

29242

YILDIZ TEKNİK UNIVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU

**MULLİT-ZİRKONYA
SERAMİK KOMPOZİTLERİNİN
REAKSİYON SİNTERLEMESİ YÖNTEMİ İLE
ELDE EDİLMESİ VE STRONSIYUM OKSİT
KATKISININ ETKİSİ**

Yük. Kim. Seher KINIKOĞLU

F.B.E. Metalurji Anabilim Dalında
hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 10 Mart 1992
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Müzeyyen Marşoğlu (Y.T.Ü.)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Selahattin Anık (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Erman Tulgar (İ.T.Ü.)

İSTANBUL, Mart 1992

YÜKSEK LİSANS KURULU
T.C. İZMİR KÜLTÜR VE TURİZM BAKANLIĞI

İÇİNDEKİLER

ÖZET

ABSTRACT

TEŞEKKÜR

ŞEKİLLER LİSTESİ

TABLolar LİSTESİ

1. GİRİŞ	1
1.1 Seramik Malzemeler.....	1
1.2 Mühendislik Seramikleri.....	3
1.3 Mullit-Zirkonya Seramikleri.....	3
1.4 Bu Çalışmanın Amacı.....	4
2. ZİRKON	5
2.1 Zirkonun Özellikleri.....	6
3. ALÜMİNA	7
3.1 Alüminanın Elde Edilmesi.....	8
3.1.1 Bayer Prosesi.....	8
3.1.2 Diğer Yöntemlerle Alümina Üretimi.....	9
3.1.3 Sol-Jel Yöntemi.....	9
3.2 Alüminanın Özellikleri.....	10
4. MULLİT	12
4.1 $Al_2O_3-SiO_2$ Sistemi.....	12
4.2 Mullitin Elde Edilmesi.....	16
4.2.1 Kaolinitten Mullit Oluşumu.....	16
4.2.2 Yapay Hammaddelerden Mullit Oluşumu.....	19
4.3 Mullitin Özellikleri.....	19
5. ZİRKONYA	21
5.1 Zirkonyanın Elde Edilmesi.....	22
5.1.1 Zirkonun Isıl Bozunması.....	22
5.1.2 Kuvvetli Bir Alkali ile Bozunma.....	22
5.1.3 Kireçtaşı ile Ergitme.....	23
5.1.4 Klorlama ve Isıl Bozunma.....	23
5.2 Zirkonyanın Özellikleri.....	24
5.2.1 Zirkonyanın Yapısı.....	24
5.2.2 Zirkonyanın Monoklinik-Tetragonal Faz Dönüşümü.....	25
5.2.3 Kısmen Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya....	26

5.2.3.1	ZrO ₂ -MgO Sistemi.....	26
5.2.3.2	ZrO ₂ -CaO Sistemi.....	27
5.2.3.3	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ Sistemi.....	28
6.	DÖNÜŞÜM TOKLAŞMASI (ZİRKONYA TOKLAŞMASI)	30
6.1	Mikroçatlak Oluşumu Yoluyla Dönüşüm Toklaşması.....	31
6.2	Gerilim Güdümlü Dönüşüm Toklaşması.....	33
6.3	Baskı Gerimli Yüzey Tabakası.....	34
6.4	Zirkonya ile Toklaşmış Seramiklerin Üretimi.....	35
7.	TEPKİME SİNERLEMESİ	38
7.1	Çeşitli Katkıların Tepkime Sinterlemesine Etkisi..	39
8.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
8.1	Kullanılan Ham Maddeler.....	41
8.2	Bileşim Hazırlama	43
8.3	Şekillendirme	45
8.4	Sinterleme	45
8.5	Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi.....	46
8.5.1	Pişme Küçülmesi, Kütle Yoğunluğu ve Görünür Gözeneklilik Ölçümleri.....	46
8.5.2	X-Işınları Difraksiyonu ile Oluşan Fazların Saptanması.....	48
8.5.3	Tarama Elektron Mikroskopu ile Mikroyapı İncelemeleri.....	48
8.5.4	Mekanik Özelliklerin İncelenmesi	48
8.5.4.1	Üç Noktada Eğme Dayanımı Ölçümleri.....	51
8.5.4.2	Vickers indantasyon Tekniği ile Kırılma Tokluğu Ölçümleri.....	51
9.	DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ	53
9.1	SrO Katkısının Pişme Küçülmesi, Kütle Yoğunluğu ve Görünür Gözeneklilik Üzerine Etkisi.....	53
9.2	Tepkime Sinterlemesinin X-Işınları Difraksiyonu ile İzlenmesi	71
9.3	Mikroyapı Üzerine SrO Katkısının Etkisi	81
9.4	Mekanik Özellikler Üzerine SrO Katkısının Etkisi	97
10.	GENEL SONUÇLAR	111
11.	KAYNAKÇA	112
12.	ÖZGEÇMİŞ	129

ÖZET

Mullit-zirkonya seramik kompozitlerinin, tepkime sinterlemesi yöntemi ile alümina ve zirkon ham maddelerinden üretilmesi üzerinde çalışılmıştır. Tepkime sinterlemesi ve diğer sinterleme yöntemlerinde, sinterlemeye yardımcı olarak katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu tezde stronsiyum oksit katkısının etkisi araştırılmıştır.

Araştırmada, yüksek saflıkta ve mikron altı tane boyutunda alümina, zirkon ve stronsiyum oksit kullanılmıştır. Alümina ve zirkon, tepkime için gerekli olan stokiometrik oranlarda, stronsiyum oksit ise ağırlıkça %0.125, %0.25, %0.50, %1.25 miktarlarında karıştırılmıştır.

Malzemelerin karıştırma işlemi bilyalı değirmende izopropil alkolde yapılmış ve örnekler preste, çift etkili kalıpta şekillendirilmiştir. Sinterleme 1450°, 1500°, 1600°C da 1/2, 1, 2 ve 4 saatlik sürelerle yapılmıştır.

Sinterlenen örneklerin pişme küçülmeleri ölçülmüş, kütle yoğunluğu ve görünür gözeneklilikleri suda kaynatma ve civada batırma yöntemi ile bulunmuştur.

X-ışınları difraksiyon eğrileri alınarak tepkime sonucu oluşan fazlar saptanmış ve tarama elektron mikroskopunda mikroyapı fotoğrafları çekilmiştir.

Örneklerin üç noktada eğme deneyi ile kırılma dayanımı ve Vickers indentasyon tekniği ile kırılma tokluğu ölçülmüştür.

Belli miktarlardaki stronsiyum oksitin malzemenin yoğunlaşmasında ve mekanik özellikleri üzerinde büyük etkisinin olduğu görülmüştür. Az miktarlarda stronsiyum oksitin, daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde sinterlemeye olanak sağlayarak, endüstriyel uygulamada önemli rol oynayabileceği düşünülmektedir.

ABSTRACT

The production of mullite-zirconia ceramic composites by reaction sintering using alumina and zircon as raw materials has been studied. In reaction sintering various additives are used as sintering aid. In this thesis, the effect of strontium oxide addition on the sintering of mullite- zirconia ceramics has been investigated.

Throughout the research high purity and submicron size alumina, zircon and strontium oxide have been used. In the mixture alumina and zircon were in stoichiometric amounts and strontium oxide was in 0.125, 0.250, 0.500 and 1.250 weight percent.

The raw materials were mixed by ball-milling in isopropyl alcohol and specimens were formed by biaxial pressing. The sintering was carried out at 1450°C, 1500°C and 1600°C for 1/2, 1, 2 and 4 hours.

The firing shrinkages, bulk densities and apparent porosities were measured on sintered samples. For the last two measurements, boiling in water and mercury displacement methods were used.

The phases developed at the end of reaction sintering were determined from x-ray diffraction patterns. Microstructural studies were performed by using scanning electron microscope.

Three-point bending and Vickers indentation technique were used to measure the fracture strength and fracture toughness of the samples respectively.

It has been found that certain amounts of strontium oxide were considerably effective on the densification and mechanical properties of the material studied. Small amounts of strontium oxide addition was found to be effective in decreasing sintering time and temperature which is believed to be very important in industrial applications.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması boyunca, her konuda bana büyük destek veren, tezin yürütücüsü sayın hocam Prof. Dr. Müzeyyen Marşoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Bana doktora çalışması olanağını veren TÜBİTAK'a ve Malzeme Araştırma Bölümü'nde yardım ve desteklerini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma teşekkür borçluyum.

Oxford Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. R. J. Brook, Sydney Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. M. V. Swain, Yıldız Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü Başkanı Prof. Dr. Ahmet Topuz ve aynı bölüm Öğretim Üyesi Prof. Dr. Şadi Karagöz'e önerileri ve tartışmaları için teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım için Zircosil-1 zirkonu ücretsiz gönderen Cookson Ceramics & Antimony Ltd. firmasına da teşekkür ederim.

Doktora yaptığım yıllar boyunca, bana her türlü desteği veren ve tahammül eden sevgili eşim, çocuklarım ve anneme de en içten teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER LİSTESİ

ŞEKİL	SAYFA
3.1 Alüminanın kırılma tokluğu ve dayanımının zirkonya katkısı ile değişimi.....	11
4.1 Bowen ve Greig'e göre Al_2O_3 - SiO_2 faz diyagramı.....	13
4.2 Toropov ve Galakhov'a göre 1951'de çizilen Al_2O_3 - SiO_2 faz diyagramı.....	14
4.3 Aramaki ve Roy'a göre Al_2O_3 - SiO_2 sistemi.....	15
4.4 Aksay ve Pask'a göre Al_2O_3 - SiO_2 sistemi.....	16
4.5 Mullitin eğme dayanımının sıcaklıkla değişimi.....	20
5.1 Zirkonyanın, a) kübik, b) tetragonal, c) monoklinik yapıları.....	24
5.2 Zirkonyanın monoklinik-tetragonal faz dönüşümü.....	25
5.3 ZrO_2 - MgO faz diyagramı.....	27
5.4 ZrO_2 - CaO faz diyagramı.....	28
5.5 ZrO_2 - Y_2O_3 faz diyagramı.....	29
6.1 Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında mikroçatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlakın dallanması veya yön değiştirmesi.....	31
6.2 Alüminanın kırılma tokluğu ve eğme dayanımının farklı tane boyutlarındaki zirkonyanın miktarı ile değişimi..	32
6.3 Çatlakların gerilim alanındaki zirkonya tanelerinin gerilimgüdümlü dönüşümü.....	33
6.4 Baskı gerilimli yüzey tabakaları, a) sinterlenmiş yüzeye yakın zirkonya tanecikleri, b) serbest yüzeyin etkisiyle meydana gelen dönüşüm nedeniyle ana fazda oluşan baskı gerilimi, c) zorlamalı taşlama ile baskı gerilimli tabakanın kalınlaşması.....	35
6.5 Zirkonya katkısının çeşitli seramik malzemelerin kırılma tokluğuna etkisi. Koyu renkli histogramların üzerindeki rakamlar katılan zirkonyanın hacim yüzdesi, beyaz histogramlar ana fazın kırılma tokluğudur.....	37
7.1 Al_2O_3 - $ZrSiO_4$ tepkime sinterlemesinin oluşumu a) Al_2O_3 - $ZrSiO_4$ toz karışımı, b) karışımın tepkime başlamadan yoğunlaşması, c) amorf mullit içinde ZrO_2 nin çekirdeklenmeye başlaması.....	39

8.1	A-16 SG alüminanın tane irilik dağılımı eğrisi.....	42
8.2	Zircosil-1 zirkonun tane irilik dağılımı eğrisi.....	42
8.3	Öğütme sonucu karışımın tane irilik dağılımı eğrisi....	44
8.4	Doulton densometresi.....	47
8.5	Vickers indentasyonu ile oluşan, a) radyal-medyan, b) radyal-Palmqvist çatlak sistemleri.....	49
8.6	Vickers indentasyon izlerinin SEM fotoğrafları, a) 1600°C 1saat, b) 1600°C 4saat sinterlenmiş.....	51
9.1	1450°C da 1 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.....	58
9.2	1450°C da 2 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.....	59
9.3	1450°C da 4 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.....	60
9.4	1500°C da 1 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.....	61
9.5	1500°C da 2 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.....	62
9.6	1500°C da 4 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.....	63
9.7	1600°C da 1/2 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.....	64
9.8	1600°C da 1 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.....	65
9.9	1600°C da 2 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.....	66

9.10	1600°C da 2 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.....	67
9.11	Görünür gözenekliliğin SrO miktarı ile değişimi, a) 1450°C da 1 saat, b) 1500°C da 1saat.....	68
9.12	Görünür gözenekliliğin SrO miktarı ile değişimi, a) 1450°C da 2 saat, b) 1500°C da 2 saat.....	69
9.13	Görünür gözenekliliğin SrO miktarı ile değişimi, a) 1450°C da 4 saat, b) 1500°C da 4 saat.....	70
9.14	1450°C da 2 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı bileşimlere ait difraksiyon eğrileri, A:alümina, ZS:zirkon, Z ₁ :monoklinik zirkonya,M:mullit.....	72
9.15	1500°C da 1 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı bileşimlere ait difraksiyon eğrileri, A:alümina, ZS:zirkon, Z ₁ :monoklinik zirkonya, M:mullit.....	73
9.16	1500°C da 2 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı bileşimlere ait difraksiyon eğrileri, A:alümina, ZS:zirkon, Z ₁ :monoklinik zirkonya, Z ₂ :tetragonal zirkonya, M:mullit.....	75
9.17	1600°C da 1/2 ve 1 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı bileşimlere ait difraksiyon eğrileri, A:alümina, ZS:zirkon, Z ₁ :monoklinik zirkonya, Z ₂ :tetragonal zirkonya, M:mullit.....	77
9.18	1600°C da 2 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı bileşimlere ait difraksiyon eğrileri, A:alümina, ZS:zirkon, Z ₁ :monoklinik zirkonya, Z ₂ :tetragonal zirkonya, M:mullit.....	78
9.19	Öğütülmüş örneklerle ait 1600°C da 1/2 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı difraksiyon eğrileri, M:mullit, Z ₁ :monoklinik zirkonya, Z ₂ :tetragonal zirkonya.....	80
9.20	1450°C da 2 saat sinterlenen örneklerle ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %1.25 SrO katkılı Açık renk faz: zirkon, koyu renk faz: alümina.....	83

