonya içeriğinden etkilendiği görülmüştür. Ters dönüşüm seramik matris tarafından kuvvetli şekilde düşmekte ve zirkonyanın artması ile ters dönüşüm sıcaklığı da düşmektedir. Oda sıcaklığında tetragonal zirkonya tespit edilememiştir [17].

F.A.C.Oliveira ve J.C.Fernandes'in çalışmasında; numuneler iki aşamada hazırlanmaktadır. İlk olarak ağırlıkça %30 talk, %22 alümina, %21 kil, %20 kaolin, %4 feldspat ve %3 silika karışımı 3 saat sulu olarak öğütülmektedir. Sulu süspansiyon 120 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmakta ve ASTM 125µm elekten geçirilmektedir. Elekten geçirilen toz karışımı ağırlıkça %52 SiO<sub>2</sub>, %35 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10,5 MgO, %1,5 K<sub>2</sub>O, %0,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %0,5 TiO<sub>2</sub> içermektedir. Bu karışım D numunesi olarak adlandırılmaktadır. Bu karışıma ağırlıkça %10,20,30 ve 40 oranlarında stabilize olmayan zirkonya ( m – ZrO<sub>2</sub>) ilave edilmektedir. Bu karışımlarda içerdiği zirkonya miktarına göre D10, D20, D30 ve D40 numunesi olarak adlandırılmaktadır. Her bir karışım tekrar sulu ortamda öğütülerek yukarıda bahsedilen prosedür tekrarlanmaktadır. Elekten geçirildikten sonra tozlar 50 MPa basınç altında 4 nokta eğme dayanımı testi için preslenmektedir. Tane boyutunun kordierit seramiklerinin yoğunluğuna etkisini araştırmak için bütün karışımlar distile su içerisinde zirkonya bilyalar ile attritör değirmende 4500 devir/dakika hızı ile 1 saat süre ile öğütülmektedir. Bu numunelerde D10M, D20M, D30M ve D40M olarak isimlendirilmektedir. Öğütmenin etkisini anlamak için %10 ZrO<sub>2</sub> içeren D10 numunesi ayrıca 5 saat süre ile öğütülmektedir. Numuneler 7 °C/dk ısıtma hızı ile 1250 °C sıcaklıkta 1 saat sinterlenmekte, sonra 2 °C/dk soğutma hızı ile oda sıcaklığına kadar soğutulmaktadır. Bu ısıtma prosedürü endüstriyel firmalarda bulunan sinterleme şartlarının simüle etmek için seçilmektedir. Numunelerin karakterizasyonu sonucunda; bulk ve gerçek yoğunluk değerleri, zirkonya içeriğinin artmasına bağlı olarak artmaktadır. 1 saatlik öğütme sonucu görünür porozite değerleri düşmektedir. Bu kompozitler için; yoğun kordierit yapının elde edilmesi



için düşük sıcaklık kullanıldığını önermektedir. Öğütme zamanının D10 numunesinde spesifik yüzey alanı ve bulk yoğunluk üzerindeki etkisine bakıldığında; hem ortalama spesifik yüzey alanı hem de görünür yoğunluk, öğütme süresinin artması ile birlikte artmaktadır. Karışımın ortalama tane boyutu 0,19  $\mu\text{m}$ 'dan küçük olduğunda; por içermeyen yoğun kordiyerit seramiklerinin doğal hammaddelerden 1250 °C 'den daha düşük sıcaklıkta üretilmesi mümkündür. Görünür porozite, zirkonya içeriğinin artması ile birlikte artmaktadır. Attritör değirmende öğütülmüş numunelerde kordiyerit matrisi içerisinde zayıf zirkonya dağılımı görülmektedir. 3 saatlik sulu karıştırmanın, yüksek dayanımlı kordiyerit eldesi için uygun karıştırma adımı olmadığı anlaşılmaktadır. Zirkonya içeren numunelerin mikroyapı görüntülerine bakıldığında; sulu karıştırma ile homojen toz karışımının elde edilemeyeceği anlaşılmaktadır. Büyük zirkonya aglomeratları mikroyapıda gözlenmektedir. Görüntülerde siyah alanların porlara karşılık geldiği görülmektedir. Bu karıştırma ve öğütmenin yetersiz olduğunu göstermektedir. Kordiyerit tanelerinin boyutu üniform değildir ve morfolojisi; çubuk şekilli çok küçük tanelerden, eş eksenli tanelere değişim göstermektedir.  $\alpha$ -kordiyerit tanelerinin çoğu talk tanelerinin erimesi sonucu şekillenen sıvı fazdan çekirdeklenmektedir. EDAX analizi sonucunda; matrisi iki ana faz içermektedir: açık renkli alanlarda; (muhtemelen camsı faz) Si, O ve Al, K, Ca ve Mg kalıntıları (hammaddeki empüriler), karanlık alanlarda (muhtemelen kordiyerit) Si, Mg, Al ve O yer almaktadır. EDAX analizlerinde; beyaz alanların zirkonya aglomeratları içerdiği ve bu yüzden matrisi içerisinde homojen olarak dağılmadığı görülmektedir (Kordiyeritin ortalama tane boyutu 2  $\mu\text{m}$ 'dan küçüktür). Attritör değirmende öğütmenin sonucunda daha yoğun, ince taneli mikroyapı ve daha homojenize zirkonya dağılımı elde edilmektedir. Porların çoğu 2  $\mu\text{m}$ 'dan küçük ve küresel şekillidir. XRD analizinde; zirkonya ilavesi ile sentetik kordiyerit ( $\alpha$ ) matrisi içerisinde zirkon oluştuğu görülmektedir. Ayrıca saphirin, korundum, kuvars, spinel ve baddeleyit izlerine rastlanmaktadır. Attritör değirmende öğütme sonucu kordiyerit içeriği artmaktadır. Bu yüzden attritör değirmende öğütme; bu kompozitlerin sinterlenebilmesini geliştirmektedir. Tozların öğütülmesi ile uzun öğütme süresi sonucunda küçülen tane boyutu, düşük sıcaklıkta fazla miktarda  $\alpha$  – kordiyerit oluşumunu sağlamaktadır. XRD analizi sonuçlarında; tetragonal zirkonya tespit edilememektedir. Monoklinik zirkonya ısıtılınca 1170 °C sıcaklıkta beklendiği gibi tetragonal zirkonyaya dönüşmektedir. Soğutma sırasında t $\rightarrow$ m dönüşümü beklendiği gibi olmaktadır. Ancak tetragonal zirkonya fazı, tane

boyutu kritik boyuttan büyük olmaz ise termodinamik olarak stabildir. Geriye kalan tetragonal zirkonya miktarı XRD ile tespit edilemeyecek kadar az miktardadır. Tetragonal zirkonya miktarını tespit etmek için TEM analizi yapılması gerekmektedir. 1250 °C sıcaklıkta sinterlenen kordiyerit ve zirkonya içeren kompozitlerin mekanik özelliklerine bakıldığında; elastik modül değeri, zirkonya içeriği arttıkça azalmaktadır. Bu davranış mikroyapı ile yakından ilişkilidir. Porozite değeri arttıkça; dayanım düşmektedir. Dönüşüm sonucu oluşan makro çatlaklar ve fazla kuvars varlığı mekanik dayanım değerinde büyük düşüş meydana gelmektedir. Zirkonya içeriğinin, attritör değirmende 1 saat süre ile öğütme sonucu üretilen numunelerin mekanik dayanım değerleri üzerindeki etkisi araştırıldığında; zirkonya katkısı arttıkça eğme dayanımında önemli artış olmaktadır (Yaklaşık %40). Zirkonya miktarı %10'u geçtikten sonra eğme dayanımı üzerindeki etkisi az miktarda olmaktadır. Bu gerçeğe rağmen zirkonya miktarı arttıkça por miktarı artmaktadır. Attritör değirmende öğütme, por miktarını değiştirmemekte (D10M-5 saat öğütülen numune dışında) ancak porların morfolojisini değiştirmektedir (Porlar daha küçük, küresel şekilli, daha az aglomerat içeriği ve daha küçük kuvars taneleri). Kırılma tokluğu öğütme süresinin uzaması ile birlikte artmaktadır. Nedeni; matris içerisinde homojen zirkonya dağılımı ve tane boyutunun tane küçülmesidir. Termal şok testinde, DM numunesinin termal genleşme eğrisi ısıtma sırasında lineer olarak oluşmamaktadır. Eğrideki eğimde; 200 °C sıcaklıkta değişim görülmektedir. Bu değişim; kaolin ve talkın parçalanması sonucu amorf silika kristalizasyonu ile şekillenen kristobalit varlığında olmaktadır. Zirkonya katkısının artması ile birlikte termal genleşme katsayısı artmaktadır. Bu artış; kordiyeritten yüksek genleşme katsayısına sahip fazların olması nedeniyle. Bu çalışmadaki attritör değirmende öğütme prosesi; reaktivite seviyesini artırarak daha fazla kordiyerit oluşmasını sağlayarak, DM kompozitlerinin termal genleşme katsayısının düşük olmasına neden olmaktadır. D grubu kompozitlerde ise;  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> fazlarının fazlalığı nedeniyle termal genleşme katsayısı yüksek çıkmaktadır [18].

Magnezyum aluminat spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ve mullit (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) esaslı seramikler; üstün yüksek sıcaklık mukavemet değeri, düşük ısıl genleşme katsayıları, iyi sürünme direnci ve mükemmel kimyasal kararlılık sergilerler. Ancak, yoğunluk kazanımlarındaki zorluklar ve bundan daha önemlisi oda sıcaklığındaki zayıf mekanik özellikleri nedeniyle kullanım alanları sınırlanmaktadır. Bu durum; bu malzemeleri veren öncüllerinin (precursors) yani; saf monolitiklerin yerine,

bileşenlerin oluşturduğu karışımlarının sinterlenmesini içeren farklı yaklaşımların oluşmasına yol açmıştır. Aynı zamanda, spinel ve müllit sinterleme kinetiğini engelleyen tane büyümesini de önemli miktarda sergilemektedirler. Mikro metrikboyuttaki zirkonya tozlarının spinel ve müllite ilavesi, spinel veya müllitin tekil kullanımından kaynaklanan tüm dezavantajların üstesinden gelmektedir. Spinel, müllit ve zirkonya esaslı kompozit seramikleri üzerine yapılan ve literatüre giren çalışmalar hakkındaki özet bilgiler aşağıda verilmiştir.

M.Awaad ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ticari saf zirkon, alümina ve magnezyum karbonatın reaksiyon sinterlenmesi metodu ile zirkonya–müllit–spinel kompozitleri üretilmiştir. Reaksiyon temel olarak alümina ve magnezyanın reaksiyona girerek spinel oluşturmasına ve zirkonun parçalanarak zirkonya ve müllit oluşturmasına dayanmaktadır. Seramik matriks içerisindeki  $ZrO_2$  dispersiyonunun sinterlemeyi etkilediği ve bunun sonucu olarak mekanik özelliklerin geliştiği gözlenmektedir. Farklı hammadde oranlarındaki karışım, şekillendirmenin ardından elektrik ısıtmalı fırında 1400 ila 1550 °C arasında sinterlenmektedir. Sinterlenen numunelerin karakterizasyonu sonucunda seramiğin kütleli yoğunluk değerinin; zirkon içeriğinin artmasına bağlı olarak düştüğü gözlenmiştir. Porozitedeki düşüş zirkon miktarının ve pişme sıcaklığının artması ile sağlanmaktadır. 1450 °C’de sinterlenen numunelerin haricindeki diğer numunelerde görünür porozite değeri %5’ten az olarak hesaplanmıştır. Kompozitte;  $ZrO_2$  ana fazının yanında, spinel ve korundum fazı yer almaktadır. Her sıcaklıkta tüm kompozitlerde sadece monoklinik zirkonya oluşmaktadır. Bütün numuneler ısı şok testinden sonra ilk mukavemet değerlerinin %90’ından daha fazla mukavemet değeri göstermişlerdir [19].

R.Ceylantekin ve C.Aksel’in çalışmasında; MgO–spinel refrakterlerinde zirkonya katkısının; mikroyapı, mekanik özellikleri ve ısı şok davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kompozit örnekleri; MgO’ya farklı ağırlık oranlarında (%5–10–20–30)  $ZrO_2$  ve (%5–10–20–30)  $MgAl_2O_4$  ilave edilerek 1600 °C’de 2 saat sinterlenmesi ile üretilmektedir. Kütleli yoğunluğu MgO–spinelde 2,8 g/cm<sup>3</sup> iken  $ZrO_2$  ilavesi ile 3,3 g/cm<sup>3</sup>’ye çıkmıştır. Görünür porozite de MgO–spinel numunesinde %21 iken  $ZrO_2$  ilavesi ile %12’ye düşmektedir. XRD sonuçlarına göre MgO - %5 spinel - %20  $ZrO_2$  kompozitinde MgO, spinel ve kübik zirkonya fazları tespit edilmiştir.  $ZrO_2$  taneleri daha çok MgO tane sınırlarında, bir kısmı da MgO tanelerinin içinde yer almaktadır. Spinel ve  $ZrO_2$  katkısı arttıkça, kompozitin tane

boyutu 1,7 kat küçülmüştür.  $ZrO_2$  taneleri MgO arasına girince tane büyümesinin olmadığı gözlenmiştir. Transgranüler çatlaklar MgO içerisinde, intergranüler çatlaklar ise MgO–spinel malzemelerinde oluşmuştur. Kırılma tokluğu değerlerinde; farklı miktarda  $ZrO_2$  içeren kompozitlerde MgO–spinel malzemelerine göre daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir.  $ZrO_2$  ilavesi MgO–spinelin mekanik ve termal şok sabiti ( $R_{ST}$ ) değerlerini 1,5 kat artmıştır [20].

I.M.Bakır ve M.M.S.Wahsh'in çalışmasında farklı oranlarda zirkon, alümina ve magnezya içeren 5 kompozit hazırlanmıştır. Bu çalışmada, yoğunluk kazanım parametrelerinin değişkenliği, faz kompozisyonu, termomekanik özellikler ve pişirme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapı araştırılmıştır. Kompozitler 1300 ile 1500°C sıcaklık arasında 2 saat süre ile sinterlenmişlerdir. Magnezya içermeyen kompozitlerde; zirkonun parçalanma hızının çok düşük olduğu ancak, ağırlıkça %2,5 MgO ilavesi ile parçalanmanın aniden hızlanma gösterip daha sonra normale döndüğü görülmüştür. Zirkonun az miktarda parçalanması sonucu oluşan silika miktarı alümina ile müllit oluşturmaya yetmemiştir. Düşük sıcaklıklarda alümina, spinel ve magnezya tespit edilmesine rağmen müllit oluşumu tespit edilememiştir. 1300 °C'de sinterlenme sırasında önemli bir değişiklik olmamış, fakat yüksek sıcaklıklarda değişiklik olmuştur. 1500 °C'de sinterlenen numunelerde; magnezya içermeyen kompozit örneği hariç, yoğun bir yapı elde edilmiştir. Magnezya içermeyen kompozisyon hariç bütün kompozisyonlarda düşük porozite değerleri elde edilmiştir. Bütün numuneler ısıl şok testi sonucu hasar almamış ve basma dayanımları değerlerinde küçük bozulmalar meydana gelmiştir. Kompozitlerde sadece monoklinik zirkonya oluşmuştur. Yüksek porozite miktarı; ısıl şok dayanımının artmasında, sertliğin düşmesinde ana rolü oynamıştır. Optimum özellikler 1500 °C'de 2 saat sinterlenen %62,5 zirkon, %35 alümina ve %2,5 magnezya içeren kompozitte elde edilmiştir [21].

L.Shu – quan ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri çalışmada; ağırlıkça %30–45  $SiO_2$ , %30–40  $Al_2O_3$ , %10–25  $ZrO_2$  ve az miktarda MgO, CaO kullanılarak karışım hazırlanmıştır. Karışım tozlarından 20'şer gram alınan numuneler alümina pota içerisinde elektrikli fırında 1620–1700 °C sıcaklıklar arasında 2–4 saat arasında sinterlenmiştir. Homojen akışkan, paslanmaz kalıp içerisine dökülerek amorf bulk yığınları elde etmek için sıvı azot ile soğutulmuştur. Amorf yığınlar çekirdeklenme için ilk olarak 900–1000 °C sıcaklıkta ısıl işlem görmüştür, daha sonra yüksek

sıcaklıklarda kristalizasyon için nano zirkonya ile toklaştırılmış müllit seramikleri elde etmek amacıyla ısıtım işlem görmüştür. Numunelerin 1150 ve 1200 °C sıcaklıkta 1 saat kristalizasyonu sonucunda mekanik özellikler; sıcaklığın artması ile beraber düşmüştür. En iyi mekanik özellik sonuçları; 520 MPa eğilme mukavemeti ve 5.13 MPa.m<sup>1/2</sup> kırılma tokluğu değerleri ile %15 zirkonya içeren ve 1150 °C sıcaklıkta ısıtım işlem gören numuneden elde edilmiştir. Geleneksel yöntemler ile üretilen zirkonya ile toklaştırılmış müllit seramiklerinden %40 daha yüksek eğme dayanımı değeri elde edilmiştir. Zirkonya miktarı %15'i aştığında ise mekanik özellikler düşmektedir. XRD analizine göre; zirkonyanın 900–1000 °C sıcaklıkta çekirdeklenmesi sonucu 900 °C sıcaklıkta hala amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta az miktarda tetragonal zirkonya olduğu, 1100 °C sıcaklığa çıkıldığında ise müllit, kristobalit, monoklinik zirkonya bulunduğu ve hala camsı faz izine rastlandığı görülmüştür. 1150 °C sıcaklıktan sonra ise yeni fazların türemediği görülmüştür. Daha yüksek sıcaklığın (1200 °C) ise amorf matriksten yeni faz kristalizasyonunun hızlanmasına yardımcı olduğu anlaşılmıştır. Fakat bu, spesifik yapı değişikliği malzemenin mekanik özellikleri için negatif etkiye sahiptir. Yüksek sıcaklık; tetragonal zirkonyanın tane büyümesini hızlandırmakta ve bazı tanelerin boyutları; kritik t→m dönüşüm boyutundan daha büyük olduğundan dolayı monoklinik zirkonyaya dönüşmektedirler. 1150 °C sıcaklıkta başlangıç zirkonya miktarı arttıkça, tetragonal zirkonya yüzdesi artmaktadır. Ancak, 1200 °C sıcaklıkta ısıtım işlem gören numunelerde tetragonal zirkonya miktarı, artan zirkonya içeriği ile birlikte düşmektedir. Yoğunluk değerleri, sıcaklık ve zirkonya miktarının artması ile beraber artmaktadır [22].

M.Khoshkalam ve M.A.Faghihi-Sani'nin yaptığı çalışmada; Alüminyum nitrat non hidrat ((AlNO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> .9H<sub>2</sub>O), magnezyum nitrat hegzahidrat (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), üre (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), setil trimetil amonyum bromit (CTAB) ve zirkonil nitrat hegzahidrat (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) hammaddeleri; uygun miktarlarda distile su içerisinde çözündürülerek solüsyon-yanma metodu ile alümina–zirkonya–spinel kompoziti üretimi için kullanılmıştır. Hazırlanan solüsyon 300 °C sıcaklıkta sıcak plakalı ısıtıcı üzerinde ısıtılmış ve akabinde 1200 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. Bütün numuneler, 5 saat boyunca 1600 °C sıcaklıkta sinterlenmişlerdir. Sentezlenmiş tozların 1200 °C sıcaklıktaki kalsinasyonundan sonra yapılan XRD analizinde α – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, t – ZrO<sub>2</sub>, m– ZrO<sub>2</sub> ve magnezya spinel fazları bütün numune

gruplarında tespit edilmiştir. Bütün sentezlenmiş tozlarda, büyük miktarda t – ZrO<sub>2</sub> tespit edilmiş ve bunlar soğutma sırasında m – ZrO<sub>2</sub> 'ya dönüşmemiştir. Sentezlenmiş tozların içerisindeki tetragonal zirkonyanın toplam zirkonyaya oranı; yaklaşık %70'tir. Sinterlemeden sonra bu oran zirkonyanın tane büyümesinden dolayı %25 oranında düşmüştür. Sinterlenmiş numunelerin SEM analizinde; zirkonya taneleri beyaz renkte gözükmekte iken, alümina ve spinel taneleri gri renktedir. Bunun nedeni spinel tanelerinin zirkonyaya göre daha düşük yoğunlukta olmalarından dolayıdır. Sinterlenmiş numunelerin Vickers sertliği ölçümlerinde; en yüksek değer; hacimce %10 zirkonya ve %10 spinel içeren numune grubunda elde edilmiştir. Spinel ve zirkonya ilavesi ile Vickers sertliği düşmektedir. Sinterlenme sıcaklığından itibaren soğutma sırasında; matriks faz ( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve ikincil fazlar (zirkonya ve spinel) arasındaki ısıl genişleme katsayısı farklılığı, kalıntı gerilimler oluşturmaktadır. Bu gerilimler; yük altında alümina–zirkonya ve alümina–spinel tane sınırlarında, çatlak çekirdeklenmesi tercih edilen yerlere dönüşmekte, bu da intergranüler çatlak yayılımına yol açarak kırılma tokluğunda iyileşmeye neden olmaktadır. Eğme mukavemeti sonuçları; zirkonya ve spinel ilavesi ile düşmektedir. İntergranüler çatlak yayılımı, kırılma tokluğunu artırırken, eğme mukavemet değerlerini düşürmektedir. Zirkonya ve spinel fazın artması; kompozitin tane sınırlarında kalıntı gerilimlerin ortaya çıkmasına ve eğme mukavemetinin düşmesine neden olmaktadır [23].

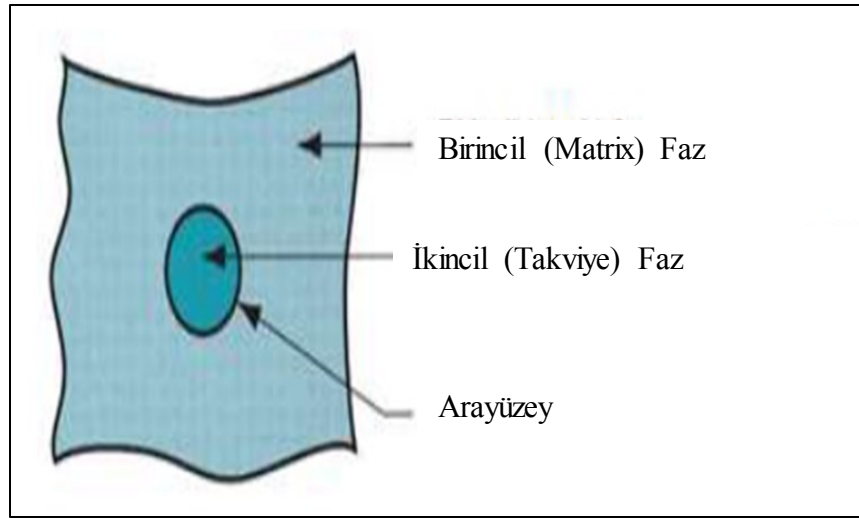
Kapsamlı literatür araştırmasından anlaşılacağı üzere; gerçekleştirilen çalışmalar sırasında dikkatlerin çoğu; ZrO<sub>2</sub>/müllit ve ZrO<sub>2</sub>/spinel ikili kompozitleri üzerine harcanmıştır. ZrO<sub>2</sub>/spinel/müllit çok fazlı kompozitleri hakkında çok az sayıda yayınlanmış çalışma olduğu tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasının amacı; literatürdeki bu boşluğu doldurmak üzere çoğunlukla doğal mineralleri kullanarak ve tek aşamalı sinterleme yöntemi ile normal atmosferde sinterleme metodu ile ZrO<sub>2</sub>/spinel/müllit esaslı çok fazlı kompozitleri oluşturmak ve onların mekanik davranışlarını karakterize etmektir.

## 2.2. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler; iki ya da daha fazla malzemenin uygun özelliklerini tek malzemedeki toplayarak veya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla makro düzeyde

birleştirilmesi sonucu oluşturulan malzemelerdir. Kompozit malzeme, birbirine göre üstün ve zayıf yönleri olan en az iki ayrı malzemenin, fiziksel olarak makro düzeyde bir araya getirilmesiyle oluşturulan değişik özelliklere sahip yeni bir malzeme olarak tanımlanabilir [24].

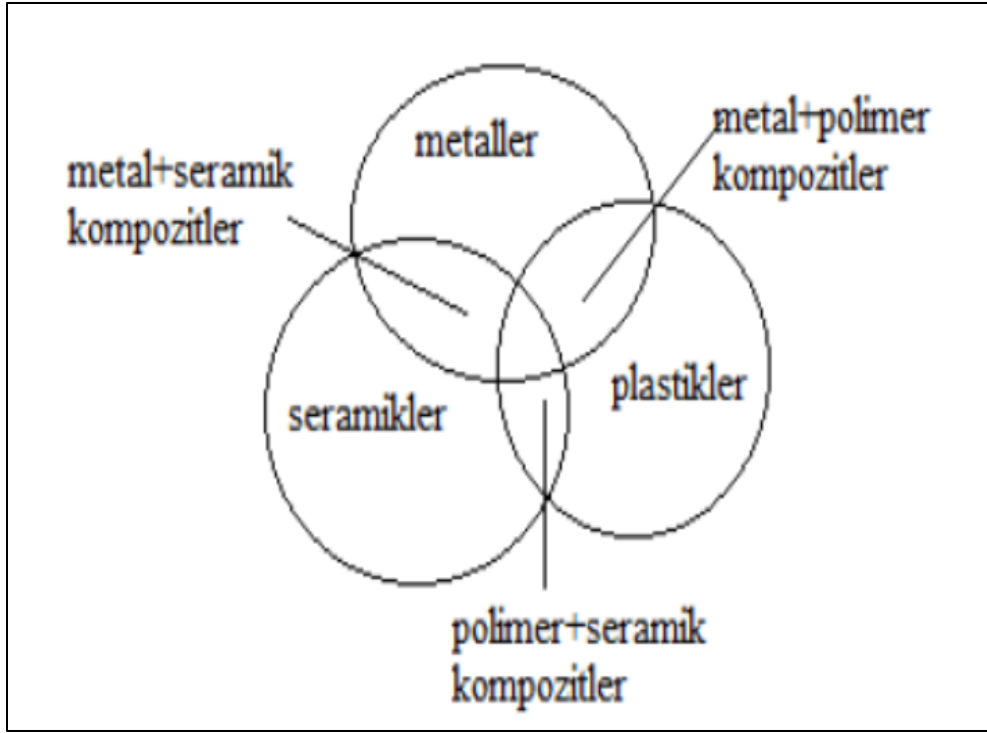
Çeşitli yöntemlerle bir araya getirilmiş olan ana malzeme ve takviye elemanı, kendi özelliklerini tamamı ile kaybetmeden sergilemek üzere, aralarında ara yüzey olarak adlandırılan bir bağlantı bölgesi oluşturarak, tasarlanan formlarını korumaktadırlar [25].



Şekil 2.1: Şematik olarak kompozit malzemenin bileşenleri.

Kompoziti meydana getiren, ana malzeme, takviye malzeme ve ara yüzey bağının, tasarlanan malzeme formunu korumada üstlendikleri bir takım görevler mevcuttur. Bunlar;

- Ana malzemenin görevi, takviye fazını tasarlanan malzeme formunu koruyarak bir arada tutmak ve uygulanan her hangi bir kuvveti, tahribata uğramadan, ara yüzey bağı vasıtası ile takviye fazına iletmek ve dağıtmaktır. İdeal bir ana malzeme başlangıçta düşük viskoziteli bir yapıda iken daha sonra elyafları sağlam ve uygun şekilde çevreleyebilecek katı forma kolaylıkla geçebilmelidir. Kompozit yapılarda; yükü taşıyan takviye elemanlarının fonksiyonların yerine getirmeleri açısından ana malzemenin (matris) mekanik özelliklerinin rolü çok büyüktür. Kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan ana malzeme (matris) tipleri; polimer esaslı, metal esaslı ve seramik esaslıdır [25].



Şekil 2.2: Kompozit malzemeyi oluşturan ana malzeme gruplarının sınıflandırılması.

- Takviye fazının görevi ise üretim esnasında ana fazın tane büyüklüğünü kontrol etmek, tane sınırlarındaki hareketleri engellemek ve ana faz tarafından iletilen yükleri paylaşarak, karşı koymaktır.
- Ana malzeme ile takviye elemanı arasında bağlayıcılık görevi yapan ara yüzey bağı da, genellikle seramikler gibi kırılğan özellik sergilemesine rağmen, ana fazın takviye elemanına iletmek istediği yükü, herhangi bir çözülme ya da kırılmaya uğramadan, takviye fazına iletmekle görevlidir. Aynı zamanda, malzemenin elastikiyet modülünü etkileyen en önemli bölgedir. Çünkü bilindiği üzere geleneksel bir malzemenin rijitliği, atomlar arası bağın bir göstergesidir. Kompozit malzemelerde elastikiyet modülünü ve tokluğu daha çok ara yüzey bağı belirlemektedir. Bu yüzden kompozitin dayanımının iyi olması için ara yüzey bağının istenilen şekilde oluşması beklenir [25].

### 2.2.1. Kompozitlerin Avantaj ve Dezavantajları

- Kompozit malzemelerde şu tür avantajlar görülmektedir;



Yüksek mukavemet: Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemeti, birçok metalik malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca, kalıplama özelliklerinden dolayı, kompozitlere istenen yönde ve istenen bölgede gerekli mukavemet verilebilir. Böylece malzemedan tasarruf yapılarak, daha hafif ve daha ucuz ürünler elde edilebilir [26].

Hafiflik: Kompozitlerin özgül ağırlıklarının 1–2 gr/cm<sup>3</sup> arasında oluşu, özgül ağırlığı 6–13 gr/cm<sup>3</sup> arasında değişen metallere göre, daha hafif konstrüksiyonların yapılmasını sağlar [26].

Isıya ve ateşe dayanıklılık: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak tanımaktadır. Bazı özel katkı maddeleri ile kompozitlerin ısıya dayanımı artırılabilir [26].

Kolay şekillendirilebilirlik: Büyük ve karmaşık parçalar, tek işlemle bir parça halinde kalıplanabilir. Bu durum malzeme ve işçilikten kazanç sağlamaktadır [26].

Korozyona ve kimyasal etkilere karşı dayanım: Kompozitler, hava etkilerinden, korozyondan ve çoğu kimyasal etkilere zarar görmezler. Bu özellikleri nedeniyle kompozit malzemeler, kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörleri, tekne ve diğer deniz araçları yapımında güvenle kullanılmaktadırlar [26].

Kalıcı olarak renklendirilebilirlik: Kompozit malzemelerde, kalıplama esnasında reçineye ilave edilebilen pigmentler sayesinde, istenilen renk verilebilir. Bu işlem ek bir masraf ve işçilik gerektirmemektedir [26].

Elektriksel özellikler: Uygun malzemelerin seçilmesi ile çok üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit ürünler elde edilebilir [26].

Titreşim sönümlenme kabiliyeti: Kompozit malzemelerde, süneklik nedeniyle doğal bir titreşim sönümlenme ve şok yutabilme yeteneği vardır. Çatlak ilerlemesi olayı da böylece minimize edilmiş olmaktadır [26].

- Kompozit malzemelerde şu tür dezavantajlar görülmektedir;

Kompozit malzemelerdeki hava zerrecikleri, malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz yönde etkiler [26].

Kompozit malzemeler; liflerin yapı içinde farklı doğrultularda yer almalarından dolayı değişik özellik gösterirler [26].

Aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme türü operasyonları liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilemez [26].

İyi tanımlanmamış parametreler varsa, bundan dolayı ham malzeme açısından en yüksek imalat verimliliğine ulaşamaz [26].

Matrisin ve takviye malzemesinin çözücülerden kolay etkilenmesi, sıcaklık değişimlerinden etkilenmeleri, çapraz bağlanma tepkimeleriyle zaman içinde bozunabilmeleridir [27].

Ayrıca, hammadde ve fabrikasyon fiyatlarının yüksek olmasıdır [27].

### **2.2.2.Kompozit Malzemelerin Kullanım Alanları**

- Kompozit malzemelerin kullanım alanları şu şekildedir:

Otomotiv sanayinde oldukça geniş kullanım alanına sahip kompozitlerin başlıca ürünleri; otomobil ve kamyon kaputu, kamyon ve otobüs karoser parçaları, traktör parçaları ve iç donanımı, oto lastikleri, demiryolu vagonları olarak sayılabilir. Bununla birlikte; üreticiye seri üretim imkânı, yüksek kapasiteyle çalışma, kolay ve ucuz model değiştirme gibi imkânlar sağlar. Kullanıcıya ise yüksek mekanik dayanım, ucuz ve kolay servis imkânı sağlar. Karmaşık parçaların kompozit malzemelerle üretilebilmesi ile yarış otomobillerinde kullanılan gerekli parça sayısı azaltılabilmektedir. Daha önceleri yarış otomobillerinde hafif bir metal olan alüminyum kullanılmaktadır. Alüminyumla 200'den fazla parçayla üretilen gövde ve şase beş parçaya düşürülmüştür. Ve böylece daha hafif ve sağlam bir gövde üretimi sağlanmış olmaktadır [28].

Cephe kaplamaları, yazlık evler, büfeler, otobüs durakları, soğuk hava depoları, inşaat kalıpları, ondüle levha üretimi yapılmaktadır. Üreticiye tasarım esnekliği ve kolaylığı, hafiflik, ucuz izolasyon, kullanıcıya ise hafiflik, yüksek mekanik dayanım, izolasyon problemine çözüm gibi önemli avantajlar sağlar [28].

Tarım sektöründe; kompozitler, ilaçlama depoları, seralar, tahıl depolama siloları, drenaj suyu boruları ve sulama kanalları yapımında kullanılmaktadır [28].

Televizyon kabinleri, dikiş makinası parçaları, mikser ve saç kurutma makinası imalinde kullanılırlar. Üreticiye kolay montaj, komple ve karmaşık parça üretimi,

elektrik izolasyonundan tasarruf gibi avantajlar sağlar. Kullanıcıya ise hafiflik ve elektriksel etkilerden korunum gibi önemli avantajlar sağlar [28].

Elektrik ve elektronik sanayinde; kompozitlerin en önemli özelliği yüksek elektrik izolasyonu ve mekanik dayanım özelliğidir. Bu sebepten dolayı; ark söndürme ünitesi, ana gerilim izolatörleri, bara tutucular, yüksek mukavemetli yalıtkan parça imalinde kullanılırlar. Üreticiye seri ve ucuz üretim, tek parçada karmaşık biçimli ürün elde etme imkânı, kullanıcıya ise yüksek izolasyon emniyeti ve montaj kolaylığı sağlar [28].

Kompozitler şehircilikalanında çevre güzelleştirme (çöp bidonu, heykel, banklar, elektrik direği, vb. gibi) ve toplu konut yapımında kullanılırlar. Üreticiye; montajdan tasarruf, ucuz maliyet, hafiflik, kullanıcıya ise yüksek izolasyon kapasitesi ve yüksek mekanik dayanım gibi imkânlar sağlarlar. Kompozitlerin bu alanda kullanılması çevreye estetik, mahalli idarelere de ekonomik avantajlar sağlar [28].

İş makinalarının koruma kapakları ile çalışma kabinlerinin yapımında kullanılırlar. Üreticiye; kalıplama kolaylığı, tek parçada ve hassas boyutlarda üretim, elektrik izolasyonu, malzeme tasarrufu, kullanıcıya ise hafiflik ve elektriksel etkilerden korunma gibi avantajlar sağlar [28].

Havacılık sanayinde; uçak yapısı için malzeme seçiminde önemli bir kriter olan mekanik özelliğin yoğunluğa oranı ile ifade edilen, özgül mekanik özellik değerleri karşılaştırıldığında kompozit malzemelerin konvansiyonel malzemelerden önemli farklarla üstün oldukları görülmektedir. Dolayısıyla, istenen görev daha hafif daha mukavim olarak farklı malzemelerle gerçekleştirilmiş olur [28].

Masa, sandalye, koltuk, mutfak, kütüphane vs. gibi ürünlerin yapımında da kullanılmaktadır. Seri ve ucuz üretim, bunun yanında yüksek mekanik dayanım sağlar [28].

Frigo firik kamyon kasaları, nakliye tankerleri ve kamyon kasalarında kullanılır. Düşük maliyet ve ısı izolasyonu gibi avantajlar sağlar [28].

Kompozit malzemeler, ulaşım sektöründe; artan oranlarda tren konstrüksiyonunda maliyet ve ağırlık düşürmek amacıyla kullanılmaktadır. İskelette ağırlığın düşürülmesi enerji tasarrufu sağlamakla beraber daha hızlı araçların geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, trenlerde malzemelerin yüksek katılığa sahip olmaları iskeletin desteklenmesine gerek olmaması anlamına

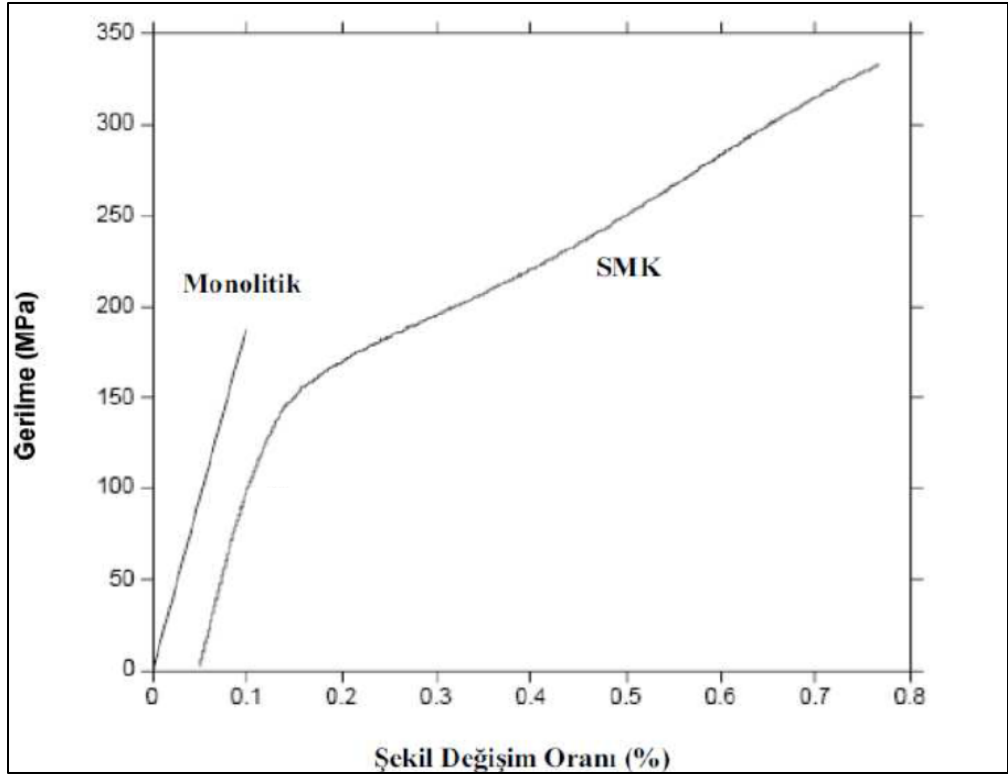
gelmektedir ki böylece yolcu taşıma bölümü için ayrılan mekânlar artırılabilir [29].

Kompozit malzemelerin popüler olduğu yeni sektörler arasında spor araç ve gereçleri her geçen gün daha da öne çıkmaktadır. Özellikle, ağırlığın azalması, dolayısıyla hareket kabiliyetinin artması ve dayanıklılığın artmasına neden olan cam ve karbon elyaf takviyeli kompozitler kullanılmaktadır. Kompozitler kano, sörf ve yatlar için çok önemli olan malzeme yorgunluğu ve darbe dayanımı konusunda üstün özelliklere sahiptirler. Dağ bisikletleri en iyi dayanım/ağırlık oranı ve en düşük ağırlık özellikleri kazanmak için karbon elyafı ile üretilmektedir. Korozyona dayanım, şok emme ve sağlamlık gibi üstün özellikler kazandırmaktadır. Ayrıca, golf sopası, tenis raketi gibi spor aletleri de ağırlığı düşürmek için karbon elyaf takviyeli kompozit malzemelerden üretilmektedirler [29].

Kompozit malzemelerin uzay sanayiinde kullanımı başta hafiflik ve sağlamlık nitelikleri sayesinde. Amaç; daha az yakıt harcamak, daha yüksek hıza ulaşmak ve verimliliği sağlamaktır. Bu kullanımda sadece maddi kazanç düşünülmeyip stratejik performanslarda dikkate alınmıştır. Özellikle titreşim, yorulma ve ısı dayanımı gibi nitelikler uzay sanayiinde kompozit malzemelerin önde gelen avantajlarıdır [29].

### **2.3.Seramik Matrisli Kompozitler**

Seramik malzemeler çok sert ve kırılğandır. Bunun yanında yüksek sıcaklıklarda bile yüksek elastikiyet özelliği gösterir iken kimyasal olarak da kararlıdır ve ayrıca, düşük yoğunluk gibi özellikleri de sergilemektedirler. Ancak, seramik malzemeler; ısı şok direncinin ve tokluğun düşük olduğu malzemelerdir. Dolayısıyla, kullanımları sırasında ani hasar sergilediklerinden faciaya yol açacak özelliktedirler. Seramik malzemelerin seramik fiberler ile takviye edilmesi durumunda, mukavemet yükselmekte ve tokluklar da önemli oranda artmaktadır. Bu uygulamayla monolitik seramiklere oranla tokluk 20 kata kadar arttırılabilir. Şekil 2.3'te monolitik bir seramik ile seramik matrisli bir kompozitin mukavemet yönünden karşılaştırılması görülmektedir [28].



Şekil 2.3: Monolitik seramikle fiber takviyeli seramik kompozitin mukavemet karşılaştırılması.

Seramikler ve seramik kompozitler (SMK), ileri teknoloji malzemeleri, ileri malzemeler veya ince seramikler olarak da isimlendirilmektedirler. Bu malzemelerin en önemli üstünlükleri aşağıdaki gibidir:

- Yüksek sıcaklık mukavemeti
- Nispeten düşük yoğunluk
- Yüksek elastik modül
- Düşük ısıl genleşme katsayısı ve iletkenlik
- Korozyon ve oksidasyona karşı yüksek direnç
- Aşınma ve erozyon direnci
- Yüksek sertlik

Seramik matrisli kompozitlerde proses parametreleri ile oynayarak mikro çatlaklar oluşturulmaktadır. Bu çatlaklar; gerilme konsantrasyonlarının yoğunlaşmasını engelleyerek gerilmeleri absorbe etmektedirler. Seramik matrisli kompozitlerin üretimleri iki aşamalı bir prosestir. Birincisi; takviye malzemelerinin matris içine verilmesi ve ikincisi ise matrisin yoğunlaştırılmasıdır [28].

Seramik matrisli kompozitler aşağıdaki gruplara ayrılırlar.

- Küçük partiküllerle takviye edilmiş kompozitler
- Küçük fiber veya viskerlerle takviye edilmiş kompozitler (ok yönlü, iki yönlü veya üç yönlü)
- Tabakalı kompozitler

İkincil fazın seramik matrisli kompozitlerde etkileri aşağıdaki gibidir [30].

- i) Polikristal seramik matris içinde homojen olarak dağılmış eş eksenli monokristal partiküller; kompozitin sertliğini, mukavemetini ve kırılma tokluğunu artırırlar.
- ii) Yüksek modüle sahip fiberlerin veya viskerlerin seramik matrise ilavesi ile dinamik mukavemette, kırılma tokluğunda ve kompozitin ısıl Şok direncinde bir artış gözlenir
- iii) İletken safsızlıkların dielektrik bir matrise veya yalıtkan safsızlıkların iletken bir matrise ilavesi ile perkulasyon teorisine göre elektrofiziksel özelliklerde değişmeler sağlanır.
- iv) Boşluk fazları, örneğin; gözeneklerin seramik matris içinde dağıtılması ile ısıl Şok direnci gibi termofiziksel ve mekanik özellikler etkilenir.
- v) İkincil fazın seramik matris içerisinde dağılımı. Örneğin sıcak presleme yöntemi ile anizotropik veya yöne göre değişken özellikler elde edilir.

Tablo 2.1'de ikincil fazın ilavesinin kompozitin özellikleri üzerine olan etkilerini göstermektedir. Seramik matrisli kompozitler farklı seramik fazları içerdiğinden, yapılarında bazı düzensizlikler içerirler. Yapıda meydana gelen bu düzensizlikler ve hatalar başlangıç malzemesinin sentezleme yöntemlerinden kaynaklanır. Sıcaklık süreç boyunca hataların oluşması için önemli bir parametredir. Örneğin; yüksek sıcaklık hata oluşum oranı yeniden kristalleşmeden dolaylı azalır. Bununla birlikte, yüksek enerji prosesi (patlama) kristal latisin bozunmasına neden olur [30].

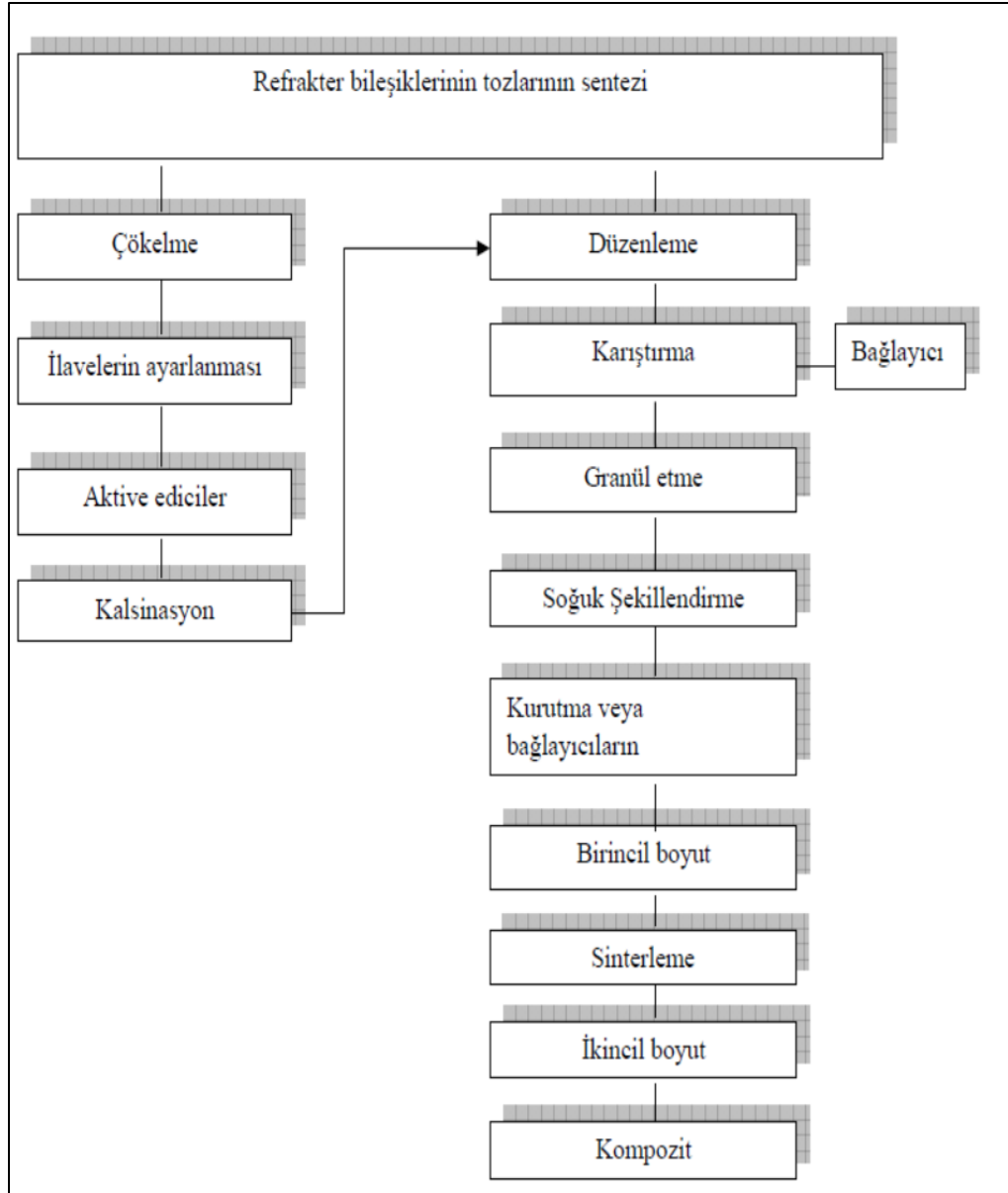
Tablo 2.1: Katkıların yapısal durumlarının kompozitin özelliklerine etkisi.

Yapısal durumun karakterleri	Özellikleri
Homojen dağılmış eş eksenli inklüzyonlar	Elektrofiziksel özellikler, daha yüksek mukavemet, daha yüksek kırılma tokluğu, yüksek sıcaklık mukavemeti
Sürekli fiberler	Daha yüksek sıcaklık mukavemeti, termal şok direnci ve kırılma tokluğu
Eş eksenli fiberler	Daha yüksek sıcaklık mukavemeti, termal şok direnci
Yönlenmiş eş eksenli olmayan poroziteler	Daha düşük yoğunluk ve termal iletkenlik, daha yüksek termal şok direnci
Yönlenmiş kanallar	Anizotropik geçirgenlik, daha yüksek termal şok direnci
Tabakalı seramik-seramik veya seramik-metal yapılar	Mekanik termodinamik ve elektrofiziksel özelliklerde anizotropi daha yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu
Kaplanmış seramikler	Daha yüksek korozyon ve erozyon direnci

Seramik matrisli kompozitlerin üretim yöntemleri matrisin ve ilave fazın özelliklerine göre değişir. Seramik matrisli kompozitlerin üretim yöntemleri üç sınıfa ayrılırlar.

- Kimyasal proses: Kimyasal bileşikler başlangıç malzemesi olarak kullanılır. Bu bileşikler indirgeyici veya oksitleyici ortamda proses edilerek istenilen kompozit yapısı elde edilir.
- Toz prosesi: Aşamaları Tablo 2.2’de verilen toz prosesiyle refrakter bileşiklerin toz, visker, fiber ve lamine formları kullanılarak kompozit ergitme işlemi olmadan üretilir [30].

Tablo2.2: Toz prosesiyle kompozit malzeme üretimi.



- Ergitme prosesi: Refrakter bileşenler ergitilerek kompozit elde edilir.

En çok kullanılan seramik matrisli kompozitlerin üretim yöntemleri kimyasal ve toz üretim prosesleridir [30].

### 2.3.1. Seramik Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Seramiklerin ve seramik kompozitlerin üstün özellikleri yıllardır bilinmesine rağmen kırılma tokluğu gibi uygulamada çok önemli olan mekanik özelliklerinin



düşük olması bu malzemelerin çelik ve demir dışı alaşımların yerlerine kullanılmalarını engellemiştir. Seramik malzemeler çok sert olduklarından özellikle aşınma uygulamaları için eşsiz malzemelerdir. Isıl şok dirençleri ve gevrek olmaları bu malzemelerin düşük yoğunluklarına ve dolayısıyla yüksek spesifik özelliklerine rağmen kullanımları kısıtlanmıştır. Son yıllardaki çalışmalar seramik kompozitlerin özellikle ısı şok dayanımlarını ve kırılma tokluklarını yükseltmek üzerine olmuştur.

Seramik kompozit malzemelerle ilgili çalışmalar 1970'li yıllarda başlamıştır. N.E.Claussen 1976'da  $Al_2O_3$  içine %15 tetragonal  $ZrO_2$  ilavesi sonucunda dönüşüm toklaşması meydana geldiğini ispatlamıştır. Tablo 2.3' de çeşitli seramik kompozitlerin özellikleri verilmektedir [28].

Tablo 2.3: Seramik ve seramik kompozitlerin tipik oda sıcaklığı mukavemetleri, kırılma toklukları ve ısı şok dirençleri.

Malzeme Geleneksel Seramikler	Mukavemet (MPa)	Kırılma Tokluğu $K_{IC}$ ( $MPa\sqrt{m}$ )	Termal Şok Direnci ( $^{\circ}C$ )
$SiO_2$ Esaslı	70	0.5	300
$Al_2O_3$	350-700	4	225
$ZrO_2$ (tamamen kararlı)	140-350	2.5	225
$Si_3N_4$ (sıcak preslenmiş)	700-860	5	450
Seramik Kompozitler	Mukavemet (MPa)	Kırılma Tokluğu $K_{IC}$ ( $MPa\sqrt{m}$ )	Termal Şok Direnci ( $^{\circ}C$ )
$ZrO_2$ kristalleri (kısmen kararlı)	1400	6	450
$Al_2O_3$ (hacimce %30 BN)	350	6-9	500
$B_4C$ (hacimce %50 C)	200	3.5	1100
Cam-SiC fiber kompoziti	350	7	900

Seramik matrisli kompozitlerde kırılma tokluğu aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$K_{IC} = \sigma_c Y \sqrt{c} \quad (2.1)$$

- $\sigma_c$ : Kritik gerilme(MPa)
- Y: Tabaka kalınlığı ve kritik uzunluğu
- c: Geometrik faktör

Kırık uzunluğu kritik değere ulaştığında kırılma gözlenir. Lamine seramik kompozitlerde kırılma tokluğu lamine arasında oluşan ara yüzey bağına bağlıdır. Birçok lamine seramik kompozitlerde ara yüzey bağı zayıf olduğundan kırılma tokluğu yüksek olmakta fakat mukavemet düşmektedir[30].

Seramik malzemelerde çok farklı kırılma davranışları gözlenir. Bunlar arasında üç farklı kırılma davranışı vardır; gevrek, yarı gevrek, sünek kırılma. Sıcaklık kırılma davranışlarını etkiler. Azalan sıcaklıkla birlikte kırılma davranışı gevrek olur, aynı zamanda soğuk kırılma olarak adlandırılır. Artan sıcaklıkla birlikte kırılma davranışı gevrekten süneğe doğru değişir [30].

Gevrek malzemeler içinde kırılma tokluğunu ve mukavemeti arttırıcı iki genel proses vardır. Bunlar;

- Kırık ucunda basma gerilmeleri oluşturarak
- Kırık ucuna yapısal ilaveler koyarak

Bu mekanizmalar; aşağıdaki kırık direnci proseslerini ortaya koyarlar.

- Dengesiz fazların dönüşümü
- Disperse edilmiş yapısal bileşenlerin plastik deformasyonu
- Mikro kırık oluşturulması ve kırık köprüleme
- Kırığın yönünün değiştirilmesi
- Matristen fiberin çıkması

Bazı kompozitler disperse edilmiş zirkonya partiküllerin polimorfik dönüşümlerini içerirler. Yarı stabilize edilmiş zirkonyanın ( $ZrO_2$ ) küçük partikülleri yapısal seramiklerin içerisine disperse edilirler. Yarı stabilize etme dengersiz tetragonal fazın oda sıcaklığında dengeli monoklinik faza dönüşmeden kalmasını sağlar. CaO, MgO,  $Y_2O_3$  ve CeO stabilize edici olarak kullanılır.  $ZrO_2$  partikülleri kırık ucunda gerilme alanının etkisiyle dengeli monoklinik faza dönüşürler. Bu

dönüşümle birlikte partikül hacminde bir artma gözlenir. Böylece mikro çatlaklar meydana gelir. Oluşacak bir kırığın enerjisini absorbe edilerek köprülleme olayı gerçekleşir [30].

### **2.3.2. Seramik Kompozitlerin Uygulama Alanları**

Seramik kompozitler geleneksel mühendislik malzemelerine göre çok daha üstün yüksek sıcaklık özellikleri sergilerler. Seramiklerin yüksek sürünme özellikleri; bu malzemelerin dizel ve otomobil parçaları, türbin kanatları ve rotor olarak kullanılmalarını gündeme getirmiştir. Seramik kompozit malzemelerin ısı şok direnci ve kırılma tokluklarının geliştirilmesi halinde dizel motorlarının çalışma sıcaklığı 700°C'den 1100°C'ye çıkabilecek ve motorun verimi %50 oranında artırılabilir. Öte yandan, motor bileşenlerine uygulanan kısmen kararlı kılınmış zirkonya gibi oksit kaplamaların ısı genleşme katsayılarının, dökme demirlerin ısı genleşme katsayısına çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Kısmen stabilize edilmiş ince zirkonya kaplamalar, günümüzde birçok dizel motor parçalarında (yanma odası cidarı, silindir gömlekleri ve silindir başlığı, egzoz bölgesi) başarıyla kullanılmaktadır [28].

Seramik malzemelerin bu avantajları yanında maalesef malzeme mühendisleri açısından oldukça önemli sayılabilecek dezavantajları da mevcuttur. Malzeme tasarımı ile uğraşan mühendisler uygulamadaki herhangi bir malzemenin hasara uğramadan önce plastik deformasyona uğramasını isterler. Plastik deformasyon göstermeden hasara uğrayan malzemeler insanoğlu için can ve mal açısından faciaya yol açacak sonuçlar doğururlar. Bu nedenle; bir malzeme hasara uğramadan önce uygulayıcıları uymalıdır. Kısacası malzemenin kırılma tokluğunun yüksek olması gerekmektedir. Hâlbuki seramik malzemelerdeki aşırı gevreklik ve çok küçük yapısal hatalar ani kırılmalara yol açarlar. Herhangi bir mikro çatlak veya yapısal kusur, bu malzemelerde çatlak hızının sesten bile daha yüksek hızlarda yayılmasına ve ilerlemesine sebebiyet verir [28].

Tablo 2.4'de seramik kompozit malzemelerin ileri teknoloji sanayiinde uygulanması ve her bir ileri teknoloji alanı için seramik kompozitlerden beklenen özellikler sıralanmaktadır.

Tablo 2.4: Teknoloji alanı için seramik kompozitlerden beklenen özellikler.

Kullanım Yeri	a	H	d	E	$\sigma(T)$	$K_{Ic}$	$\sigma(f)$	AE	OK
Uzay	X		X	X		X	X		
Motor		X	X	X	X	X	X	X	X
Yüksek Hassasiyetli cihaz/metroloji	X	X		X				X	
Yüksek hassasiyetli makine parçaları	X	X	X	X		X		X	
Roket motor bileşenleri	X	X	X	X	X		X		
Ayna uygulamaları	X					X			
Dolgu ve yatak malzemeleri	X							X	X
Hidrolik turbo makinaları		X	X	X				X	X

- a = Düşük Isıl Genleşme
- H = Yüksek Sertlik
- d = Düşük Yoğunluk
- E = Yüksek Modülüs
- $\sigma(T)$  = Yüksek Sıcaklık mukavemeti
- $K_{Ic}$  = Kırılma Tokluğu
- $\sigma(f)$  = Spesifik mukavemet
- AE = Yüksek aşınma ve Erozyon Dayanımı
- OK = Oksidasyon ve Korozyon Dayanımı

Seramik kompozit malzemelerin teknolojiye kullanım alanları oldukça geniştir. Kullanım amaçlarına göre seramik kompozit malzemelerin sınıflandırılması aşağıdaki gibidir [28].

- Yapısal Seramik Kompozitler
- Kesici Takımlar
- Elektronik Seramikler
- Piezo Seramikler

- Elektro-optik Seramikler
- Manyetik Seramikler
- Isıl İzolasyon Seramikleri
- Biyoseramikler
- Diğer Uygulamalar

Yapısal seramikler içinde motorlarda ve türbin kanatlarında kullanımları belirtilebilir. Seramik yataklar yağlamaya gerek kalmadan yüksek devirlerde çalışabilmektedirler. Silisyum nitrür esaslı seramik kompozitlerden imal edilmiş türbin tekerleği ve türbin kompresörleri hala deneme aşamasındadır. Seramik türbin kompresörleri hala kullanılmakta olan nikel esaslı alaşımlardan %40 daha hafiftirler. Bunun anlamı; motorun dönmesi için daha az yakıt alması ve aracın kontağı açılır açılmaz hızlı bir ivme ile harekete geçebilmesidir [28].

Seramik esaslı kompozitler, izolasyon, aşınma direnci ve yüksek sıcaklık mukavemetlerinden ve bunun doğal bir sonucu olarak verimliliği arttırdıklarından dolayı yüksek sıcaklığa maruz kalan motorlarda kullanılmaya başlanmışlardır. Contalarda, sızdırmazlık gerektiren motor bileşenlerinde, pistonlarda, segman kaplamalarında seramik matrisli kompozit malzemeler geniş kullanım alanı bulmaya başlamışlardır [28].

Seramik matrisli kompozit malzemelerin günümüzde en ileri uygulamalarından biri uzay mekiği kaplamalarıdır. Uzay mekiği yüzeylerinin kaplanması, atmosfere giriş ve çıkışlarda ani sıcaklık ve basınç değişimleri nedeniyle alüminyum veya epoksi grafit kompozitlerin hasara uğramasından dolayı uygulanmaktadır. Uzay mekiği yüzeyinde yapılan incelemelerle; dış yüzeyde -156°C ile 1650°C arasında değişen sıcaklık farklılıklarının meydana geldiği anlaşılmıştır. Uzaya gidiş ve dönüşlerde oluşan bu sıcaklıklar ve sıcaklık farkları, yüksek sıcaklığa dayanabilen malzemelerle birlikte ısıl şok direnci yüksek olan malzemelerin de bulunmasının gerekliliğini doğurmuştur [28].

Seramik kompozit malzemeler aşınmaya dayanıklı ideal malzemelerdir. Yüksek aşınma dayanımı özelliklerinden dolayı bu malzemeler makine takımlarının kaplanması, makine takımlarında yekpare malzemeler olarak, tekstil makinelerinde iplik geçen makaralarda ve iplik sarma makaralarında, metal şekillendirme kalıplarında kullanılmaktadır [28].

Kesici takımlarda en çok kullanılan seramik matrisli kompozit malzeme, SiC visker takviyeli alümina kompozitleridir. Bu seramik matrisli kompozit malzemeler çok yüksek hızlarda çalışabilmekte ve diğer karbürlere göre daha uzun süre dayanabilmesinin yanında %60 gibi bir ekonomiklik te sağlamaktadırlar. Bu alan için en çok ilgi çeken seramik kompozitler;  $Al_2O_3/TiC$ , SiAlON ve  $Al_2O_3/SiC$  fiber takviyeli kompozitlerdir [28].

Seramik matrisli kompozit malzemelerin günümüz modern uygulamalarından bir diğeri de lazer aynalarıdır. Lazer aynalarında kullanılan malzemelerden istenen temel özellik, düşük yoğunluk, yüksek elastik modül, yüksek mukavemet, yüksek kırılma tokluğu, düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek ısıl iletkenlik ve çevre şartlarına dayanımdır [28].

Seramik kompozit malzemeler, katı elektrolitlerin üretilmesinde günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Katı elektrolitler oksijen iyonunun taşınmasına imkân verirler. Katı elektrolitler özellikle oksijen içeren sistemlerde termodinamik ve kinetik özelliklerin tespiti amacıyla kullanılmaktadırlar [28].

Son yıllarda içten yanmalı motorların verimini arttırmak amacıyla hava-yakıt oranını dengelemek için zirkonya bazlı seramik kompozit sensörleri kullanılmaktadır [28].

Seramik kompozit malzemelerin yaygın olarak kullanıldığı bir diğeri alan ise tıp ve dişçiliktir. Üstün aşınma ve yüksek kimyasal dirençlerinden dolayı seramik kompozit malzemeler dişlerde, diş kemiklerinde ve insan vücudunda ortopedik kemik yerine kullanılmaktadır [28].

## **2.4. Zirkonyada Dönüşüm Toklaştırılması**

İlk kez Garvie, Hannink ve Pascoe günümüzdeki çalışmalara temel oluşturan “Seramik Çelik” adlı makaleleri ile bir çatlağın önündeki gerilme alanı etkisi ile yarı kararlı tetragonal zirkonya tanelerinin monoklinik forma dönmeleri sonucu; seramiklerin hem dayanımını hem de tokluğunu artırma potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir [31].

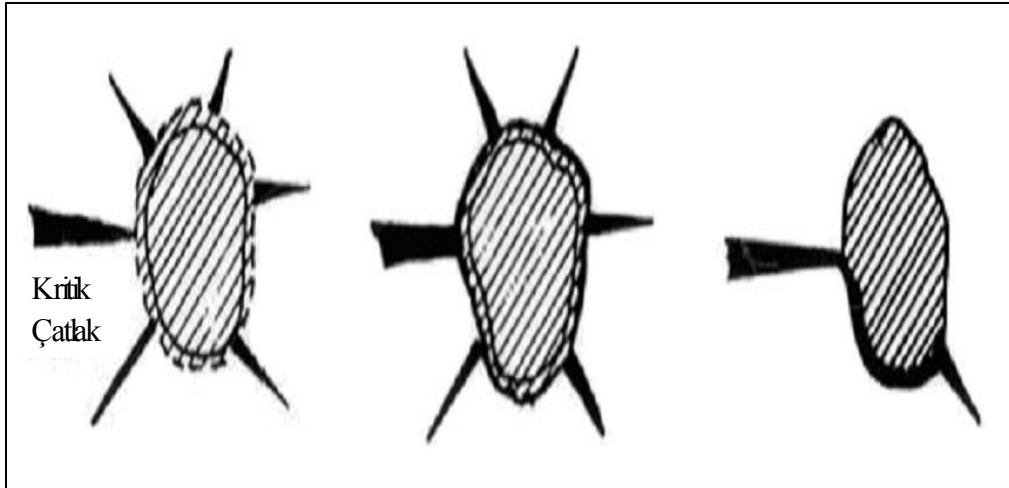
Dönüşüm toklaştırmasının mekanik özellikleri geliştirmesi üç mekanizma ile açıklanmaktadır. Bunlar;

- i) Mikro çatlak oluşumu
- ii) Gerilim arttırımıyla dönüşüm toklaştırması
- iii) Baskı gerilim yüzey tabakasıdır [32].

### 2.4.1. Mikro Çatlak Oluşumu

Mikro çatlak oluşumu bir seramik matris (kübik zirkonya veya alümina gibi) içinde bulunan zirkonya tanelerinden kaynaklanmaktadır. Soğuma sırasında dönüşüm sıcaklığında tetragonal zirkonya tanelerinin monokliniğe dönmesiyle meydana gelen % 3-5 hacimsel genişleme, dönüşüme uğramış zirkonya taneleri etrafında çatlak oluşumuna yol açmaktadır [32].

Söz konusu mikro çatlaklar yapı içinde ortaya çıkan ve ilerleyen çatlağı saptırarak, enerjisini sönmülemekte ve böylelikle seramiklerin tokluklarını arttırmaktadır. Maksimum tokluk eldesi için yapı içinde oluşturulacak  $ZrO_2$  hataları optimum seviyede olmalıdır. Aksi takdirde, meydana gelecek mikro çatlaklar birbirleriyle etkileşeceğinden tokluk ve kırılma dayanımında azalma gözlenecektir [32].



Şekil 2.4: Tetragonal-Monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi.

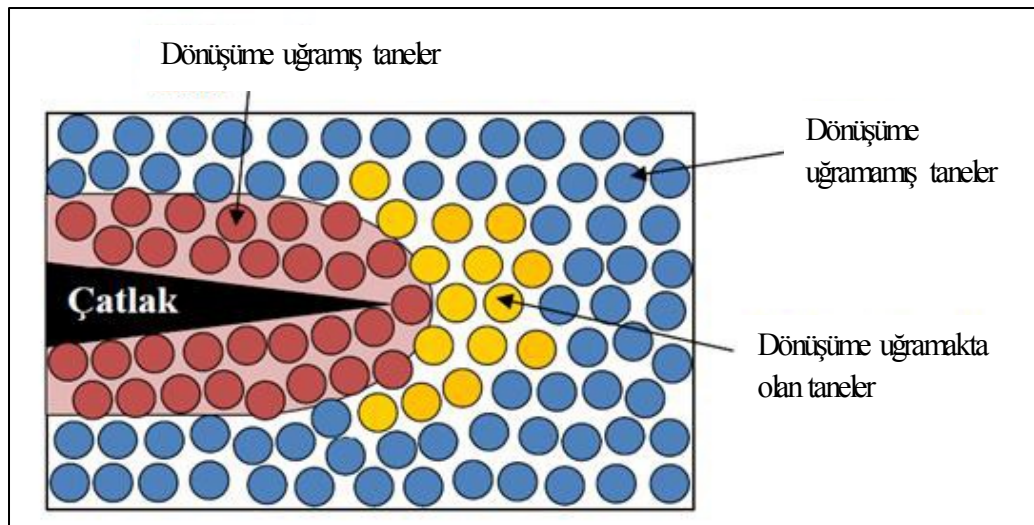
Bu olayın gerçekleşmesi için zirkonyanın tane boyutunun belli bir değerde olması gerekmektedir. Bu değerin altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise ani dönüşüme uğrayacaktır. Zirkonyanın kritik tane büyüklüğü, ana fazın bileşimi, zirkonyanın bileşimi (kübik fazı kararlı hale getiren oksitler) gibi parametreler ile

yakından ilgilidir. Ayrıca, maksimum tokluk elde etmek için zirkonyanın optimum bir miktarda olması da gerekmektedir [32].

#### 2.4.2. Gerilim Artırımıyla Dönüşüm Toklaştırması

Zirkonya sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1170°C civarında tetragonal-monoklinik faz dönüşümünün olması gerekmektedir. Eğer, zirkonya taneleri çok küçükse ( $<0,5\mu\text{m}$ ) veya taneler üzerinde ana fazdan gelen sınırlayıcı bir baskı mevcut ise zirkonya taneleri dönüşüme uğramadan yarı kararlı tetragonal fazda kalırlar [33].

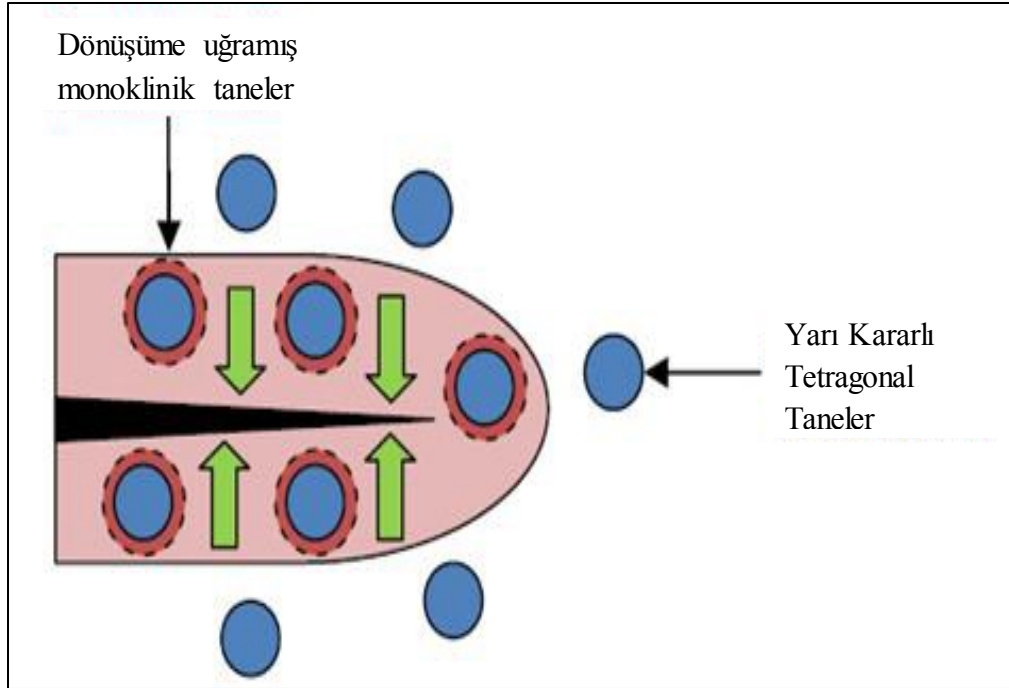
Bu yarı kararlı zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümü gerilim güdümlü dönüşüm olarak kabul edilmektedir. Eğer, gerilim altında bir çatlak oluşturulursa, çatlak etrafında ve özellikle ucunda bir gerilim alanı oluşur (Şekil 2.5). Bu gerilimler; yarı kararlı tetragonal zirkonya taneleri üzerinde ana faz tarafından uygulanan sınırlayıcı etkiyi kaldırır ve yeterince büyük bir değere ulaşırlarsa; zirkonya tanesi üzerinde net bir çekme gerilimi oluşturarak monoklinik yapıya dönüşümü sağlarlar. Bu sırada görülen hacimce genişleme, ana basma gerilimi ile birlikte martenzitik reaksiyona neden olur (Şekil 2.6). Bu olay; çatlak içerisinde meydana geldiğinden, çatlağın seramik malzeme içerisinde ilerlemesini sağlamak için ilave enerji gerekmektedir ve bu enerji de malzemenin tokluğunun ve dayanımının artmasına neden olmaktadır [33].



Şekil 2.5: Gerilim artırımı ile dönüşüm toklaştırma mekanizmasının şematik gösterimi.