9.21	1450°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkon, koyu renk faz: alümina.....	84
9.22	1450°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait kırılma yüzeyi fotoğrafları, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.....	85
9.23	1450°C da 4 saat sinterlenmiş örneklerden alınan SEM - EDAX eğrileri.....	86
9.24	1500°C da 2 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.....	87
9.25	1500°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.....	88
9.26	1500°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait kırılma yüzeyi fotoğrafları, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.....	89
9.27	1500°C da 4 saat sinterlenmiş örneklerden alınan SEM - EDAX eğrileri.....	90
9.28	1600°C da 1/2 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.....	91
9.29	1600°C da 1 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.....	92
9.30	1600°C da 2 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.....	93
9.31	1600°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.....	94

9.32	1600°C da 1 saat sinterlenen örneklere ait kırılma yüzeyi fotoğrafları, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.....	95
9.33	1600°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait kırılma yüzeyi fotoğrafları, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.....	96
9.34	1600°C da 1 saat sinterlenmiş diskin yüzeyinin optik mikroskopta çekilen fotoğrafı.....	97
9.35	1500°C da 4 saat sinterlenen örneklerin a) sertlik, b) elastiklik modülünün SrO miktarı ile değişimi....	101
9.36	1600°C da 1/2 saat sinterlenen örneklerin a) sertlik, b) elastiklik modülünün SrO miktarı ile değişimi....	102
9.37	1600°C da 1 saat sinterlenen örneklerin a) sertlik, b) elastiklik modülünün SrO miktarı ile değişimi....	103
9.38	1600°C da 2 saat sinterlenen örneklerin a) sertlik, b) elastiklik modülünün SrO miktarı ile değişimi....	104
9.39	1600°C da 4 saat sinterlenen örneklerin a) sertlik, b) elastiklik modülünün SrO miktarı ile değişimi....	105
9.40	1500°C da 4 saat sinterlenen örneklerin a) eğme dayanımı, b) kırılma tokluğunun SrO miktarı ile değişimi.....	106
9.41	1600°C da 1/2 saat sinterlenen örneklerin a) eğme dayanımı, b) kırılma tokluğunun SrO miktarı ile değişimi.....	107
9.42	1600°C da 1 saat sinterlenen örneklerin a) eğme dayanımı, b) kırılma tokluğunun SrO miktarı ile değişimi.....	108
9.43	1600°C da 2 saat sinterlenen örneklerin a) eğme dayanımı, b) kırılma tokluğunun SrO miktarı ile değişimi.....	109
9.44	1600°C da 4 saat sinterlenen örneklerin a) eğme dayanımı, b) kırılma tokluğunun SrO miktarı ile değişimi.....	110

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 9.1	1450°C da sinterlenen örneklerde pışme küçölmesi (P.K.), görünür gözeneklilik (P) ve kütle yoğunluğunun (B) sinterleme süresi ve SrO miktarlarıyla değışimi.....	55
Tablo 9.2	1500°C da sinterlenen örneklerde pışme küçölmesi (P.K.), görünür gözeneklilik (P) ve kütle yoğunluğunun (B) sinterleme süresi ve SrO miktarlarıyla değışimi.....	56
Tablo 9.3	1600°C da sinterlenen örneklerde pışme küçölmesi (P.K.), görünür gözeneklilik (P) ve kütle yoğunluğunun (B) sinterleme süresi ve SrO miktarlarıyla değışimi.....	57
Tablo 9.4	1600°C da sinterlenmiş örneklerde sertliğin (H) sinterleme süresi ve SrO katkı miktarına bağılı olarak değışimi.....	99
Tablo 9.5	1600°C da sinterlenmiş örneklerde elastiklik modölünün (E) sinterleme süresi ve SrO katkı miktarına bağılı olarak değışimi.....	99
Tablo 9.6	1600°C da sinterlenmiş örneklerde eğme dayanımının (σ) sinterleme süresi ve SrO katkı miktarına bağılı olarak değışimi.....	100
Tablo 9.7	1600°C da sinterlenmiş örneklerde kırılma tokluğunun (K_{IC}) sinterleme süresi ve SrO katkı miktarına bağılı olarak değışimi.....	100

1. GİRİŞ

1.1 Seramik Malzemeler

Seramik, büyük oranda inorganik, metal olmayan malzemelerden oluşan katı parçaların yapım sanatı ve bilimi olarak tarif edilmektedir[1]. Bu tarife çanak-çömlek, porselen, refrakter, yapı malzemeleri, aşındırıcılar, porselen emaye, çimento ve camın yanı sıra metal olmayan manyetik malzemeler, piezoelektrik malzemeler, ve son yıllarda geliştirilen mühendislik seramikleri de girer.

Seramik, *pişmiş malzeme* demek olan eski Yunanca *keramos* kelimesinden türetilmiş olup, önceleri toprak eşya anlamında kullanılmakta iken bugün üretim yöntemlerinin[2] ve ham maddelerinin geliştirilmesi sonucu yukardaki malzemeleri de kapsayan daha geniş bir anlam kazanmıştır.

Seramiklerin kırılğan, yüksek ergime noktalarına sahip, ısı ve elektrik iletkenlikleri düşük, manyetik özellikleri olmayan malzemeler; metallerin ise sünek, ısı ve elektrik iletkenlikleri iyi, manyetik özellikleri olan malzemeler olarak sınıflandırılmaları, bu iki tür malzemenin özelliğini de taşıyan yeni malzemelerin geliştirilmesi ile güncelliğini kaybetmiştir. Örneğin, son yılların popüler araştırma konusu olan ve geçtiğimiz yıllarda araştırmacılarına Nobel ödülü kazandıran süperiletkenler ve yaygın kullanım alanına sahip ferritler de seramik malzemelerdir.

Çimento, silikat camı ve kilden yapılan ürünler geleneksel seramikler diye adlandırılır. Kilden şekillendirilip pişirilerek çanak-çömlek yapımı en eski uygarlıklardan beri (M.Ö. 15 000) bilinmektedir. Şekillendirilmiş ilk camlar M.Ö. 7000-5000 yıllarına aittir. Çimento bu grup seramiklerin en yenisi olup yaklaşık yüz yıldan beri üretilmektedir[1].

Geleneksel seramikler içerisinde en geniş grup çeşitli silikat camlarıdır. İkinci büyük grubu çimento endüstrisi ürünleri oluşturur. Diğer seramik grupları, çanak-çömlek,

porselen, sıhhi tesisat seramikleri, metal üzerine kaplanan camsı malzemeler olan emayeler, yapı endüstrisinde kullanılan tuğla, kiremitler ve refrakterlerdir. Geleneksel seramikler kapsamındaki refrakterlerin yaklaşık %40 ını silikat refrakterleri, bir diğer %40 ını ise manyezit, kromit, dolomit gibi kildışı refrakterler oluşturur.

Seramik endüstrisinin tarihi çok eski olmakla beraber son otuz yılda pek çok yeni seramik malzeme geliştirilmiştir[3]. Bunlar daha yüksek sıcaklık dayanımına veya daha iyi mekanik özelliklere veya farklı elektrik özelliklere sahiptir.

Bunlardan nükleer yakıtlar uranyum oksit (UO_2) bazlı olup yaygın olarak nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır.

Çeşitli bileşimlerdeki manyetik seramikler bilgisayar hafızasından yüksek frekans mikrodalga üreteçlerine kadar çeşitli yerlerde kullanılırlar.

$LiNbO_3$, PLZT gibi elektrooptik seramikler elektriksel bilgiyi optik bilgiye, $BaTiO_3$, PZT gibi piezoelektrik seramikler mekanik enerjiyi elektrik enerjisine (veya tersi) çevirerek elektronik endüstrisinde önemli rol oynarlar.

Metal-seramik karma malzemeler makine ve takım endüstrisinde önemli kullanım yerine sahiptir. Metalle bağlanmış karbürler, krom-alümina karma malzemeler bu gruba örnek olarak verilebilir. Seramik-seramik karma malzemeler yüksek dayanım ve kırılma tokluğu gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında ele alınan *mullit-zirkonya seramikleri* seramik-seramik karma malzemelerin en önemlilerinden birisidir.

Çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılan bu ileri seramikler, ABD'de yüksek teknoloji seramikleri, Avrupa'da mühendislik seramikleri, Japonya'da yeni veya ince seramikler diye adlandırılır. Bunlar yüksek sıcaklıkta kullanılabilen, yüksek sertlik ve dayanıma sahip, pek çoğu kullanıldıkları yerlerde metal ve polimerlerden daha iyi iş görebilen malzemelerdir[4].

1.2 Mühendislik Seramikleri

Mühendislik seramikleri üç grupta toplanabilir: oksitler (alümina, zirkonya, magnezya, spinel, vs.), oksit olmayanlar (silisyum nitrid, silisyum karbür, bor karbür, bor nitrid, sialon, vs.) ve karma seramikler. Aynı ve farklı gruptan yukarıdaki seramiklerin beraberce oluşturdukları karma seramikler, mühendislik seramiklerinin önemli bir kolunu, *mullit-zirkonya seramikleri* ise karma seramiklerin önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

Aşınma dayanımı, sertlik, korozyon dayanımı ve nisbeten düşük olan yoğunlukları nedeniyle seramiklerin mühendislikteki uygulama alanları her geçen gün genişlemektedir. Kesici takımlar, yataklar, biyomalzemeler, içten yanmalı motor parçaları mühendislik seramiklerinin gittikçe yaygın olarak kullanıldığı alanlardır. Çok sayıda seramik parçadan oluşan gaz türbinleri ve dizel motorlarının prototipleri üretilmiş olup, ABD, Japonya, Almanya, Fransa gibi devletler seramik araştırmalarına büyük meblağlar ayırmaktadırlar[5]. Türkiye'de bir seramik araştırma enstitüsü bulunmadığı gibi, üniversitelerde seramik mühendisliği bölümleri henüz yoktur.

1.3 Mullit-Zirkonya Seramikleri

Mullit geleneksel refrakter malzemeler arasında yer aldığı halde son yıllarda ileri seramik uygulamalarına aday malzeme olarak büyük önem kazanmaya başlamıştır[6]. Mullit, yüksek sıcaklık kırılma dayanımı[7], mükemmel sürünme dayanımı[8], düşük ısıl genleşme[9], yüksek ısıl şok dayanımı[10] gibi üstün özelliklere sahiptir. Bununla beraber mullitin oda sıcaklığındaki kırılma dayanımı ve kırılma tokluğu özellikleri orta değerdedir[11]. Bu özellikleri geliştirmek için zirkonya katkısından yararlanılmaktadır.

1975'de zirkonyanın dönüşüm toklaşması özelliğinin bulunmasından sonra[12], zirkonyanın çeşitli seramik ana fazlara katkısının malzemelerin mekanik özelliklerini

geliştirdiği saptanmış[13-21], zirkonya-seramik karma malzemeler üzerinde yoğun araştırmalar başlatılmıştır.

Mullitin oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için zirkonya katılması bu araştırmaların önemli bir bölümünü oluşturmaktadır[22-27].

Mullit-zirkonya seramik malzemeleri çeşitli yöntemlerle üretilabilmektedir. Bunlar arasında alümina ve silika karışımından önnullit(premullit) elde edilmesi ve bunun zirkonya ile birlikte sinterlenmesi[28,29], mullit-zirkonya karışımlarının sinterlenmesi[30,31], sol-jel yöntemiyle mullit-zirkonya üretilmesi[32,33], alümina-zirkon karışımlarının tepkime sinterlemesi[34-38] sayılabilir.

1.4 Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, alümina ve zirkon karışımından tepkime sinterlemesi sonucu mullit-zirkonya karma seramiklerinin üretilmesi ve stronsiyum oksit katkısının üretilen malzeme özelliklerine etkilerinin araştırılmasıdır.

Stronsiyum oksit katkısı ile yapılmış olduğu belirlenen tek çalışma, MgO ile kararlı hale getirilmiş zirkonyanın mekanik özellikleri ve mikroyapısı üzerine SrO katkısının etkisinin belirlenmesi amacı ile yapılan bir araştırmadır[39]. Bu araştırmada %0.25 (ağ.) SrO katkısının malzemenin mekanik özelliklerini geliştirdiği bildirilmektedir.

Tepkime sinterlemesinde MgO, CaO, TiO₂ gibi çeşitli katkıların kullanıldığı literatürde bildirilmektedir[40-43]. Yapılan literatür araştırmasında, üzerinde çalışma yapılmamış olduğu saptanan SrO katkısının özgün bir çalışma olacağı düşüncesinden hareketle, tepkime sinterlemesine SrO katkısının etkisinin araştırılmasına karar verilmiştir.

2. ZIRKON

$ZrSiO_4$, veya $ZrO_2.SiO_2$ formülü ile gösterilen zirkon kumsallarda bolca bulunmakta ve en fazla Avustralya, Güney Afrika, Hindistan ve ABD'de üretilmektedir.

Zirkon, refrakter ve seramik endüstrisinde ve özellikle cam endüstrisinde, camın alkali reaksiyonlarına karşı dayanıklı olduğundan tankların iç yüzeyini kaplamada kullanılmaktadır. Zirkon, alümina ve magnezya ile karıştırıldığında korozyon ve ısı şok dayanımı artırılmış refrakterler elde edilmektedir.

Dökümhanelerde refrakter kullanımı dışında, kalıp hazırlanmasında zirkon kumu ve zirkon unu kullanılmakta ve silika kalıplara göre daha iyi olduğu bildirilmektedir[44]. Zirkonun ısı iletiminin silikadan daha iyi olması nedeni ile zirkon kumundan kalıba dökülen metal daha çabuk soğumaktadır.

Devamlı çelik dökümü yapan dökümhanelerde ergimiş metalin aktığı memeler zirkondan yapılmaktadır. Çünkü zirkon yüksek aşınma dayanımına sahip olduğundan daha dengeli bir döküm hızı sağlamaktadır. Ayrıca kabuk kalıplama ve hassas döküm yöntemlerinde de kalıplar zirkon kumundan hazırlanmaktadır. Burada da zirkonun yüksek ısı iletimi, refrakterlik ve düşük ısı genleşme gibi özelliklerinden yararlanılmaktadır.

Seramik endüstrisinde sır karışımına opaklaştırıcı olarak zirkon katılmaktadır. Önceleri ekonomik nedenlerle kalay oksit yerine zirkon kullanılmaya başlanmış, daha sonra renk kararlılığı ve çatlamaya karşı dirençli oluşu gibi nedenlerle zirkonlu sırlar yaygınlaşmıştır. Zirkon ayrıca bazı seramik boyaların (pembe renklerin bir kısmında) hazırlanmasında da kullanılmaktadır.

Zirkon doğada yaygın olarak bulunduğundan, zirkonya ve diğer zirkonyum bileşikleri zirkondan elde edilebilmektedir.

2.1 Zirkonun Özellikleri

Zirkon, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ formülünden hesaplandığında teorik olarak %67.23 ZrO_2 ve %32.77 SiO_2 içerir. Tetrahedral kristal yapısında olup $\sim 4.6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunlukta ve mineralojik Moh ölçeğinde 7.5 sertliktedir. Zirkon ergimeden ayrıştığı için gerçek bir ergime noktası yoktur. Isı iletimi yüksek, ısıl genleşmesi düşük olup, refrakterlik özelliği iyidir.

3. ALUMİNA

Alüminyumun en önemli oksidi Al_2O_3 formülü ile gösterilen alüminadır. AlO ve Al_2O_3 bileşikleri ancak gaz halinde ve yüksek sıcaklıklarda bulunabilmektedir.

Alüminyum, yerkabuğunda yaygın olarak (3. sırada) rastlanan bir element olup, daha çok alüminosilikat halinde bulunur. Doğada serbest oksit halinde çok ender bulunmakta, hidrate alüminyum oksit mineralleri ($Al(OH)_3$, $AlO.OH$) şeklinde ise dünyanın pek çok yerinde çıkarılmaktadır. En fazla gipsit (alüminyum trihidroksit), böemit (alüminyum oksit hidroksit) ve diaspör (alüminyum oksit hidroksit) şeklinde bulunur ki bunlara genel olarak boksit adı verilmektedir. Alüminyum hidroksitlerin isimlendirilmesinde, genellikle hegzagonal sıkı paketlenmiş yapılar α işareti ile, kübik yapıda olanlar γ işareti ile gösterilirler[45].

Alümina seramik malzemelerin büyük bir kısmında ana fazlardan birisi olduğu gibi, yüksek ergime sıcaklığı ve sertlik ile düşük ısı iletkenlik gibi özellikleri alüminaya mühendislik seramikleri içinde önemli bir yer sağlamıştır.

Hekzagonal sıkı düzende paketlenmiş yapıya sahip olan Al_2O_3 , alüminyumun tek kararlı oksiti olup korundum olarak adlandırılır ve seyrek olarak metamorfik ile katılaşım kayalarda rastlanabilir. Tek kristal halinde, kırmızı ve mavi renklerde yakut ve safir olarak isimlendirilen mücevher kalitesinde de doğada bulunmaktadır.

Alümina, aşınmaya karşı dirençli oluşu, sertliği ve mekanik dayanımı nedeniyle öğütücü değirmenlerin bilyalarında, tekstil endüstrisinde, kesici takımlarda kullanılmaktadır. Ayrıca bu özellikleriyle merkezi ısıtma sistemlerinin sirkülasyon pompalarının yataklarında, otomobillerin soğutma sistemlerinde, zırh malzemesi olarak ve roket radomlarında da kullanılmaktadır. Bunun dışında biyomalzeme olarak eklem ve diş protezlerinde de aynı özelliklerinden yararlanılmaktadır.

Elektronik sanayiinde substrat olarak her yıl milyonlarca alümina parça üretilmektedir. Bujilerde yalıtım malzemesi olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Termokupl tüpleri, kaynak uçları, nükleer santrallerde parçacık hızlandırıcı vakum odaları alüminanın kullanım alanları arasındadır.

Aktif alümina adsorplama özelliğiyle, gaz ve sıvıların kurutulmasında ve su arıtımında kirliliklerin giderilmesinde kullanılmaktadır.

Seramik ve refrakter endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılan alümina, aşındırıcı toz olarak da geniş bir kullanım alanına sahip bulunmaktadır.

3.1 Alüminanın Elde Edilmesi

3.1.1 Bayer Prosesi

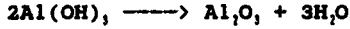
Alümina önceleri alüminyum tuzlarının ısı bozunması ve boksitin soda ile sinterlenmesi sonucu elde edilmiştir (Le Chateleier). Daha sonra 1887'de Karl Joseph Bayer'in geliştirdiği ve adını taşıyan Bayer prosesi ile üretilmeye başlanmış ve ilk fabrika 1901'de ABD'de üretime geçmiştir. Alümina üretiminde en çok kullanılan yöntem olan Bayer prosesi aşağıda kısaca özetlenmiştir[46].

Boksit minerali homojen bir bileşime sahip olması için iyice karıştırılır ve 1.5 mm den daha ince olacak şekilde öğütülür. Kuru öğütmede ortam çok tozlu olacağından proses çözeltisi içinde sulu öğütme de yapılabilir. Aşağıdaki reaksiyona göre gereken miktarda NaOH çözeltisi ile boksit karıştırılır ve basınç altında 300°C a kadar ısıtılır.



Bu sırada mevcut tüm alüminyum oksitin çözeltiye alınması gerekir ki bu ya sıcaklık ya da sodyum hidroksitin konsantrasyonu artırılarak gerçekleştirilir. Çözünmeyen

oksitler süzülerek uzaklaştırılır ve 100°C daki süspansiyon 60-70°C a soğutularak alüminyum hidroksit çöktürülür. Elde edilen çökelti 1100-1200°C da kalsine edilerek kararlı olan alüminaya dönüştürülür.



Bu alüminanın büyük kısmı elektroliz yoluyla alüminyum eldesinde kullanılır, küçük bir kısmı da seramik endüstrine gider.

3.1.2 Diğer Yöntemlerle Alümina Üretimi

Alümina Bayer prosesi dışında diğer alümina içeren minerallerden (kaolen gibi) de üretilebilir. Mineral, soda ile 1000°C da veya asitle kaynama sıcaklığında tekimeye sokularak alümina çözeltiye alınır, alkali proseste CO_2 ile nötralize edilerek $\text{Al}(\text{OH})_3$, asit proseste AlCl_3 elde edilir. Bunların 1000°C in üstünde kalsinasyonu ile Al_2O_3 elde edilmektedir. Bu yolla alümina üretimi Bayer prosesinden iki kat daha pahalı olduğu için fazla tercih edilmemektedir.

Çok yüksek saflıkta alümina, amonyum alüminyum sülfat gibi tuzların yüksek sıcaklıkta bozunması ile elde edilebildiği gibi [47], alüminyum sülfat çözeltisinden alüminyum sülfatın kontrollü şartlarda çöktürülüp, daha sonra kalsine edilmesi ile de elde edilmektedir [48].

3.1.3 Sol-Jel Tekniği ile Alümina Üretimi

Son yıllarda mühendislik seramiklerindeki gelişme toz üretim tekniklerinde de gelişmeye neden olmuştur. Çok saf ve ince taneli alümina üretiminde kullanılan yöntemlerden birisi de sol-jel tekniğidir [49-52]. Bu yöntemle, alüminyum alkoksit çözeltisinden kontrollü hidrolizle alüminyum

hidroksit jeli oluşturulmakta ve jel 85-90°C da kurutulduktan sonra ~1200°C da kalsine edilerek alümina elde edilmektedir.

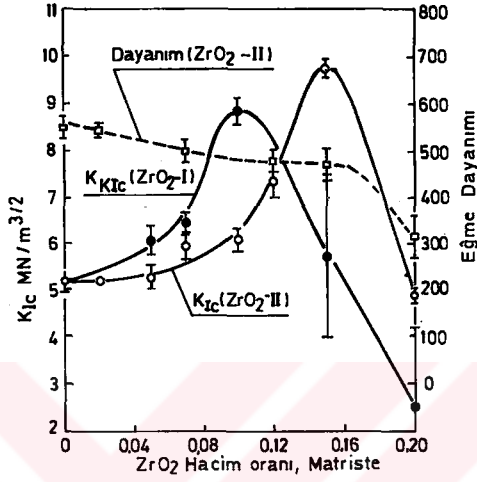
3.2 Alüminanın Özellikleri

Korundum olarak adlandırılan α -alümina, pek çok seramik malzemede bulunan ana fazlardan birisidir. 3.98 g/cm³ yoğunlukta olup, sertliği Moh ölçeğinde 9 dur. Alümina amfoterik özellikte olduğundan hem asit hem de alkalilere karşı aynı direnci gösterir.

Yüksek ergime noktası (2050°C) nedeniyle refrakterlik özelliği çok iyidir. Isıl şok dayanımı iyi olmakla birlikte karbür ve nitrürler kadar mükemmel değildir.

Elektriksel özellikleri açısından alümina çok iyi bir yalıtkandır, fakat nemden etkilendiğinden kısa devreye sebep olabileceği için yüzeyi teflon kaplanarak veya sırlanarak kullanılmaktadır.

Yüksek elastiklik modülüne (~300 GPa) ve sertliğe sahip olan alümina, kırılğan olduğundan zirkonya katkısı ile tokluğu ve dayanımı artırılmakta (şekil 3.1) ve ~800°C a kadar bu özelliklerini korumaktadır[53-55].



Şekil 3.1 Alüminanın kırılma tokluğu ve dayanımının zirkonya katkısı ile değişimi[13].

4. MULLİT

Mullit, alüminosilikat seramiklerinde en çok bulunan fazlardan birisi olduğu halde, doğada çok az rastlanır. İlk olarak İskoçya'da Mull adasında bulunduğu için mullit adı verilmiştir. Düşük ısı genleşme, yüksek ergime noktası, sürünme dayanımı, kimyasal inertlik gibi özellikleri mullitin son yıllarda yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilen malzemeler arasına girmesini sağlamıştır[7]. Yapılan araştırmalar bu özelliklerin ancak bir kısmının normal proses koşullarında elde edilebildiğini göstermiştir[56-59]. Mullit kafesine iyonik difüzyonun aktivasyon enerjisi yüksek olduğundan (170 kcal/mol) teorik yoğunlukta malzeme elde etmek için 1700°C in üzerinde uzun süreli sinterleme yapmak gerekmektedir. Bu yüzden mullitin teorik yoğunluğa yakın yoğunlukta ve tek fazlı bir malzeme olarak elde edilebilmesi çok güçtür[30]. Bu nedenle çeşitli araştırmacılar sıcak presleme, sıcak izostatik presleme, sol-jel prosesi gibi yöntemler kullanarak bu özellikleri optimize etmişlerdir.

Mullit kaolen tipi minerallerin ısıtılması ile oluştuğu gibi, alümina-silika karışımlarının reaksiyonu sonucu da elde edilmektedir.

$Al_2O_3-SiO_2$ sistemi seramikte en önemli ikili sistemlerden birisi olup, bu sistemde oluşan tek ara bileşik mullittir. Dolayısıyla bu sistem basit görünmekle birlikte en çok incelenmiş olan konulardan birisidir. Bu bölümde, $Al_2O_3-SiO_2$ sistemi, kaolinitin ısıtılmasıyla mullit oluşumu, bazı hammaddelerin tepkimesi sonucu mullit oluşumu ve mullitin özellikleri hakkında bilgi verilmektedir.

4.1 $Al_2O_3-SiO_2$ Sistemi

Alümina-silika sistemi gerek geleneksel, gerekse modern seramiklerde en önemli sistemlerden birisi olduğundan üzerinde çok fazla araştırma yapılmış konular

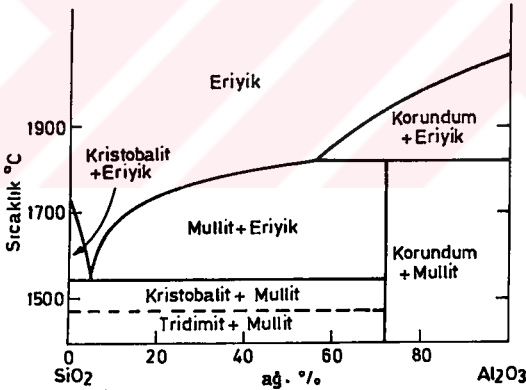
arasındadır. Aşağıda bu çalışmaların önemli olanları tarih sırasına göre özetlenmektedir.

1) İlk defa Saint-Claire ve Caron 1865'de %70.5 ağırlıkta Al_2O_3 -%29.5 ağırlıkta SiO_2 oranlarından oluşan bir bileşik belirlemişlerdir[60].

2) 1890'da Vernadsky %73.5 ağırlıkta Al_2O_3 içeren $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ bileşiminde benzer bir bileşik önermiştir[60].

3) 1909'da Shepherd, Rankin ve Wright Al_2O_3 - SiO_2 sisteminde ilk faz diyagramını yayınlamışlar ve bu sistemdeki ikili bileşiğin $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ olduğunu, 1816°C da ergidiğini, α - Al_2O_3 ile 1810°C da bir ötektik oluşturduğunu ileri sürmüşlerdir[60].

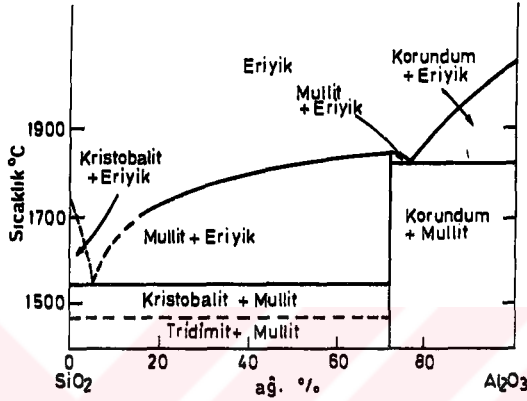
4) Bowen ve Greig 1924'de Şekil 4.1 deki faz diyagramını yayınlamışlar ve ikili bileşiğin $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (%71.8 ağırlıkta Al_2O_3) formülünde olduğunu belirlemişlerdir. Onlara göre bu bileşik uyumsuz (incongruent) olarak ergimektedir[61].



Şekil 4.1 Bowen ve Greig'e göre Al_2O_3 - SiO_2 faz diyagramı[61].

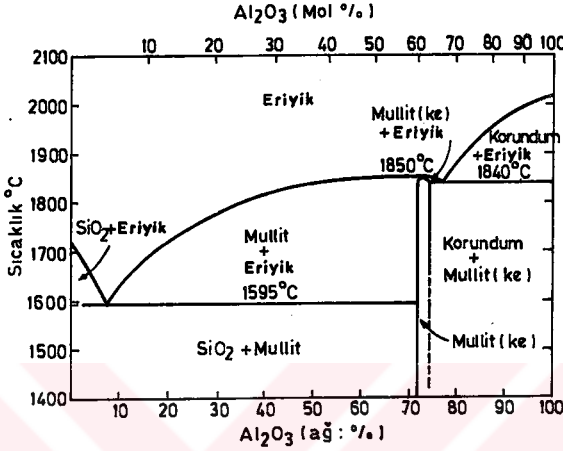
5) 1951'de Toropov ve Galakhov Şekil 4.2 deki faz diyagramını önermişler ve mullitin uyumlu (congruent) olarak ergidiğini belirtmişlerdir. Toropov ve Galakhov 1958'de bu sistemi tekrar incelemişler ve mullitle korundum arasında %79

Al_2O_3 e tekabül eden bir ötektikğin varlığını saptamışlardır[62].