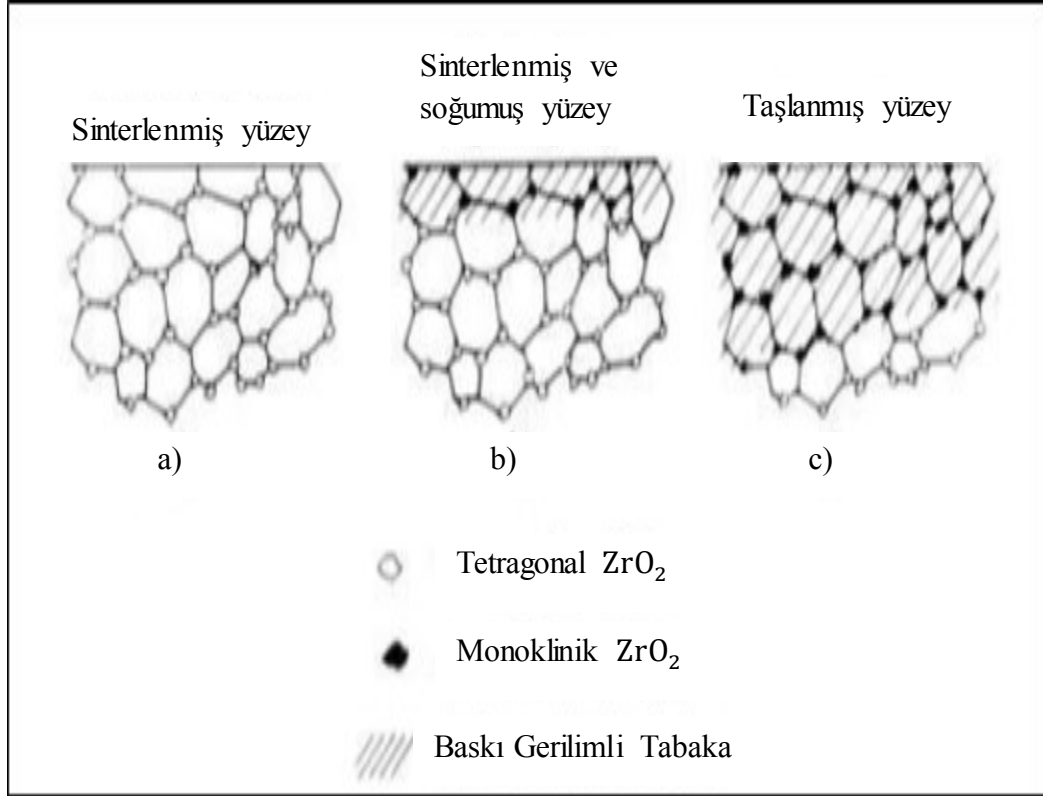
Tetragonal zirkonyanın gerilim güdümlü dönüşümü içinde tane büyüklüğünün belli bir kritik değerde olması gerekmektedir. Bu kritik büyüklüğünün altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise hemen dönüşüme uğrayacaktır. Bu, zirkonyanın kritik tane büyüklüğü, matrisin uyguladığı baskı, zirkonyanın bileşimi (kübik fazı kararlı hale getiren oksitler gibi) ile yakından ilgilidir [33].



Şekil 2.6: Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü ile çatlakın durdurulması.

### 2.4.3. Baskı Gerilimli Yüzey Tabakası

Zirkonya ile toklaşmış seramiklerin tetragonal→monoklinik faz dönüşümünün yarattığı gerilimleri serbest yüzeyde karşılayan hidrostatik bir baskı olmaması; yüzeyde baskı gerilimli bir tabakanın oluşmasına yol açmaktadır (Şekil 2.7). Yüzey taşlaması işlemi yarı kararlı tetragonal zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümünü ilerletmede etkili bir rol oynamaktadır. Çünkü taşlanan yüzeyin altında 10-100µm derinlikte baskı gerilimi oluşmakta, bu baskı gerilimi seramikte ana fazın kırılma dayanımını iki katına kadar varan bir dayanım artışı sağlayabilmektedir. Dayanım artışı yüzey tabakası kalınlığına ve dolayısıyla yüzey parlatma işleminin ağırlığına bağlıdır. Maksimum faydanın sağlanabilmesi için baskı gerilimli yüzey tabakası kalınlığı kritik hata boyutundan geniş fakat seramiğin kesitine göre nispeten dar olmalıdır [33].



Şekil 2.7: Baskı gerilimli yüzey tabakaları; a) sinterlenmiş yüzeye yakın zirkonya tanecekleri, b) serbest yüzeyin etkisiyle meydana gelen dönüşüm nedeniyle ana fazda oluşan baskı gerilimi ve c) zorlamalı taşlama ile baskı gerilimli tabakanın kalınlaşması.

## 2.5. Sinterleme

Sinterleme, preslenmiş parçaların kontrollü veya normal atmosferde ve yüksek sıcaklıkta istenilen nihai özelliklerin eldesi amacıyla ısıtılmasına tabi tutulmasıdır. Metallerin çoğu ergime sıcaklıklarının %70-80'i arasında bir sıcaklıkta sinterlenirken, bazı refrakter malzemelerde sinterleme sıcaklığı, ergime sıcaklıklarının %90'ına ulaşabilir. Sinterlemenin etkili olabilmesi için en önemli konu tozların sıkı bir şekilde temas halinde olmasıdır. Bu nedenden dolayı, sinterleme işlemi ya preslenmiş yada kalıplanmış tozlara uygulanır. Toz metalurjisi ile üretilen parçaların çoğunluğunun sinterlendiği ve genellikle sinterlemenin yoğunlaştırma basamağı dikkate alınmadığından bu tür durumlarda sinterlemenin ana amacının; partiküller arasında metalurjik bağın sağlanması olarak görülür. Yüksek yoğunluk elde etmek amacıyla yapılan sinterlemeler genellikle 3 kategoride incelenir. Genelde çok ince taneli tozlarda sinterlemenin son aşamasında gerçekleşen kütleli yayılım minimize edilmiştir ve sinterlemenin ilk aşamalarında sinterlemeyi

yönetebilmek adına başlangıçta tozlar yüksek yüzey alanına sahiptirler. Karışım birden fazla malzeme ihtiva ettiği zaman işlem sıcaklığı bazı bileşenlerin ergime sıcaklığı üzerinde olabilir bu gibi hallerde düşük ergime noktalı malzemeler ergiyerek yüksek ergime noktalı tozlar arasındaki boşlukları doldururlar. Sinterleme genelde 3 aşamada gerçekleşir ve sinter fırınlarının içerisinde 3 değişik alan oluşur [34].

- i) Yanma veya temizlenme alanı
- ii) Yüksek sıcaklık alanı
- iii) Soğutma alanı

İlk oluşan yanma ve temizlenme zonu, yağ ve bağlayıcıları hava ile yakılarak giderme işleminin gerçekleştiği zondur. Düşük soğutma hızında oluşur. Yüksek soğutma hızlarında gözeneklerde yanan bağlayıcı ve hava, iç basınç oluşturarak parçanın parçalanmasına neden olur. Ayrıca, malzeme çok miktarda bağlayıcı içeriyorsa sonuçta yüksek gözenekli ve geçirgen bir yapı elde edilir. Organik bağlayıcıların yakılması ve uçurulması için ortamda oksijen miktarının yüksek olması gerekir. Yüksek sıcaklık zonunda partiküller arasında bağlar oluşmaya başlar. Bu işlem katı hal difüzyonu yardımıyla gerçekleşir. Katı hal difüzyonunda metaller arası fazların ve katı çözeltilerin oluşumu sağlanır. Yüksek sıcaklıkta birbiri ile temas eden parçalar arasında bağ oluşur ve atomların karşılıklı transferi sayesinde bu bağ kuvvetlenir. Ayrıca, viskoz akış meydana gelirse tanelerarası boşluklar küçülebilir. Bu bölgedeki bekleme süresi istenen yoğunluk ve özelliklere göre değişkenlik gösterir. Genelde bekleme süresi 10 dakika ila birkaç saat arasındadır. Soğutma zonunda ise kontrollü atmosfer ve dizayn edilen soğutma rejiminde soğutulmuş oksidasyon ve termal şoklar engellenir [34].

İnce toz partiküller presleme sonrası tam temas sağlamadığından ve kalıntı porozite içerdiklerinden bu 3 aşamada da atmosfer kontrolü şarttır. Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon oranı artacağından partiküller arası bağ zayıflayabilir. Redükleyici atmosferde yapılan sinterlemelerde bu oksitler redüklenir. Sinterleme esnasında düşük yaş yoğunluğuna sahip parçalar büzülür. Isıtma esnasında faz değişimi olursa bu büzüşme azaltılabilir, hatta büyüme görülebilir. Sinterlenmiş numuneler genelde %10 ile 25 arasında porozite içerirler. Sinterleme sırasında partiküllerin teması arttıkça bu temas yüzeyleri boyun şekline dönüşmeye başlar. Bu

aşamadan sonra tane sınırı ve gözenek şekilleri sinterleme hızını kontrol eder. Zamanla gözenekler karmaşık bir şekil almaya ve tane sınırlarının kesişim bölgelerine yerleşmeye başlarlar. Devam eden süreçte gözenekler silindirik şekil alır. Sonraki aşamalarda bu gözenekler ve tane sınırları arasındaki ilişki değişik aşamalarda incelenebilir [34].

- Gözenekler tane büyümesini engelleyebilir.
- Tane büyümesi sırasında tane sınırlarının hareketiyle gözenekler yer değiştirebilir.
- Gözeneklerin tane sınırlarının uzaklaşmasıyla tane içerisinde kaybolması sağlanabilir.

Sıcaklık yüksek olduğunda tane sınırlarının hareketi artacağından, tane sınırları gözeneklerden uzaklaşır. Düşük sinterleme sıcaklıklarında ise temas halinde olup tane büyüme hızını artırıcı etki yaratır. Sinterleme prosesi basitçe iki tipe ayrılır:

- i) Katı hal sinterlemesi
- ii) Sıvı faz sinterlemesi

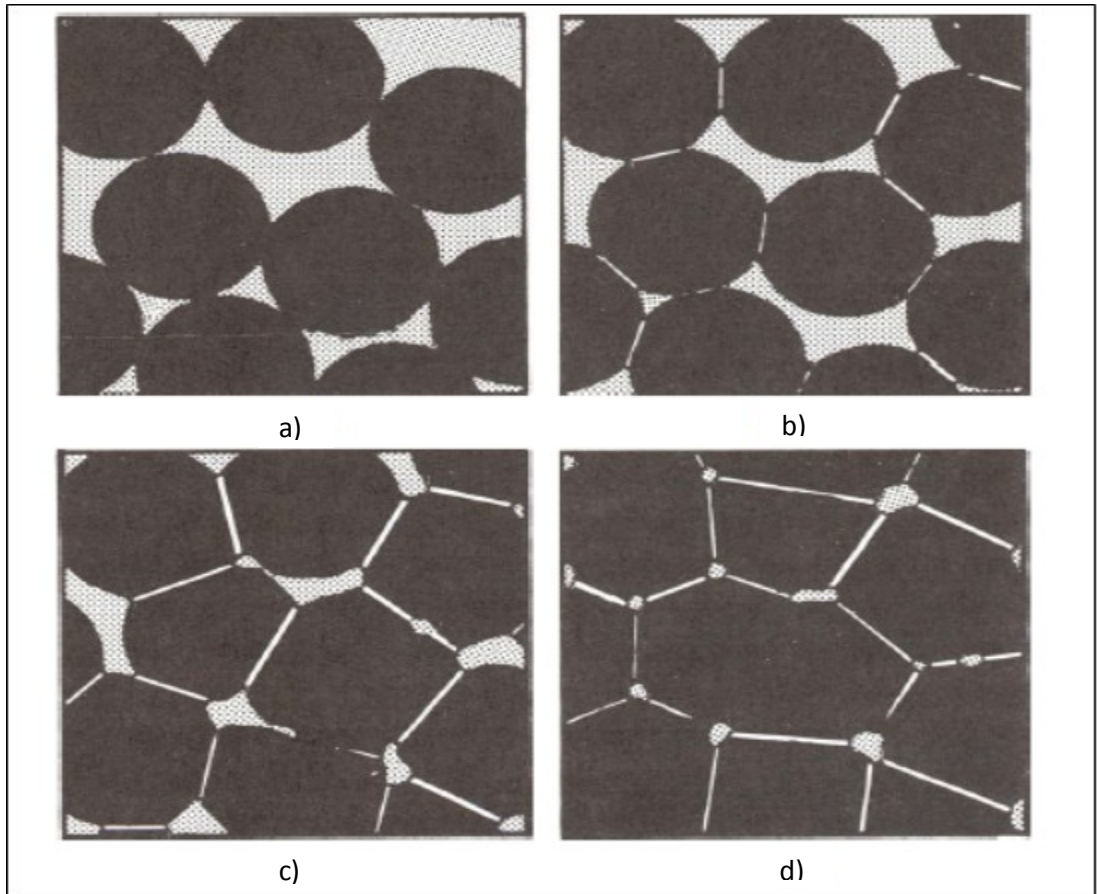
### **2.5.1. Katı Hal Sinterlenmesi**

Katı hal sinterlemesi; katı toz taneciklerinin hiç bir ikinci sıvı faz olmadan yoğunlaşmasıdır. Katı hal sinterlemesinin aşamaları, Tablo 2.5’de verildiği ve Şekil 2.8’de görüldüğü gibi;

- i) Yapışma: Tozların arasında bağ (boyun) oluşması,
- ii) Başlangıç: Boyun büyümesi,
- iii) Ara: Gözeneklerin yuvarlaklaşması ve uzaması,
- iv) Son: Gözeneklerin küçülmesi ve yoğunlaşmasıdır.

Tablo 2.5: Klasik Sinterleme aşamaları.

Aşama	Proses	Yüzey alan kaybı	Yoğunlaşma	Büyüme
a) Yapışma	Temas Oluşturma	En az, eğer yüksek basınçta paketlenmediyse	Yok	Yok
b) Başlangıç	Boyun Büyümesi	Belirgin, %50 kadar kayıp	Başlangıçta küçük	En az
c) Ara	Gözenek Yuvarlaşması ve Uzaması	Neredeyse açık gözeneklerin tamamının kaybı	Belirgin	Tane ve Gözenek çapında büyüme
d) Son	Gözenek Kapanması ve Son Yoğunlaşma	Önemsiz kayıp	Yavaş ve nispi olarak en az	Kapsamlı tane ve gözenek büyümesi



Şekil 2.8: Katı hal sinterleme aşamaları: a)Yapışma, b)Başlangıç safhası, c)Ara aşama ve d)Son aşama.

Bağ oluşumu, atomların yayınması ve bunu takip eden tane sınırlarının oluşumunu içerir. Bağ oluşturma işleminin büyük bir kısmı sinterleme sıcaklığına kadar geçen ısıtma ve sabit sinterleme sıcaklığının ilk zamanlarında oluşur [35].

Boyun büyümesi sinterlenen kütle içerisinde malzeme taşınımını gerektirir, fakat gözeneklerde azalma olmaz. Yani kütlede büzülme olmaz ve gözeneklerin devamlılığını etkilemez. Gözenek kanallarının yuvarlaklaşması ve uzamasında gözenek yüzeylerinden boyun kısmına malzeme (kütle) taşınımıyla gözenekler daha yuvarlaklaşır ve kanallara doğru uzar [35].

Gözenek kapanması ve yoğunlaşmasında gözenekler tamamen kapanır ve daha sonra gözenek küçülmesinin en önemli göstergesi olan sinterlenen parçanın hacimce küçülmesi meydana gelir. Bu olay katı malzemenin gözeneklere, gözeneklerdeki gazların da dış yüzeye hareketini içermektedir [35].

Daha yüksek sıcaklıkta veya daha uzun sürede yapılan sinterlemede tane büyümesi ve gözenek büyümesi olur. Toplam gözenek sayısı azalırken, gözenek yüzdesi değişmez. Dolayısıyla yoğunluk artışı olmaz [35].

Sinterlemede parçaların atomik hareketleri genelde yayınma ağırlıklı oluşmaktadır. Pişirme sırasında birçok kütle taşınım olayı gerçekleşmesine rağmen en önemli ve belirgin olan, yüzey ve hacimsel taşınımlar olmaktadır. Yüzey taşınımlar, buharlaşma-yoğunlaşması, yüzeysel yayınma ve yayınma taşınmasıdır. Hacim taşınımları ise latis yayınması, tane sınırı yayınması ve plastik akıştır [35].

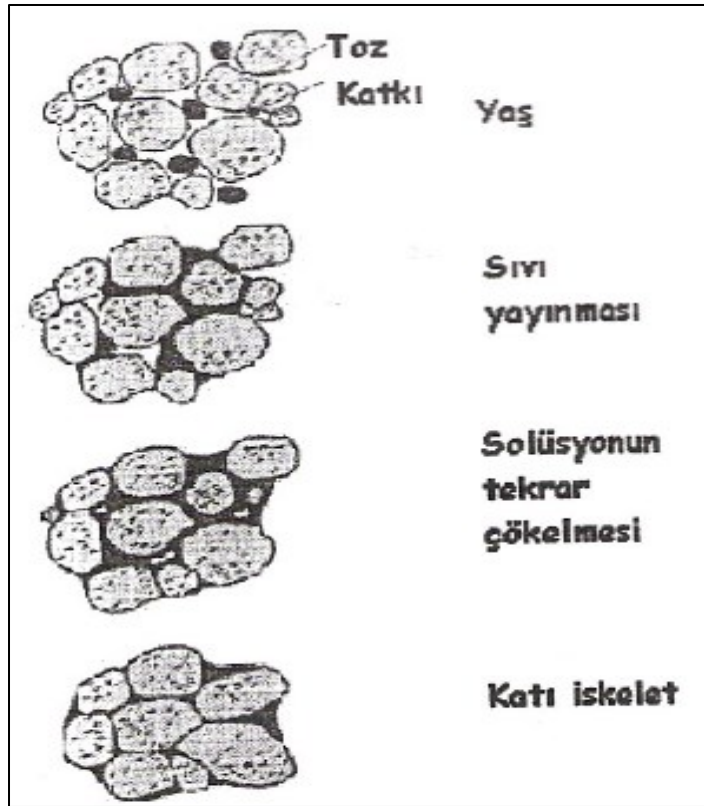
Hacimsel taşınım; yoğunlaşmayı yani büzülmeyi gerçekleştirirken yüzeysel taşınımlar kaynaşmayı sağlayıcı ve tozlar arasındaki bağları kuvvetlendirici etki yapar. Sinterleme aşamasına yardımcı olmak ve/veya taneleri kontrol etmek için tozlara bir takım ilaveler yapılmaktadır. Bunlar istenilen kristal yapıyı stabilize ediciler veya yapı özelliklerini iyileştiricilerdir [35].

### **2.5.2. Sıvı Hal Sinterlenmesi**

Katkıların bir kısmı, düşük sıcaklıkta sıvı faz oluşturarak sinterlemenin hızlandırılmasını sağlamaktadır. Katkılarla toz yüzeylerinde sıvı faz oluşturma gerektiği hızlı sinterlenebilmeye, bir de basınç eklenirse çok daha yoğun parçalar üretmek mümkündür. Sıvı faz sinterlemesi; sinterleme sıcaklığında bir ya da birden

fazla elemanın sıvı faz oluşturmasıdır. Sıvı faz sinterlemesinde şu koşullar oluşmalıdır [35];

- i) Sinterleme sıcaklığında katı ve sıvı faz uzun bir süre bulunmalıdır,
- ii) Katı fazın sıvı faz içinde sınırlı bir çözünürlüğü olmalı,
- iii) Sıvı faz miktarı boyutsal değişimi minimum tutacak kadar az; fakat istenilen yoğunluğu sağlayacak kadar fazla olmalıdır,
- iv) Hızlı yoğunlaşmayı sağlamak için katı faz tozları oldukça küçük olmalıdır,
- v) Sinterlemede katı faz taneleri tamamen sıvı faz ile çevrelenmelidir [35].



Şekil 2.9: Sıvı hal sinterlemesinin aşamaları.

Sıvı hal sinterlemesinin üç temel aşaması vardır [35].

Birinci aşamada (tekrar düzenlenme veya sıvı akışı); sıvı faz içinde taneler önemli ölçülerde hareket etmektedir. Bu hareket tanelerin tekrar düzenlenmesini ve yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Sıvı faz, şekilde verilmiş parçadaki gözeneklerin içine akar ve katı taneleri taşıyarak bu boşlukların yerini alır.

İkinci aşama (çözünme ve tekrar çökme); sadece katı fazın sıvı faz içerisinde çözünürlüğü varsa olur. Bu aşamada yoğunlaşma olur; fakat yoğunlaşma hızı birinci

aşamaya göre daha azdır. Katının dış bükeyliği arttıkça (yani; toz boyutu küçüldükçe) sıvı içindeki katı çözünürlüğü artar ve bunun sonucunda büyük tozlar daha fazla büyüyerek yuvarlaklaşırken, küçük tozlar çözünerek kaybolurlar. Malzeme taşınımı, sıvı faz içerisinde yayınma ile hızlı bir şekilde olur.

Üçüncü aşama; katı faz bağlanması adı verilebilir. Eğer, sıvı fazın katı fazı ıslatması tamamlanmamışsa, katı taneler birbirine değerkler. Bu durumda katı fazın bir iskelet oluşturmasına yol açabilir. Bu durum sinterlemenin ilk aşamasında oluşursa, birinci aşamayı engeller ve hızlı yoğunlaşmayı önler. Bu katı faz sinterlenmesi ve ikinci aşamayla yoğunlaşmanın çok yavaş olacağı da buradan anlaşılır. Eğer sıvı faz, katı fazı ıslatmazsa; sıvı faz, sinterlenen parçalardan dışarı çıkabilir ve parçanın üzerinde damlacıklar halinde görünür, buna “terleme” adı verilir. Eğer, sinterleme sıcaklığında sıvı katı içerisinde çözünüyorsa, maksimum çözünürlük durumunda sıvı faz miktarı azalır ve tükenir. Eğer bu çok çabuk olursa, gerçek sıvı faz sinterlenmesi ve yoğunlaşması olmaz [35].

Sıvı-faz sinterlenmesi, birçok endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılan metalik ve seramik ürünlerinin fabrikasyonunda sıkça kullanılan bir üretim metodudur. Bu üretim metodunun başlıca avantajları;

- i) Düşük sinterleme sıcaklığı,
- ii) Hızlı yoğunlaşma ve homojenleşme,
- iii) Yüksek nihai yoğunluklardır.

Katı parçacıklar arasındaki sıvı faz tarafından meydana getirilen hızlı yayınımdan ötürü, kimyasal homojenleşme sıvı faz sinterlemesi sırasında daha hızlıdır. Oluşan az miktardaki sıvı faz bile sinterleme işlemine önemli derecede katkıda bulunabilmektedir. Fakat yoğunlaşma hızı, yapıda oluşan sıvı faz miktarına bağlıdır ve bu sıvı faz miktarı da sisteme bağlı olarak hacimce %30'lara veya daha fazlalarına kadar olabilmektedir [35].

Sıvı faz sinterlemesinin avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır. Teknik açıdan en önemli avantajı sinterleme işleminin hızlı olmasıdır. Yapıda oluşan sıvı faz, katı hal sinterlemesine nispetle daha hızlı atomik yayınım meydana getirmektedir. Katı parçacıklar sıvı faz tarafından ıslatılmakta, bu ıslatan sıvı fazın etkisiyle ortaya çıkan kılcal kuvvetler parçacıkları birbirine doğru çekmekte ve dıştan bir basınç olmaksızın hızlı pekişme yoğunlaşması meydana gelir. Bu sıvı faz ayrıca,



parçacıklar arasındaki sürtünmeyi azaltarak katı parçacıkların hızlı bir şekilde yeniden düzenlenmelerine olanak sağlar. Bunlara ek olarak; keskin parçacık köşe ve kenarları yüksek kimyasal potansiyele sahip olmalarından dolayı sıvı faz içerisinde çözünmekte böylece daha etkin bir paketleme meydana gelmektedir. Birçok sinterleme sisteminde, daha yüksek emme sıcaklığına sahip faz aynı zamanda daha sert olan fazdır. Bu tür sinterlenmenin sonucunda genellikle, sert faz miktarının fazla olmasına rağmen, sünek davranışa sahip sinterlenmiş iki-fazlı kompozit malzemeler elde edilir [35].

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, hazırlanan kompozisyonlardan tek aşamalı reaksiyon sinterlemesi yöntemi ile çok fazlı alümina–zirkonya–spinel–müllit esaslı seramik kompozitlerin üretimi ve üretilen kompozitlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, karışımlar hazırlanılarak değirmende öğütme işlemi gerçekleştirildikten sonra kurutma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra tozlar granül haline getirilip, şekillendirildikten sonra farklı sıcaklıkta sinterlenen numunelere fiziksel ve mekanik testler uygulanmıştır.

Alümina–zirkonya–spinel–müllit seramik kompozit üretimi amacıyla kompozisyonların hazırlanması için wollastonit, kaolen, kalsine alümina, kuvars, zirkon ve magnezyumlu kil (Mg kili) hammaddeleri kullanılmıştır. Bu hammaddelere ait kimyasal analizler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Hazırlanan kompozisyonların içerdiği hammaddelerin kimyasal analizleri (ağırlıkça %).

Ham Maddeler	Yanma Kaybı	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>
Mg- kili	45,96	5,75	2,24	0,11	0,40	5,36	39,75	0,08	0,05	—
Wollastonit	0,84	51,52	0,91	0,07	0,27	45,22	0,75	0,30	0,11	—
Alumina	0,03	—	99,95	0,01	0,01	—	—	—	—	—
Kaolen	13,14	18,30	36,71	0,63	0,29	0,33	0,09	0,02	0,33	—
Kuvars	0,26	99,04	0,19	0,05	0,08	0,13	0,09	0,04	0,16	—
Zirkon	0,35	32,27	—	—	0,06	—	—	—	—	66,39

#### 3.1. Karışımların Hazırlanması

Alümina–zirkonya–spinel–müllit seramik kompozitlerini oluşturmak üzere dört farklı kompozisyon hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların ağırlık yüzdesi cinsinden kompozisyonları Tablo 3.2’de verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere kompozisyonlarda zirkon miktarı %7.5’luk oranında arttırılmıştır ve kompozisyonun diğer bileşenlerinin oranları da zirkonun artış miktarına göre yeniden hesaplanmıştır.

Tablo 3.2: Hazırlanan kompozisyonların içerdiği hammaddelerin ağırlıkça yüzdeleri (%).

	<b>KK-1</b>	<b>KK-2</b>	<b>KK-3</b>	<b>KK-4</b>
<b>MG – 42</b>	10,15	9,1	8,05	7
<b>Wollastonit</b>	2,175	1,95	1,725	1,5
<b>Alümina</b>	39,15	35,1	31,05	27
<b>Kaolen 187</b>	9,425	8,45	7,475	6,5
<b>Kuvars</b>	11,6	10,4	9,2	8
<b>Zirkon</b>	27,5	35	42,5	50

### 3.2. Öğütme

Tablo 3.1’de verilen değerlere göre hazırlanılan kompozisyonlara öğütme işleminin gerçekleşmesi için belirli oranlarda su ve alümina bilye ilave edilmiştir. Değirmen öğütücü kaplarının içine hammaddeler, su ve alümina bilyeler eklendikten sonra 48 saat süre ile Şekil 3.1’de gösterilen bilyeli değirmende öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: Bilyeli dönerli değirmen.

### 3.3. Tane Boyut Analizi

Öğütme işleminin tamamlanmasından sonra karışımların tane boyutu analizleri için Şekil 3.2’de gösterilen Malvern Mastersizer marka lazer kırınımlı parçacık boyut cihazı kullanılmıştır. Ölçüm için öğütme işlemi tamamlanmış sulu karışımdan az miktar örnek alınmış ve ultrasonik titreşim cihazı yardımıyla tozların çökmesi engellenip mobil halde olmaları sağlandıktan sonra ölçüm cihazının haznesine birkaç damla damlatılarak karışımların tane boyut dağılım analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.2: Lazer kırınımlı Malvern Mastersizer tane boyutu analiz cihazı.

### 3.4. Kurutma

Karışımların öğütme işlemi tamamlanıp tane boyut dağılım analizleri yapıldıktan sonra karışımlar plastik bir kaba aktarılmıştır. Karışımdaki öğütücü bilyelerin öğütülen karışımdan ayrılması için karışım süzgeç yardımıyla süzülerek bir kaba aktarılır. Süzgeç üzerinde kalan bilyelerin üzerinde ki karışımların da geri kazanılması için üzerlerine su püskürtülür. Aynı şekilde porselen değirmen kabının (pota) içinde kalan karışım içinde benzer işlem uygulanır. Sonrasında karışımlar kurutulmak üzere WTC Binder marka etüve yerleştirilir ve 48 saat süre ile 100°C’de kurutulmaya bırakılır. Karışımların kurutulmasında kullanılan etüv Şekil 3.3’te gösterilmektedir.



Şekil 3.3: WTC Binder etüv.

### 3.5. Granülasyon

Tozlar etüvde kurutulduktan sonra tozların şekillendirme aşamasına hazırlanması için granülasyon işlemi yapılır. Granülasyon işlemin amacı tozlara akışkanlık kazandırıp kalıbın içinde homojen dağılım sağlamaktır. Bu amaçla ilk olarak kurumuş olan karışımlar sinterlenmiş bir alümina tokmak yardımıyla ezilir ve sonrasında üzerlerine yaklaşık olarak %5-6 oranında nem içermesi için su püskürtülür. Topak haline getirildikten sonra karışımlar 30 ve 150 mesh numaralı eleklerden geçirilirler. 30 ve 150 mesh numaralı elekler sırasıyla, 600 µm ve 100 µm çapında tozların alt kısma geçmesini sağlayacak boşluklara sahiptir. Bu elekler sayesinde daha ideal boyut aralığına sahip granüller elde edilir. Granülasyon işleminde 600 µm'dan daha kaba olan topaklar üst elekte kalırken granül oluşturmamış tozlar ise en alt kısımda toplama kabında kalırlar. 30 ve 150 mesh

numaralı elekler arasında kalan granüller elde edilmesi istenen granüllerdir. Kullanılan elekler Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4: Tozlardan granül hazırlamak için kullanılan 30 ve 150 mesh numaralı elekler.

### 3.6. Karışımların Şekillendirilmesi

Granül haline getirilmiş tozların sinterleme sonrası analizlerin yapılabilmesi için numuneler hazırlanır. Bu amaçla; her bir sinterleme sıcaklığı için yaklaşık 5 gram ağırlığa sahip on tane (75x5x7 mm boyutunda) çubuklar ve üç tane (31,5 mm çapında) pelet, Carver marka manuel hidrolik presleme makinesi kullanılarak metal kalıplar yardımıyla 2 ton basınç uygulanarak elde edilir. Kullanılan Carver marka manuel hidrolik pres makinesi Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Ayrıca, ısıl genleşme analizi için de 8 gramlık (75x5x7 mm boyutunda) çubuklar yine aynı basınç değeri uygulanarak şekillendirilmiştir.

Presleme yapılırken dikkat edilmesi gereken husus, granüllerin kalıbın içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıdır. Aksi takdirde, sinterlenmiş numunelerin farklı bölgelerinde farklı yoğunluk oluşabilir.



Şekil 3.5: Carver Manuel hidrolik pres.

### 3.7. Numunelerin Sinterlenmesi

Kuru presleme yöntemiyle şekillendirilen numuneler; Nabertherm marka laboratuvar tipi elektrik ısıtmalı kutu fırında sinterlenmişlerdir. Kullanılan laboratuvar tipi fırın Şekil 3.7’de gösterilmiştir.

Sinterleme ısı işlem rejimi 1.kompozisyon için 180°C/saat ısıtma hızıyla ve 1375-1400-1425-1450 ve 1475°C sıcaklıklarda ayrı ayrı 3 saat bekletilme, 2., 3. ve 4. kompozisyonlar için ise yine aynı ısıtma hızıyla 1325-1340-1350-1360 ve 1375 °C sıcaklıklarında 3 saat bekletilme şeklinde programlanmıştır. Ayrıca, sinterleme süresinin oluşan kompozitlerin özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için 2. ve 4. kompozisyondan hazırlanan numuneler 180°C/saat ısıtma hızıyla ve 1350°C sıcaklıkta 1 ve 2 saat bekletilerek sinterlenmiştir.





Şekil 3.6: Numuneleri sinterlemede kullanılan Nabertherm kutu fırın.

### 3.8. Karakterizasyon Teknikleri

Sinterlenen numunelerin; kütleli yoğunluk, % su emme, % pişme çekmesi, elastik modülüs, 3 nokta eğme mukavemeti, mikro sertlik, kırılma tokluğu ve ısıl genişleme analizi testleri yapılmıştır. Mikro yapıda gelişen fazların tespit edilmesi için de X-ışını kırınım analizi (XRD) ile taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir.

#### 3.8.1. XRF Kimyasal Analiz

Değişik oranlarda hammaddeleri içerecek şekilde hazırlanan ve Tablo 3.2’de verilen kurutulmuş toz karışımlarına XRF kimyasal analizi yapılmıştır.

#### 3.8.2. Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümü yapılırken her sinterleme sıcaklığı için hazırlanan sekiz adet çubuğun uzunluk, kalınlık ve genişlik değerleri kumpas



yardımı ile numunelerin 6 farklı yerinden ölçülür ve ortalamaları alınır. Peletlerin boyutları çubuklarda olduğu gibi kalınlıkları mikrometre ve çapları kumpas yardımı ile 6 farklı yerden ölçülüp ortalaması alınarak hesaplanır. Daha sonra hassas terazi ile tüm numunelerin ağırlıkları ölçülür. Numunelerin kütleli yoğunluğunun hesaplanmasında numunelerin kütle ve hacimleri kullanılarak aşağıdaki Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır. Formülde görülen  $d(\text{gr}/\text{cm}^3)$  yoğunluk,  $m$  (gr) kütle ve  $V(\text{cm}^3)$  ise hacmi ifade etmektedir.

$$d = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

### 3.8.3. Su Emme Testi

Sinterlenen numunelerdeki açık porozite miktarını tespit etmeyi sağlayan su emme ölçümünde her bir sinterleme sıcaklığı için üçer adet pelet şeklindeki numuneler soğuk su dolu bir tencereye yerleştirilir. Tencere, bir elektrikli ısıtıcı üzerine konur ve 4 saat süre boyunca  $105^\circ\text{C}$  sıcaklıkta su kaynatılır. Su kaybının çok olması durumuna karşı ara ara gözlemlenir ve gerekli olması durumunda su ilavesi yapılır. Burada suyu kaynatmanın amacı; açık porozitelerin su ile tamamen dolmalarını kolaylaştırmaktır. Toplamda 24 saat süre geçtikten sonra peletler çıkartılır ve nemli kalacak şekilde kurulanırlar. Daha sonra, nemli ağırlıkların ölçümünün yapılması için hassas terazi kullanılır. Sonrasında yüzde su emme ölçümü için yaş ağırlık ve kuru ağırlıklarıyla ilgili aşağıdaki Eşitlik 3.2 ile hesaplama yapılır.

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{\text{yaş ağırlık} - \text{kuru ağırlık}}{\text{kuru ağırlık}} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.8.4. Pişme Çekmesi

Sinterleme sonrası malzemelerdeki boyutsal değişiklikler (boyutlarının ne kadar küçüldüğü gibi) hesaplanır. Bunun için her bir peletin sinterleme öncesi çap değeri ile sinterleme sonrası çap değerlerinden yararlanılarak aşağıdaki Eşitlik 3.3'den faydalanılır. Her pişmemiş numunenin çapları birbirine eşit ve 31,5 mm olup presle şekillendirme de kullanılan kalıbın çap değerine eşittir.

$$\% \text{ Pişme Çekmesi} = \frac{\text{ilk çap} - \text{son çap}}{\text{ilk çap}} \times 100 \quad (3.3)$$

### 3.8.5. Elastik Modülüs

Malzemenin elastik modülü, o malzemenin atomlar arasındaki kimyasal bağ mukavemeti ile ilişkilidir. Elastik modül malzemenin mekanik özellikleri üzerine etki eder. Elastik modül (E) gerilme-gerinme eğrisinin eğimi ile ifade edilir. Elastik uzama miktarı, malzemenin atomik bağ mukavemetine, gerinme ve sıcaklığına bağlıdır. Sıcaklık artışıyla elastik modül değerinde azalma görülür. Bunun sebebi termal genişlemeyle birlikte atomlar arasındaki mesafenin artmasıdır. Malzemenin yoğunluğu elastik modül değerini etkiler. Yapıda gözenek bulunması elastik modülün düşmesine neden olur.