Şekil 4.2 Toropov ve Galakhov'a göre 1951'de çizilen faz diyagramı [62].

6) Aramaki ve Roy 1962'de Şekil 4.3 deki faz diyagramını hazırlamışlar ve mullitin uyumlu olarak ergidiğini belirtmişlerdir. Aramaki ve Roy'a göre mullitin katı eriyik bölgesi %71.8-74.0 ağ. Al_2O_3 bölgesindedir[63].

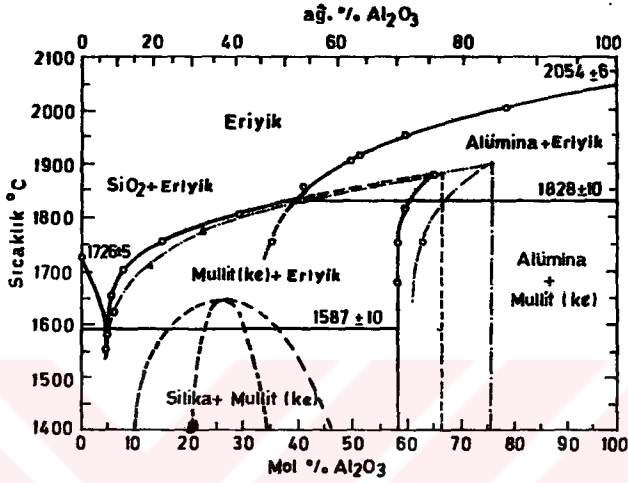


Şekil 4.3 Aramaki ve Roy'a göre Al_2O_3 - SiO_2 sistemi [63].

7) Davis ve Pask 1972'de mullit katı eriyik bölgesinin %71.0-74.0 ağırlık Al_2O_3 olduğunu saptamışlardır[64,65].

8) Aksay ve Pask 1975'de Şekil 4.4 deki faz diyagramını hazırlamışlar ve mullitin uyumsuz olarak ergidiğini saptamışlardır[66]. Onların α - Al_2O_3 sıvılaşma eğrisi Bowen ve Greig'inki ile çakışmaktadır.

Bu araştırmaların sonuçlarına bakarak hangisi doğru diye düşünülebilir. Deneyisel olarak hepsinin doğru olduğu, ancak sistemin kararlı ve yarı kararlı olduğu noktalarının bulunarak kesin sonuca varılabileceği bilinmektedir. Fakat bunların hesaplanabilmesi için hala yeterli termodinamik veriler mevcut olmadığından daha çok deneylerin yapılması gerekmektedir[67].



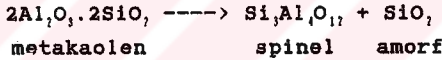
Şekil 4.4 Aksay ve Pask'a göre Al_2O_3 - SiO_2 sistemi [65].

ikinci tepkime üzerinde en fazla çalışılmış olan 980°C daki ilk ekzotermik tepkimedir. Bundan sonra 1200°-1300°C da ikinci ve ~1400°C daki üçüncü ekzotermik tepkimeler fazla çalışılmamıştır[60].

980°C daki ekzotermik DTA pikinin oluşumu çeşitli araştırmacılar tarafından farklı yorumlanmıştır. α -alümina oluşumu, kuvarsın kristalleşmesi, Al-Si spinelinin oluşumu ve mullitin çekirdeklenmesi gibi nedenlerle 980°C daki ekzotermik tepkimenin gerçekleştiği görüşleri ileri sürülmüştür.

Önceleri araştırmacılar 980°C daki tepkime sonucu görülen kübik fazın X-ışınları difraksiyon eğrilerini standart α -alümina ile karşılaştırarak bu fazın α -alümina olduğunu ileri sürmüşlerdir[68]. Daha sonra Brindley ve Nakahira oluşan kübik fazın birim hücre boyutlarını ölçerek bunun α -alüminadan farklı Al-Si spineli olduğunu ortaya koymuşlardır[69]. Bu araştırmacılara göre aşağıdaki tepkime gerçekleşmektedir:

980°C



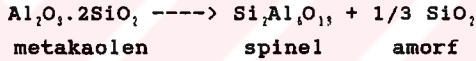
Roy ve arkadaşları kaoliniti ısıttıklarında 850°C da kübik fazı saptadıklarını, dolayısıyla 980°C daki pikin sebebinin kübik faz oluşumu ile ilgili olamayacağını belirtmişlerdir[70]. Onlara göre yüksek kristalleşme enerjisine sahip olan mullitin oluşmaya başlaması bu pike neden olmaktadır.

Nicholson ve Fulrath ise spinel fazının ve mullitin geniş bir sıcaklık bölgesinde oluştuğunu, bu yüzden 980°C pikine neden olamayacağını ileri sürmüşlerdir[71]. Onlara göre mullit oluşumu sırasında açığa çıkan amorf SiO_2 980°C da aniden β -kuvarsa dönüşmektedir.

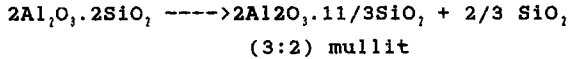
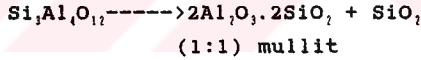
amorf SiO_2 ----> β -kuvars

Bulens ve arkadaşlarına göre 980°C ekzotermik tepkimesi hem mullitin çekirdeklenmesi, hem de α -alümina oluşumu nedenleri ile gerçekleşmekte, değişik mineralleştirici katkıları ile bu iki prosesten birisi daha baskın olabilmektedir[72]. Örneğin, CaO mullit oluşumunu artırırken, MgO alümina oluşumunu hızlandırmaktadır.

Chakraborty ve Ghosh'a göre 980°C da metakaolen aniden Al-Si spineline dönüşmekte, mullit kristalleşmekte ve amorf silika açığa çıkmaktadır. Önerdikleri Al-Si spineli mullit ile aynı bileşimdedir[73].



İkinci ekzotermik tepkime 1050°-1100°C arasındadır. Brindley ve Nakahira'ya göre spinel tipteki yapının mullite dönüşmesi ve silikanın uzaklaştırılması tepkimesidir[69].



Chakraborty ve Ghosh ise ikinci ekzotermik tepkimenin 1250°C civarında olduğunu, spinelin mullite dönüştüğünü ve silikanın açığa çıkmadığını göstermişlerdir. Bu araştırmacılar tarafından önerilen spinel formülü mullitle aynı bileşimdedir. 980°C da oluşan kübik spinel fazı yeniden yönlendirme ile ortorombik mullit fazına dönüşmektedir[70].

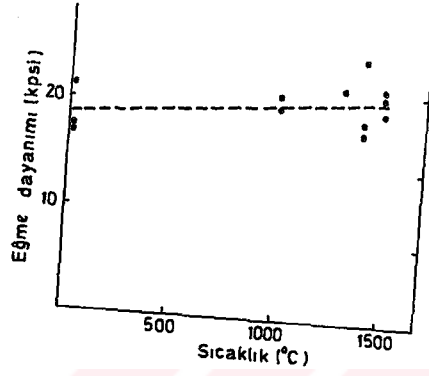
4.2.2 Yapay Hammaddelerden Mullit Oluşumu

Yapay hammadde karışımlarından mullit oluşumu üzerinde de pek çok çalışma yapılmıştır. Ancak daha önce belirtildiği gibi [30], normal üretim koşullarında mullitin tek fazlı olarak elde edilmesi çok güçtür. Bir araştırmada 3:2 oranında saf alümina ve saf kuvars karışımının 1500-1540°C da 12 gün sinterlenmesi sonucunda mullitle birlikte %7.6 oranında reaksiyona girmemiş alümina ve silikaya rastlandığı [74], bir diğer araştırmada da 3:2 bileşiminin 1710°C da sinterlenmesi sonucunda tepkimeye girmemiş korundum bulunduğu belirtilmektedir[75].

Mullit oranını arttırmak için mineralleştirici katkısı da pek çok araştırmaya konu olmuştur. Bazı sonuçlar birbirleri ile tam ters düşmektedir. Kullanılan hammaddelerin özellikleri, sinterleme koşulları mullitleşme oranını etkilemektedir. Örneğin, bir araştırmada 3:2 Al_2O_3 - SiO_2 karışımında Fe_2O_3 in %5 altında olumlu etkisi olduğu belirtilirken[76], bir başkasında demir oksitin mullitleşmeyi azalttığı bildirilmektedir[77].

4.3 Mullitin Özellikleri

Mullit ortorombik yapıda ve 3.16-3.22 g/cm³ teorik yoğunluğa sahip bir alüminosilikat malzemedir. Sertliği Moh ölçeğinde 7.5 olup, ergime sıcaklığı 1850°C dir. Düşük ısıl genleşmeye (20°-1000°C arasında $5 \times 10^{-6} K^{-1}$) [9] ve yüksek sürünme dayanımına[8] sahip olduğundan yüksek sıcaklık özellikleri iyi olan malzemeler arasındadır. Kırılma tokluğu ve dayanımı oda sıcaklığında alüminadan düşük olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda alüminadan daha iyidir. Şekil 4.5 de mullitin eğme dayanımının sıcaklıkla değişimi görülmektedir[78].



Şekil 4.5 Mullitin eğme dayanımının sıcaklıkla değişimi [78].

5. ZIRKONYA

Zirkonya, ZrO_2 formülü ile gösterilir ve serbest halde badeleyit minerali olarak bulunduğu gibi yaygın olarak bulunan zirkon mineralinden de elde edilmektedir. Badeleyit %1-1.5 silika ve demir oksit içerir ve doğada zirkondan daha az rastlanır. Brezilya ve Güney Afrika en büyük üreticileridir.

Zirkonyanın son yıllarda keşfedilen dönüşüm toklaşması (transformation toughening) özelliği[12] sayesinde tokluğu artırılmış seramiklerin elde edilmesi mümkün olmaktadır. Bu da zirkonya seramiklerinin yüksek teknoloji seramikleri içinde çok önemli bir yere sahip olmasını sağlamıştır. Zirkonya ile ilgili olarak çeşitli uluslararası konferanslar [79-82] düzenlendiği gibi pek çok da yayın yapılmaktadır.

Zirkonya dayanım, tokluk ve kimyasal inertlik gibi özellikleri ile kesici takımlarda kullanılmaya başlamıştır. Kesilmesi güç olan endüstri ürünlerinin kesilmesinde, evde kullanılan bıçak, makas gibi kesici aletlerde dahi kullanılmaktadır.

Tel çekme ve sıcak ekstrüzyon kalıplarında[83] ve conta olarak valflerde kullanıldığı gibi ticari olarak zirkonya pompa imal edilmektedir.

Özellikle otomotiv endüstrisinde, piston başları ve yüzeyleri gibi motor parçalarında zirkonya kullanılması, aşınma düşük olduğu için piston ömrünü uzatmaktadır[84].

Gaz türbinlerinde, türbin kanatları zirkonya ile kaplanarak metal yüzeyinin fazla ısınmasına engel olunmakta ve motorun veriminde %6-12 gibi bir artış sağlanmaktadır.

Zirkonyanın elektriksel özellikleri nedeniyle bir başka kullanım alanı oksijen sensörleridir. Egzoz gazlarındaki çok az miktarda mevcut olan oksijenin kısmi basıncını ölçerek iyi bir yanma sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, ısıtılma fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının tayininde zirkonyadan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır [85].

Su buharının yüksek sıcaklıkta elektrolizi yöntemi ile hidrojen üretiminde zirkonya membran kullanılmaktadır[86].

Zirkonyadan yapılmış ısıtıcı elementler 2000°C a kadar kullanılabilir.

Zirkonyanın geniş kullanım alanlarından birisi de PZT (kurşun zirkonat titanat) seramikleridir[87-89].

5.1 Zirkonyanın Elde Edilmesi

Zirkonya genellikle hafniya (HfO_2) ile birlikte bulunmaktadır. Zirkonyum ve hafniyum atomlarının yarıçaplarının birbirine yakın oluşu ve kimyasal özelliklerinin benzerliği nedeniyle zirkonyanın hafniyum oksitten tamamen arıtılması güçtür ve genellikle saf zirkonya dahi bir miktar hafniya içermektedir.

Zirkonya, badeleyit ve zirkon minerallerinden aşağıda özetlenen çeşitli yöntemlerle elde edilmektedir.

5.1.1 Zirkonun Isıl Bozunması

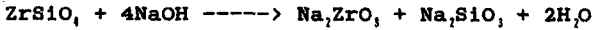
Toz edilmiş zirkon içerdği oksijenin yarısını indirgeyecek miktarda kok ile karıştırılıp, pik demir ilave edilir ve elektrikli fırında 2000°C da ergitilir ve zirkonya ile ferrosilis elde edilir. Proses enerji açısından pahalı olmakla birlikte yan ürün olarak elde edilen ferrosilis prosesi ekonomik hale getirmektedir[90].



5.1.2 Kuvvetli Bir Alkali ile Bozunma

Daha düşük sıcaklıklarda kuvvetli bir alkali ile reaksiyon sonucu daha saf zirkonya üretilmesi en yaygın olarak kullanılan yöntemdir[90]. Zirkon kostik soda ile karıştırılıp 600°C a ısıtılır, sodyum zirkonat ve sodyum

silikat oluşur. Sodyum silikat suyla liç edilerek alınır, zirkonat da hidrolize olarak jelleşir, süzülerek alınan zirkonat jeli hidroklorik asitte çözülerek zirkonyum oksiklorür haline getirilir. Zirkonyum oksiklorür ya 1400°C da kalsine edilerek ZrO_2 elde edilir veya suda çözülüp amonyakla zirkonyum hidroksit çöktürüldükten sonra 800°-1200°C da kalsine edilerek ZrO_2 elde edilir.



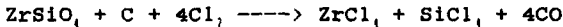
5.1.3 Kireçtaşı ile Ergitme

Zirkon içerdiği silika oranına göre hesaplanan miktarda kalsiyum oksit ile karıştırılıp 1600°C a ısıtıldığında zirkonya ve kalsiyum silikat oluşur. Kalsiyum silikat hidroklorik asitle liç edilir, kalan zirkonya yıkanır ve kurutulur.