Sinterlenmiş numunelerin elastisite modülü oda sıcaklığında ASTM C1259-94 standartlarına dayanarak rezonans frekans modeliyle Grindo-Sonic model cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılan Grindo Sonic frekans ölçüm cihazı Şekil 3.9'de gösterilmiştir. Bu cihaz ile elastisite modülü ölçümü ve değer hesaplanması, numuneler üzerinde oluşturulan sesin frekansının tespit edilmesi ve hesaplama ile geliştirilen eşitlikte numuneler ile ilgili diğer parametrelerin kullanılması ile gerçekleştirilmektedir.

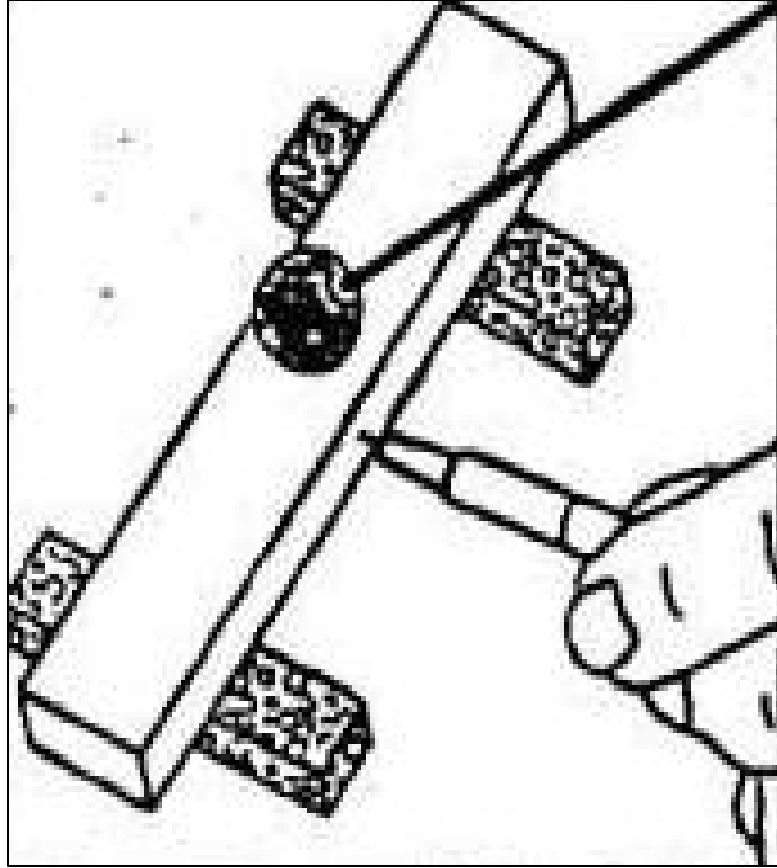


Şekil 3.7: Grindo Sonic frekans ölçüm cihazı.

Bu sistemde çubuklar iki destek üzerine yerleştirilir. Çubukların uzunluklarına bağlı olarak destekler arası mesafe değişmektedir. Destekler arası mesafenin hesaplanması için kullanılan matematiksel ifade Eşitlik 3.4'te gösterilmiştir.

$$X = L \times 0.552 \quad (3.4)$$

Eşitlikte 3.4'te x destekler arası mesafe ve L çubukların uzunluğunu göstermektedir. Destekler arası mesafe kumpas yardımıyla ölçülür ve ayarlanır. Sonrasında çubuk destekler üzerine yerleştirilir ve ucunda çelik bilye içeren bir tokmak yardımıyla üzerlerine vurulurken algılayıcı yardımıyla da çıkardığı sesin frekansı tespit edilir. Alınan frekansın doğru olduğundan emin olunması amacıyla her bir çubukta birkaç kez frekans değerleri alınır ve aynı değerlerin elde edilmediğine bakılır. Yapılan bu uygulamanın şematik gösterimi Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.8: Frekans Ölçüm Yöntemi.

Frekans değeri ölçüldükten sonra Eşitlik 3.5 ile elastik modülüs değeri hesaplanır.

$$E = 0,9465 \left( \frac{m \times f^2}{b} \right) \left( \frac{l^3}{t^3} \right) \times T_1 \quad (3.5)$$

Burada E elastik modülü (GPa), f frekans (Hz), m çubuk kütlesi (gr), l çubuğun uzunluğunu (mm), t çubuğun kalınlığını (mm) ve  $T_1$  ise geometrik faktörü ifade etmektedir.

### 3.8.6. Üç Nokta Eğme Testi

Numunelerin eğilme mukavemet değeri, genellikle üç nokta eğme testi ile belirlenir. Her bir sinterleme sıcaklığı için 8 adet hazırlanan numunelerin eğilme mukavemetleri Şekil 3.9'da görülen 5569 model Instron cihazı ile ölçülmüş ve ortalamaları alınmıştır. ASTM C1161-90 standartlarına dayanarak destekler arası mesafe 50 mm olarak hazırlanan ve Şekil 3.10'da eğme test düzeneği üzerine yerleştirilen numunelere yükün uygulanma hızı da 1 mm/dakika olarak belirlenmiştir. Malzemenin uygulandığı orta noktada eğilmeye karşı zorlanma daha fazla olduğundan elastik şekil değişimine başlaması ilk bu noktada meydana gelmektedir. Numunenin kırıldığı andaki maksimum yük, kırılma yükü olarak kabul edilmiş ve numunenin eğme mukavemeti de bu yük değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Eğilme mukavemet değerlerinin hesaplanmasında kullanılan formül Eşitlik 3.6'da verilmiştir.

$$\sigma = \frac{(3 \times P \times L)}{2 \times a^2 \times b} \quad (3.6)$$

- $\sigma$  = Eğilme mukavemeti (MPa)
- P = Uygulanan Yük (N)
- L = Destekler arası mesafe (mm)
- a = Numunenin kalınlığı (mm)
- b = Numunenin genişliği (mm)



Şekil 3.9: Eğilme mukavemetinin ölçülmesinde kullanılan Instron 5569 üç nokta eğme cihazı.



Şekil 3.10: Üç nokta eğme test düzeneği.

### 3.8.7. Mikro Sertlik Ölçümü

Mikro sertlik cihazı, üretilen numunelerin hem mikro sertliklerinin hem de tokluklarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler üzerine 5, 10 ve 20 kg yük uygulanarak oluşturulan çentik izlerinden ölçümler alınmıştır. Her numune için her yük en az 10 kez uygulanmış ve elmas ucun meydana getirdiği izin köşegenleri arasındaki mesafeler ölçülerek sertlik değerleri bulunmuştur. Bu ölçümler için Şekil 3.11’de görülen Instron Volpert Series 2100 marka mikro sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.11: Instron Series 2100 marka sertlik ölçüm cihazı.

### 3.8.8. Vickers İndent Yöntemi ile Kırılma Tokluğu Ölçümleri

Ölçüm için SEM analizi için hazırlanan numuneler kullanılmıştır. Numunelerden 5, 10 ve 20 kg yük kullanılarak yapılan çentik izlerinden ölçümler alınmıştır. Bu ölçümler için Instron Series 2100 marka mikro sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. İndent yöntemi ile kırılma tokluğunun belirlenmesinde; uygulanan yük, piramit ucun numunede bıraktığı izin alanı, malzemenin sertliği ve elastik

modül değerine ve de oluşan çatlak boyuna bağlı olarak tokluk hesabı yapılmıştır. Kırılma tokluğu hesaplamaları, yaygın olarak kullanılan aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır [36].

$$K_{IC} = 9.052 \times 10^{-3} H^{0.6} E^{0.4} dl^{(-0.5)} \quad (3.7)$$

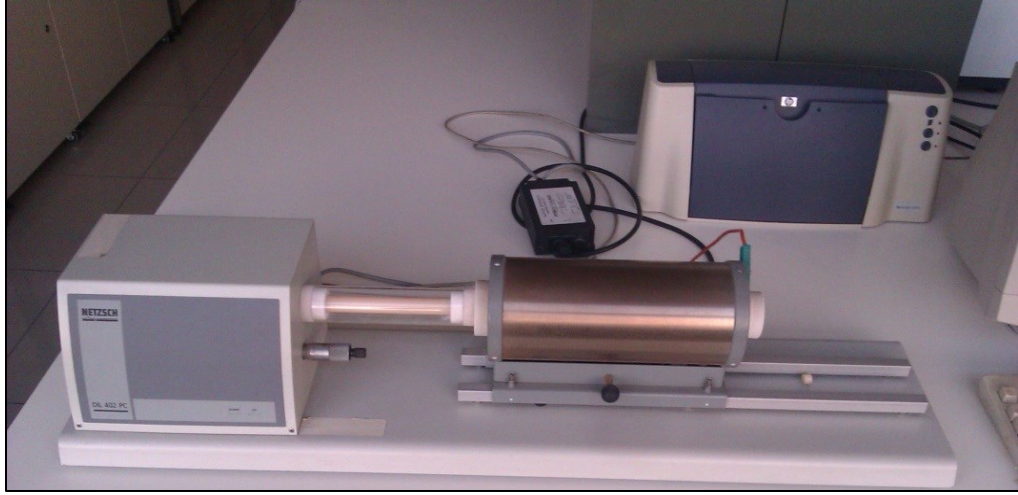
- H = Malzemenin Sertliği (GPa)
- E = Malzemenin Elastik Modülü (GPa)
- d = İndent izinin diyagonal uzunluğu (m)
- l = Çatlak Boyu (m)
- $K_{IC}$  = Kırılma Tokluğu ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )

### 3.8.9. Isıl Genleşme Ölçümü

Numunenin birim sıcaklık değişimine bağlı olarak uzunluğundaki değişme miktarını belirlemek amacıyla kullanılan dilatometre cihazı iki bölümden oluşmaktadır. Bunlar; numunenin ısıtıldığı fırın ve lineer değişkenli diferansiyel transistör. Isıtılan numunedeki genleşme ve büzülme miktarları transistör aracılığıyla elektrik sinyaline dönüştürülerek cihazdan bilgisayara aktarılır ve alüminadan yapılmış standart parçanın genleşme değerleriyle karşılaştırılarak genleşme katsayısı elde edilir.

Isıl genleşme katsayısı bir malzemenin ısının etkisiyle ne kadar genişlediğinin miktarının belirlenebilmesi için kullanılan katsayıdır. Isıl genleşmeyi bir malzemenin birim hacminin, birim sıcaklık başına boyutsal değişimi olarak tanımlayabiliriz. Numunelerin ısı genleşme davranışı NETZSCH DIL402 marka dilatometre yardımıyla ölçülmüştür ve bu cihaz Şekil 3.12’de gösterilmiştir.

Malzemenin sıcaklığı arttığı zaman moleküler bağ uzunlukları da artar ve atomlar arası mesafenin değişmesi sonucu malzemenin hacmi de değişmiş olur. Bu deneyin uygulanabilmesi için daha önce şekillendirme işleminde hazırlanmış olan 8 gramlık çubuklar kullanılmıştır. Çubuklar SiC’lü (Silisyum karbür) zımpara kâğıtları yardımıyla kenarları yuvarlanarak 5-6 mm arasında bir çapa sahip silindir şekline getirilmişlerdir. Boyları ise deneyin yapılabilmesi için 25-26 mm arasına indirilmiştir.



Şekil 3.12: NIETZSCH DIL402 marka dilatometre.

Test sonuçlarının doğru çıkması amacıyla çubuğun her iki ucu da birbirine paralel olacak şekilde zımparalanmıştır. Numunelerin ısıl genişleme davranışı 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığı ile 800 °C arasında belirlenmiştir ve elde edilen grafik üzerinden ısıl genişleme katsayıları 50-800°C arası için eğrinin eğimi alınarak hesaplanmıştır.

### 3.8.10. X Işınları Kırınımı Analizi

Sinterleme sırasında numunelerin mikroyapısında gelişen kristal fazların tespiti X-ışını kırınım indisi metodu ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizi temelde kırınım prensibine dayanır. Oluşturulan X ışınları numune yüzeyine çarparak Bragg yasasına göre yansır. Başlangıç X ışını ve geri dönen X ışını arasındaki şiddet ve açı farkı faz özelliklerini ortaya koyar. Elde edilen kırınım indisi pikleri malzemenin hangi fazlardan meydana geldiğinin belirlenmesinde kullanılır. Kristaller tarafından X-ışını kırınımı Bragg yasası ile olur (Eşitlik 3.8):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.8)$$

- $d$  = Kristal Düzlemler Arası Mesafe
- $\lambda$  = X-ışınları Dalga Boyu
- $n$  = Yansıma Derecesi
- $\theta$  = Kırınım Açısı



Uygulanan her bir sinterleme sıcaklığı için numunelerin XRD analizi; Rigaku D-max marka 2200 serisi cihazla gerçekleştirilmiştir. Kullanılan Rigaku D-max 2200 marka cihaz Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Rigaku D-max 2200 serisi XRD cihazı.

Analiz sırasında Cu-K $\alpha$  radyasyonu kullanılan tüpün voltajı 40 kV ve akımı 40 mA olarak ayarlanmıştır. Numuneler 2°C/dakika tarama hızında ve 0,1 tarama kademesinde 5-70 ° arasında taramaya tabi tutulmuştur. Farklı açılı ve şiddetlerde açığa çıkan piklere karşılık gelen düzlemler ve düzlemler arası mesafe değeri söz konusu olan kristallere ait standart (J.C.P.D.S Joint Community for Powder Diffraction Standart) değerleri ile karşılaştırılarak mikro yapıda gelişen mevcut kristal fazların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

### 3.8.11. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Sinterlenmiş numunelerin mikroyapılarındaki fazların ve mikroyapıda oluşan gözeneklerin yapısını ve mikroyapıdaki dağılımlarını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile görüntü ve elementel analizi yapılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüsünü elde etmek için öncelikle numunelerin yüzeylerinin hazırlanması gerekmektedir. Bu işlem için kullanılan numuneler; üç nokta eğme testinde kırılan numuneler olup, boyları hassas testerede uygun biçimde kısaltılmıştır. Numuneler kalıp içerisine yerleştirildikten sonra kalıba almak için

epoksi reçine ve sertleştiriciden oluşan bir karışım hazırlanmıştır. Epoksi reçineden 12 gram, sertleştiriciden 3 gram kullanılmıştır. Kalıp malzemeleri homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra kalıba dökülmüş ve sertleşmesi için 24 saat süre ile bekletilmiş ve işlem tamamlandıktan sonra kalıplardan numuneler çıkarılmıştır.

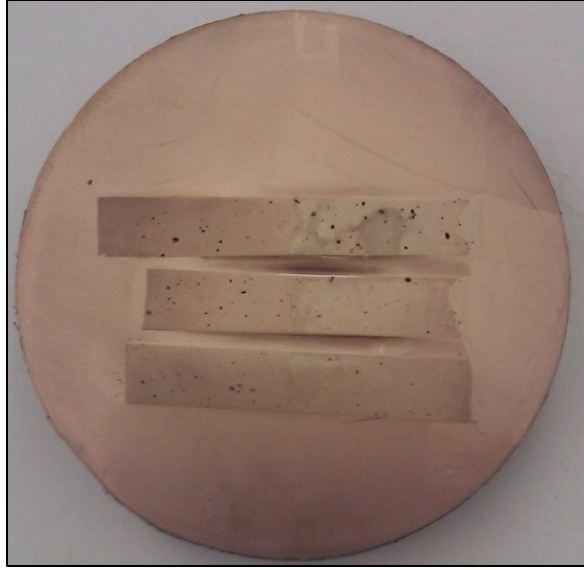
Daha sonra numunelerin yüzeyi mikro yapı analizinin yapılabilmesi için uygun hale getirilmesi amacıyla zımparalama ve parlatma işlemine geçilmiştir. Numuneler Şekil 3.14'teki Struers RotoPol-11 marka zımpara-parlatma makinesi ile zımparalanmıştır. Numuneler sırasıyla 120, 200, 320, 500, 800, 1000 ve 1200'lük zımparalarla zımparalanmış ve yüzeydeki çizikler yok edilmeye çalışılmıştır. Zımparalama işleminde olduğu gibi, parlatma işlemi de bir önceki kademedeki oluşan hasarı gidermelidir. Bu işlem, gittikçe incelen tane boyutlarındaki aşındırıcı parçacıklar kullanılarak sağlanır. Numunelerdeki çiziklerden kurtulduğunun anlaşılması için her bir zımpara aşamasından sonra numune yüzeyi optik mikroskop yardımıyla incelenmiştir.



Şekil 3.14: Struers RotoPol-11 zımpara-parlatma makinesi.

Numuneler zımpara işleminden geçip her kademedeki optik mikroskop yardımı ile incelendikten sonra eğer yüzeyin yeteri kadar düzgün olduğu ve çiziklerin giderildiği sonucuna varılırsa numunelere parlatma işlemi uygulanır. Bu aşamada parlatma için parlatma çuhası, elmas tozu içeren solüsyon ve çuha üzerinde homojen temasın sağlanabilmesi ve ısınmanın engellenmesi amacıyla yağlı organik bir sıvı

malzeme kullanılır. Numunelerin yüzeyindeki gözeneklerin yapısı, dağılımı ve boyutunu görmek dışında yapısında bulunan fazlarında görülebilmesi amacıyla son olarak numunelere kimyasal ve termal dağlama işlemleri uygulanır. Bu amaçla her bir numunenin yarısı bantlanır ve dağlama reaktifinden etkilenmesi engellenmiş olur. Tüm numuneler %3'lük hidroflorik asit (HF) solüsyonunda 2 ve 5 dakika süresince kimyasal dağlama yapılmıştır. Daha sonrasında numuneler asitli çözeltiden çıkartılıp saf su yıkanır ve durulanır ve akabinde yüzeydeki bantlar çıkartılır. Termal dağlama işlemi ise sadece 2.kompozisyon için 1360°C sıcaklıkta sinterlenen numunelere ve 3.kompozisyon için 1340°C sıcaklıkta sinterlenen numunelere 1310°C sıcaklıkta 180 °C/saat ısıtma hızı ve 300°C/saat soğutma hızı ile 24 dakika boyunca bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Son olarak da Şekil 3.15'te yer alan numuneler mikroyapıları incelenmek üzere Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobuna gönderilmiştir.



Şekil 3.15: SEM analizi için hazırlanan numuneler.

SEM analizi yapılarak numunelerin mikroyapılarının karakterize edilmesinden sonra EDS detektörü ile farklı faz bölgelerinin elementel analizi ve element dağılım haritalaması yapılmıştır.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde; hazırlanan kompozisyonlardan tek aşamalı reaksiyon sinterlemesi yöntemi ile üretilen çok fazlı alümina–zirkonya–spinel–müllitesaslı seramik kompozitlerin sinterleme davranışları ve mekanik özellikleri üzerine olan etkisinin ortaya çıkarılması için bir önceki bölümde anlatılan deneysel metotlar kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlar arasında ilişki kurulmasına dair yorumlara yer verilecektir.

Mevcut çalışmada, farklı oranlarda hammadde içererek hazırlanan 4 farklı kompozisyon 180 °C/saat ısıtma hızında 1325 °C ile 1475 °C arasında değişen sıcaklıklarda; her sıcaklık için 5 gramlık 8 adet çubuk ve 3 adet pelet, termal genleşme analizi için de 8 gramlık 1 adet çubuk şeklindeki numuneler 3 saat süresince sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Ayrıca sinterleme süresinin etkisini anlamak amacıyla ayrıca 2. ve 4. kompozisyondan 8 adet çubuk ve 3 adet pelet 1350°C sıcaklıkta 1 ve 2 saat süre ile sinterlenmiştir. Sinterlenmiş numunelere daha sonra fiziksel, mekanik ve mikro yapı incelemesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve kompozisyon içeriğinin seramik kompozit bünyesinin davranış özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

### 4.1. XRF Kimyasal Analiz

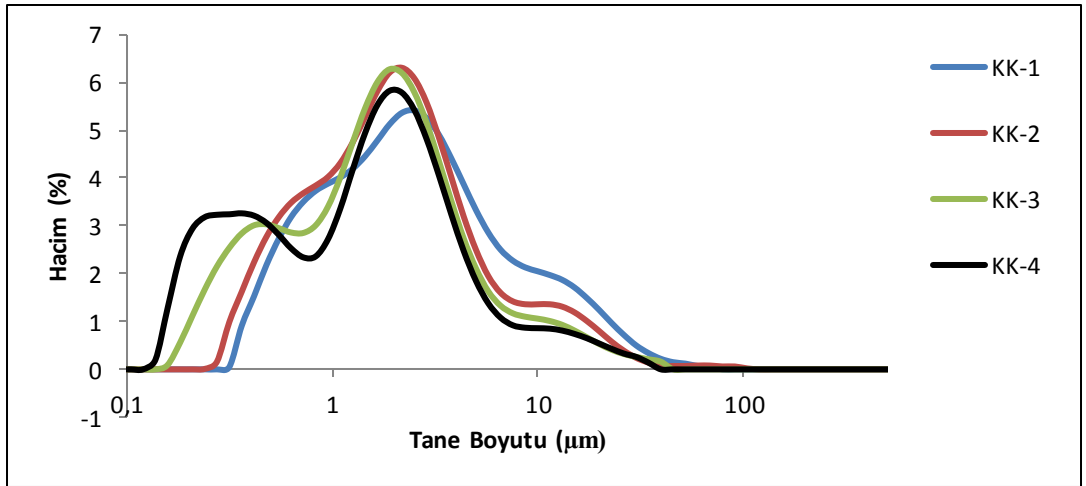
Tablo 4.1: Kompozisyonların XRF kimyasal analizi.

% Ağ.	KK-1	KK-2	KK-3	KK-4
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	45,19	40,08	38,79	37,69
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	23,14	28,78	30,75	32,35
<b>SiO<sub>2</sub></b>	22,99	14,4	16,4	16,8
<b>MgO</b>	4,65	4,16	4,10	3,84
<b>CaO</b>	1,76	5,96	5,35	4,97
<b>HfO<sub>2</sub></b>	1,669	2,152	0,451	0,481
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,191	0,200	0,193	0,168
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,189	0,164	0,134	0,128
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,115	0,120	0,143	0,117
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,110	4,03	3,69	3,33
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	-	0,002	-
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	-	-	0,159

Değişik oranlarda hammaddeleri içerecek şekilde hazırlanan ve Tablo 3.2’de verilen kompozisyonların XRF analizi sonuçlarına göre kimyasal analizi Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Kompozisyonların XRF analizi sonuçlarında;  $ZrO_2$  miktarının arttığı,  $Al_2O_3$  miktarının azaldığı görülmektedir. Öğütme sonrası ayrıca ağırlıkça CaO oranının 2., 3. ve 4. kompozisyonlarda yüksek ve yakın değerlerde olduğu, 1. kompozisyonda ise daha düşük olduğu görülmektedir.

## 4.2. Tane Boyut Analizi

Değişen oranlarda hammadde içeren kompozisyonların 48 saat sulu öğütme işlemine tabi tutulmalarından sonra ölçüm sonucu sahip oldukları tane boyut dağılım grafikleri Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1: Hammadde karışımlarının öğütme sonrası tane boyut dağılım grafiği.

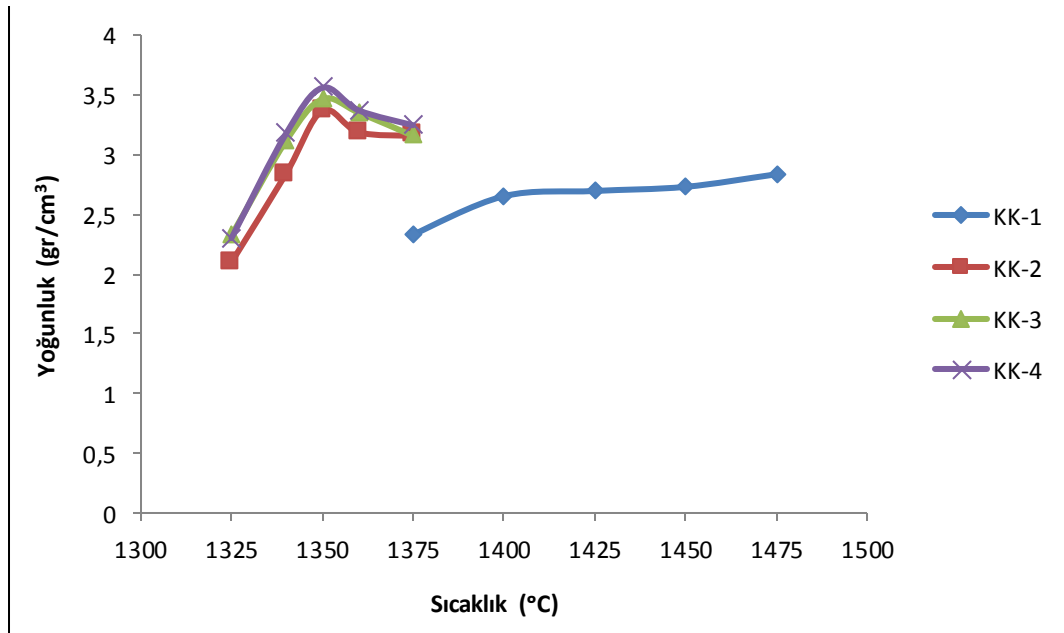
Tüm kompozisyonlarda üç-gruplu (ince, orta ve kaba) tane boyut dağılımı elde edilmiştir. KK-1 ve KK-2 kodlu kompozisyonların ince ve orta taneli parçacıklar arasındaki oran yaklaşık 1/4 iken KK-3 ve KK-4 kodlu kompozisyonlarda bu oran 1/10’a kadar artmıştır. Öğütme işlemine tabi tutulan tüm kompozisyonlarda, grafiklerden de görüldüğü üzere, 10 ile 50 µm arasındaki tanelerin oluşturduğu bir kuyruk bir kısmı mevcuttur. Bu bölgede yer alan parçacıklar kaba taneli kısmı oluşturmaktadır. Öğütülen kompozisyonların ortalama tane boyutu değerleri, Tablo 4.2’de listelendiği üzere, yaklaşık 2 µm civarındadır.

Tablo 4.2: Hazırlanan kompozisyonların tane boyutları.

	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
<b>KK-1</b>	0,616	2,210	11,051
<b>KK-2</b>	0,606	2,080	8,916
<b>KK-3</b>	0,398	1,810	6,595
<b>KK-4</b>	0,276	1,609	5,683

### 4.3. Yoğunluk Kazanımı

Farklı hammadde içeriklerinde hazırlanan bünyelerden üretilen üçer adet pelet şeklindeki numunelerin farklı sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kazandıkları yoğunluk değişimleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda genel itibarıyla KK-1 kodlu kompozisyondan üretilen numunelerin sinterlenmesi için 1375 ile 1475°C aralığındaki sıcaklıklar gerekli iken KK-2, 3 ve 4 nolu kompozisyonlar için 1325 ile 1375°C aralığındaki sıcaklıkların yeterli olduğu tespit edilmiştir.

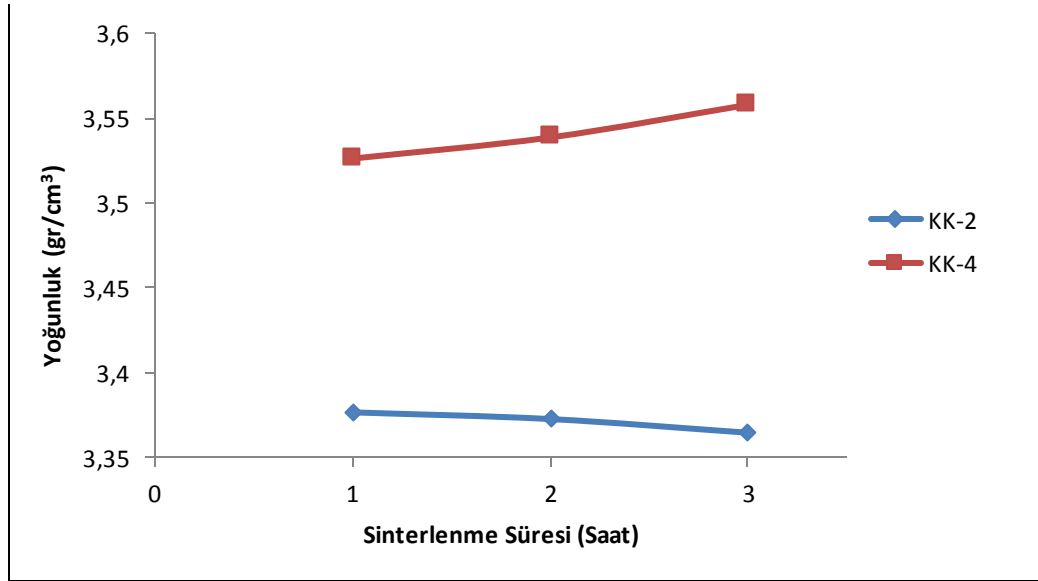


Şekil 4.2: Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değişimi.

Şekil 4. 2’deki 3 saat süresince sinterlenen KK-1 numunelerinin yoğunluk sonuçları incelendiğinde; sıcaklıkla artışı ile beraber numunelerin yoğunluk

değerlerinde devamlı bir artış olduğu ve 1475°C’de maksimum yoğunluk değerine ulaşıldığı anlaşılmaktadır. KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerin grafiklerinde ise 1350°C sıcaklığa kadar yoğunluk değerlerinde görece artış olmakta ancak, daha yüksek sıcaklıklarda ise yoğunluk değerlerinde görece bir azalma görülmektedir. KK-2, KK-3 ve KK-4 kompozisyonları için maksimum yoğunluk değerleri 1350°C sıcaklığında elde edilmiştir. 1.kompozisyonun yoğunluk değerlerinin düşük olmasının nedeni; artan CaO miktarının 2., 3. ve 4. kompozisyonda sıvı faz sinterlemeyi etkilemesidir.

Yoğunluk değerlerinin sinterleme süresi ile olan ilişkisini görmek için KK-2 ve KK-4 kodlu kompozisyonlardan üretilen numuneler 1350°C’de 1 ile 3 saat arasında değişen sürelerde sinterlenmişlerdir. KK-2 ve KK-4 kodlu kompozisyonların sinterleme süresine bağlı olarak yoğunluk değerleri değişimlerini gösteren grafik Şekil 4.3’te verilmiştir. Sinterleme süresinin uzaması ile birlikte KK-2 numunesinin yoğunluğu düşmekte, KK-4 numunesinin yoğunluğu ise artmaktadır.



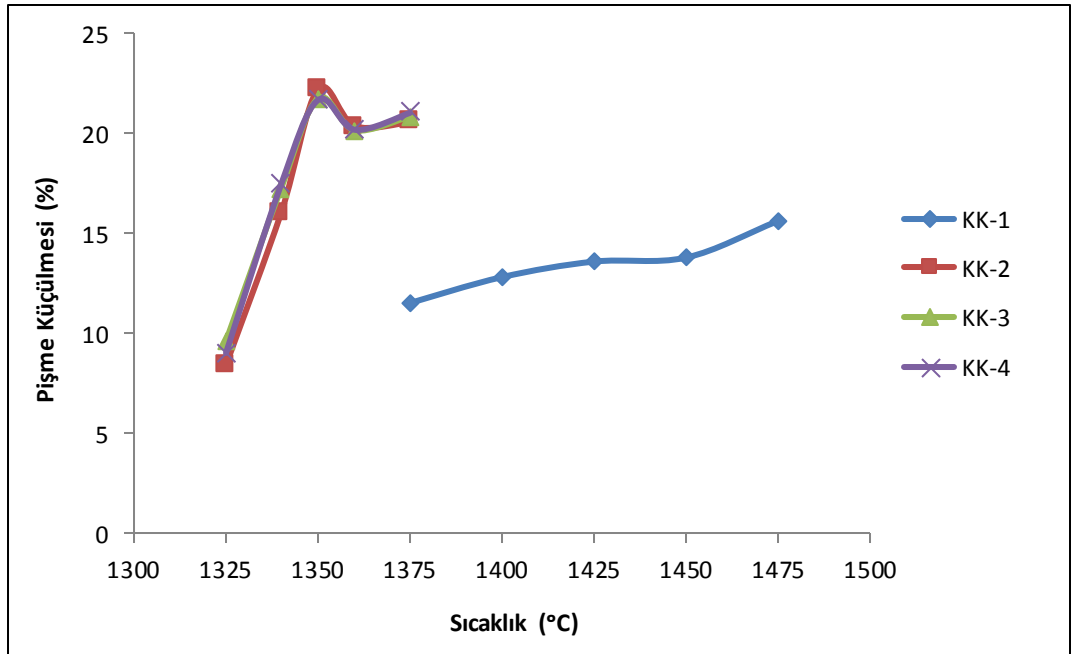
Şekil 4.3: 1350°C sıcaklıkta sinterleme süresine bağlı olarak yoğunluk değişimi.

#### 4.4. Pişme Çekmesi

Pişme çekmesi, sinterleme öncesinde şekillendirilen seramik ürünündeki taneciklerin paketlenme oranına ve kompozisyonda kullanılan hammaddelerin sinterleme sırasında meydana gelen reaksiyonlar neticesinde uğradıkları ağırlık kayıplarına da bağlı olarak farklı oranda değişen miktarlarda meydana gelebilir.

Sinterleme işlemi sırasında numunenin boyutlarında meydana gelen küçülme miktarı, numunelerin sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası boyutlarının ölçülmesiyle hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak farklı oranlarda hammadde içeren kompozisyonlardan üretilen ve değişik sıcaklıklarda sinterlenen üçer adet pelet şeklindeki numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gösterdikleri pişme çekmesi davranışları Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

Şekil 4.4'te görülen grafiğe göre; ortaya çıkan sonuçlar yoğunluk kazanım sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Yoğunluk sonuçlarında olduğu gibi sıcaklığın artması ile beraber KK-1 numunesinde pişme küçülmesi artmaktadır ve 1475°C'de maksimum değer olan %15'e ulaşmaktadır.

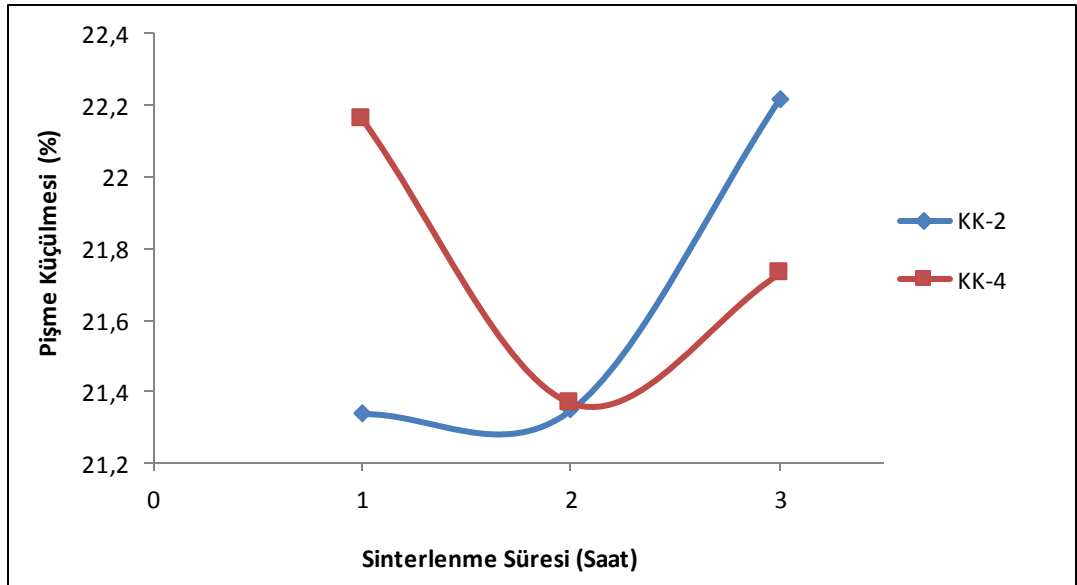


Şekil 4.4: Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak pişme küçülmesi değerleri.

KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinde de yoğunluk kazanımına benzer şekilde pişme küçülmesi değerleri 1350°C'ye kadar artmakta, daha sonra sıcaklığın artmasına bağlı olarak önce hızlıca azalmakta ve daha sonra belirli değer aralığında kalmaktadır. KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinde pişme çekmesi miktarı KK-1 numunelerine göre yaklaşık %50 kadar daha fazla meydana gelmiştir. Maksimum pişme küçülme miktarı 1350°C sıcaklıkta KK-2 numunesinde %22,22 olarak ölçülmüştür.