5.1.4 Klorlama ve Isıl Bozunma

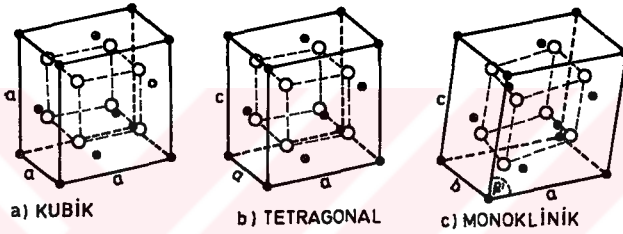
Zirkon kok ile karıştırılıp 800°-1200°C da ısıtılırken klor gazı geçirilir. Oluşan zirkonyum tetraklorür distillenir, 150°-180°C da yoğunlaştırılır ve hidrolize edilerek zirkonyum oksiklorür elde edilir. Bu çözelti 20°C a soğutulduğunda kristalleşir, bu kristaller 1200°C da kalsine edildiğinde iri taneli zirkonya elde edilir. İnce taneli zirkonya üretimi için oksiklorür çözeltisine amonyak katılarak zirkonyum hidroksitin çökmesi sağlanır, daha sonra zirkonyum hidroksit kalsine edildiğinde çok ince taneli zirkonya oluşur.



5.2 Zirkonyanın Özellikleri

5.2.1 Zirkonyanın Yapısı

Zirkonya çeşitli sıcaklık aralarında üç farklı yapıda bulunur[91], bunlar monoklinik, tetragonal ve kübik yapılardır (Şekil 5.1). Son yıllarda yüksek basınçta ortorombik yapıda bulunduğu da belirlenmiştir[92].



Şekil 5.1 Zirkonyanın kafes yapıları.

Monoklinik yapı 1170°C a kadar kararlı olup, bu sıcaklıkta tetragonal yapıya dönüşür. 2370°C a kadar tetragonal faz kararlıdır, bu sıcaklıkta kübik yapıya dönüşüm gözlenir ve ergime sıcaklığı olan 2680°C a kadar kübik fazda kalır. Bu fazların kafes parametreleri aşağıda verildiği gibidir:

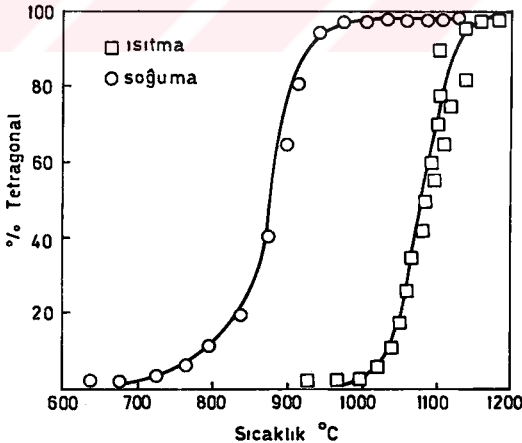
	Monoklinik	Tetragonal	Kübik
	$a = 5.156\text{\AA}$	$a = 5.094\text{\AA}$	$a = 5.124\text{\AA}$
	$b = 5.119\text{\AA}$	$b = 5.177\text{\AA}$	
	$c = 5.304\text{\AA}$		
	$\beta = 98.9^\circ$		
Yoğunluk	5.830 g/cm ³	6.100 g/cm ³	6.090 g/cm ³

Zirkonyanın bu faz dönüşümleri içinde monoklinik-tetragonal faz dönüşümü teknik açıdan önemli olduğundan aşağıda daha geniş şekilde verilmiştir.

5.2.2 Zirkonyanın Monoklinik-Tetragonal Faz Dönüşümü

Zirkonyanın monoklinik fazdan tetragonal faza dönüşümü difüzyonsuz gerçekleşen bir olay olup çelikteki martensit oluşumuna benzer bir hızda gerçekleşmektedir. Isıtma ve soğutma arasında Şekil 5.2 de görülen ısıl bir histerezis mevcuttur[93].

Garvie bu dönüşümün tersinir olup $1174^{\circ} \pm 6^{\circ}\text{C}$ da gerçekleştiğini ve tane boyutuna bağlı olarak, ince taneli zirkonyanın iri taneliye göre daha düşük sıcaklıkta dönüşüme uğradığını bildirmektedir[94]. Soğutma sırasında tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm %3-5 lik bir hacim artışı ile gerçekleşmektedir. Bu olayın seramik malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmede kullanılabileceğini ilk kez Garvie ve arkadaşları önermişler[12], bu da mühendislik seramikleri alanında bir devrim olarak nitelenmiştir.



Şekil 5.2 Zirkonyanın monoklinik-tetragonal faz dönüşümü[93].

5.2.3 Kısmen Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya

Zirkonyanın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında görülen hacim artışı, saf zirkonyadan büyük seramik parçalar üretiminin mümkün olmadığını göstermiştir. Bunun üzerine kübik fazı kararlı hale getiren oksitlerin katkısı ile oda sıcaklığında da kübik fazın kararlı olması sağlanabilmektedir. Böylece dönüşüm esnasında görülen hacim artışından doğabilecek çatlamların da önüne geçilmiş olmaktadır.

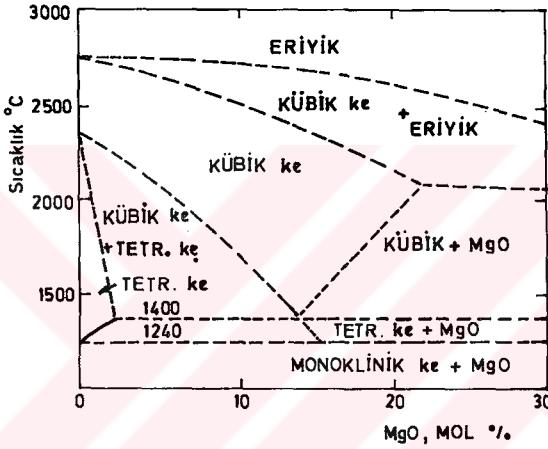
Eğer kübik fazı kararlı hale getiren oksitler yeterli miktarda ilave edilmezse kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonya elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen zirkonya birkaç faz içermektedir ve mühendislik açısından önemli bir malzeme olduğundan üzerinde yoğun araştırma yapılan konular arasındadır[95-101].

Kübik fazı kararlı hale getiren oksitlerde ön koşul, zirkonya ile katı eriyik oluşturabilmeleri ve atom yarıçapı zirkonyuma uygun metal oksitleri olmalarıdır. Bu nedenle de kullanılabilecek oksitlerin sayısı sınırlı kalmaktadır. En çok kullanılan oksitler magnezyum oksit, kalsiyum oksit ve son yıllarda itriyum oksittir. Aşağıda bu ikili sistemler özetlenmektedir. Son yıllarda seryum oksit ile ilgili çalışmalar da artmıştır ve itriyum oksitten daha ucuz olması seryum oksiti ticari olarak daha avantajlı hale getirmektedir[102].

5.2.3.1 ZrO₂-MgO Sistemi

Bu sistem araştırmacılar tarafından oldukça geniş şekilde çalışılmış ve çeşitli faz diyagramları çizilmiştir. Grain tarafından çizilen ve en güvenilir olarak kabul edilen faz diyagramı Şekil 5.3 de verilmektedir[103]. Kübik katı eriyik ve tetragonal katı eriyik bölgeleri teknolojik açıdan önemlidir. %6-8.5 mol MgO içeren kübik katı eriyik ısıtıldığında homojen bir katı

eriyik elde edilir. Bu kübik katı eriyik tetragonal katı eriyik bölgesine soğutulduğunda tetragonal faz çekirdeklenmeye başlar, oda sıcaklığına soğutulduğunda tetragonal faz monoklinik faza dönüşür ve bu dönüşüm daha sonraki bölümde anlatılan mekanik özelliklerdeki gelişmeyi sağlar.



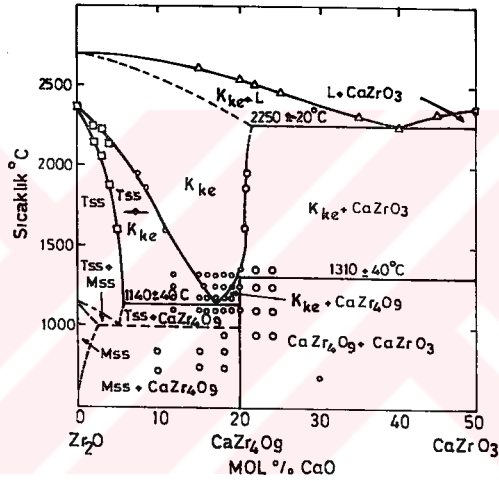
Şekil 5.3 ZrO₂-MgO faz diyagramı [103].

5.2.3.2 ZrO₂-CaO Sistemi

Kalsiyum oksit de magnezyum oksit gibi üzerinde en çok çalışma yapılmış olan kübik fazı kararlı hale getiren oksitlerdendir. En son çizilmiş olan faz diyagramı Şekil 5.4 de gösterilmiştir [104].

2000°C in altında ~%6 mol CaO e kadar tetragonal katı eriyik kararlıdır, soğutulmaya başlandığında tetragonal katı eriyik + monoklinik katı eriyik bölgesinden geçilir, soğutulmaya devam edildiğinde monoklinik katı eriyik + CaZr₂O₇ oluşur. Bu tepkime ancak çok uzun zaman sonunda gerçekleşmektedir. 1140°C in üstünde %6-17 mol CaO miktarında

tetragonal katı eriyik + kübik katı eriyik mevcut olup, bu bölgede malzeme kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonyadır. Hızlı soğutma sonunda tetragonal katı eriyik monoklinik katı eriyik fazına dönüşür, yavaş soğutmada ise 1140-1000°C arasında tetragonal fazla birlikte CaZr_2O_7 oluşur, 1000°C altına soğutulduğunda ise tetragonal katı eriyik martensitik olarak monoklinik katı eriyiğe dönüşür.



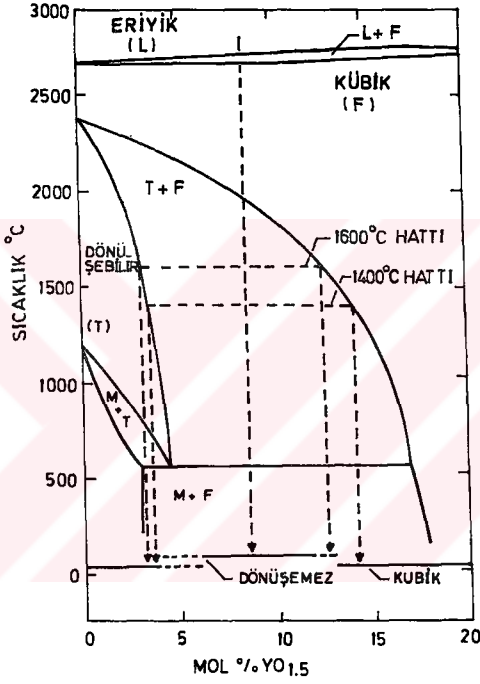
Şekil 5.4 ZrO_2 - CaO faz diyagramı [104].

5.2.3.3 ZrO_2 - Y_2O_3 Sistemi

Diğer ikili sistemler gibi bu sistem de çok çalışılmış ve çeşitli faz diyagramları çizilmiş ve bunlar arasında en güvenilirli olarak kabul edilen Scott'un çizdiği faz diyagramı Şekil 5.5 de verilmiştir [105].

Bu diyagramdaki en önemli nokta itriyum oksit miktarının artması ile tetragonal-monoklinik dönüşüm sıcaklığının düşmesidir. MgO ve CaO katkılarında bu görülmemektedir. Monoklinik faz bölgesinin üstünde dar bir

monoklinik + tetragonal bölgesinden geçilerek dönüşebilir tetragonal katı eriyik bölgesine gelinmektedir. İttriyum oksit miktarı arttıkça kübik faz oluşumu da artmaktadır.



Şekil 5.5 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ faz diyagramı [105].

6. DÖNÜŞÜM TOKLAŞMASI

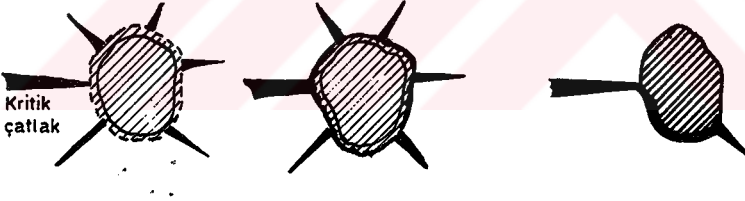
Seramik malzemelerin kırılma tokluğunu artırmak için dört yöntem mevcuttur:

1. En basit yöntem hataların sayılarını ve boyutlarını küçültmektir. Bu, seramik üretimindeki proses parametrelerinde daha dikkatli olmakla sağlanır.
2. Çok kristalli seramiklerde uygulanan bir diğer yöntem taneler arası fazın özelliklerini geliştirmektir. Bu malzemeler, seramik olmayan tane sınırı malzemesi ile seramik ana fazın tanelerinden oluştuğundan, tane sınırı malzemesini geliştirerek bütün malzemenin özelliğini geliştirmek mümkündür. Nikel veya kobaltla bağlanmış seramik volfram karbür bu tür malzemelere bir örnektir.
3. Kırılma tokluğunu artırmanın bir diğer yöntemi seramik-seramik bir karma yapı oluşturmaktır. Seramik viskerler veya tanecikler seramik ana faza katılarak dayanım ve toklukta artma sağlanır. Bu yöntem ilerlemekte olan çatlağa fiziksel engel oluşturmak esasına dayanır. Çok kristalli malzemenin çok daha yüksek çekme dayanımına sahip olan viskerler ilerleyen çatlağa iyi bir engel oluşturur.
4. Seramik ana faza katılan zirkonya, dönüşüm toklaşması özelliği ile kırılma tokluğunu artırmada rol oynar.

Bu tezde ele alınan araştırmanın konusu da olan bu yöntemin başarısı mühendislik seramiklerinde önemli gelişmeler sağlamıştır. Zirkonyanın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında görülen %3-5 lik hacim artışının malzemenin dayanım ve tokluğunu artırdığı ilk kez Garvie ve arkadaşları[12] tarafından "Seramik Çelik" adıyla yayınlandığında büyük yankılar uyandırmıştır. Bundan sonra olayın teorisini ve mekanizmasını belirlemek için pek çok çalışma yapılmıştır[106-119]. Dönüşüm toklaşmasının mekanik özellikleri geliştirmesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır: Bunlar mikroçatlak oluşumu (microcracking) ve gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması (stress induced transformation toughening) mekanizmalarıdır[120-124].

6.1 Mikroçatlak Oluşumu Yoluyla Dönüşüm Toklaşması

Malzeme içinde ilerleyen bir çatlak ucunda bulunan mikroçatlaklar çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak malzemenin tokluğunu artırırılar[125]. Seramik malzemelerin tokluğunu artırmak amacıyla içinde mikroçatlaklar oluşturma bir yolu belli bir tane büyüklüğünün altındaki zirkonyanın bu malzemelere katılmasıdır. Seramik bir ana faz içerisinde (kübik zirkonya, alümina, mullit ve diğer seramikler gibi) dağılmış halde bulunan zirkonya taneleri dönüşüm sıcaklığının altına soğuduğunda %3-5 lik bir hacim artışına uğrarlar. Dönüşüme uğrayan parçacıkların etrafında oluşan teğetsel gerilimler Şekil 6.1 de görüldüğü gibi zirkonya taneleri çevresinde mikroçatlakların oluşumuna neden olur. Oluşan bu mikroçatlaklar ilerleyen bir çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak çatlağın yön değiştirmesine veya dallanmasına ve böylece seramik malzemenin tokluğunun artmasına neden olur.



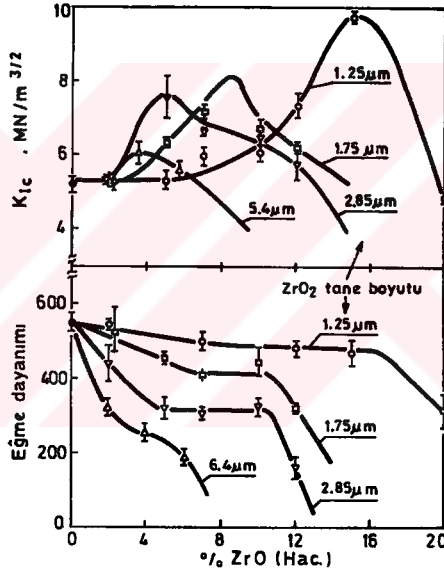
Şekil 6.1 Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında mikroçatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi.

Bu olayın gerçekleşmesi için zirkonyanın tane boyutunun belli bir değerde olması gerekmektedir. Bu değer 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[126-128].

Ayrıca, maksimum tokluk elde etmede zirkonyanın optimum bir miktarda olması da gerekmektedir[14].

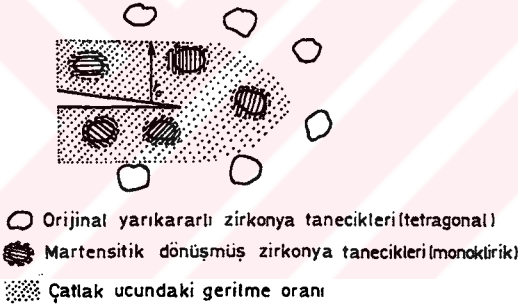
Şekil 6.2 de görüldüğü gibi kırılma tokluğu zirkonya miktarı ile orantılı olarak belli bir değere kadar artmakta, daha sonra artan zirkonya miktarı ile birlikte mikrocatlaklar çok arttığından, toklukta düşme görülmektedir.



Şekil 6.2 Alüminanın kırılma tokluğu ve eğme dayanımının farklı tane boyutlarındaki zirkonyanın miktarı ile değişimi[14].

6.2 Gerilim Güdümlü Dönüşüm Toklaması

Zirkonya sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1100°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 (constraining pressure) mevcut ise zirkonya taneleri dönüşüme uğramadan yarı kararlı tetragonal fazda kalırlar. Bu yarı kararlı zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümü gerilim güdümlü dönüşüm olarak kabul edilmektedir. Eğer gerilim altında bir çatlak oluturulursa, çatlak etrafında ve özellikle ucunda bir gerilim alanı oluşur (ekil 6.3).



Şekil 6.3 atlağın gerilim alanındaki zirkonya tanelerinin gerilim güdümlü dönüşümü.

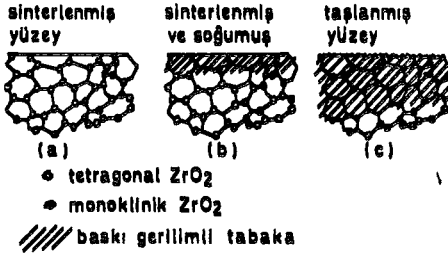
Bu gerilimler yarı kararlı tetragonal zirkonya taneleri üzerinde ana faz tarafından uygulanan sınırlayıcı etkiyi kaldırır ve yeterince büyük bir değere sahipse zirkonya tanesi üzerinde net bir çekme gerilimi yaratarak monoklinik yapıya dönüşümü sağlarlar[128,129]. Bu sırada görülen hacimce genleşme, ana basma gerinimi (compressive strain) ile birlikte martensitik reaksiyona neden olur. Bu olay çatlak çevresinde meydana geldiğinden,

çatlağın seramik malzeme içerisinde ilerlemesini sağlamak için ilave enerji gerekmekte, bu da malzemenin tokluğunun ve dayanımının artmasına neden olmaktadır.

Tetragonal zirkonyanın gerilim güdümlü dönüşümü için de tane büyüklüğünün belli bir kritik değerde olması gerekmektedir. Bu kritik büyüklüğün 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[130-133].

6.3 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 6.4). 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 dayanımının iki katına kadar varan bir dayanım artışı sağlayabilmektedir[172,173]. Dayanımın 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 nisbeten dar olmalıdır[134].



Şekil 6.4 Baskı gerilimli yüzey tabakaları, a) sinterlenmiş yüzeye yakın zirkonya tanecikleri, b) serbest yüzeyin etkisiyle meydana gelen dönüşüm nedeniyle ana fazda oluşan baskı gerilimi, c) zorlamalı taşlama ile baskı gerilimli tabakanın kalınlaşması.

6.4 Zirkonya ile Toklaşmış Seramiklerin Üretimi

Zirkonya ile toklaşmış seramikler, tetragonal zirkonyanın ana faz içinde ikinci faz olarak dağılmış halde bulunduğu genellikle iki fazlı malzemelerdir. Bunlardan iki tipi teknolojik olarak önem kazanmıştır. Kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonyada olduğu gibi tetragonal zirkonyanın ikinci faz olduğu seramikler ve alümina, mullit gibi bir ana faz içerisinde dağılmış halde zirkonya içeren seramikler. Bu malzemeler birkaç şekilde üretilmektedir:

a) Üretilecek olan seramik malzemenin hammaddeleri karıştırılır, şekillendirilir, sinterlenir veya sıcak preslenir; zirkonya-alümina seramikleri gibi.

b) Kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonya, zaman ve sıcaklık kontrollü bir ısıtma işleminden geçirilerek tetragonal zirkonyanın homojen bir dağılımının elde edilmesi sağlanır[130]. Bu işlemde önce kübik fazlı zirkonya oluşması için malzeme 2000°C'a ısıtılır, daha sonra 300°C/dak. hızla oda sıcaklığına soğutulurarak çok küçük taneli (5-10 nm)

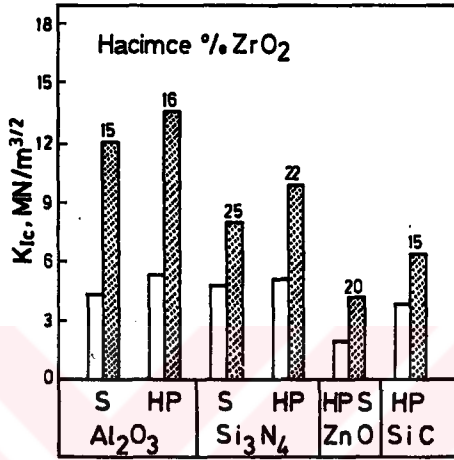
tetragonal zirkonyanın çekirdeklenmesi sağlanır ve bu tanelerin büyümesi için 1000°-1500°C da bir ısıtma işlemi daha uygulanır.

c) Hammaddelerin kimyasal tepkimesi sonucu seramik ana faz içerisinde dağılmış halde zirkonya taneleri içeren malzemeler elde edilir; zirkon-alümina tepkime sinterlemesi sonucu üretilen mullit-zirkonya seramikleri gibi.

d) Ana faza zirkonya viskerleri katkısı ile dayanımı ve tokluğu artırılmış seramikler üretilir; silisyum karbür - zirkonya seramikleri gibi.

Bunlar içinde halen üzerinde en fazla araştırma yapılanlar alümina-zirkonya ve kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonya seramikleri olup, diğer oksitlere ve oksit dışı seramiklere de zirkonya katılarak dayanım ve tokluklarında önemli oranda artışlar sağlanmaktadır. Şekil 6.5 de zirkonyanın çeşitli seramik ana fazlara katkısı sonucu malzemelerin kırılma tokluğunda sağlanan artışlar görülmektedir[134].

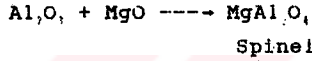
Daha önce belirtildiği gibi, sinterleme koşullarının optimize edilmesi çok önemlidir. Sinterleme sıcaklığı ana fazın gerekli yoğunluğa ulaşması için yeterince yüksek olmalı, fakat zirkonya tanelerinin tane büyümesini sağlayacak kadar yüksek olmamalıdır. Çünkü belli kritik büyüklüğün üstündeki zirkonya taneleri ani dönüşüme uğradığından istenmemektedir. Örneğin alümina-zirkonya sisteminde zirkonyanın ortalama tane boyutunun 0.75 µm olması gerektiği bir araştırmada bildirilmektedir [12].



Sekil 6.5 Zirkonya katkısının çeşitli seramik malzemelerin kırılma tokluğuna etkisi. Koyu renkli histogramların üzerindeki rakamlar katılan zirkonyanın hacim yüzdesi, beyaz histogramlar ana fazın kırılma tokluğudur[134].

7. TEPKİME SİNERLEMESİ

Tepkime sinterlemesi, başlangıç hammaddelerinin sinterleme işlemi sırasında tepkimeye girip yeni bileşim oluşturmaları ve sinterleme sırasında yoğunlaşmaları olarak tanımlanabilir. Uygun sinterleme sıcaklığında hem tepkime hem de sinterleme gerçekleşmektedir. Aşağıda en basit tepkime sinterlemesine bir örnek verilmiştir.

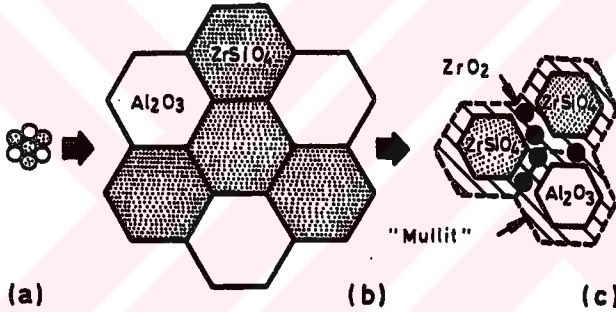


Bir başka örnek, zirkonun diğer oksitlerle olan tepkime sinterlemesidir. Burada silikat ana faz içerisinde, dağılmış halde zirkonya taneleri içeren bir malzeme elde edilmektedir.



Bu örnek zirkonya ile toklastırılmış seramiklerin üretiminde kullanılan bir yöntem olup, zirkonun ucuz olması nedeniyle çok kullanılmaktadır[33-36,135-139]. Bunun yanında, tepkime sinterlemesinin bazı dezavantajları da mevcuttur. Tepkimenin tamamlanmaması sonucu homojen olmayan (birkaç fazlı) malzeme elde edilebilmektedir. Tepkime ürünü olan ZrO_2 taneleri tepkimeye giren ZrSiO_4 ve MgO taneleri arasında kalarak yayılımı güçleştirmekte ve tepkime hızı yavaşladığından sinterleme süresi uzamaktadır. Kullanılan hammadde tozlarının tane büyüklükleri, iyi karışmış olmaları, sinterleme süresi ve sıcaklıkları gibi üretim parametreleri tepkime sinterlemesi sürecinde etkili olmaktadır. Tozların tane boyutunun küçülmesi tepkime ve yoğunlaşma için gereken zamanı kısaltmakta yani tepkime ve yoğunlaşma hızları artmaktadır[140]. Bütün bu nedenlerle her sistem birbirinden farklı davrandığından belli bir modelin uygulanması güç olmaktadır. Örneğin, bir

araştırmada tepkime ve yoğunlaşmanın aynı anda meydana geldiği ikisinin birbirinden ayıramayacağı belirtilirken[141] bir diğerinde tepkimenin ve yoğunlaşmanın ayrı ayrı gerçekleştiği, 1450°C da ilk bir saatte yoğunlaşma tamamlandıktan sonra 1500°C in üstünde tepkimenin yer aldığı belirtilmektedir[106]. Tepkime sinterlemesinde en iyi mikroyapı, tepkime gerçekleşmeden önce fazların yoğunlaşmasının tamamlanması ile elde edilmektedir (Şekil 7.1).



Şekil 7.1 Al_2O_3 - ZrSiO_4 tepkime sinterlemesinin oluşumu[142]
a). Al_2O_3 - ZrSiO_4 toz karışımı, b) karışımın tepkime başlamadan yoğunlaşması, c) amorf mullit içinde ZrO_2 nin çekirdeklenmeye başlaması.

7.1 Çeşitli Katkıların Tepkime Sinterlemesine Etkisi

Sinterlemeye yardımcı olan katkıların malzemenin mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerinde de etkili olduğu daha önce belirtilmişti. Örneğin, Al_2O_3 - ZrO_2 seramikleri konusunda yapılmış bir çalışmada 1000 ppm MgO katkısının yoğunluk ve mekanik özelliklerde olumlu etkileri olduğu belirtilmektedir[143]. Aynı olumlu etkileri zirkon ve

alüminanın tepkime sinterlemesinde kullanılan çeşitli katkı malzemeleri de göstermektedir. Bir araştırmada % 2 ağırlıkta MgO ile en iyi sinterlemenin elde edildiği[144], TiO₂ katkısının incelendiği bir başka araştırmada ise %1 ağırlıkta TiO₂ in sinterleme hızını artırdığı, %2.9 üzerinde ise sinterleme hızını yavaşlattığı belirtilmektedir. TiO₂ katkısı arttıkça mullitin tane boyutu da artmaktadır[145].

CaO, MgO ve TiO₂ katkıları ile yapılan diğer çalışmalarda da bu malzemelerin belli oranlardaki katkılarının sinterlemeyi olumlu yönde etkilediği bildirilmektedir[146-148].