KK-2 ve KK-4 kompozisyonları için pişme küçülmesinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Şekil 4.5'te verilmiştir. KK-2 ve KK-4 numunelerinin 1350°C sıcaklıkta değişen sürelerde sinterlenmesi sonucunda; KK-2 kompozisyonuna ait numunelerin pişme çekmesi; sinterleme süresinin artmasına bağlı olarak artmakta iken KK-4 kompozisyonuna ait numunelerde sinterleme süresinin artmasına bağlı olarak önce bir miktar azalma ve daha sonra az miktarda bir yükselme görülmüştür. 1 saat sinterleme sonucunda maksimum çekilme miktarı elde edilmiştir. 2 saat sinterlenmesi sonucunda ise minimum çekme miktarı elde edilmiştir. 3 saat sinterlenmesi sonucunda ise 1 ve 2 saat arasında bir pişme çekmesi elde edilmiştir.

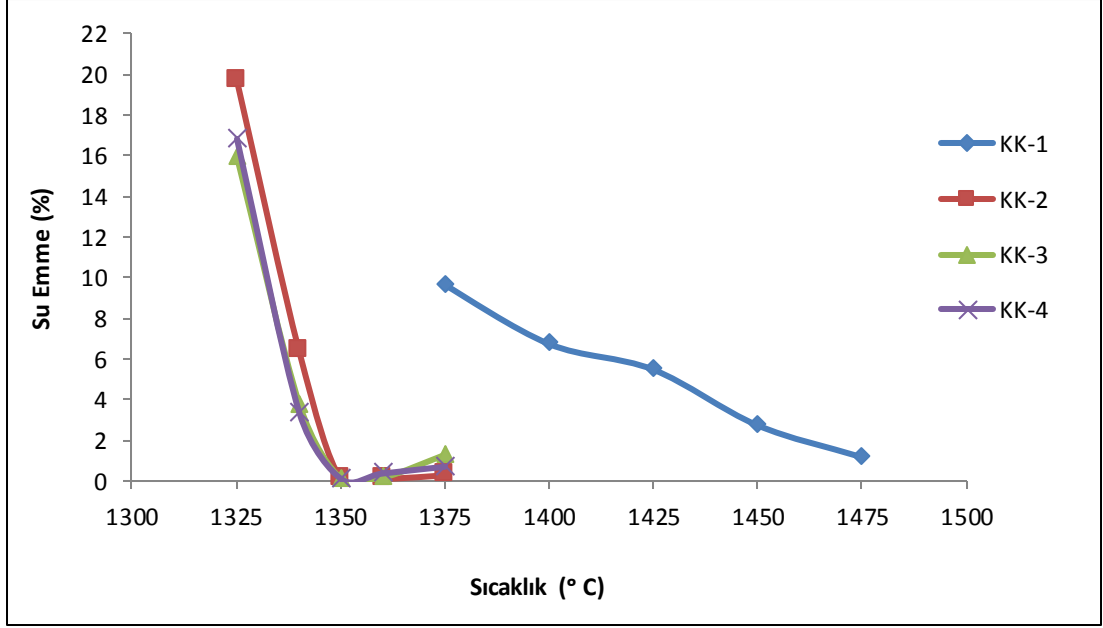


Şekil 4.5: 1350°C sıcaklıkta sinterleme süresine bağlı olarak pişme küçülmesi değişimi.

#### 4.5. Su Emme

Numuneler üzerinden yoğunluk ve pişme çekmesi ölçümleri yapıldıktan sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş peletlere su emme testi uygulanmıştır. Su içerisine peletler yerleştirilmiş ve su belli bir süre kaynatılmıştır. Bu sayede açık gözeneklere su daha rahat nüfuz etmiştir. Su emme sonuçları malzemenin ne kadar miktarda açık gözeneğe sahip olduğunu gösterir.

Farklı kompozisyonlardan üretilen ve değişik sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin sergilediği su emme davranışı Şekil 4.6'da görülmektedir.

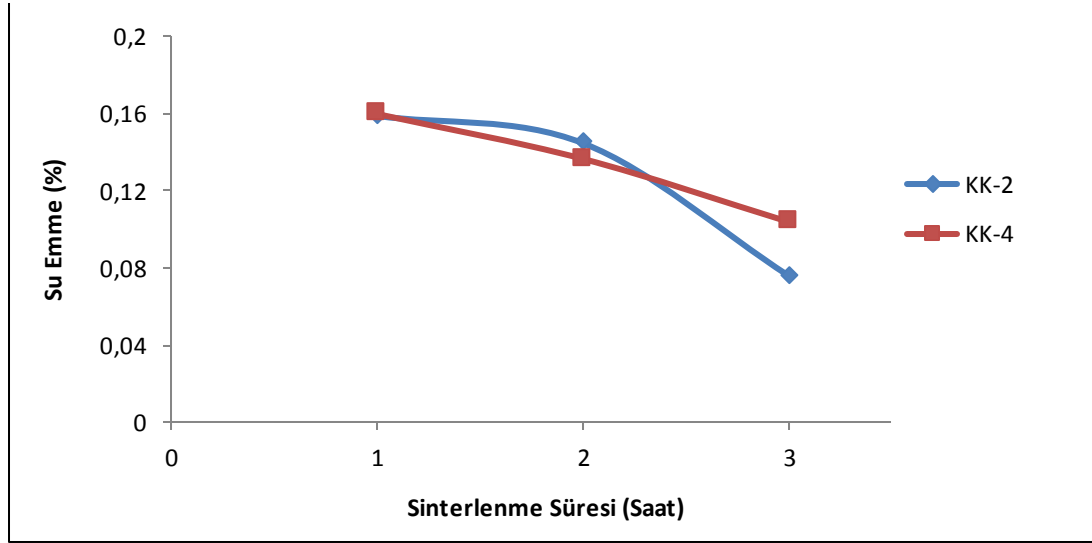


Şekil 4.6: Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen % su emme değerleri.

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere KK-1 numunesinin su emme değerleri; yoğunluk sonuçlarında olduğu gibi sıcaklık artışı ile beraber sürekli olarak azalmaktadır. Ancak, yoğunluk değerinin maksimuma ulaştığı sıcaklıkta (1475°C) dahi su emme değeri sıfır düzeyine ulaşmamıştır yani; açık gözenekler tamamıyla yok olmamıştır. KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinde ise su emme değerleri öncelikle sıcaklığın artmasıyla azalmakta, sıcaklık 1350°C'ye ulaştığında tüm açık gözenekler yok olmakta ve su emme değeri sıfıra ulaşmaktadır. Daha sonra sıcaklığın yükselmesi ile birlikte su emme değeri tekrar bir miktar yükselme eğilimi göstermektedir. Su emme değerinin sıfıra ulaştıktan sonra yeniden yükselmesi yok olan açık gözeneklerin tekrar oluşması anlamına gelmez. Su emme değeri; numune bünyesinde mevcut olan gazların sinterleme sırasında sıcaklığın artması ile beraber numune yüzeyine ulaşması ve atmosferik basınç etkisiyle patlamasından dolayı oluşan krater şekilli boşluklara kaynama sırasında suyun girmesinden dolayıdır. Şekil 4.6'daki grafikler incelendiğinde su emme değeri açısından en iyi sonucun KK-2 numunesinden elde edildiği açıkça anlaşılabilir. Su emme değerleri; KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinde 1350°C sıcaklıkta %0,5'in altına düşmektedir.

Sinterlenme süresi ile su emme değerinin ilişkisi incelendiğinde ise; Şekil 4.7'de gösterildiği üzere KK-2 ve KK-4 numunesinde 1350°C'de sinterleme sıcaklığında süresinin uzaması ile birlikte su emme değerleri azalma göstermektedir.

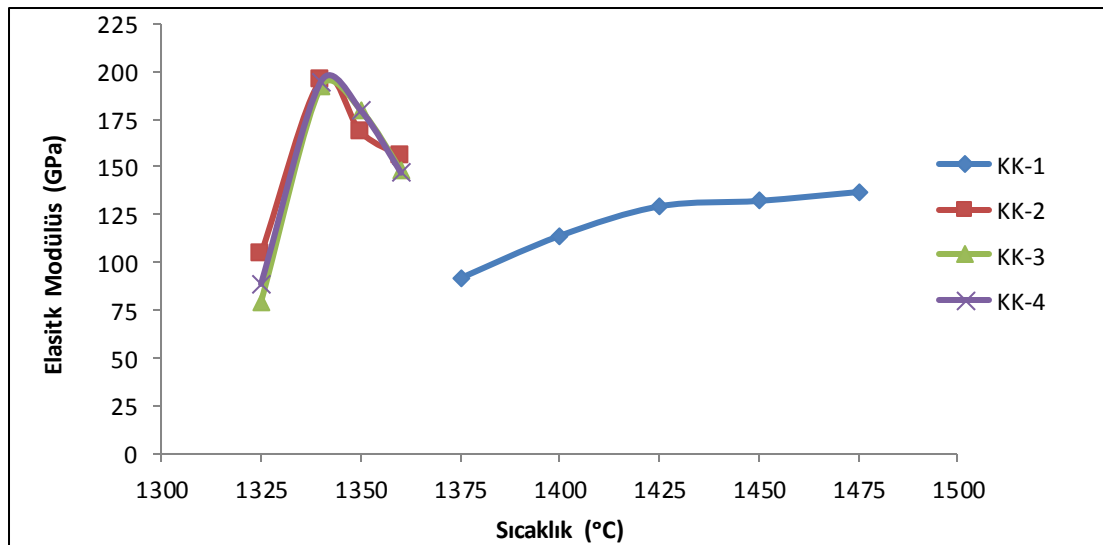
Su emme değerleri deney yapılan bütün sinterleme süreleri için; %0,2'nin altında ölçülmüştür.



Şekil 4.7: 1350°C sıcaklıkta sinterleme süresine bağlı olarak % su emme değerlerindeki değişim.

#### 4.6. Elastik Modülüs

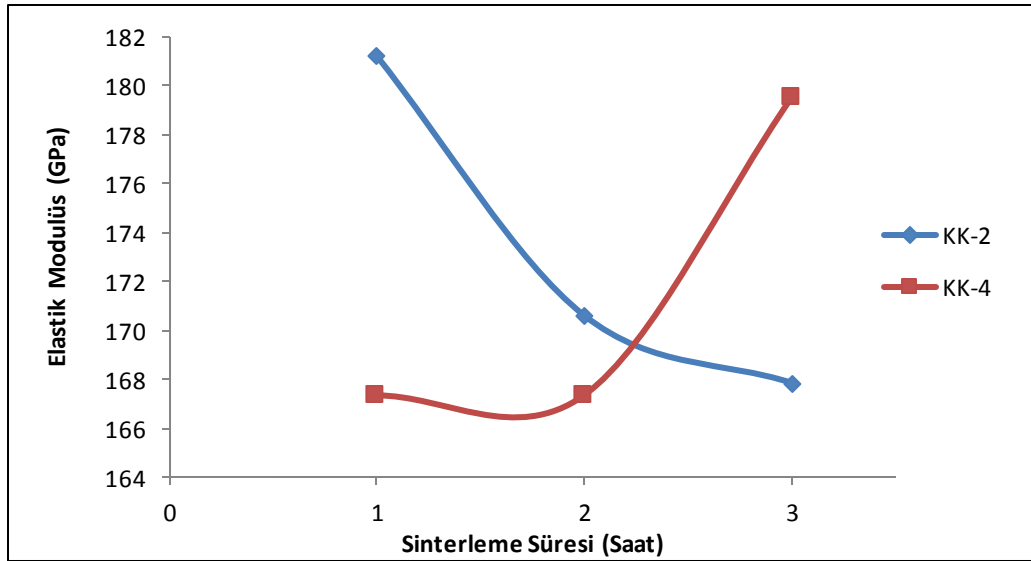
Farklı kompozisyonlardan elde edilen ve sinterlenen sekizer adet çubuk şeklindeki numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sergiledikleri elastik modülüs davranışı Şekil 4.8'de görlmektedir.



Şekil 4.8: Sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen elastik modülüs değerleri.

Elastik modülüs davranışı numunedeki yapı sıklığının bir ölçüsüdür. Sinterlenmiş numunelerin elastik modülüs değerleri sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte değişim göstermektedir. KK-1 numuneleri için elastik modülüs değerleri sıcaklık artışı ile beraber lineer olarak yükselmektedir. KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinde ise elastik modülüs değeri 1340°C sıcaklıkta en yüksek değere ulaşacak şekilde artmakta ve 1340°C'den sonra ise sıcaklığın yükselmesiyle azalmaktadır. KK-2, KK-3 ve KK-4 kodlu numunelerin maksimum elastik modülüs değerleri KK-1 kodlu numunelerin maksimum elastik modülüs değerlerinden görece yaklaşık %44 daha yüksektir. Numunelerin elastik modülüs değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi yoğunluk kazanım davranışına paralellik göstermektedir.

Sinterleme süresi ile elastik modül değerlerinin değişimine bakıldığında, Şekil 4.9'da görüldüğü üzere; KK-2 numunesi için sinterleme sürenin artması ile beraber elastik modül değerlerinin azaldığı, KK-4 numunesi için ise sürenin artması ile beraber elastik modül değerlerinin arttığı şeklinde bir davranış ortaya çıkmıştır.

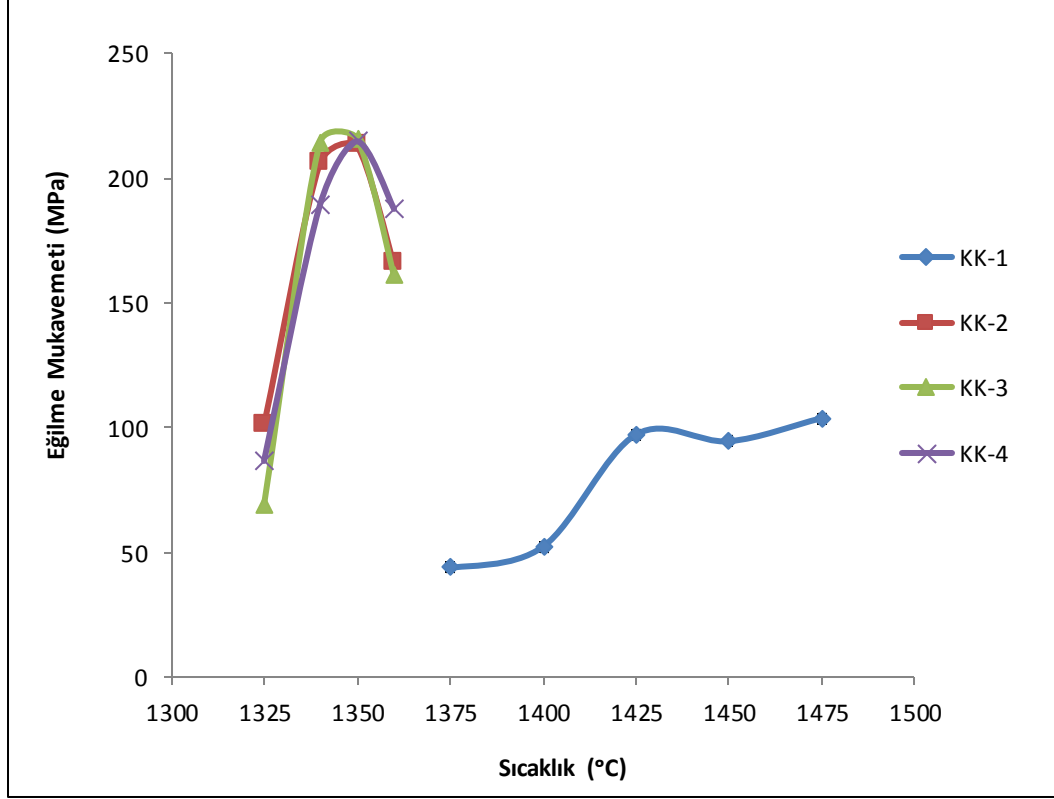


Şekil 4.9: 1350°C sıcaklıkta sinterleme süresine bağlı olarak elastik modülüs değerlerinin değişimi.

#### 4.7. Üç Nokta Eğme Mukavemeti

Numuneler üzerinden tahribatsız deneyler gerçekleştirildikten sonra eğilme mukavemetlerinin ölçülebilmesi amacıyla her bir sinterleme sıcaklığı için hazırlanan 8 adet çubuk şeklindeki numunelere üç nokta eğme testi uygulanmıştır. Bu sayede

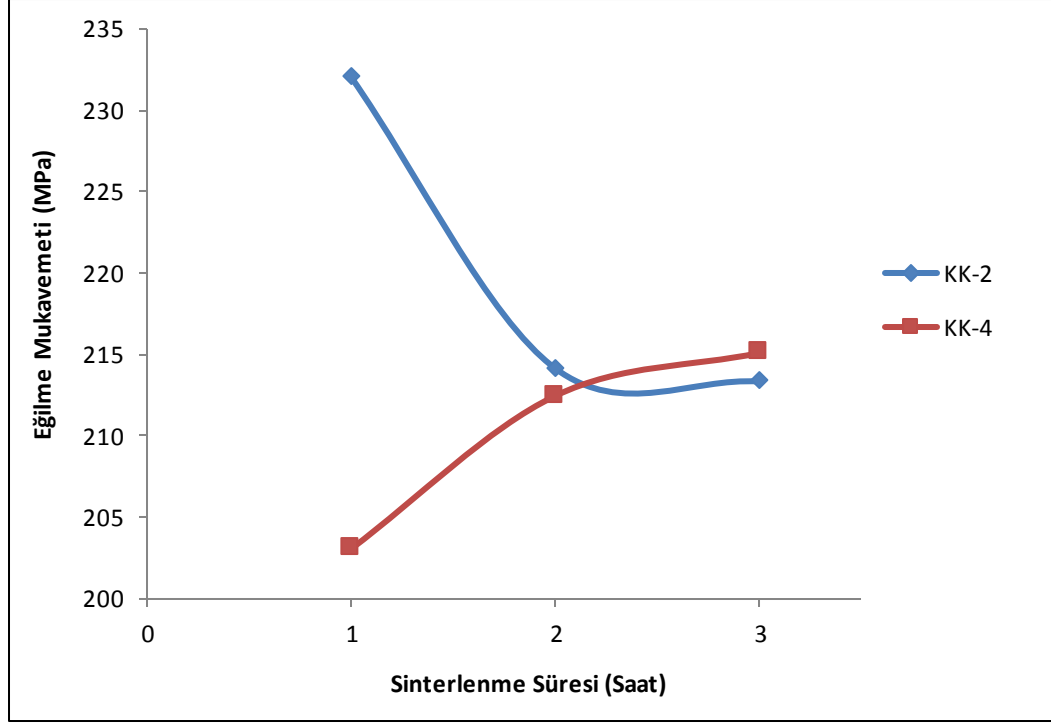
numunelerin üzerine kırılmadan önce ne kadar yük uygulanabileceği belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen çubuk numunelerinden elde edilen mukavemet değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10: Sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen eğilme dayanımı değerleri.

Eğilme mukavemeti değerleri kompozisyonlara ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir. En yüksek eğilme mukavemeti değerleri KK-1 kompozisyonu için 1475°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerden, KK-2, KK-3 ve KK-4 kompozisyonları için ise 1350°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerden elde edilmiştir. KK-2, KK-3 ve KK-4 kodlu numunelerin maksimum eğilme mukavemeti değerleri KK-1 kodlu numunelerin maksimum eğilme mukavemeti değerlerinden görece yaklaşık %110 daha yüksektir. Numunelerin eğilme mukavemet değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi yoğunluk kazanım davranışına paralellik göstermektedir.

Şekil 4.11 grafiğine bakıldığında ise; sinterleme süresinin artması ile birlikte KK-2 numunesinin eğilme mukavemeti azalmakta iken KK-4 numunesinin eğilme mukavemeti artmaktadır.

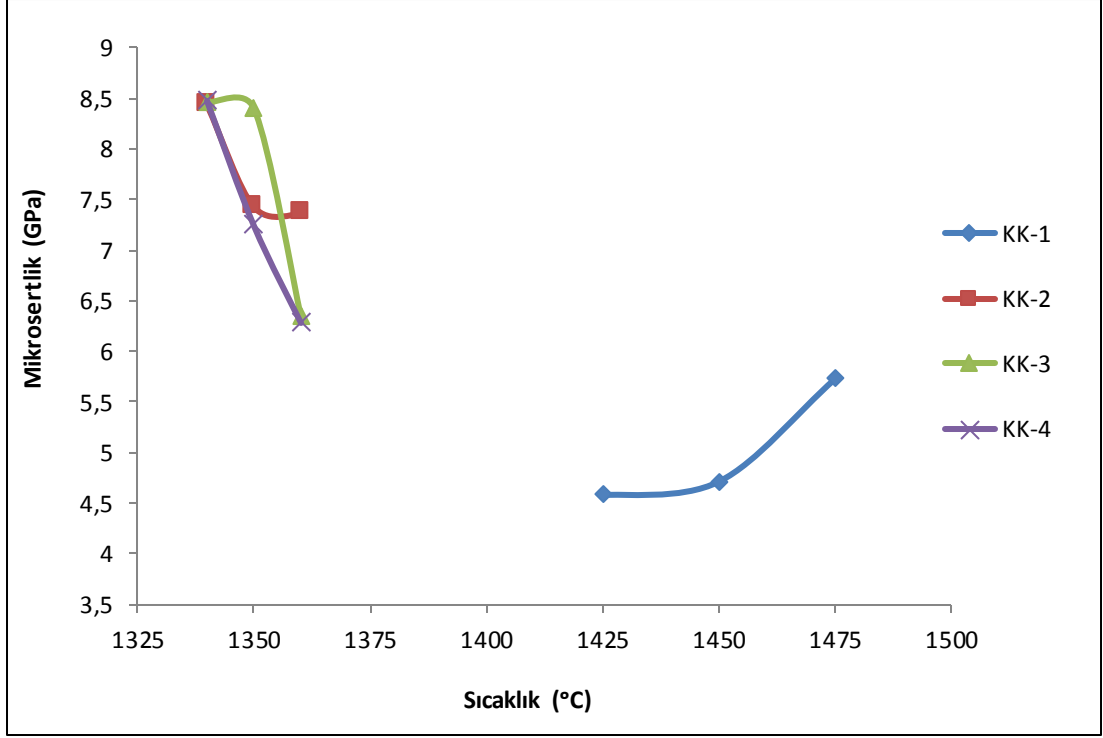


Şekil 4.11: 1350°C sıcaklıkta sinterleme süresine bağlı olarak eğilme mukavemet değişimi.

#### 4.8. Mikro Sertlik

Düşük sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin mikroyapıları aşırı gözenekli olduğundan ve dolayısıyla sağlıklı ölçüm sonuçları elde edilemediğinden mikro sertlik ölçümleri; KK-1 numuneleri için 1425, 1450 ve 1475°C ve KK-2, KK-3 ve KK-4 numuneleri için de 1340, 1350 ve 1360°C’de sinterlenen numunelerin parlatılmış yüzeylerinden alınmıştır. Numune üzerinde elmas uç ile oluşturulan sertlik izlerinden alınan ölçümler sonucunda hesaplanan mikro sertlik değerlerinin sinterleme sıcaklığına ve kompozisyona bağlı olarak değişimi Şekil 4.12’de verilmektedir.

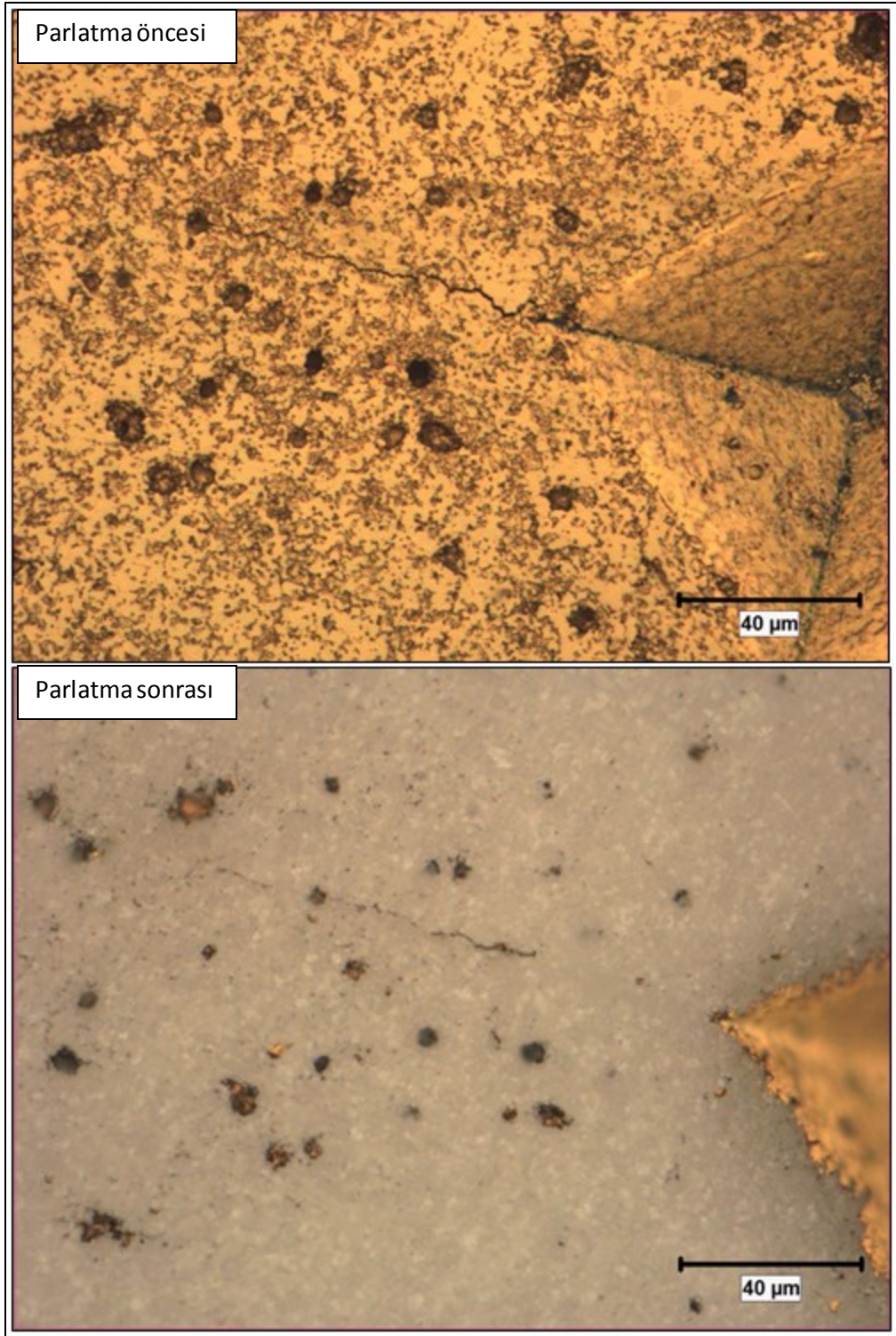
Mikro sertlik ölçümleri sonucunda; KK-1 numunesinin mikro sertlik değerleri sinterleme sıcaklığının artması ile beraber artmakta iken KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin mikro sertlik değerleri azalmaktadır. Ayrıca, KK-2, KK-3 ve KK-4 kodlu numunelerin maksimum mikro sertlik değerleri KK-1 kodlu numunelerin maksimum mikro sertlik değerlerinden görece yaklaşık %50 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.12: Sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen mikro sertlik değerleri.

#### 4.9. Kırılma Tokluğu

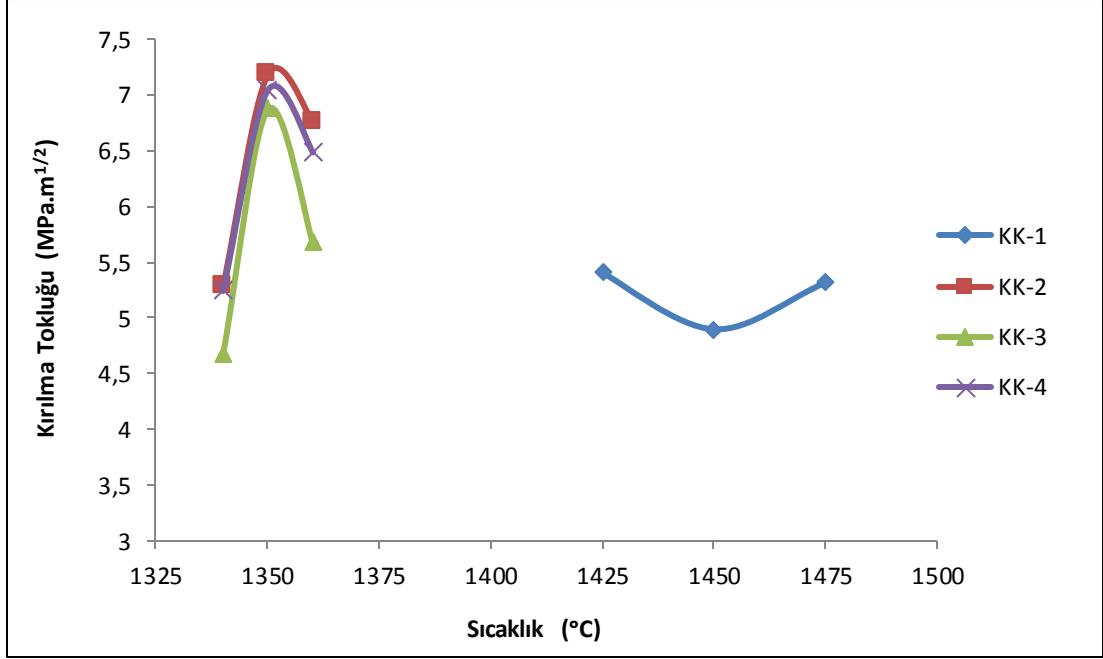
Kompozisyonlardan üretilen ve farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numuneler üzerinden Vickers indentasyon yöntemi kullanılarak sertlik izlerinin oluşturduğu çatlakların boyunun ölçülmesi ile kırılma tokluğunun hesaplanmasına geçilmeden önce hesaplamalarda kullanılan ve oluşan çatlak tipine bağlı olarak değişen modelin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla numunenin parlatılan yüzeyinde bir sertlik izi oluşturulur ve akabinde numune yüzeyi kısa bir parlatma işlemine tabi tutulur. Sertlik izi ucunda oluşan çatlağın parlatma sonrasında sürekli olup olmadığına bağlı olarak çatlağın medyan tipinde bir çatlak mı yoksa Palmqvist tipinde bir çatlak mı olduğuna karar verilir ve buna uygun model için geliştirilen eşitliğin kullanımına karar verilir. Numune yüzeyinde bu amaçla oluşturulan sertlik izinin ucundaki çatlağın parlatma öncesi ve sonrası durumunu gösteren mikroyapı fotoğrafı Şekil 4.13'te görülmektedir. Şekil 4.13'te görülen çatlağın parlatma sonrasındaki sertlik izi ucundaki süreksizlik hali üzerinde çalışılan numunelerde oluşan çatlağın Palmqvist tipinde bir çatlak olduğuna işaret eder.



Şekil 4.13: Sertlik izi ucunda oluşan çatlağın parlatma öncesi ve sonrası durumu.

Dolayısıyla, kırılma tokluğunun hesaplanmasında Niihara tarafından Palmqvist tipi çatlaklar için geliştirilen matematiksel model kullanılmıştır [36]. Bu model kullanılarak hesaplanan kırılma tokluk değerlerinin kompozisyon ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimini gösteren grafik Şekil 4.4'te görülmektedir.





Şekil 4.14: Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen kırılma tokluğu değerleri.

Şekil 4.14'te KK-1 numunesi için en yüksek kırılma tokluğu değeri 1425°C sıcaklıkta elde edilmiş ve sıcaklığın 1450°C'ye çıkması ile az miktarda azalmış ve son sıcaklık olan 1475°C'de tekrar artmıştır. KK-2, KK-3 ve KK-4 numunesi için ise 1350°C sıcaklıkta en yüksek kırılma tokluğu değerleri elde edilmiş ve sıcaklığın artması ile birlikte kırılma tokluğu değerlerinde ani düşüş olmuştur. KK-2, KK-3 ve KK-4 kodlu numunelerin maksimum kırılma tokluk değerleri KK-1 kodlu numunelerin maksimum kırılma tokluk değerlerinden görece yaklaşık %30 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

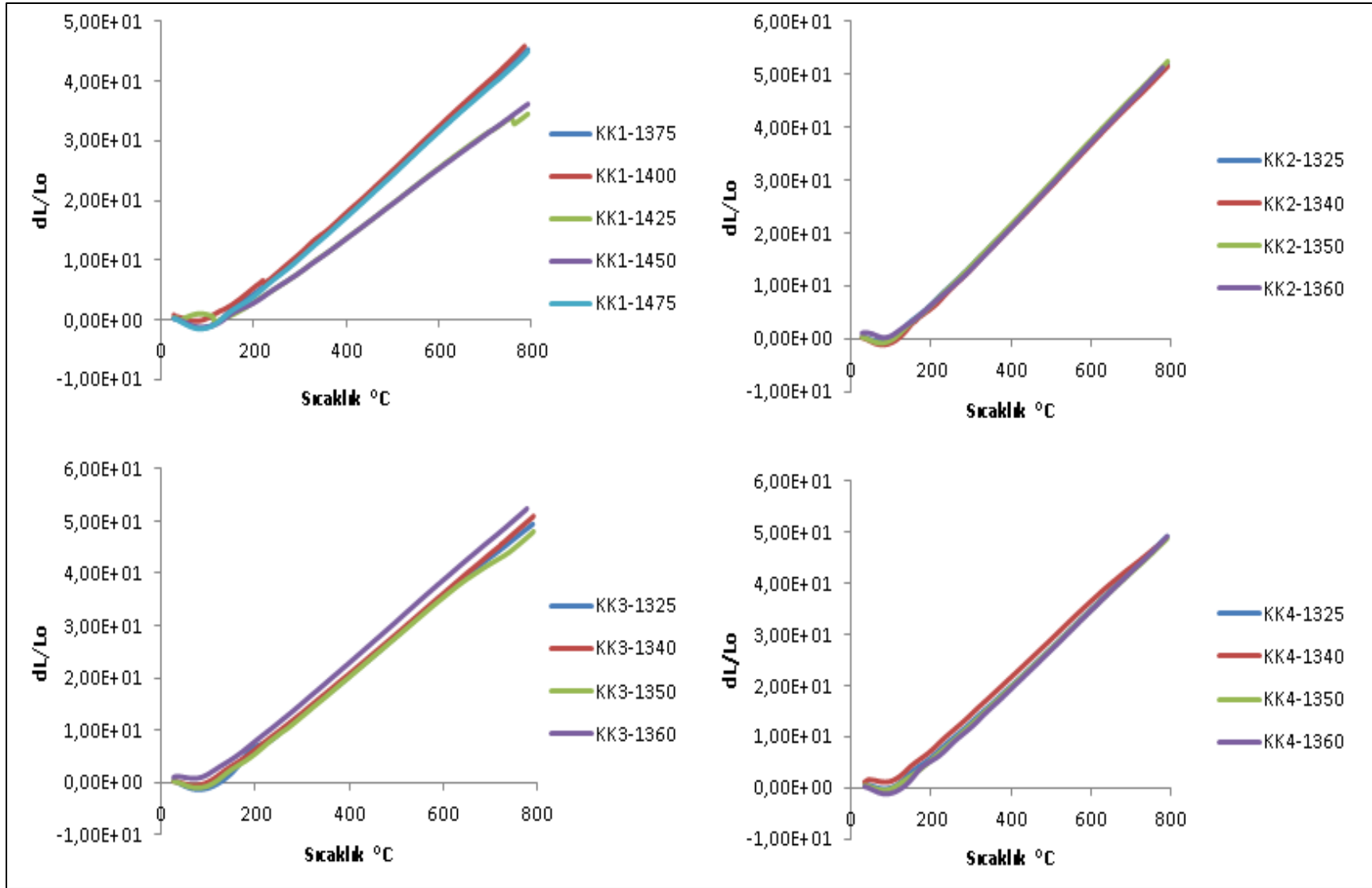
#### 4.10. Isıl Genleşme Analizi

Numunelerin; mekanik ve fiziksel özelliklerinin karakterizasyonunun dışında aynı zamanda sıcaklığa bağlı olarak nasıl bir genleşme davranışı göstereceğinin anlaşılması için oda sıcaklığı ile 800 °C arasında ısıl genleşme analizi uygulanmıştır. Isıl genleşme katsayısının belirlenmesi amacıyla her kompozisyon ve sinterleme sıcaklığı için hazırlanan çubuk şeklindeki numunelerden birer adet örnek alınmıştır. Bu örneklerin grafiksel olarak belirlenen ısıl genleşme davranışı Şekil 4.15'de verilmiştir. Ayrıca, her bir kompozisyonun değişik sıcaklık aralıkları için hesaplanmış ısıl genleşme katsayısı değerleri Tablo 4.3'de listelenmiştir.

Tablo 4.3: Hesaplanan sıcaklık aralıklarına göre ısıl genişleme katsayısı değerleri.

Numune Kodu ve Sinterleme Sıcaklığı (°C)		Sıcaklık Aralığına göre Isıl Genleşme Katsayısı (1/°C)		
		100-500 °C	50-800 °C	250-800 °C
KK-1	1375	6,44x10 <sup>-6</sup>	6,21x10 <sup>-6</sup>	6,98x10 <sup>-6</sup>
	1400	6,11x10 <sup>-6</sup>	6,13x10 <sup>-6</sup>	7,11x10 <sup>-6</sup>
	1425	5,10x10 <sup>-6</sup>	4,69x10 <sup>-6</sup>	5,36x10 <sup>-6</sup>
	1450	5,19x10 <sup>-6</sup>	4,96x10 <sup>-6</sup>	5,66x10 <sup>-6</sup>
	1475	6,44x10 <sup>-6</sup>	6,20x10 <sup>-6</sup>	6,99x10 <sup>-6</sup>
KK-2	1325	7,32x10 <sup>-6</sup>	7,06x10 <sup>-6</sup>	7,71x10 <sup>-6</sup>
	1340	7,44x10 <sup>-6</sup>	7,09x10 <sup>-6</sup>	7,76x10 <sup>-6</sup>
	1350	7,47x10 <sup>-6</sup>	7,16x10 <sup>-6</sup>	7,84x10 <sup>-6</sup>
	1360	6,95x10 <sup>-6</sup>	6,77x10 <sup>-6</sup>	7,85x10 <sup>-6</sup>
KK-3	1325	7,24x10 <sup>-6</sup>	6,76x10 <sup>-6</sup>	7,41x10 <sup>-6</sup>
	1340	7,07x10 <sup>-6</sup>	6,91x10 <sup>-6</sup>	7,57x10 <sup>-6</sup>
	1350	7,10x10 <sup>-6</sup>	6,55x10 <sup>-6</sup>	7,16x10 <sup>-6</sup>
	1360	7,16x10 <sup>-6</sup>	6,90x10 <sup>-6</sup>	7,72x10 <sup>-6</sup>
KK-4	1325	6,84x10 <sup>-6</sup>	6,62x10 <sup>-6</sup>	7,36x10 <sup>-6</sup>
	1340	6,82x10 <sup>-6</sup>	6,31x10 <sup>-6</sup>	7,01x10 <sup>-6</sup>
	1350	6,88x10 <sup>-6</sup>	6,64x10 <sup>-6</sup>	7,39x10 <sup>-6</sup>
	1360	7,12x10 <sup>-6</sup>	6,84x10 <sup>-6</sup>	7,55x10 <sup>-6</sup>

Tablo 4.3’de listelenen ısıl genişleme katsayısı değerleri incelendiğinde KK-2, KK-3 ve KK-4 kodlu kompozisyonlara ait değerlerin birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu durum; bu kompozisyonlardan hazırlanan numunelerin sinterlenmeleri neticesinde mikroyapılarında gelişen fazların birbirine benzer olmalarından kaynaklanabilir. Diğer tarafta, KK-1 kodlu kompozisyondan üretilen numunelerin ısıl genişleme katsayısı değerleri, özellikle de 100 ile 500 °C arasında hesaplananlar, diğer kompozisyonlara göre daha düşük olarak belirlenmiştir. Bu durumun da; KK-1 kodlu kompozisyondan hazırlanan numunelerin sinterlenmeleri neticesinde mikroyapılarında gelişen fazların diğer kompozisyonların mikroyapılarında gelişen fazlardan farklı olmasından kaynaklanabileceği şeklinde düşünülebilir. Bu durumu; numunelerin mikroyapılarında gelişen fazların tespit edilmesine yarayan x-ışını kırınım çalışmasının sonuçları netleştirecektir.



Şekil 4.15: Hazırlanan numunelerin ısı genleşme analizi grafikleri.

## 4.11. X Işımları Kırınımı Analizi

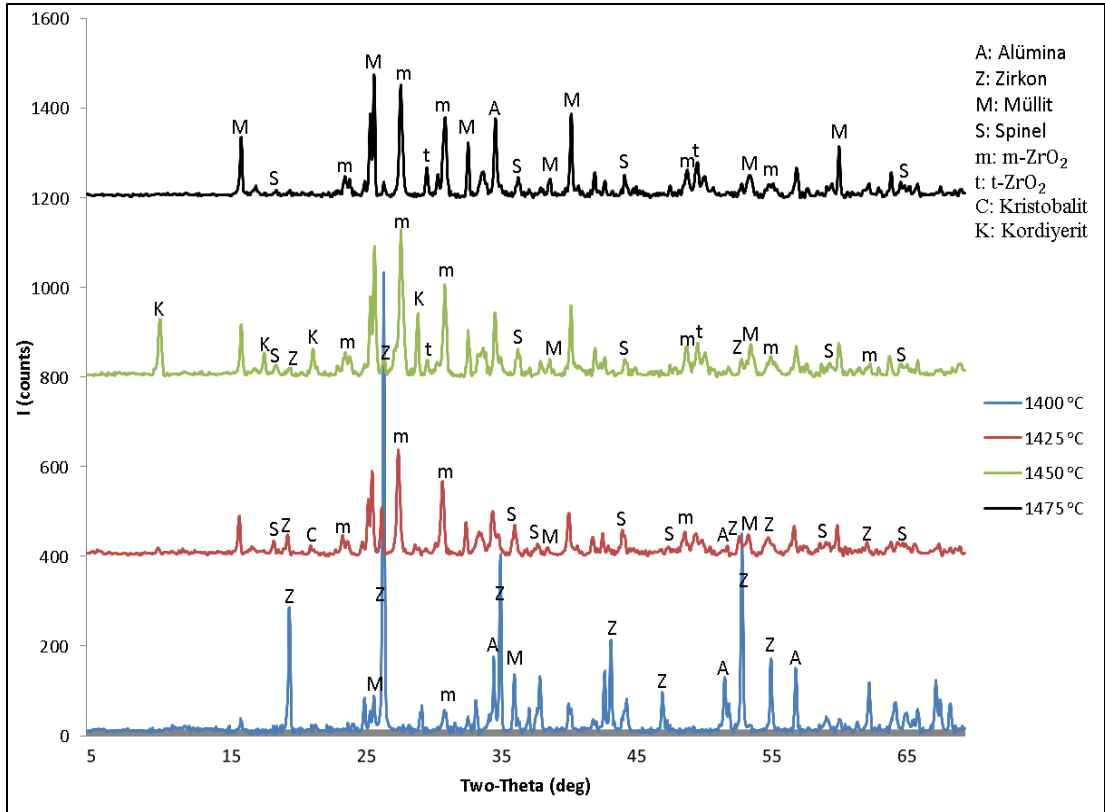
Kompozisyonlardan üretilen numunelerin değişik sıcaklıklarda sinterleme sonrasında mikroyapılarında gelişen kristal fazlarının belirlenmesi amacıyla tüm bünyelerin her bir sinterleme sıcaklığı için birer numuneleri X ışınları kırınımına tabi tutulmuşlardır. Bu sayede; yapıdaki kristal olan dominant faz ve yan fazlarla birlikte reaksiyona girmeden kendi halinde kalmış kalıntı fazlar tespit edilmiştir. Mikroyapıda gelişen ve tespit edilen kristal fazların neler olduğunu gösteren detaylar, her bir kompozisyon için ayrı ayrı, Şekil 4.16 ile 4.19 arasında verilen grafikler üzerinde; Alümina: A, Zirkon: Z, Müllit: M, Spinel: S, Kordiyerit: K, m-ZrO<sub>2</sub>: m-Z, t-ZrO<sub>2</sub>: t-Z, Kristobalit: Kr, Anortit: An ve Kaolinit: Ka harfleri ile simgelenmiştir ve ayrıca tablo halinde Tablo 4.4'te listelenmiştir.

Tablo 4.4: Kompozisyonların sinterleme sıcaklığına bağlı olarak içerdiği fazlar.

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Mikroyapıda gelişen kristal fazlar									
		A	Z	M	S	K	m-Z	t-Z	Kr	An	Ka
KK-1	1400	X	X	X	-	-	X	-	-	-	-
	1425	X	X	X	X	-	X	-	X	-	-
	1450	X	X	X	X	X	X	X	-	-	-
	1475	X	-	X	X	-	X	X	-	-	-
KK-2	1325	X	X	-	X	-	X	X	-	X	-
	1340	X	X	-	X	-	X	X	-	X	-
	1350	X	X	-	X	-	X	X	-	X	X
	1360	X	-	-	X	-	X	X	-	X	-
	1375	X	-	-	X	-	X	X	-	X	-
KK-3	1325	X	X	-	X	-	X	X	-	X	-
	1340	X	X	-	X	-	X	X	-	X	-
	1350	X	X	-	X	-	X	X	-	X	-
	1360	X	X	-	X	-	X	X	-	X	-
	1375	X	-	-	X	-	X	X	-	X	-
KK-4	1325	X	X	-	X	-	X	X	-	X	-
	1340	X	X	-	X	-	X	X	-	X	-
	1350	X	X	-	X	-	X	X	-	X	-
	1360	X	X	-	X	-	X	X	-	-	X
	1375	X	-	-	-	-	X	X	X	X	X

KK-1 kodlu kompozisyonundan üretilen ve 1400 ile 1475°C arasında sinterlenen numunelerinin X-ışını kırınımından elde edilen ve Şekil 4. 16'da görülen kırınım indis desenlerinin çözümünden; numunelerin mikroyapılarında zirkon ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ), müllit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), kordiyerit ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ), spinel ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ), alümina ( $Al_2O_3$ ), monoklinik ( $m-ZrO_2$ ), tetragonal zirkonya ( $t-ZrO_2$ ), ve kristobalit ( $SiO_2$ ) kristal fazlarının geliştiği tespit edilmiştir.

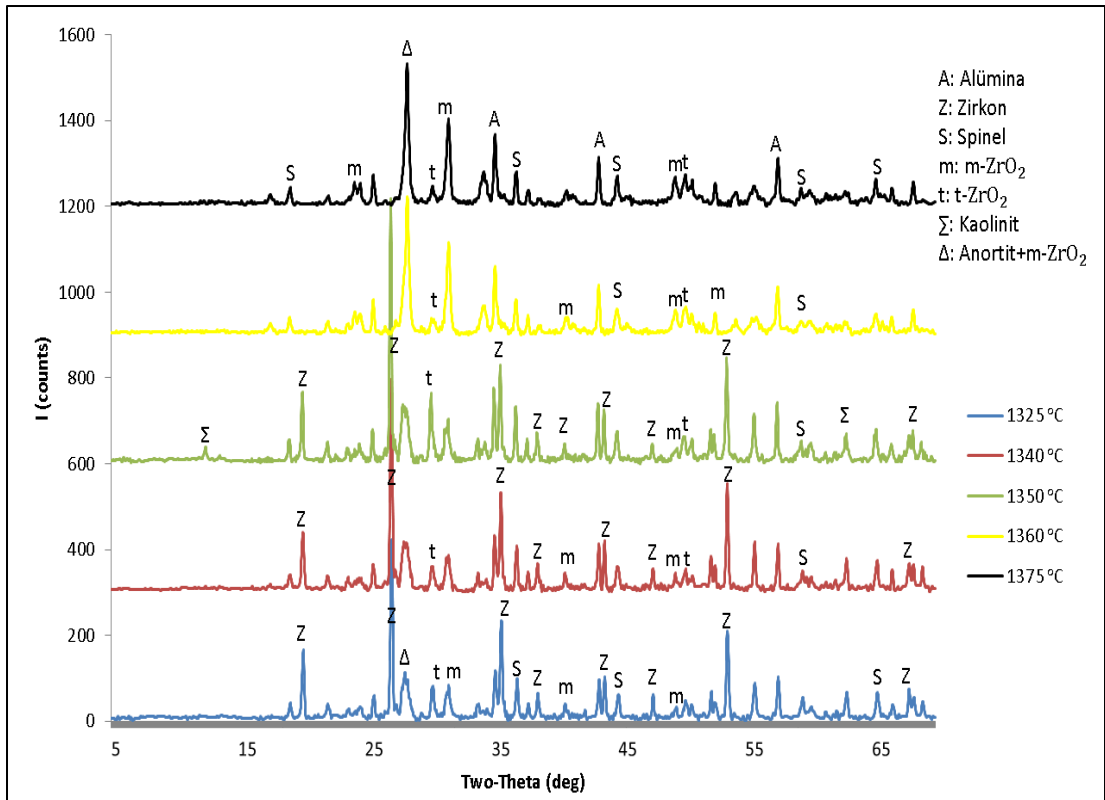
Şekil 4. 16'daki x-ışını kırınım indis desenleri incelendiğinde; sıcaklığın 1400°C'den itibaren artmaya başlaması ile birlikte zirkon parçalanarak monoklinik ve tetragonal zirkonyaya ve silikaya dönüştüğü, silikanın da alümina ile reaksiyona girerek müllit kristallerini oluşturduğu ve zirkonun 1475°C sıcaklıkta ise tamamen yok olduğu anlaşılmaktadır. Spinel kristallerinin 1425°C sıcaklıktan itibaren sıcaklığın artması ile birlikte oluştuğu, benzer şekilde kordiyerit kristallerinin de 1425°C sıcaklıktan itibaren sıcaklığın artması ile birlikte oluştuğu 1450°C'de maksimum miktara ulaştıktan sonra sıcaklığın 1475°C'e yükselmesiyle birlikte tamamen camsı faza dönüşerek yok olduğu, kristobalitin sadece 1425°C sıcaklıkta oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.16: KK-1 kompozisyonuna ait numunelerde sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen XRD analizi.

Şekil 4.16’da monoklinik zirkonyanın bütün sıcaklıklarda oluştuğu, tetragonal zirkonyanın ise sadece 1450 ve 1475°C sıcaklıkta oluştuğu tespit edilmiştir. Pik şiddetlerinin karşılaştırılmasından monoklinik zirkonya miktarının tetragonal zirkonyadan görece daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Kalıntı faz olarak da reaksiyona girmeden kalan korundum formunda alümina ve kristobalit formunda silika tespit edilmiştir.

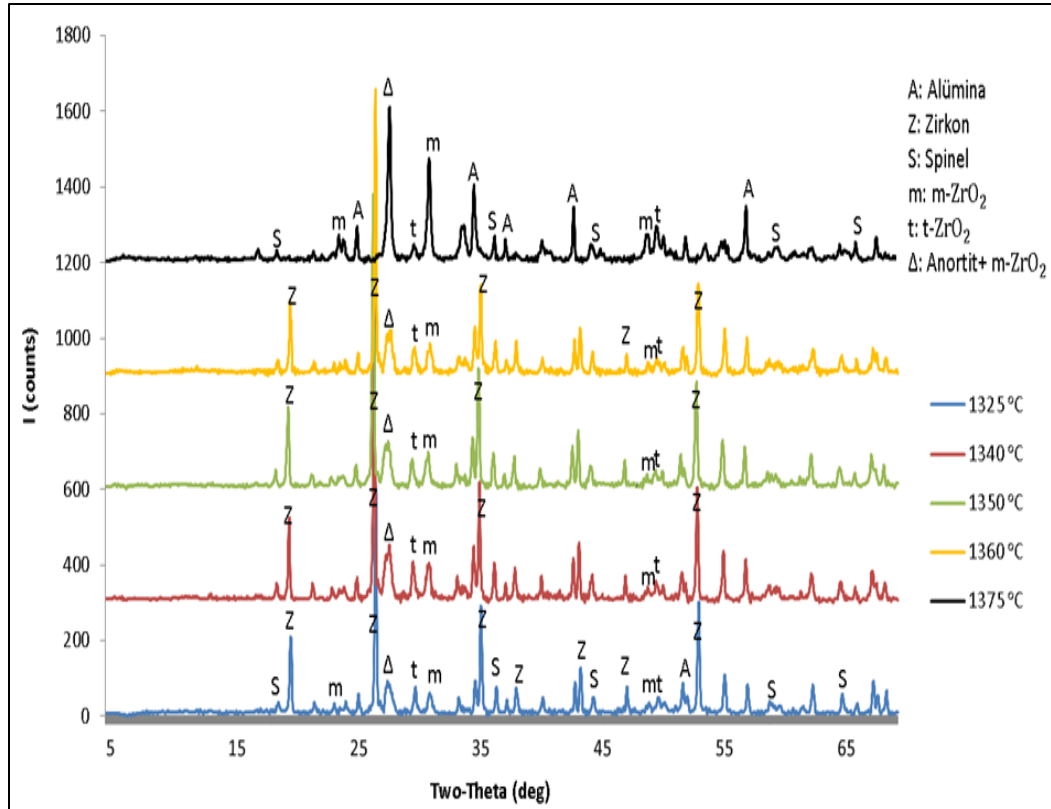
Şekil 4.17’de verilen grafiklerde, 1325 ile 1375 °C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenen KK-2 kompozisyonuna ait numunelerin XRD analizi sonuçlarında; zirkon ( $ZrO_2.SiO_2$ ), anortit ( $CaO.Ab_2O_3.2SiO_2$ ), spinel ( $MgO.Ab_2O_3$ ), alümina ( $Ab_2O_3$ ), monoklinik ( $m-ZrO_2$ ), ve tetragonal zirkonya ( $t-ZrO_2$ ) kristal fazları tespit edilmiştir. Şekil 4. 17’deki x-ışını kırınım indis desenleri incelendiğinde; sıcaklığın 1325 °C’den itibaren artmasına bağlı olarak zirkonun monoklinik ve tetragonal zirkonyaya ve silikaya dönüştüğü ve 1360 °C sıcaklıkta ise tamamen yok olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda anortit ve spinel kristallerinin oluşumu da gözlenmiştir. Ancak, bu numunelerde herhangi bir sinterleme sıcaklığında müllit kristallerinin oluşmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.17: KK-2 kompozisyonuna ait numunelerde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen XRD analizi.

Şekil 4.17’de kalıntı faz olarak da reaksiyona girmeden kalan korundum formunda alümina tespit edilmiştir. Bu kristallerin gelişiminin yanında, sıcaklığın 1325°C’den itibaren 1360°C’ye kadar artmasına bağlı olarak tetragonal zirkonyaya ait piklerin şiddetinin arttığı yani; miktarının görece arttığı gözlenmiştir. Ancak, 1360°C’den itibaren sıcaklığın artmasıyla beraber tetragonal zirkonyaya ait pikler yok olmuş onun yerine monoklinik zirkonyaya ait piklerin şiddeti aniden yükselmiştir. Ayrıca, XRD analizlerinde kaolinit fazı sadece 1350°C sıcaklıkta sinterlenen numunede tespit edilmiştir.

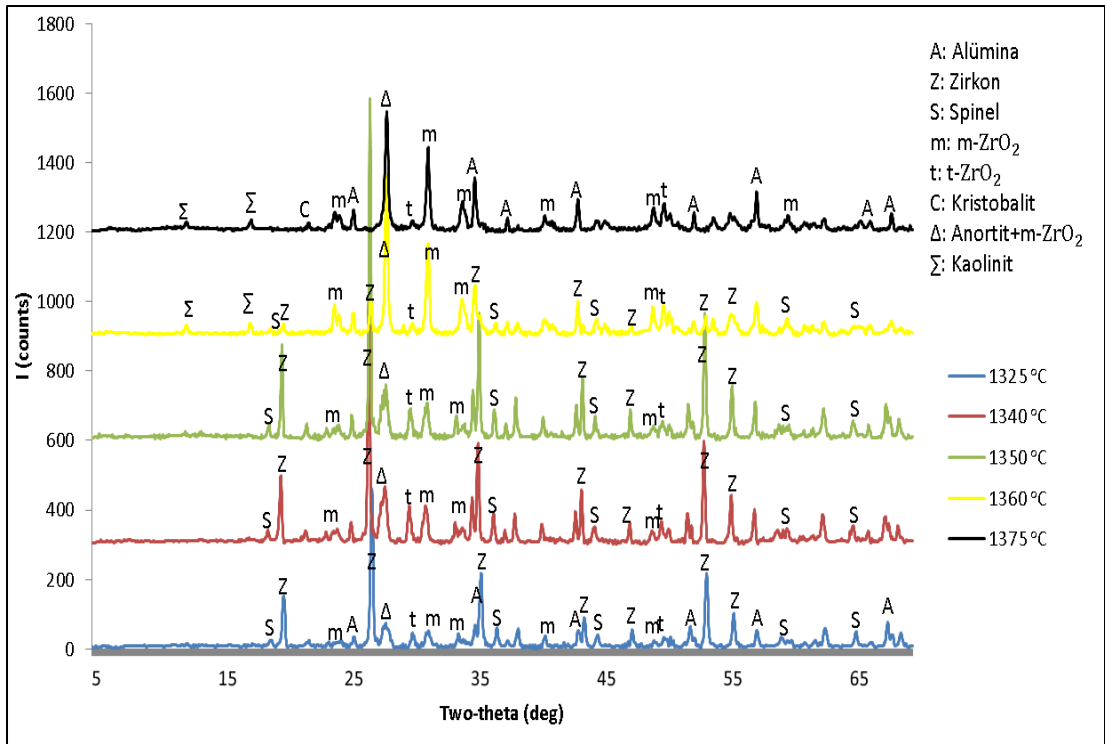
Şekil 4.18’da verilen grafiklerde; 1325 ile 1375°C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenen KK-3 kodlu kompozisyona ait numunelerin XRD analizi sonuçlarında; zirkon ( $ZrO_2.SiO_2$ ), anortit ( $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ ), spinel ( $MgO.Al_2O_3$ ), alümina ( $Al_2O_3$ ), monoklinik ( $m-ZrO_2$ ), ve tetragonal zirkonya ( $t-ZrO_2$ ) kristal fazları tespit edilmiştir. Şekil 4. 18’deki x-ışını kırınım indis desenleri incelendiğinde; sıcaklığın 1325°C’den itibaren artmasına bağlı olarak zirkonun tetragonal zirkonya ve silikaya dönüştüğü ve 1375°C sıcaklıkta ise tamamen yok olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda anortit ve spinel kristallerinin oluşumu da gözlenmiştir.



Şekil 4.18: KK-3 kompozisyonuna ait numunelerde sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen XRD analizi.

Şekil 4.18’de kalıntı faz olarak da reaksiyona girmeden kalan korundum formunda alümina tespit edilmiştir. Ancak, bu numunelerin herhangi birinin bir sinterleme sıcaklığında dahi müllit kristallerinin oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu kristallerin gelişiminin yanında, sıcaklığın 1325°C’den itibaren 1375°C’ye kadar artmasına bağlı olarak, tetragonal zirkonyaya ait piklerin şiddetinin arttığı yani; miktarının görece arttığı gözlenmiştir. Ancak, 1375°C’de sıcaklığın artmasıyla beraber tetragonal zirkonyaya ait pikler yok olmuş onun yerine monoklinik zirkonyaya ait piklerin şiddeti aniden yükselmiştir.

Şekil 4.19’da verilen grafiklerde 1325 ile 1375°C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenen KK-4 kompozisyonuna ait numunelerin XRD analizi sonuçlarında; zirkon ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ), anortit ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), spinel ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ), alümina ( $Al_2O_3$ ), monoklinik ( $m-ZrO_2$ ), tetragonal zirkonya ( $t-ZrO_2$ ), kristobalit ( $SiO_2$ ) ve kaolinit kristal fazları tespit edilmiştir. Şekil 4. 19’daki x-ışını kırınım indis desenleri incelendiğinde; KK-3 kompozisyonuna benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sıcaklığın 1325°C’den itibaren artmasına bağlı olarak zirkonun tetragonal zirkonya ve silikaya dönüştüğü ve 1375°C sıcaklıkta ise tamamen yok olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda anortit kristallerinin oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 4.19: KK-4 kompozisyonuna ait numunelerde sinterlenme sıcaklığına bağlı olarak değişen XRD analizi.

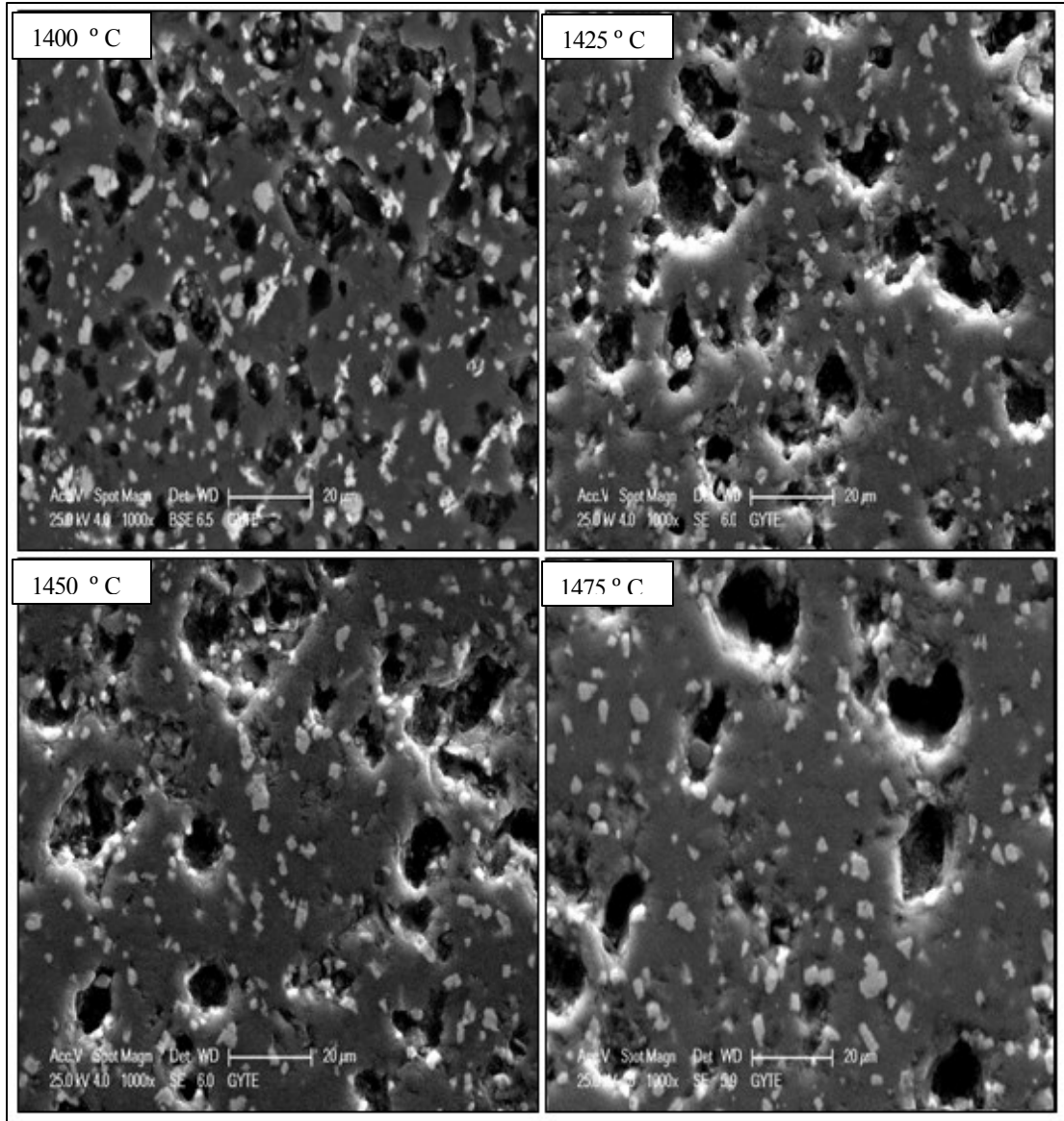


Şekil 4.19’da spinel kristallerinin ise 1375 °C sıcaklıkta ortadan kaybolduğu görülmüştür. Ancak, bu numunelerde herhangi bir sinterleme sıcaklığında müllit kristallerinin oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu kristallerin gelişiminin yanında, sıcaklığın 1325°C’den itibaren 1375°C’ye kadar artmasına bağlı olarak tetragonal zirkonyaya ait piklerin şiddetinin arttığı yani; miktarının görece arttığı gözlenmiştir. Ancak, 1375°C’de sıcaklığın artmasıyla beraber tetragonal zirkonyaya ait pikler yok olmuş onun yerine monoklinik zirkonyaya ait piklerin şiddeti aniden yükselmiştir. Ayrıca, XRD analizlerinde kristobalit fazı sadece 1375°C sıcaklıkta, kaolinit fazı ise sadece 1360 ve 1375°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde tespit edilmiştir.

#### **4.12. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi**

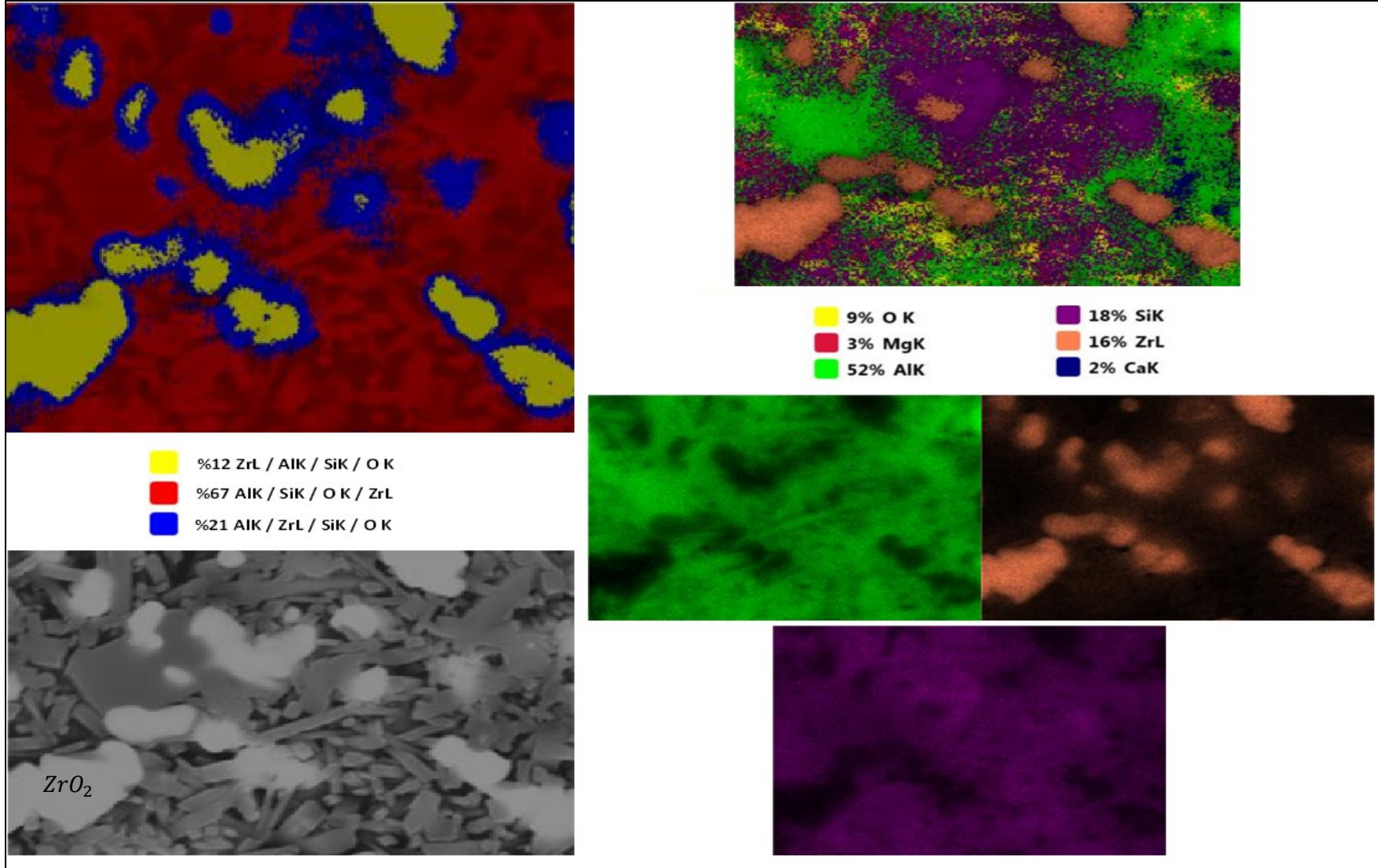
Bünyelerin davranış özelliklerinin karakterizasyonu için gerekli ölçümler tamamlandıktan sonra sinterleme sonrası malzemenin mikro yapısındaki kapalı-dahili gözeneklerinin dağılımları, miktarları ve boyutları hakkında bilgi edinebilmek ve dağlama reaktifi kullanılan kısımlarından da oluşan kristal fazların mikro yapıda dağılımının incelenmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.20’de KK-1 kodlu kompozisyonun 1400 ile 1475°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin dağlanmamış bölgelerinden 1000x büyütme değerinde elde edilen mikroyapı görüntüleri verilmiştir. 1400°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin mikroyapısı bol gözeneklidir ve bu gözenekler birbirleriyle bağlantılıdır. Sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle beraber gözeneklerin sayısında ve boyutunda azalma olmaktadır. Kalan gözeneklerin birbirleriyle bağlantısı kalmayıp izole haldedir. Tipik gözenek boyutu 10 µm civarındadır.



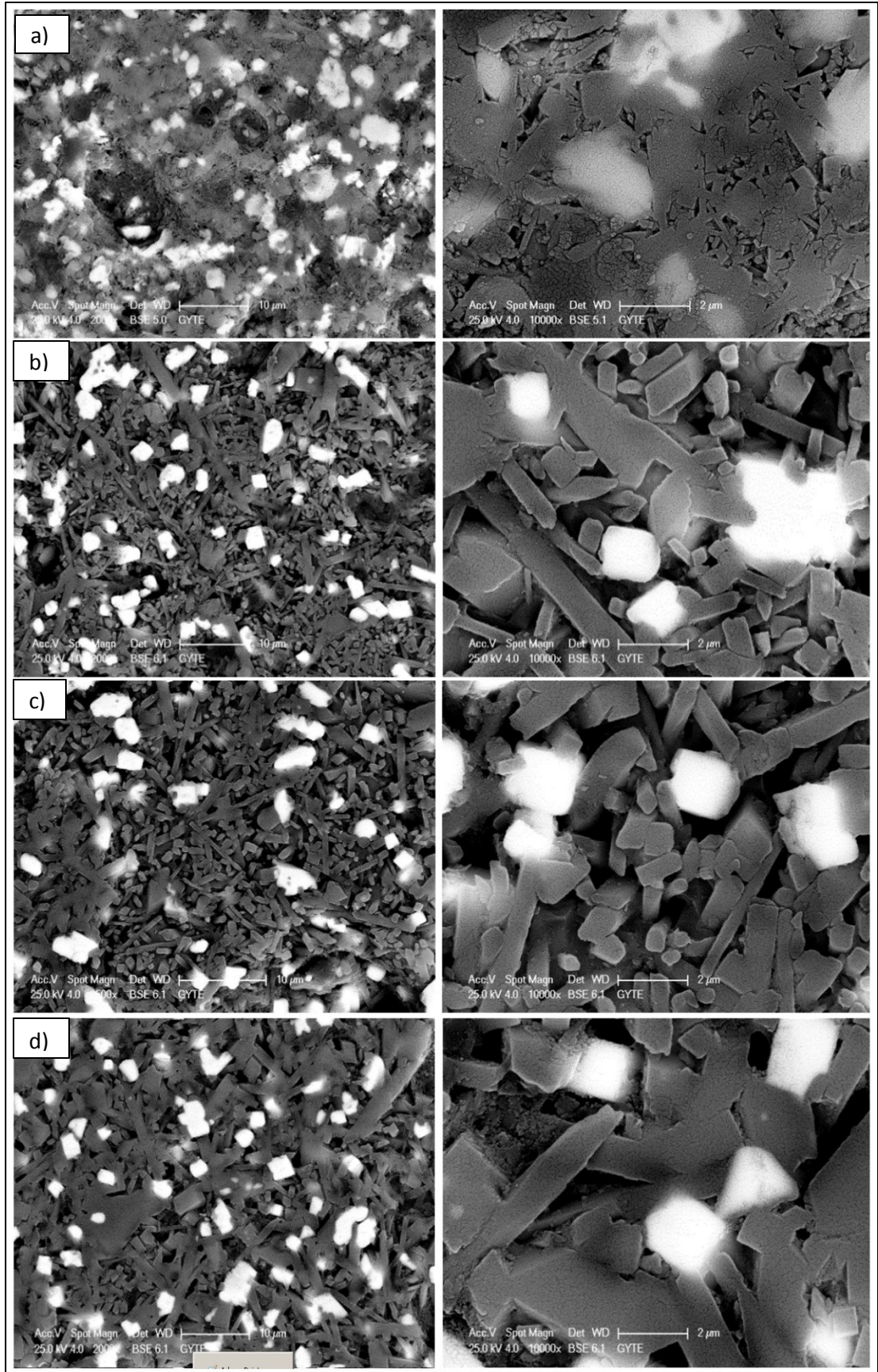
Şekil 4.20: 1.Kompozisyonun dağlanmamış SEM analizi görüntüleri.