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1 Kullanılan Ham Maddeler

Bu araştırmada kullanılan ham maddeler A-16 SG alümina (Alcoa, ABD), Zircosil-1 zirkon (Cookson Ceramics & Antimony Ltd., İngiltere) ve katkı maddesi olan stronsiyum nitrat (BDH, İngiltere) dir. Bu malzemelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Alcoa A-16 SG alüminanın kimyasal analizi (% olarak):

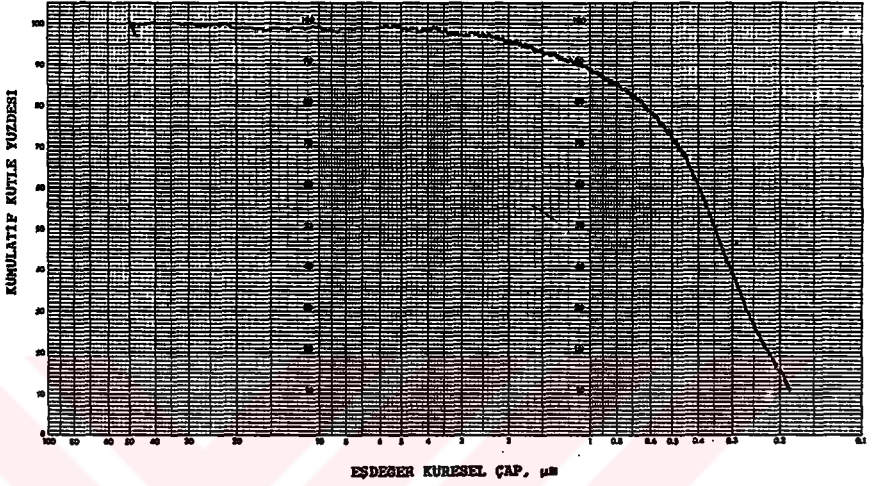
Al_2O_3	: 99.5 +
SiO_2	: 0.025
Fe_2O_3	: 0.01
Na_2O	: 0.08

Bu alüminanın Micromeritics Sedigraph 5000 D cihazında yapılan test sonucu alınan tane irilik dağılımı eğrisi Şekil 9.1 de verilmiştir. Bu malzemenin spesifik yüzey alanının azot adsorpsiyonu ile ölçülen değerinin $10m^2/g$ olduğu katalogta belirtilmektedir.

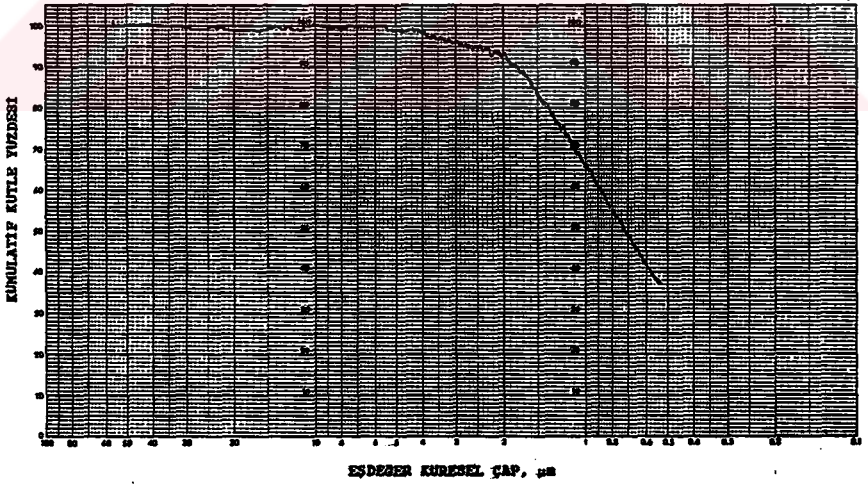
Cookson Zircosil-1 zirkonun kimyasal analizi (% olarak):

ZrO_2+HfO_2	: 61.5
SiO_2	: 37.0
Al_2O_3	: 0.5
TiO_2	: 0.2
Fe_2O_3	: 0.1

Micromeritics Sedigraph 5000 D cihazında alınan tane irilik dağılımı eğrisi ise Şekil 8.2 de gösterilmiştir.



Şekil 8.1 A-16 SG alüminanın tane irilik dağılımı eğrisi.



Şekil 8.2 Zircosil-1 zirkonun tane irilik dağılımı eğrisi.

Stronsiyum nitratın kimyasal analizi:

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, % : en az 99.0

En fazla katışkı miktarları, % olarak :

Klorür : 0.001

Sülfat : 0.005

Baryum : 0.5

Kalsiyum : 0.05

Bakır : 0.0002

Demir : 0.0005

Kurşun : 0.0002

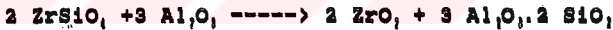
Magnezyum : 0.001

Potasyum : 0.005

Sodyum : 0.005

8.2 Bileşim Hazırlama

Daha önce verilen aşağıdaki formüle göre bileşim hazırlanmış ve ayrıca ağırlıkça %0.125, %0.25, %0.50 ve %1.25 SrO olacak şekilde $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ katkıları yapılmıştır. Toplam olarak bir katkısız dört de katkılı olmak üzere beş bileşim hazırlanmıştır.



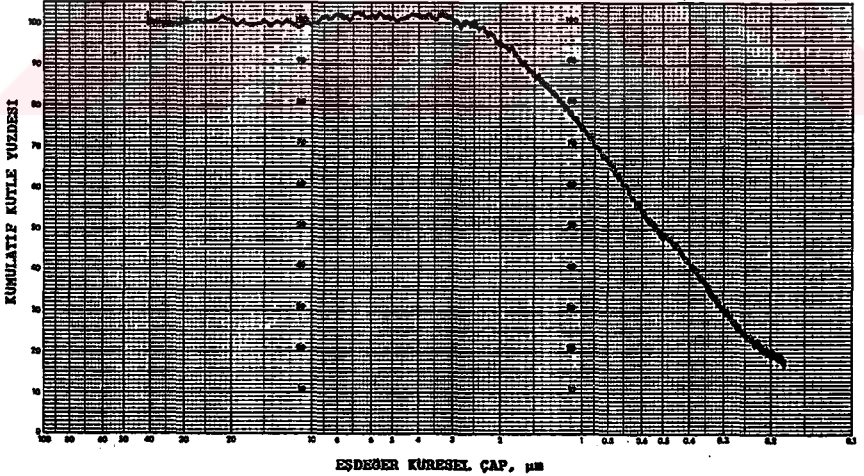
Hammaddeler 110°C 4 saat kurutulduktan sonra stokiyometrik oranlara göre hesaplamalar yapılmış, alümina ve zirkon 0.1 gram , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ise çok az miktarda olduğundan 0.0001 gram hassasiyetle tartılmıştır. Tartımlar yapılırken alüminanın %99.5 ve $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ un %99 saflıkta olduğu ve zirkonun %37 silika içerdği gözönüne alınarak düzeltmeler yapılmıştır. İyi bir karışım sağlamak amacı ile, tartılan malzeme bilyalı değirmende karıştırılmış, bu işlemde gelebilecek katışkıları önlemek için aşınmaya karşı dayanıklı olan alümina kavanoz ve zirkonya bilya kullanılmıştır. Bilyalı değirmende yapılan işlem yas eğütme olup, sıvı ortam olarak su yerine izopropil alkol

kullanılmıştır. İzopropil alkolün daha etkili bir öğütme sağladığı ve bilyalardaki aşınmayı azalttığı literatürde belirtilmektedir[23,30,37,58].

Kavanozlara ağırlıkça 1 kısım ham madde: 1.5 kısım izopropil alkol: 2.5 kısım zirkonya bilya konulmuş ve bu oranlar araştırma süresince değiştirilmemiştir.

Katkı maddesi olarak kullanılan stronsiyum nitratın miktarı çok az olduğundan, diğer hammaddelerle homojen karışmasını sağlamak için, önce saf suda $Sr(NO_3)_2$ çözölmüş ve bu çözelti diğer ham maddelere ilave edilmiştir. Su ile izopropil alkol sonsuz oranda karışabildiği için bu şekilde ilave herhangi bir soruna neden olmamaktadır.

Bilyalı değirmende döndürme işlemi 70 devir/dak. hızda 12 saat süreyle yapılmış ve bu sürenin sonunda tartılan bilyaların 1000 gramında 0.1-0.2 gram arasında bir aşınma olduğu belirlenmiştir. Bu miktarda ortama geçen zirkonyanın önemli bir rakam olmadığı görölmektedir. Öğütme işlemi sonunda, karışımın tane irilik testi yapılmış ve Şekil 8.3 de tane irilik dağılımı eğrisi verilmiştir.



Şekil 8.3 Öğütme sonucu karışımın tane irilik dağılımı eğrisi

8.3 Şekillendirme

Öğütme sonunda karışım küvetlere alınarak önce 30°-40°C da kurutulmuş, daha sonra sıcaklık yükseltilmiş ve 80°-90°C da 4 saat bekletilmiştir. Kuru malzemeye bağlayıcı olarak %2 PVA katılmış, %4-5 nemlendirilerek havanda iyice karıştırılmış ve 355 µm lik elekten geçirilmek suretiyle granülasyon yapılmıştır. Granülasyon, tozların iyi akmasını, dolayısıyla kalıbı daha iyi doldurarak daha iyi paketlenmesini sağlamaktadır. Bağlayıcı katılmaksızın preslenen numunelerde kenarlarda küçük kopmalar görüldüğünden bağlayıcı katılması zorunlu olmaktadır.

Presleme, çift etkili kalıplarda 1t/cm² basınç altında yapılmış ve $\phi = 23.30$ mm lik örnekler hazırlanmıştır. Ayrıca üç noktada eğme deneyi ve elastiklik modülü tayinleri için 41x7x3 mm³ boyutlarında çubuk şeklinde örnekler basılmıştır.

8.4 Sinterleme

Hazırlanan örnekler 300°C/saat ısıtma hızı ile 1450°, 1500° ve 1600°C olarak belirlenen sinterleme sıcaklıklarında, hava atmosferinde; bir, iki ve dört saatlik sürelerde sinterlenmiş ve bağlayıcının tam olarak yanması için 600°C da 2 saat bekletilmiştir. Her sinterleme işlemi sonunda fırın kapatılarak kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.

1450° ve 1500°C sinterlemelerinde silisyum karbür, 1600°C da Süper Kantal (MoSi₂) ısıtıcı elementli fırınlar kullanılmıştır

8.5 Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi

8.5.1 Pişme Küçülmesi, Kütle Yoğunluğu ve Görünür Gözeneklilik Ölçümleri

Sinterleme sonrasında pişme küçülmesini (% L_s) bulmak için örneğin sinterlenmemiş boyu (L_0) ve sinterlenmiş boyu (L) 0.05 mm hassasiyetle ölçülerek aşağıdaki formüle göre hesaplamalar yapılmıştır.

$$\%L_s = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

Kütle yoğunlukları Archimedes prensibine göre cıvada batırma ve ASTM C20-80a ya göre su içinde kaynatma ve tartım alma yöntemleri ile bulunmuştur. Her iki yöntemde de her sinterleme sıcaklığı, her sinterleme süresi ve her SrO katkısı için 3-6 arasında örnekten ölçüm alınarak, en küçük kareler yöntemi ile ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

Doulton densometresi ile yapılan cıvada batırma yönteminde (Şekil 8.4), örneklerin havadaki kuru ağırlığı (D) ve cıva içindeki ağırlığı (H) 0.01 g hassasiyetle ölçülerek kütle yoğunluğu (B) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$B = \frac{D}{H} \times \rho_{Hg}$$

ρ_{Hg} = Ölçüm yapılan sıcaklıktaki cıva yoğunluğu

Görünür gözeneklilik tayini için gerekli cihaz mevcut olmadığından refrakter malzemelere uygulanan ASTM C20 80a'ya göre gözeneklilik tayinleri yapılmıştır. Bu yöntemde 110°C da kurutulmuş örneklerin tartımı alınır(D), örnekler saf suda asılı halde 2 saat kaynatılır ve 12 saat suda bekletilir

(örneklerin tamamı su ile örtülü olacak şekilde). Su içinde asılı durumda tartımlar alınır (S), sudan çıkarıldıktan sonra nemli bir bezle hafifçe suları alınır (bu sırada gözeneklerdeki suyu emecek kadar kurulama yapılmamalıdır) ve suyla doymuş haldeki tartım alınır(W).

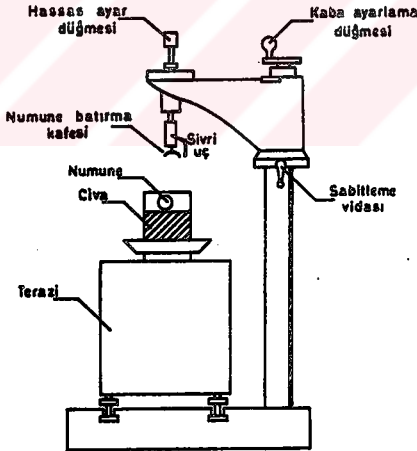
Örneklerin hacmi = W-S

Görünür gözeneklerin hacmi = W-D

Buna göre görünür gözeneklerin yüzdesi (%P) ve kütle yoğunluğu (B, g/cm³) aşağıdaki formülден hesaplanır.

$$\%P = \frac{W-D}{W-S} \times 100$$

$$B = \frac{D}{W-S}$$



Şekil 8.4 Doulton Densometresi

8.5.2 X-Işınları Difraksiyonu ile Oluşan Fazların Saptanması

Sinterlenen örneklerin, X-ışınları difraktometresinde (Phillips PW 1050 Model) difraksiyon eğrileri alınarak oluşan fazlar saptanmıştır. Yüzey parlatılması ve öğütme işlemlerinin meydana getirdiği gerilimlerin tetragonal-monoklinik faz dönüşümlerine yol açması nedeniyle[12,134] X-ışınları difraksiyon eğrileri için hazırlanan örneklerde herhangi bir yüzey işlemi yapılmamıştır.

Her sıcaklık, süre ve SrO miktarı için birer örnekten difraksiyon paterni alınmıştır. Bu paternler incelenerek oluşan fazların varlığı, katkı maddesi ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak bu fazların değişimleri belirlenmiştir[135-137,146].