KK-1 grubu 1425 °C’de sinterlenen numunelerinin elektron difraksiyon spektrometre (EDS) analiz sonuçları Şekil 4.21’de verilmiştir. Şekildeki grafiklerde alüminyum, silisyum ve oksijen elementlerinin beraber yer alması, XRD analiz sonuçlarına paralel olarak, müllit kristallerinin oluştuğuna işaret etmektedir. Ayrıca, analiz sonuçlarından “Area 2” de görülen beyaz renkli tanelerinden zirkonyum ve oksijen elementlerinin varlığına işaret eden sinyaller alınması sonucunda bu tanelerin zirkonya olduğu kabul edilmiştir. Kalsiyum kristallerinin yok denecek kadar az olması, XRD analizi sonuçlarında gösterdiği üzere, mikroyapıda anortit kristallerinin oluşmadığı sonucunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.21: KK-1 kodlu kompozisyonun 1425 °C’de sinterlenen numunelerin EDS analizleri.





Şekil 4.22: 1.Kompozisyonun dağılmış SEM analizi görüntüleri; a)1400 °C, b)1425 °C, c)1450 °C ve d)1475 °C.

Şekil 4.22’de farklı sıcaklıklarda sinterlenen KK-1 kodlu kompozisyona ait numunelerin mikroyapısında gelişen kristallerin gözlenmesi için derişik HF asidi ile kimyasal olarak dağlandıktan sonra elde edilen mikroyapı görüntüleri sergilenmiştir. SEM-EDS analizlerinden çözümlenen ve yaklaşık 10 µm uzunluğunda dikdörtgen kesitli çubuk şeklindeki kristallerin müllit kristalleri olduğu anlaşılmıştır. Gelişigüzel yönlü olarak gelişen müllit kristalleri mikroyapıda bir matris fazı gibi bir örgü ağ yapısı oluşturmaktadır. Müllit kristalleri arasında yer alan ve diyagonal uzunluğu yaklaşık 2 µm olan dikdörtgen kesitli, beyaz renkli, zirkondan zirkonyaya dönüşen kristallerin miktarının sıcaklığın artışı ile birlikte arttığı gözlenmektedir.

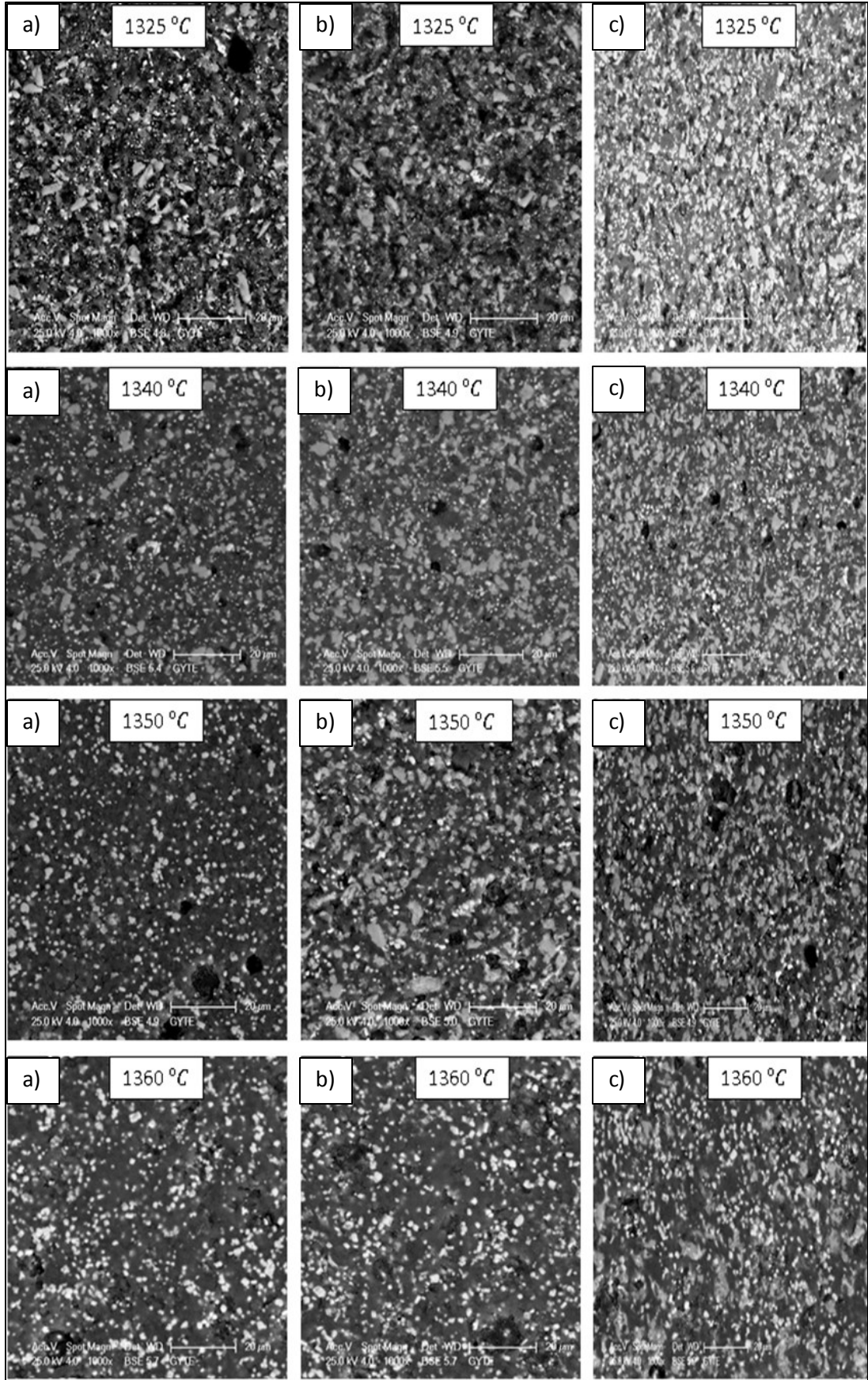
Şekil 4.23’te KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin kimyasal dağlama yapılmamış SEM fotoğraflarında; gözeneklerin özellikle yüksek sinterleme sıcaklıklarında yok denecek kadar az olduğu ve üç kompozisyonun da benzer bir mikroyapıya sahip olduğu mikroyapı görüntüleri görölmektedir.

Şekil 4.24’te 1325°C’de sinterlenen KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin dağlama yapılmış görüntülerinde benzer bir mikroyapı görölmektedir. Mikroyapı görüntülerinde; beyaz renkli zirkonya tanelerinin yapıda homojen bir şekilde dağıldığı görölmektedir.

Şekil 4.25’te 1340 °C’de sinterlenen KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin kimyasal dağlama yapılmış görüntülerinde benzer bir mikroyapı görölmektedir. Tanelerin artan sıcaklıkla beraber birbirine yapışmaya başladığı görölmektedir. Şekil 4.26’da yer alan KK-3 grubu numunelerin EDS analizi sonuçlarına göre beyaz renkli zirkonya olduğu belirlenen tanelerin miktarının 1325 °C’de sinterlenen numunelere göre epeyce arttığı gözlenmektedir.

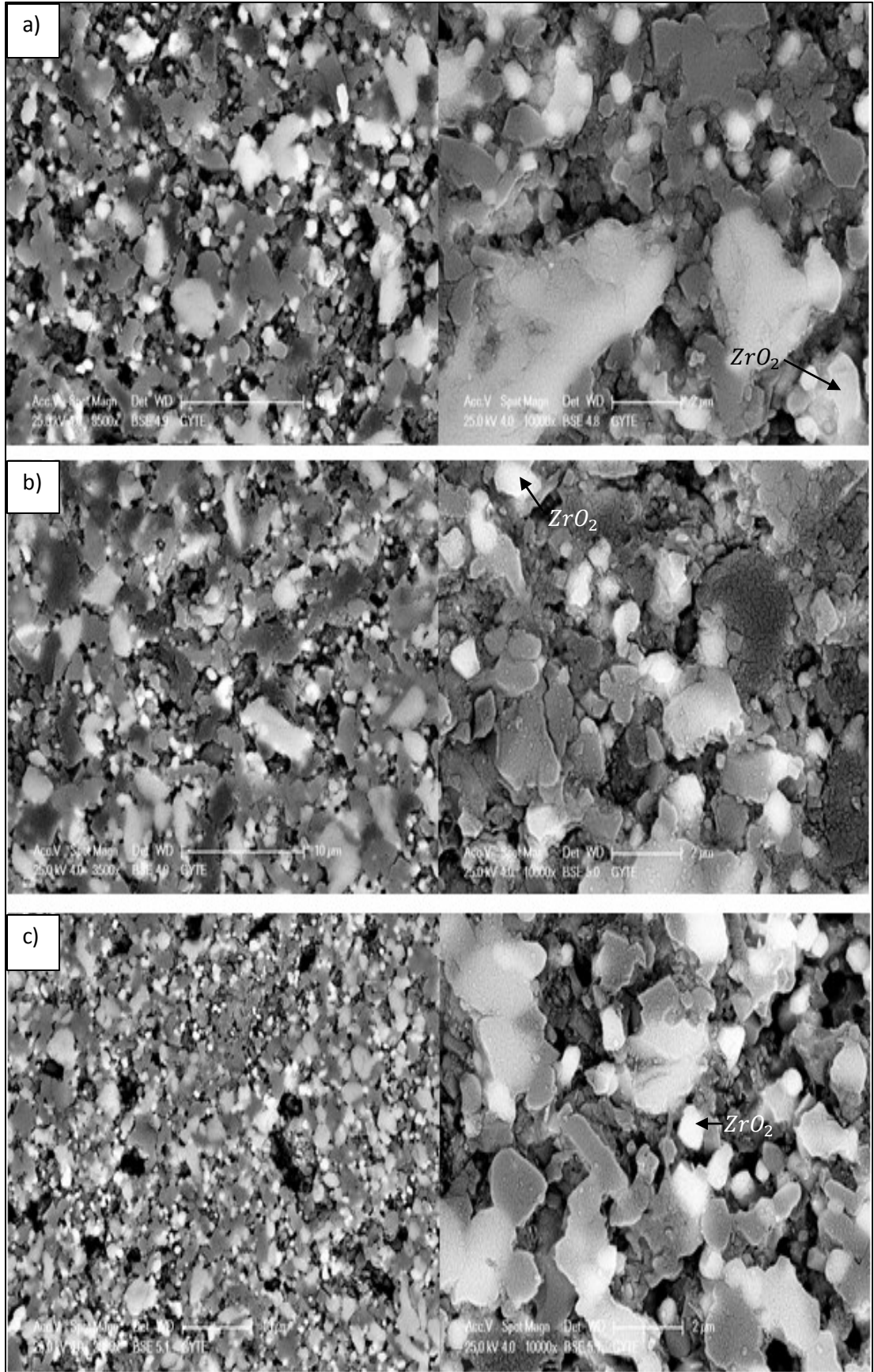
KK-3 grubu 1340°C’de sinterlenmesi yapılan numunelerin Şekil 4.26’da yer alan EDS analizleri sonucunda S ile isimlendirilen bölgede magnezyum, alüminyum ve oksijen elementlerinin bir arada yer alması spinel kristallerinin oluştuğunu göstermektedir. “An” ile isimlendirilen bölgede ise kalsiyum, alüminyum ve oksijen elementlerinin olması anortit kristallerinin yer alabileceğini göstermektedir. Zirkonyum, oksijen ve silisyum kristallerinin karışık renkli gözükten bölgelerde yer alması hem zirkonyanın oluştuğunu, hem de zirkonun tamamen yok olmadığına işaret etmektedir.

Şekil 4.27’de 1350 °C’de sinterlenen KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin kimyasal dağlama yapılmış görüntülerinde artan sıcaklıkla beraber beyaz renkli zirkonya tanelerinin miktarının arttığı görölmektedir.

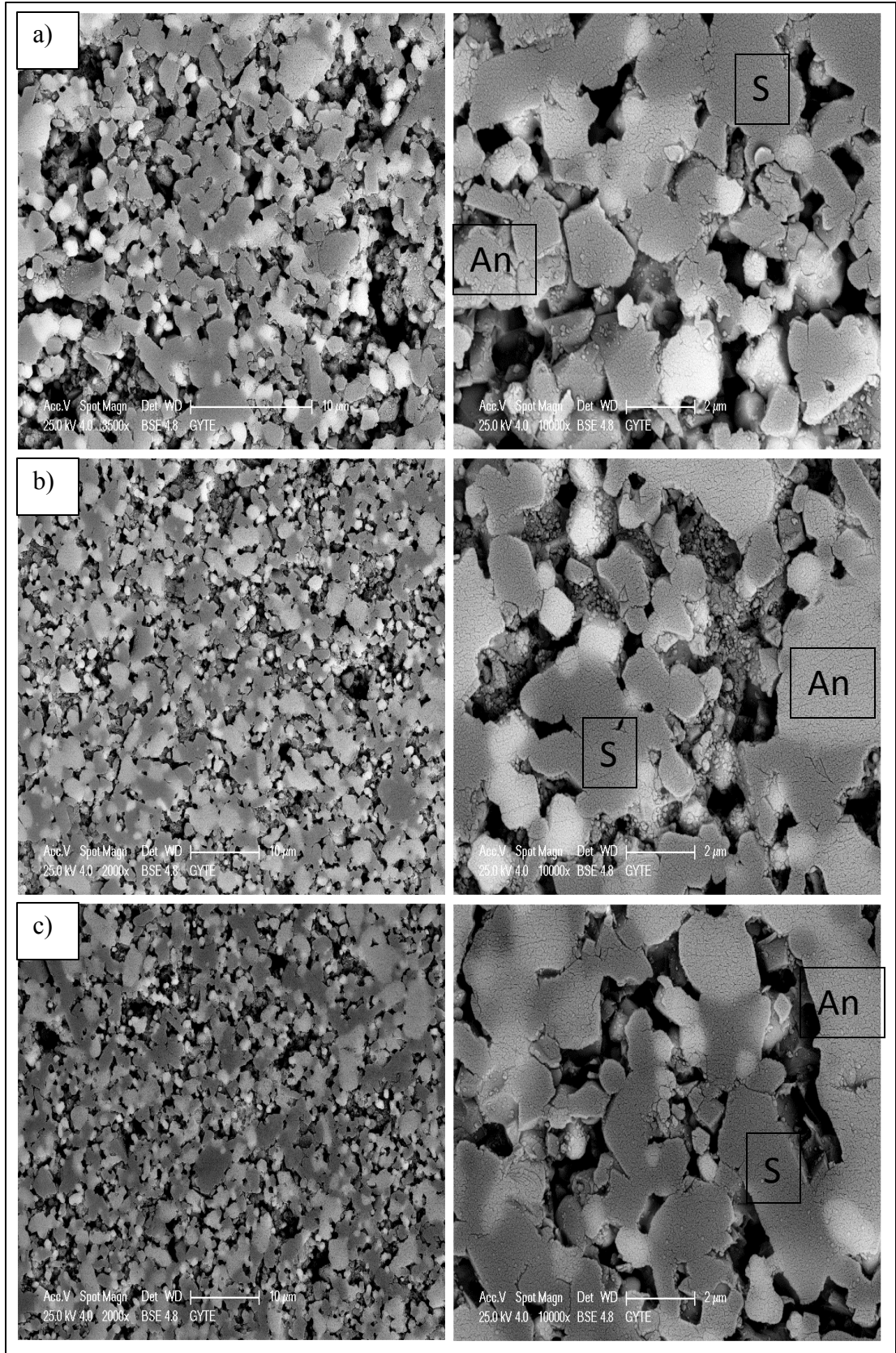


Şekil 4.23: a)KK-2, b)KK-3 ve c)KK-4 numunelerinin dağlanmamış SEM analizi görüntüleri.



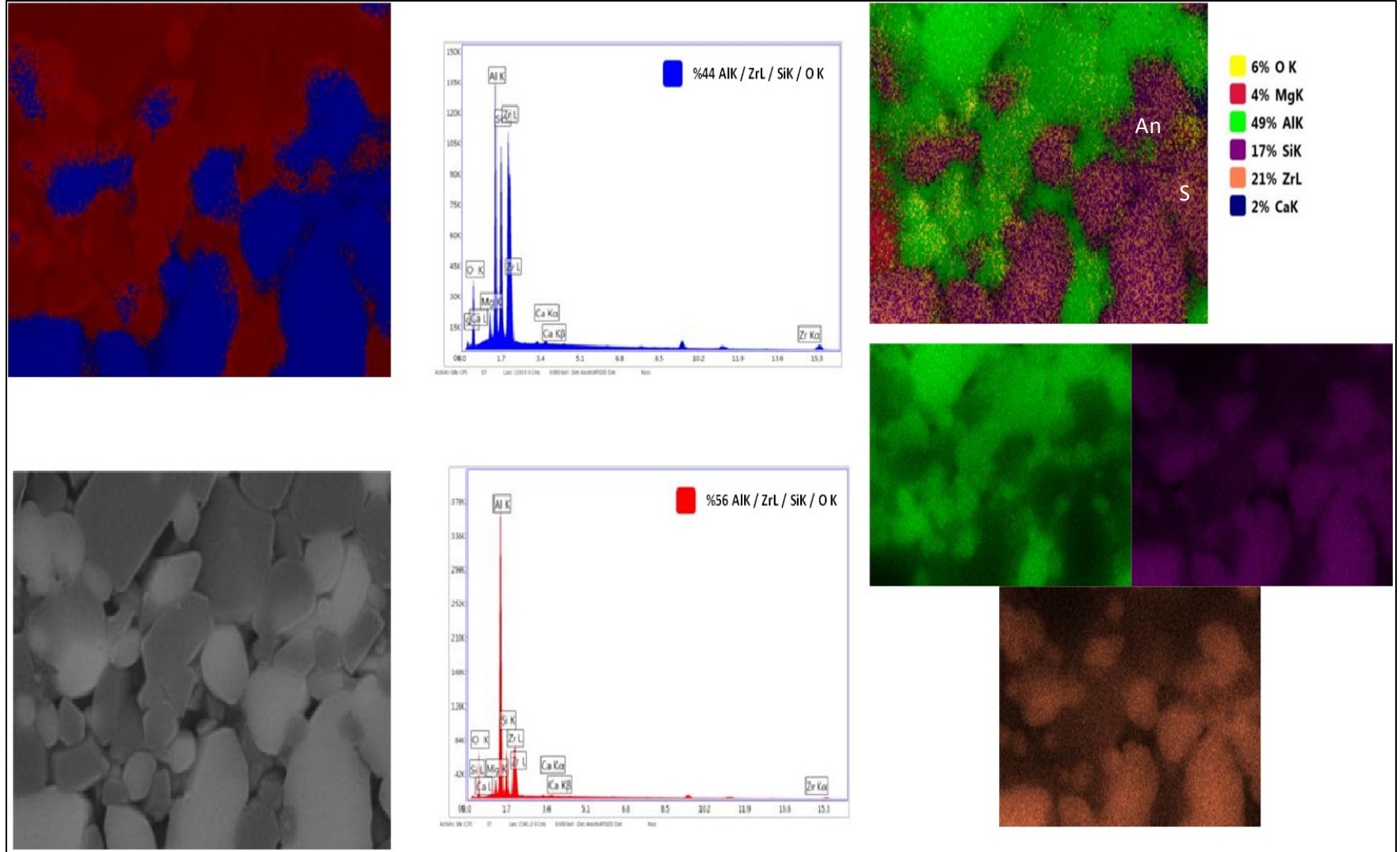


Şekil 4.24: 1325 °C’de sinterlenen a)KK-2, b)KK-3 ve c)KK-4 numunelerinin SEM analizi görüntüleri.

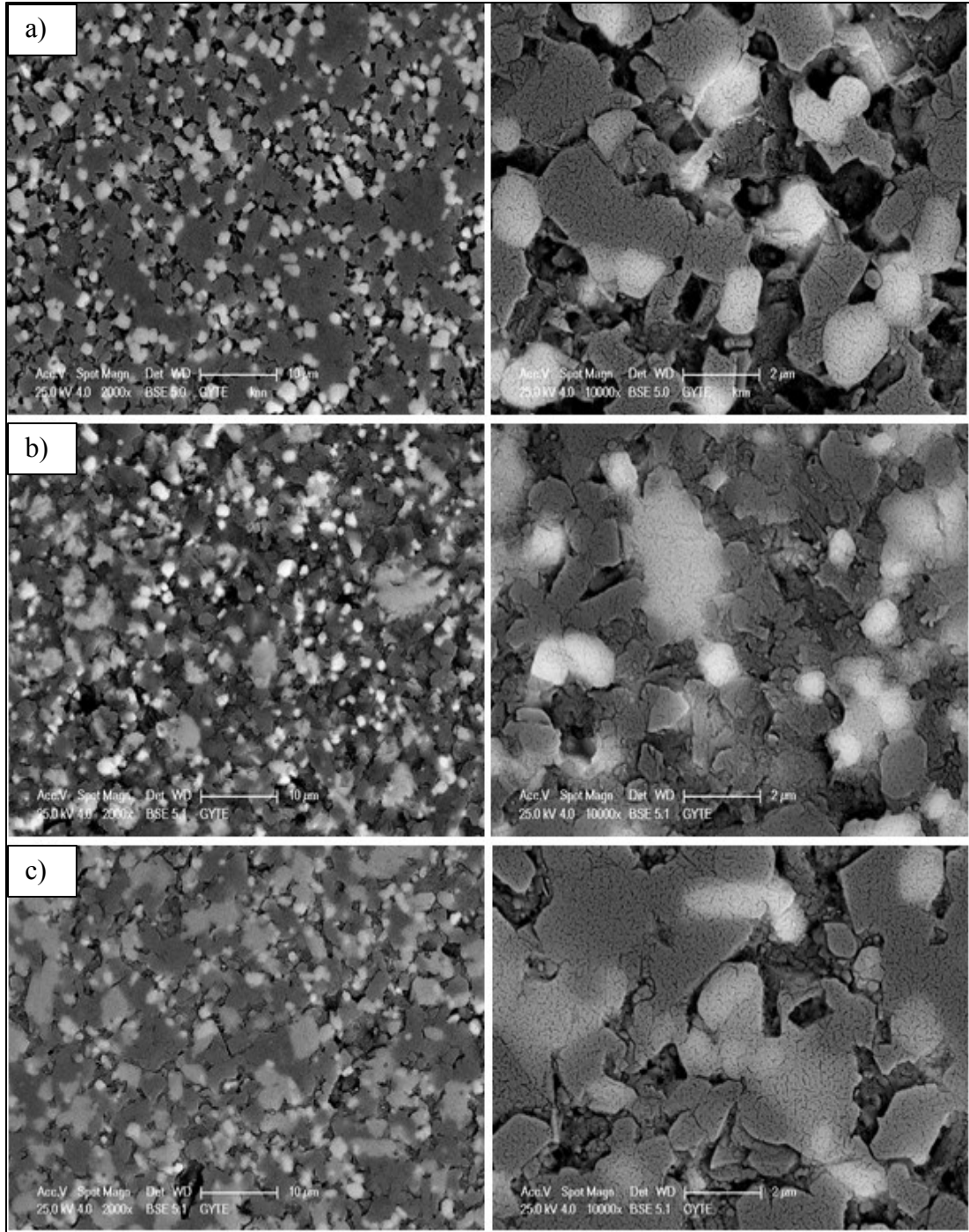


Şekil 4.25: 1340 °C’de sinterlenen a)KK-2, b)KK-3 ve c)KK-4 numunelerinin SEM analizi görüntüleri.



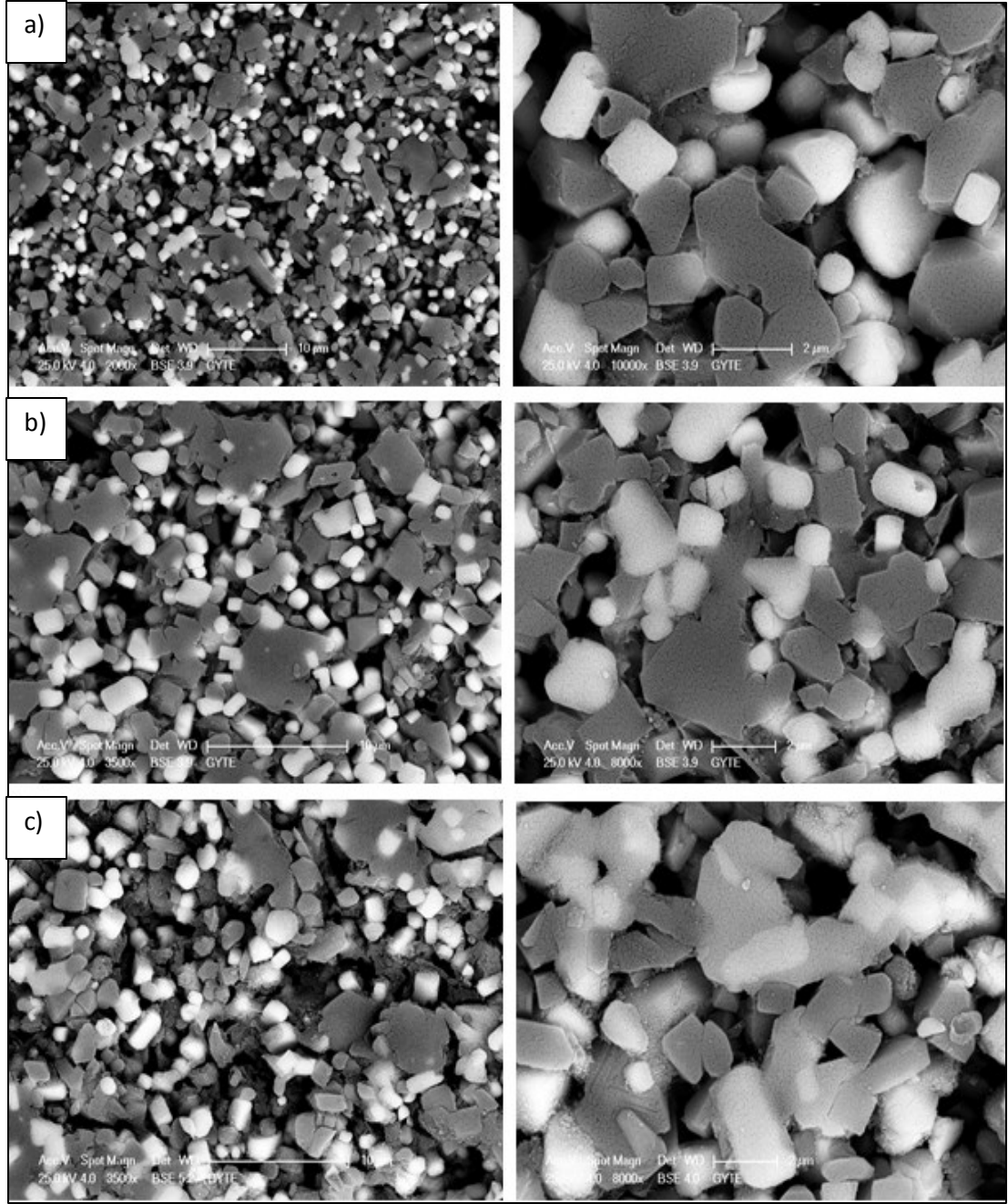


Şekil 4.26: KK-3 grubu numunelerin 1340 °C'de sinterlenmesi sonucu EDS analizleri.



Şekil 4.27: 1350 °C’de sinterlenen a)KK-2, b)KK-3 ve c)KK-4 numunelerinin SEM analizi görüntüleri.

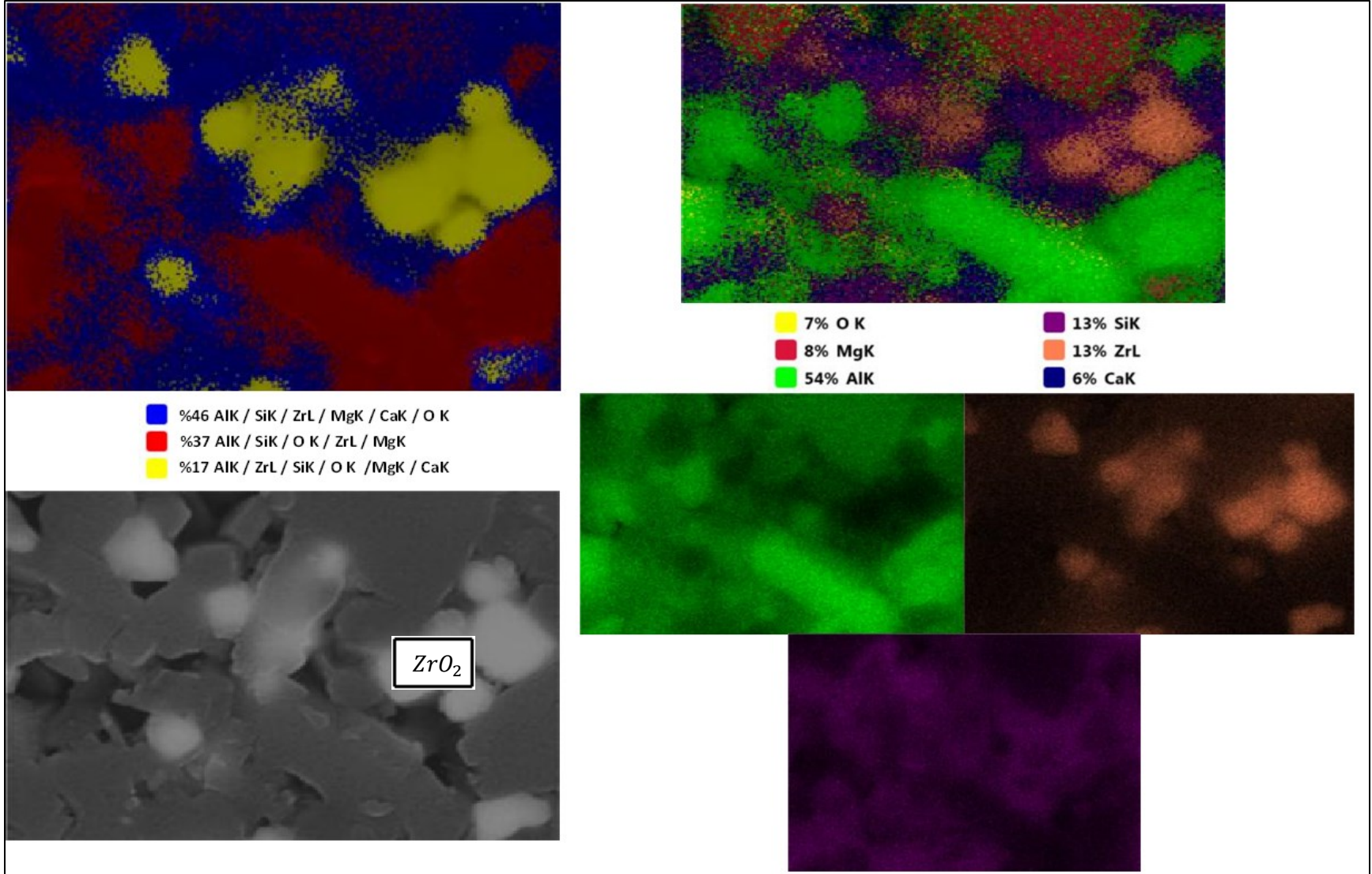
Şekil 4.28’da 1360 °C’de sinterlenen KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinin kimyasal dağlama yapılmış görüntülerinde; yapılan dağlamanın diğer sıcaklıklarda yapılan SEM analizi görüntülerine göre daha etkili olduğu görülmektedir. Bunun da zirkonun parçalanması sonucu oluşan camsı faz miktarından dolayıdır. Zirkonya tanelerinin homojen bir şekilde mikroyapı içerisinde dağıldığı görülmektedir.



Şekil 4.28: 1360 °C’de sinterlenen a)KK-2, b)KK-3 ve c)KK-4 numunelerinin dağlanmış SEM analizi görüntüleri.

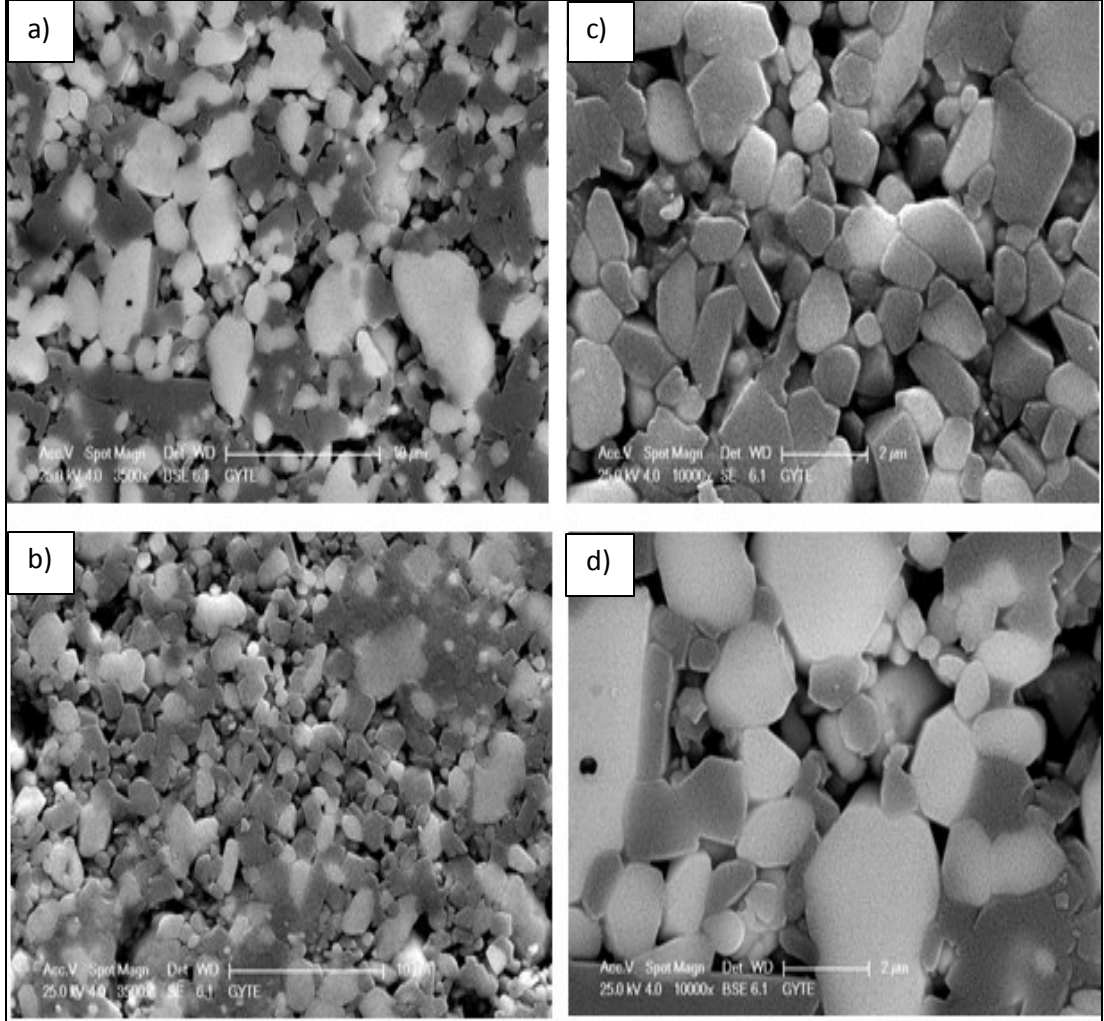
Şekil 4. 29’da görülen 1360 °C’de sinterlenen KK-2 grubu kompozisyonun EDS analizi sonuçlarında; zirkonyum ve silisyum elementlerinin bir arada bulunmaması zirkonun tamamen parçalandığını göstermekte ve XRD analizi sonuçlarını doğrulamaktadır. Görülen beyaz tanelerin zirkonya taneleri olduğu tespit edilmiştir. EDS sonuçlarından mikroyapı içerisinde yer alan kalsiyum, alüminyum silisyum ve oksijen elementlerinden bünyede anortit kristal fazının geliştiğine dair XRD bulgularını doğrulamaktadır.





Şekil 4.29: 1360 °C’de sinterlenen KK-2 grubu kompozisyonun EDS analizi sonuçları.

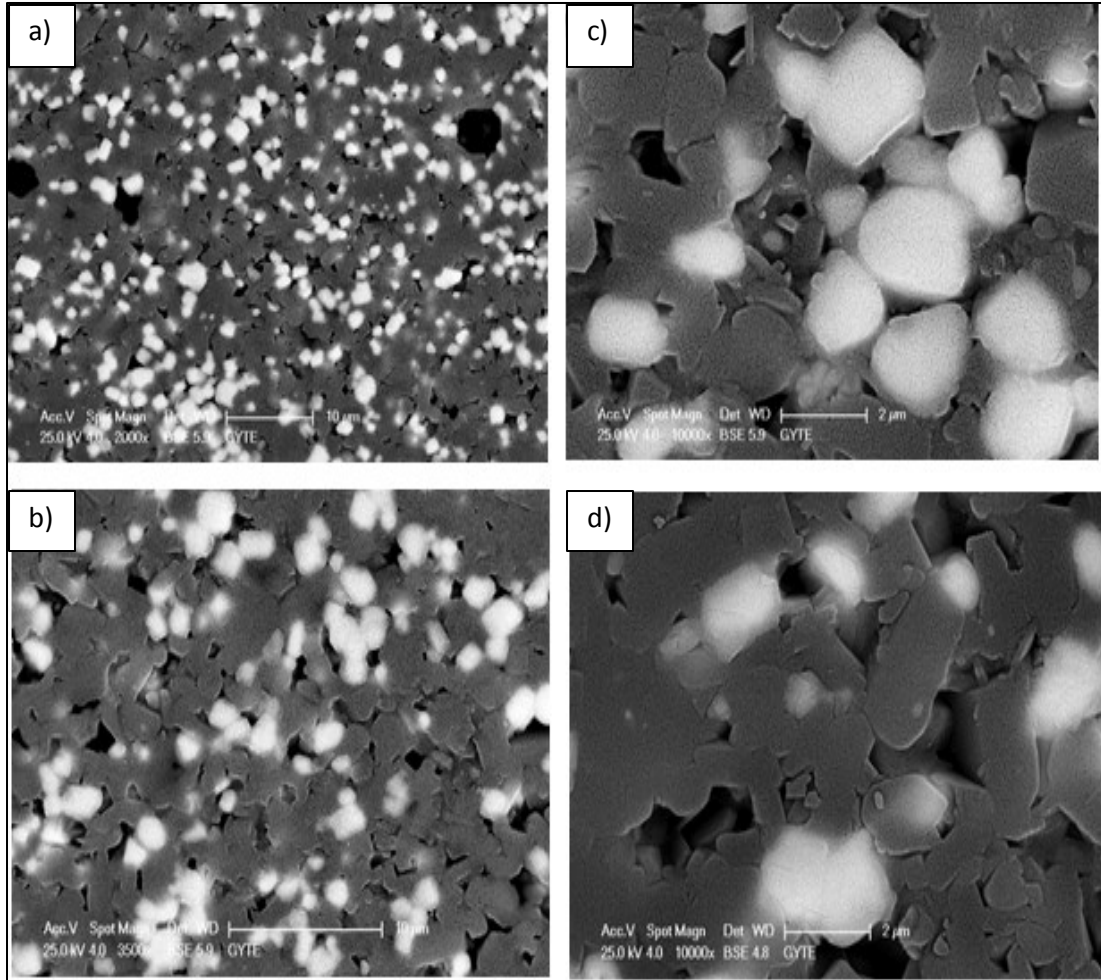
Şekil 4.30 ve 4.31’de yetersiz kalan kimyasal dağlama sonucu KK-2 kompozisyonun 1360 °C’de sinterlenmiş numunelerine ve KK-3 kompozisyonun 1340°C’de sinterlenmiş numunelerine 1310 °C’de 24 dakika süre ile yapılan termal dağlama sonucu elde edilen SEM analizi görüntüleri yer almaktadır. SEM analizi görüntülerinde termal dağlamanın tane sınırlarının ortaya çıkarılmasında çok etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 4.30: KK3-1340 numunesinin 1310 °C’de 24 dk termal dağlama sonucu yapılan a) 3500x, b)3500x, c)10000x ve d)10000x büyütülmüş SEM analizi görüntüleri.

Şekil 4.30’da 1340 °C ’de sinterlenen KK-3 numunesinin termal dağlama sonucu yapılan SEM analizinde, aynı numunenin kimyasal dağlama sonucu yapılan SEM analizi görüntülerine göre; birleşik olan tane sınırlarının belirginleştiği görülmektedir. Gözeneklerin yok denecek kadar az olduğu tespit edilmektedir. Ortalama tane boyutunun 1,5 µm olduğu görülmektedir.

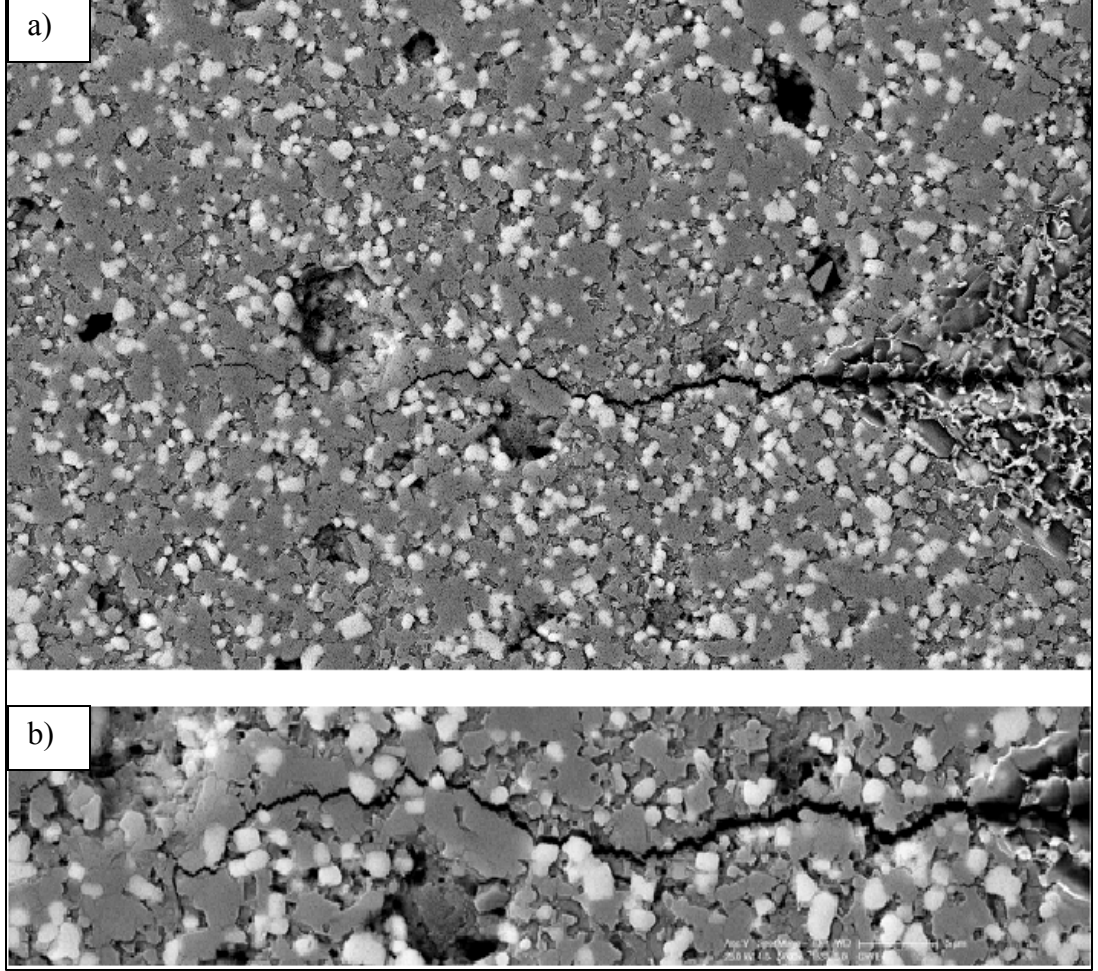
Şekil 4.31'de 1360 °C 'de sinterlenen KK-2 numunesinin termal dağlama sonucu yapılan SEM analizinde, aynı numunenin kimyasal dağlama sonucu yapılan SEM analizi görüntülerine göre; tane sınırları birleşik olarak gözlenmektedir. Ortalama tane boyutunun 2µm olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.31: KK2-1360 numunesinin 1310 °C'de 24 dk termal dağlama sonucu yapılan a)2000x, b)3500x, c)10000x ve d)10000x büyütülmüş SEM analizi görüntüleri.

1350 °C 'de sinterlenen KK-2 numunesinin kırılma tokluğu değerinin belirlenmesi çalışması sırasında indentasyon tekniği sonucu mikroyapıda oluşan çatlağın ilerlemesi Şekil 4.32'de görülmektedir. Bu şekil, tokluk hesaplamalarının güvenilirliği açısından indentasyon izlerinin gözenekten arındırılmış bölgelerde oluşturulduğu açık biçimde görülmektedir. İndentasyon sertlik izinin ucunda oluşan çatlak izinin yakinen takibinde; çatlağın zirkonya kristallerini parçalayabilecek şiddette olduğu, ama genellikle tane sınırlarını takip ettiği anlaşılmaktadır. Zayıf bölgelerde; beyaz renkli zirkonya tanelerinin ve gri renkli spinel tanelerinin

etrafından ilerlediği de görülmektedir. Camsı faz içeren bölgelerde; zirkonya kristallerinin parçalandığı görülmektedir. Çatlağın ilerlemesinin intergranüler, transgranüler tiplerinin karışımından oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.32: 1350 °C’de sinterlenen KK-2 numunesinin indentasyon tekniği sonucu oluşan çatlağın a)1000x ve b)5000x büyütülmüş şekilde mikroyapı içerisinde ilerleyişi.

## 5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu bölümde, çok fazlı alümina–zirkonya–spinel–müllit esaslı seramik kompozit bünyelerde yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar hakkında bahsedilecektir.

Yapılan çalışmanın sonucunda; KK-1 kodlu kompozisyondan üretilen numunelerin sinterlenmesi için 1375 ile 1475°C aralığındaki sıcaklıklar gerekli iken, KK-2, KK-3 ve KK-4 kodlu kompozisyonlar için 1325 ile 1375°C aralığındaki sıcaklıkların yeterli olduğu tespit edilmiştir. Numunelerinin yoğunluk sonuçları incelendiğinde; 3 saat süre ile sinterlenme sonucunda, sıcaklık artışı ile beraber bünyedeki uçucuların ve nemin bünyeden uzaklaşarak tanelerin birbirleriyle birleşmesiyle, yoğunluk değerlerinde devamlı bir artış olduğu görülmektedir. KK-1 kompozisyonu için maksimum yoğunluk değeri; 1475 °C’de, KK-2, KK-3 ve KK-4 kompozisyonları için maksimum yoğunluk değerleri 1350 °C sıcaklığında elde edilmiştir. En yüksek yoğunluk değeri; KK-4 grubu numunelerde (1350 °C’de) elde edilmiştir. Sinterleme süresi ile yoğunluk ilişkisi araştırıldığında; KK-2 grubu numunelerin yoğunluğunun sürenin uzaması ile birlikte azaldığı, KK-4 grubu numunelerin yoğunluğunun ise sürenin artması ile birlikte arttığı ortaya çıkmıştır.

Yoğunluk sonuçlarında paralel olarak sinterleme sıcaklığının artması ile beraber pişme küçülmesi değerleri; KK-1 numunesi için 1475°C’ye kadar yükselmekte ve %15’e ulaşmaktadır. KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinde de yoğunluk sonuçlarına benzer şekilde, pişme küçülmesi değerleri 1350°C’ye kadar artmakta, daha sonra sıcaklığın artmasına bağlı olarak önce hızlıca azalmakta ve daha sonra belirli değer aralığında kalmaktadır. Maksimum pişme küçülme miktarı 1350°C sıcaklıkta, KK-2 numunesinde %22,22 olarak ölçülmüştür. KK-2 numunelerinin KK-1 numunelerine göre pişme küçülmesi miktarının daha fazla olması hammaddelerin farklılığı dolayısıyla bünyede yer alan uçucu maddelerin ve nemin daha fazla olmasından dolayıdır. Dolayısıyla, bu sonuçlar numunelerin yoğunluklarını da etkilemektedir. KK-2 ve KK-4 numunelerinin 1350 °C sıcaklıkta değişen sürelerde sinterlenmeleri sonucunda; KK-2 kompozisyonuna ait numunelerin pişme çekmesi; sinterleme süresinin artmasına bağlı olarak artmakta iken, KK-4 kompozisyonuna ait numunelerde, sinterleme süresinin artmasına bağlı olarak önce bir miktar azalma ve daha sonra az miktarda bir yükselme görülmüştür.



KK-1 numunesinin su emme yüzdeleri; yoğunluk değerinin maksimuma ulaştığı sıcaklıkta (1475°C) dahi sıfır düzeyine ulaşmamıştır yani; açık gözenekler tamamıyla yok olmamıştır. KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinde ise su emme değerleri öncelikle sıcaklığın artmasıyla azalmakta, sıcaklığın 1350°C'ye ulaşmasıyla beraber tüm açık gözenekler yok olmakta ve su emme değeri sıfıra ulaşmaktadır. Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte su emme yüzdeleri tekrar bir miktar yükselme eğilimi göstermektedir. Bunun sebebi; numune bünyesinde mevcut olan gazların sinterleme sırasında sıcaklığın artması ile beraber numune yüzeyine ulaşması ve atmosferik basınç etkisiyle patlamasından dolayı oluşan krater şekilli boşluklara kaynama sırasında suyun girmesinden dolayıdır. Kapiler etkiden dolayı bu su krater içinde kalmakta ve sanki seramik üründe açık gözenek varmış gibi bir etki oluşturmaktadır. Su emme yüzdesi açısından en iyi sonucu; KK-2 numunesinin verdiği anlaşılmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin elastik modülüs değerleri; KK-1 numuneleri için sinterlenme sıcaklığının artışı ile beraber lineer olarak artarak 1475 °C'de maksimum değere (136 GPa) ulaşmaktadır. KK-2, KK-3 ve KK-4 numunelerinde ise elastik modülüs değeri 1340C sıcaklıkta en yüksek değere (~193 GPa) ulaşacak şekilde artmakta ve 1340°C'den sonra ise sıcaklığın yükselmesiyle birlikte bir miktar azalma eğilimi sergilemektedir. KK-2, KK-3 ve KK-4 kodlu numuneler içerisinde yer alan fazların ve yoğunluk kazanım düzeylerinin aynı olmasından dolayı, birbirlerine yakın değerler elde edilmiş olabilir. KK-1 kodlu numunelerde ise bünyedeki fazların ve yoğunluk değerleri farklılığından dolayı % 44 daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Sinterleme süresi ile elastik modül değerlerinin değişimine bakıldığında, KK-2 numunesi için sinterleme sürenin artması ile beraber elastik modül değerlerinin azaldığı, KK-4 numunesi için ise sürenin artması ile beraber elastik modül değerlerinin arttığı şeklinde bir davranış ortaya çıkmıştır. Bu değerler söz konusu numunelerin yoğunluk kazanım davranışlarına paralellik göstermektedir. F.A.C. Oliveira ve J.C.Fernandes'in kordiyerit-zirkonya kompozitleri üretimi çalışmalarında; maksimum elastik modülüs değeri; attiritör değirmende 5 saat öğütülen ve 1250 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde 120 GPa olarak ölçülmüştür [18]. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar literatürdeki değerlerden görece daha yüksektir. Bu farklılık yoğunluk kazanım derecesinin farklı olmasından kaynaklanabilir.

Eğme mukavemeti değerlerine bakıldığında; en yüksek eğme mukavemeti değerlerinin KK-1 kompozisyonu için yoğunluğun en yüksek olduğu 1475°C sıcaklıkta (103 MPa), KK-2, KK-3 ve KK-4 kompozisyonları için ise aynı şekilde, maksimum yoğunluğun elde edildiği 1350°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerden (~215 MPa) elde edilmiştir. KK-2, KK-3 ve KK-4 kodlu numunelerin maksimum eğilme mukavemeti değerleri; KK-1 kodlu numunelere göre daha yüksek yoğunluğa ve daha az gözenekli yapıya sahip olmalarından dolayı maksimum eğilme mukavemeti değerlerinden yaklaşık olarak %110 daha yüksektir. Numunelerin eğilme mukavemet değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi yoğunluk kazanım davranışına paralellik göstermektedir. Sinterleme süresinin artması ile birlikte KK-2 numunesinin eğilme mukavemeti azalmakta iken KK-4 numunesinin eğilme mukavemeti artmaktadır. G.I.Vazquez Carbojal, J.L.Rodriguez, J.C.Rendon Angeles, J.Lopez Cuevas ve C.A.Gutierrez Chavarra'in çalışmasında 1450, 1550 ve 1650°C sıcaklıklarında 5 saat reaksiyon sinterlemesi ile üretilen  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$  (AZS) kompozitinin eğme mukavemeti değerleri incelendiğinde, maksimum dayanım değerinin; 185 MPa olarak 1650°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerden elde edildiği anlaşılmıştır [4]. F.A.C.Oliveira ve J.C.Fernandes'in kordiyerit-zirkonya kompozitleri üzerine gerçekleştirdikleri çalışmalarında ise maksimum eğilme dayanımı değeri 5 saat attritör değirmende öğütülüp 1250°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde yaklaşık olarak 92,5 MPa olarak ölçülmüştür [18]. L.Shu-quan, Z.Jie, T.Xiao-ping ve T.Yan'ın gerçekleştirdikleri çalışmada; ağırlıkça % 30–45  $SiO_2$ , % 30–40  $Al_2O_3$ , %10–25  $ZrO_2$  ve az miktarda MgO, CaO kullanılarak hazırlanan önce 1620–1700°C sıcaklıklar arasında 2–4 saat arasında sinterlenen daha sonra %15 zirkonya içeren ve 1150°C sıcaklıkta ısıl işlem gören numunelerde ise eğilme dayanımı 520 MPa olarak ölçülmüştür [22]. K.Das, B.Mukherjee ve G.Banerjee'nin zirkonya-müllit kompoziti üzerine yaptıkları çalışmada %7 yttria katkılı müllit-zirkonya kompozitlerde 1550°C sıcaklıkta 256 MPa ölçülmüştür [13].

Düşük sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin mikroyapıları aşırı gözenekli olduğundan ve dolayısıyla sağlıklı ölçüm sonuçları elde edilemediğinden mikrosertlik ölçümleri; KK-1 numuneleri için 1425, 1450 ve 1475°C'de sinterlenen numuneler üzerinden alınmıştır. KK-1 numuneleri için mikrosertlik değerleri sinterleme sıcaklığının artması ile beraber artmakta iken, 1340, 1350 ve 1360°C'de sinterlenen KK-2, KK-3 ve KK-4 numuneleri için ise mikrosertlik değerleri,

sıcaklığın artması ile birlikte azalmaktadır.F.A.C.Oliveira ve J.C.Fernandes'in kordiyerit-zirkonya kompozitleri üzerine gerçekleştirdikleri çalışmalarında 1250°C sıcaklıkta 8,16 GPa, G.I.Vazquez Carbojal ve ekibinin çalışmasında ise 1650 °C sıcaklıkta 2,304 GPa, L.B.Garrido, E.F.Aglietti, L.Martorello, M.A.Camerucci ve A.L.Cavalieri'nin alümina-zirkon karışımından ürettiği müllit zirkonya kompozitlerinde mikro sertlik değeri 1550°C'de sinterlenen numunelerde hammadde içeriğine bağlı olarak ortalama 11 GPa, M.M.S.Wahsh, R.M.Khattab, M.Awaad'ın yaptığı çalışmada alümina takviyeli müllit/zirkonya seramik kompoziti üretimi çalışmasında ise 1500 °C'de sinterlenen numunelerde ~14 GPa, K.Das, B.Mukherjee ve G.Banerjee'nin zirkonya-müllit kompoziti üzerine yaptıkları çalışmada %5 yttria katkılı müllit-zirkonya kompozitlerde 1550°C sıcaklıkta 10,1 GPa ölçülmüştür[4], [11], [13], [15], [18]. Bu tez çalışmasında ise en iyi sonuçlar KK-2, KK-3 ve KK-4 grubu numunelerde 1340 °C sıcaklıkta yaklaşık olarak 8,47 GPa olarak ölçülmüştür.

Kırılma tokluğu hesaplamaları sonucunda; KK-1 numunesi için en yüksek kırılma tokluğu değeri; 1425°C sıcaklıkta elde edilmiş ve sıcaklığın 1450°C'ye çıkması ile az miktarda azalmıştır ve son sıcaklık olan 1475°C'de tekrar artmıştır. KK-2, KK-3 ve KK-4 numunesi için ise 1350°C sıcaklıkta en yüksek kırılma tokluğu değerleri elde edilmiş ve sıcaklığın artması ile birlikte kırılma tokluğu değerlerinde ani düşüş olmuştur. F.A.C.Oliveira ve J.C.Fernandes'in kordiyerit-zirkonya kompozitleri üzerine gerçekleştirdikleri çalışmalarında 1250 °C sıcaklıkta 1,9 MPa. m<sup>1/2</sup>, N.M.Rendtorff, G.Suarez, Y.Sakka, E.F.Aglietti'in yaptığı çalışmada üretilen müllit–zirkonya kompozitinin en yüksek kırılma tokluğu değeri 1500 °C'de 3,5 MPa. m<sup>1/2</sup>, L.B.Garrido, E.F.Aglietti, L.Martorello, M.A.Camerucci ve A.L.Cavalieri'nin alümina-zirkon karışımından ürettiği müllit zirkonya kompozitlerinde en iyi kırılma tokluğu değeri; öncelikle 1450°C'de 2 saat sinterlenen daha sonra tekrar 1600°C'de 2 saat ısıtım gören numunelerde 4 MPa. m<sup>1/2</sup>, M.M.S.Wahsh, R.M.Khattab, M.Awaad'ın yaptığı çalışmada alümina takviyeli müllit/zirkonya seramik kompoziti üretimi çalışmasında ise 1500°C'de sinterlenen numunelerde yaklaşık 4,5 MPa. m<sup>1/2</sup>, L.Shu–quan, Z.Jie, T.Xiao–ping ve T.Yan'ın gerçekleştirdikleri çalışmada; ağırlıkça % 30–45 SiO<sub>2</sub>, % 30–40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10–25 ZrO<sub>2</sub> ve az miktarda MgO, CaO kullanılarak hazırlanan önce 1620–1700 °C sıcaklıklar arasında 2–4 saat arasında sinterlenen daha sonra %15 zirkonya içeren ve

1150°C sıcaklıkta ısıtılma gören numunelerde 5,13 MPa.m<sup>1/2</sup>, K.Das, B.Mukherjee ve G.Banerjee'nin zirkonya-müllit kompoziti üzerine yaptıkları çalışmada %5 yttria katkılı müllit-zirkonya kompozitlerde 1550 °C sıcaklıkta 5,2 MPa.m<sup>1/2</sup> ölçülmüştür [6], [11], [13], [15], [18], [22]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarda ise en iyi kırılma tokluğu değeri KK-2 numunesinde 1350 °C sıcaklıkta 7,18 MPa.m<sup>1/2</sup> olarak ölçülmüştür.

Isıl genleşme analizleri sonucunda; KK-1 kodlu numunelerin ısı genleşme katsayıları KK-2, KK-3 ve KK-4 kodlu numunelerine göre daha düşük çıkmıştır. Bunun nedeni; KK-1 kodlu numunelerinin içerdiği düşük ısı genleşme katsayısına sahip olan kordiyerit fazını içermesine bağlanmaktadır.

1400 ile 1475 °C arasında sinterlenen KK-1 numunelerinin XRD analizi sonuçlarında; sıcaklığın 1400°C'den itibaren artmaya başlaması ile birlikte zirkon parçalanarak monoklinik ve tetragonal zirkonyaya ve silikaya dönüştüğü, silikanın da alümina ile reaksiyona girerek müllit kristallerini oluşturduğu ve zirkonun 1475 °C sıcaklıkta ise tamamen yok olduğu anlaşılmaktadır. Spinel kristallerinin 1425 °C sıcaklıktan itibaren sıcaklığın artması ile birlikte oluştuğu, benzer şekilde kordiyerit kristallerinin de 1425°C sıcaklıktan itibaren sıcaklığın artması ile birlikte oluştuğu 1450°C'de maksimum miktara ulaştıktan sonra sıcaklığın 1475°C'e yükselmesiyle birlikte tamamen camsı faza dönüşerek yok olduğu, kristobalitin sadece 1425 °C sıcaklıkta oluştuğu gözlenmiştir. Monoklinik zirkonyanın bütün sıcaklıklarda oluştuğu, tetragonal zirkonyanın ise sadece 1450 ve 1475 °C sıcaklıkta oluştuğu tespit edilmiştir. Pik şiddetlerinin karşılaştırılmasından monoklinik zirkonya miktarının tetragonal zirkonyadan görece daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Kalıntı faz olarak da reaksiyona girmeden kalan korundum formunda alümina ve kristobalit formunda silika tespit edilmiştir. KK-2 kompozisyonuna ait numunelerin XRD analizi sonuçlarında; sıcaklığın 1325 °C 'den itibaren artmasına bağlı olarak zirkonun tetragonal zirkonya ve silikaya dönüştüğü ve 1360 °C sıcaklıkta ise tamamen yok olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda anortit ve spinel kristallerinin oluşumu da gözlenmiştir. Ancak, bu numunelerde herhangi bir sinterleme sıcaklığında müllit kristallerinin oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu kristallerin gelişiminin yanında, sıcaklığın 1325 °C'den itibaren 1360°C'ye kadar artmasına bağlı olarak tetragonal zirkonyaya ait piklerin şiddetinin arttığı yani; miktarının görece arttığı gözlenmiştir. Ancak, 1360°C'den itibaren sıcaklığın artmasıyla beraber tetragonal zirkonyaya ait

pikler yok olmuş onun yerine monoklinik zirkonyaya ait piklerin şiddeti aniden yükselmiştir. Ayrıca, XRD analizlerinde kaolinit fazı sadece 1350 °C sıcaklıkta sinterlenen numunede tespit edilmiştir. KK-3 kompozisyonuna ait numunelerin XRD analizi sonuçlarında; KK-2 numunesinin XRD analiz sonuçlarına göre zirkonun 1375°C sıcaklıkta tamamen yok olduğu tespit edilmiştir. Bu numunelerde herhangi bir sinterleme sıcaklığında müllit kristallerinin oluşmadığı tespit edilmiştir. 1375°C'de sıcaklığın artmasıyla beraber tetragonal zirkonyaya ait pikler yok olmuş onun yerine monoklinik zirkonyaya ait piklerin şiddeti aniden yükselmiştir. KK-4 kompozisyonuna ait numunelerin XRD analizi sonuçlarında ise KK-3 kompozisyonuna ait numunelere benzer sonuçlar çıkmıştır. Ancak, farklı olarak XRD analizlerinde kristobalit fazı sadece 1375°C sıcaklıkta, kaolinit fazı ise sadece 1360 ve 1375°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde tespit edilmiştir.

SEM analizi sonuçlarında; KK-1 kodlu numunelerin mikroyapısına baktığımızda; sıcaklık artışı ile beraber gözeneklerin sayısı ve boyutlarının azaldığı, EDS analizlerinden beyaz renkli olduğu tahmin edilen zirkonya tanelerinin miktarının arttığı ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, KK-1 kodlu numunelerde müllit oluşumu için yüksek sıcaklığın gerekli olduğu görülmektedir. KK-2, KK-3 ve KK-4 kodlu numunelerin mikroyapılarının, yapılan analizler sonucunda, benzer olduğu görülmektedir. Mikroyapı görüntülerinde gözeneklerin yok denecek kadar az olduğu ve tanelerin homojen bir dağılım içerisinde olduğu görülmektedir. Bu numunelerde kompozisyonun müllit oluşumu için uygun stokiyometriyi sağlamadığı anlaşılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda;

- Geleneksel seramiklere görece yüksek yoğunluğa ve homojen mikroyapıya sahip kompozitler üretilmiştir.
- CaO miktarının 2., 3. ve 4. Kompozisyonda miktarının artmasının sonucunda sıvı faz sinterlemeyi kolaylaştırdığı anlaşılmıştır.
- Müllit oluşumu için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olduğu (>1375 °C), anortit oluşumu için ise daha düşük sıcaklıklara (<1375°C) ihtiyaç olduğu anlaşılmıştır.
- Müllit içeren kompozisyonun (KK-1 kodlu numunelerin) mekanik özelliklerinin müllit içermeyen gruba göre (KK-2/KK-3/KK-4) daha düşük olduğu ortaya çıkmıştır.

- Kompozitlerin kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti özellikleri literatürde yapılan çalışmalara göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Ancak, mikrosertlik sonuçları içerdikleri hammaddelere göre daha düşük sonuçlar vermiştir.
- İndentasyon tekniği sonucu oluşan çatlakların hem intergranüler hem transgranüler tipte olduğu anlaşılmıştır.
- XRD analizlerinde; monoklinik zirkonya piklerinin şiddetinin artan sıcaklıkla beraber azalmakta olduğu, tetragonal zirkonya piklerinin şiddetinin ise artan sıcaklıkla beraber arttığı ve m → t zirkonya dönüşümü olduğu anlaşılmıştır.
- Isıl genleşme analizlerinde; kordiyerit fazının düşük termal genleşme katsayısına sahip olması sonucu kordiyerit içeren KK-1 grubu numunelerin termal genleşme katsayılarının kordiyerit içermeyen KK-2/KK-3/KK-4 grubu numunelerine göre daha düşük olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- [1] Bhattacharyya S., Pratihari S. K., Sinha R. K., Behera R. C., Ganguly R. I., (2002), "Preparation of alumina-high zirconia microcomposite by combined gel-precipitation", *Materials Letters*, 53, 425-431.
- [2] Pabst W., Gregorova E., Sedlarova I., Cerny M., (2011), "Preparation and characterization of porous alumina-zirconia composite ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 2721-2731.
- [3] Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Chevalier J., (2013), "Elaboration of alumina-zirconia composites: Role of the zirconia content on the microstructure and mechanical properties", *Materials*, 6, 2090-2102.
- [4] Vazquez Carbajal G. I., Rodriguez Galicia J. L., Rendon Angeles J. C., Lopez Cuevas J., Gutierrez Chavarria C. A., (2012), "Microstructure and mechanical behaviour of alumina-zirconia-mullite refractory materials", *Ceramics International*, 38, 1617-1625.
- [5] Rendtorff N. M., Garrido L. B., Aglietti E. F., (2010), "Zirconia toughening of mullite-zirconia-zircon composites obtained by direct sintering", *Ceramics International*, 36, 781-788.
- [6] Rendtorff N. M., Suarez G., Sakka Y., Aglietti, (2014), "Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS", *Ceramics International*, 40, 4461-4470.
- [7] Rendtorff N., Garrido L., Aglietti E., (2009), "Mullite-zirconia-zircon composites: Properties and thermal shock resistance", *Ceramics International*, 35, 779-786.
- [8] Ibarro Castro M. N., Almanza Robles J. M., Cortes Hernandez D. A., Escobedo Bocardo J. C., Torres Torres J., (2009), "Development of mullite/zirconia composites from a mixture of aluminum dross and zircon", *Ceramics International*, 35, 921-924.
- [9] Zanelli C., Dondi M., Raimondo M., Guarini G., (2010), "Phase composition of alumina-mullite-zirconia refractory materials", *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 29-35.
- [10] Koyama T., Hayashi S., Yasumori A., Okada K., Schmucker M., Schneider H., (1996), "Microstructure and mechanical properties of mullite/zirconia composites prepared from alumina and zircon under various firing conditions", *Journal of the European Ceramic Society*, 16, 231-237.
- [11] Garrido L. B., Aglietti E. F., Martorello L., Camerucci M. A., Cavalieri A. L., (2006), "Hardness and fracture toughness of mullite-zirconia composites obtained by slip casting", *Materials Science and Engineering A*, 419, 290-296.

- [12] Öztürk C., Tür Y. K., (2007), "Processing and mechanical properties of textured mullite/zirconia composites", *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1463-1467.
- [13] Das K., Mukherjee B., Banerjee G., (1998), "Effect of yttria on mechanical and microstructural properties of reaction sintered mullite-zirconia composites", *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 1771-1777.
- [14] Gheldane F., Souya L. A., Bouras S., (2011), "Study of the crack propagation in alumina mullite zirconia and mullite zirconia composites obtained by reaction sintering", *International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science*, 1400, 340-343.
- [15] 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.
- [16] Bei-yue M., Ying L., Shao-gang C., Yu-chun Z., (2010), "Preparation and sintering properties of zirconia-mullite-corundum composites using fly ash and zircon", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 2331-2335.
- [17] Rendtorff N. M., Suarez G., Sakka Y., Aglietti E. F., (2012), "Influence of the zirconia transformation on the thermal behaviour of zircon-zirconia composites", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, 695-705.
- [18] Costa Oliveira F. A., Cruz Hernandez J., (2002), "Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites", *Ceramics International*, 28, 79-91.
- [19] Awaad M., Zawrah M. F., Khalil N. M., (2008), "In situ formation of zirconia-alumina-spinel-mullite ceramic composites", *Ceramics International*, 34, 429-434.
- [20] Ceylantekin R., Aksel C., (2012), "Improvements on the mechanical properties and thermal shock behaviours of MgO-spinel composite refractories by ZrO<sub>2</sub> incorporation", *Ceramics International*, 38, 995-1002.
- [21] Bakr I. M., Wahsh M. M. S., (2012), "Fabrication and characterization of multi phase ceramic composites based on zircon-alumina-magnesia mixtures", *Materials and Design*, 35, 99-105.
- [22] Shu-quan L., Jie Z., Xiao-ping T., Yan T., (2008), "Mechanical properties and structure of zirconia-mullite ceramics prepared by in-situ controlled crystallization of Si-Al-Zr-O amorphous bulk", *Transactions of nonferrous Metals Society of China*, 18, 799-803.
- [23] Khoshkalam M., Faghihi-Sani M. A., (2013), "An investigation on mechanical properties of alumina-zirconia-magnesia spinel composite ceramics fabricated



by gel-casting using solution combustion synthesized powder”, *Materials Science and Engineering A*, 587, 336-343.

- [24] Vatangül E., (2008), “Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi ve ANSYS 10 Programı ile Isıl Gerilme Analizi”, Lisans Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [25] Bulut M., (2014), “Türkiyede Kompozit Malzeme Üretimi ve Kompozit Malzeme Sektörünün Genel Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Bitirme Projesi, Gazi Üniversitesi.
- [26] Çınar M., Elmas E., (2007), “Kompozit Boruların Patlatma Cihazının ve Panelinin Tasarımı”, Lisans Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [27] Eserci D., (2007), “Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [28] Tekeli S., Tetik O., (2007), “Örgülü Kompozit Malzemenin (Glass Epoxy) ANSYS ve ABAQUS ile Gerilme Analizleri ve Deneysel Kırılma Tokluğunun Hesaplanması”, Lisans Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [29] Ebeperi Ç., Özer Ö., (2008), “Kompozit Malzemelerin Isıl Özelliklerinin Sayısal Yöntemle Belirlenmesi” Lisans Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [30] Yıldırım M., (2010), “Zirkonya/Müllit Seramik Matrisli Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.
- [31] Garvie R. C., Hannink R. H., Pascoe R. T., (1975), “Ceramic Steel?”, *Nature*, 258, 703-704.
- [32] Yazıcı E. G., (2013), “MgO-Kısmen Stabilize Zirkonya Dental Yapı Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- [33] Köroğlu V., (2013), “Refrakter Üretimine Yönelik Olarak Zirkonya Stabilizasyon Çalışmaları”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [34] Ak H. D., (2014), “Geleneksel Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen AISI 304L ve AISI 316L Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Özelliklerine Sinterleme Koşullarının Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [35] Soyhan H., (2007), “Seramiklerin Sinterleme Prosesi Süresince Şekil Değişikliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [36] Niihara K., (1981), “A Fracture Mechanics Analysis of Indentation-Induced Palmqvist Crack In Ceramics”, *Journal of Materials Science Letters*, 1983, 2, 221-223.

## ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Kocaeli'nin İzmit ilçesinde doğdu. İlköğretim eğitimini Kocaeli'nde(1995) Ulugazi İlköğretim Okulunda ve lise eğitimini (2007) Cahit Elginkan Anadolu Lisesinde tamamladı. 2007 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde lisans eğitime başladı. 2011 yılında lisans eğitimini tamamlayıp, 2012 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.