8.5.3 Tarama Elektron Mikroskopu ile Mikroyapı İncelemeleri

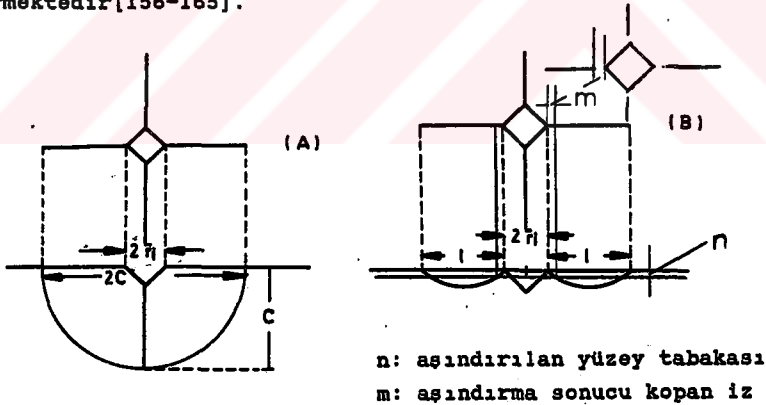
Mikroyapı incelemeleri için örnekler epoksiye gömülmüş ve sırası ile 240-400-600-1200 gridlik zımparalardan geçirildikten sonra 3 μm elmasla parlatılmış ve sputter cihazında altınla kaplanarak elektron mikroskopta (Jeol 840 Scanning Electron Microscope) mikroyapı fotoğrafları çekilmiştir. Kırık yüzey fotoğrafları da altınla kaplanarak alınmıştır.

8.5.4 Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Seramiklerin mühendislik uygulamalarında kullanılabilmesi diğer bütün malzemeler gibi mekanik özelliklerinin belirlenebilmesine bağlıdır. Seramiklerin mekanik özelliklerini belirleyici faktörlerden birisi kırılma tokluğu, K_{IC} , dir. Malzeme içerisinde belli bir gerilim altında bir çatlağın ne kadar ilerleyebileceği malzemenin kırılma tokluğu bilindiği takdirde hesaplanabilmektedir[147]. İleri seramiklerin kırılma tokluğu ölçümlerinde standart bir yöntem bulunmadığından araştırmacılar farklı yöntemler

kullanılmaktadır[148-152]. Geleneksel yöntemlerden olan tek kenardan çentikli çubuk ve çift destekli çubuk deneyleri için örneklerin hazırlanması ve deneylerin yapılması çok zaman alan bir iş olduğundan Vickers indentasyon yöntemi bu amaçla daha sık kullanılmaktadır[153]. Bu yöntemde deney örneklerini hazırlamak daha basit olup, Vickers sertlik ölçme cihazı gibi kolayca bulunabilen bir cihaz kullanılmakta, deney kısa sürede yapılabilir. Vickers piramidi baskı ucu ile malzeme yüzeyinde açılan çatlakların malzemenin tokluğunun bir ölçüsü olabileceğini ilk kez Palmqvist ileri sürmüş ve açılan izin köşelerinden ilerleyen çatlakların boyu ile kırılma tokluğunun hesaplanabileceğini göstermiştir[154,155].

Daha sonra indentasyon yöntemini ve çatlak oluşumunu açıklayan çeşitli modeller ileri sürülmüştür. Bunları iki grupta toplamak mümkündür. Birinci grup indentasyon sonucu radyal-medyan çatlakları (Şekil 8.5.a), ikinci grup ise radyal-Palmqvist çatlakları (Şekil 8.5.b) oluştuğunu ileri sürmektedir[156-165].



Şekil 8.5 Vickers indentasyonu ile oluşan, a) radyal-medyan, b) radyal-Palmqvist çatlak sistemleri.

Bazı araştırmacılar da malzemenin cinsine ve uygulanan yüke göre medyan veya Palmqvist çatlağının oluştuğunu belirtmektedirler[166]. Seryum oksit ile kararlı hale getirilmiş

zirkonya üzerinde yapılan bir çalışmada 200-500 N arasında yük uygulandığında Palmqvist, bunun üzerinde yük uygulandığında medyan çatlağının olduğu bildirilmektedir[167]. Genel olarak düşük yüklerde Palmqvist, yüksek yüklerde ise medyan tipi çatlak oluşmaktadır[167].

Alümina, cam-seramik, tetragonal zirkonya, zirkonya ile toklaşmış alümina ve kobalt bağlı volfram karbür örnekleri ile yapılan bir başka çalışmada[168] uygulanan yükün en az 50N ve $c/a > 2$ olması gerektiği, çeşitli araştırmacıların önerdiği formüllerden [156-165] herhangi birinin uygulanabileceği belirtilmektedir. Sonuçta, seramik malzemenin kırılma tokluğu ile saptanan mekanik özelliği uygulanan yöntemle ilgili olan bir değer vermektedir. Hangi formülün uygulanacağı oluşan çatlağın tipine bağlı olduğundan, çatlağın tipini belirlemek önem kazanmaktadır. Çatlak tipi en kolay olarak, Vickers piramidi batırılan yüzey bir miktar aşındırıldıktan sonra yüzeye mikroskopla bakılarak belirlenir. Medyan çatlaklarında çatlak Vickers izine bağlı kalmakta, Palmqvist tipi çatlakta ise Vickers izinden kapmuş görünmektedir (Şekil 8.5.b).

8.5.4.1 Üç Noktada Eğme Dayanımı Ölçümleri

Üç noktada eğme deneyleri ASTM C 674-81 standardına göre yapılmış, fakat ileri seramik malzemelerin testlerinde örnek boyutları standart olmadığından, literatürde bu tür malzemelere ait testlerde uygulanan boyutlarda örnekler kullanılmıştır. Örneklerin boyutlarını örnek hazırlama olanakları belirlemekte, deneylerde farklı örnek boyutları kullanılabilir[14,17]. Deneyler Universal test cihazında (Instron Table Model 1115) gerçekleştirilmiş, iki destek arasındaki mesafe 25 mm, çene ilerleme hızı 0.5 mm/dak. olarak sabit tutulmuştur. Örneklerin yüzeyleri parlatılarak hata kaynağı olabilecek pürüzler giderilmiştir. Örnekler üç noktada kırılma testi uygulandıktan sonra aşağıdaki formülde malzemenin dayanımı hesaplanmıştır. Deneylerde her örnek grubu için 5-6 örnek kullanılmıştır.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2}$$

P = örneğin kırıldığı yük (kg)

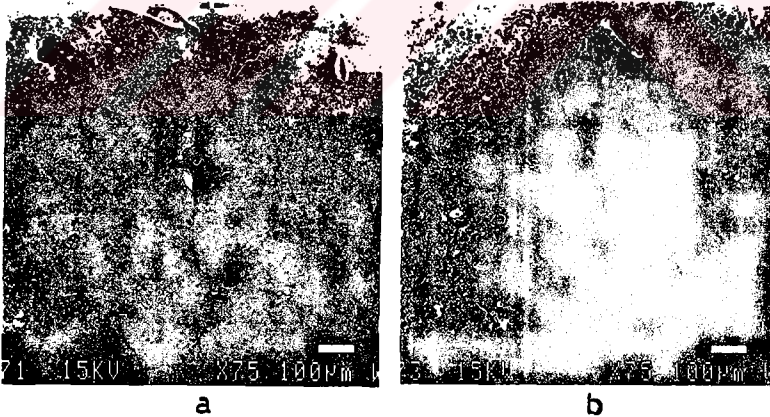
L = iki destek arası mesafe (25mm)

b = örneğin genişliği (mm)

d = örneğin kalınlığı (mm)

8.5.4.2 Vickers indantasyon Tekniği ile Kırılma Tokluğu Ölçümleri

Kırılma tokluğu hesaplamalarında en iyi sinterlemenin sağlandığı, 1600°C da sinterlenen örnekler üzerinden alınan ölçümler kullanılmıştır. Örneklerin yüzeyleri Bölüm 8.5.3 de anlatıldığı gibi hazırlanarak çatlakların daha iyi görülebilmesi için altınla kaplanmış ve standart Vickers sertlik ölçüm cihazında, 500 N yük altında açılan izler ölçülmüştür (Şekil 8.6).



Şekil 8.6 Vickers indantasyon izlerinin SEM fotoğrafları,
a) 1600°C 1saat, b) 1600°C 4saat sinterlenmiş.

Kırılma tokluğu hesaplamaları, yaygın olarak

kullanılan, Antis ve arkadaşları tarafından önerilmiş olan aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır[162].

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{c^{1.5}} \right)$$

H = malzemenin sertliği (kg/mm²)

E = malzemenin elastiklik modülü (kg/mm²)

P = uygulanan yük (kg)

c = çatlak boyu (mm)

Hesaplanan kırılma tokluğu sonuçları literatürde yaygın olarak verilen MPa.m^{1/2} ye çevrilerek verilmiştir. Herbir örnekten 8-10 arası indentasyon alınmış ve formüle konan çatlak boyu (c) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır

$$c = \frac{\sum c_{iz}}{n_{c_{iz}}}$$

Elastiklik modülünün saptanmasında ASTM C 674-81 yöntemine göre çubuk şeklindeki örnekler kullanılmıştır. Örneklerin testler öncesinde zımpara ve takiben 3 µm elmas ile yüzey düzeltmeleri ve parlatmaları yapılmış, universal test cihazında yapılan deneyler sonrasında aşağıdaki formüle göre elastiklik modülü hesaplanmıştır.

$$E = \frac{L^3 W^1}{4 \Delta b d^3}$$

W¹ = Seçilen noktanın yük koordinatı (kg)

Δ = Seçilen noktanın deformasyon koordinatı (mm)

L = iki destek arası mesafe (mm)

b = Örneğin genişliği (mm)

d = Örneğin kalınlığı (mm)

9. DENEY SONUÇLARI ve İRDELENMESİ

9.1 SrO Katkısının Pişme Küçülmesi, Kütle Yoğunluğu ve Görünür Gözeneklilik Üzerine Etkisi

Pişme küçülmeleri sonuçları Tablo 9.1-9.3 de, pişme küçülmelerinin SrO katkısı ile değişimi Şekil 9.1a-9.10a da verilen eğrilerde gösterilmiştir. Pişme küçülmesi üzerine sıcaklık, ve sürenin etkisi olmakla beraber en belirgin etki stronsiyum oksit katkısı ile görülmüştür. Her bir sinterleme sıcaklığında ve süresinde pişme küçülmesi miktarı stronsiyum oksit katkısı ile artmaktadır. Düşük sıcaklıktaki sinterlemelerde bu etki daha belirli olmaktadır. Özellikle katkısız bileşimde, kısa süreli sinterlemede pişme küçülmesinin daha fazla olarak görülmesi tepkime ürünlerinin tepkimeye giren hammaddelerden daha az yoğun olması ve ilk bir saatte sinterlemenin ve sinterleme sonucu küçülmenin meydana gelmesinin bir sonucudur. Daha sonra meydana gelen tepkime ürünleri genleşmesi pişme küçülmesi etkisini azaltmaktadır. Bu olay Claussen'in 1450°C da önce yoğunlaşmanın tamamlandığı, tepkimenin daha sonra gerçekleştiği görüşü[106] ve Brook'un yorumu[169] ile uyusmaktadır. Bu verilerde en önemli nokta SrO katkısının tepkimeyi ve yoğunlaşmayı her sinterleme sıcaklığı ve süresinde hızlandırdığıdır.

ASTM C20 80a yöntemiyle ölçülen kütle yoğunlukları Doultton densömetresi ile alınan ölçümlerle aynı çıkmış ve sonuçlar Tablo 9.1-9.3 de gösterilmiştir. Kütle yoğunluğu ve görünür gözeneklilik ölçümleri sonuçları yine Tablo 9.1-9.3 de, kütle yoğunluğunun sinterleme süresi ve SrO katkısıyla değişimi Şekil 9.1b-9.10b de, görünür gözenekliliğin sinterleme sıcaklığı, süresi ve SrO katkısıyla değişimi ise Şekil 9.11-9.13 de verilmiştir. 1450°C da 1 saat sinterlenen örneklerin 2 ve 4 saat sinterlenenlere göre daha fazla görünür gözenekliliğe sahip olmalarına rağmen, yoğunlukluklarının da daha yüksek bulunması bir çelişki gibi görünmektedir. Bu durum, tepkimeye giren hammaddelerin

tepkime ürünlerinden daha yüksek yoğunluğa sahip olmalarından ve 1450°C da 1 saatte tepkimenin henüz başlamamış olmasından kaynaklanmaktadır. Süre arttıkça görünür gözeneklilik azalmaktadır. SrO miktarı arttıkça bütün sinterleme sürelerinde gözeneklilikte son derece önemli boyutlarda azalma, yoğunluklarda artma görülmektedir.

1500°C daki sinterlemelerde ise 1 saatlik sürenin sonunda hâlâ tepkimeye girmemiş hammadde bulunduğundan yoğunluk yüksek olmakta, sinterleme süresinin 4 saate çıkmasıyla yoğunluklar artmakta, görünür gözeneklilik azalmaktadır. Artan stronsiyum oksit katkısı ile görünür gözeneklilik sifıra kadar düşmektedir.

1600°C daki sinterlemelerde ise 1/2 saatlik süre dahi görünür gözenekliliği sifıra indirmekte ve sinterleme süresinin artması ile paralel olarak kütle yoğunlukları da artmaktadır. SrO miktarının artması daha önceki sıcaklıklarda olduğu gibi yoğunluk artışına neden olmaktadır.

Pişme küçülmesi, kütle yoğunluğu ve görünür gözeneklilik tayinlerinden elde edilen sonuçlar, stronsiyum oksit katkısının son derece olumlu etkileri olduğunu göstermektedir. Katkının olumlu etkisi, Şekil 9.1-9.13 deki eğrilerden görüleceği gibi özellikle %0.125 SrO miktarından sonra belirgin olmaktadır.

TABLO 9.1

1450°C da sinterlenen örneklerde pişme küçülmesi (P.K.), görünür gözeneklilik (P) ve kütle yoğunluğunun (B) sinterleme süresi ve SrO miktarlarıyla değişimi.

Sinterleme Süresi									
SrO %ağ.	1 Saat			2 saat			4 saat		
	P.K. %	P %	B g/cm ³	P.K. %	P %	B g/cm ³	P.K. %	P %	B %
0.000	13.80	15.00	3.23	13.11	10.78	3.09	12.52	9.50	3.03
0.125	14.02	14.12	3.34	13.25	9.45	3.12	12.76	8.97	3.06
0.250	14.09	12.33	3.43	13.73	8.00	3.22	13.32	7.08	3.14
0.500	14.16	11.09	3.49	14.32	5.92	3.28	13.88	3.67	3.21
1.250	14.18	9.43	3.56	14.90	2.98	3.34	14.33	0.50	3.32

TAHLO 9.2

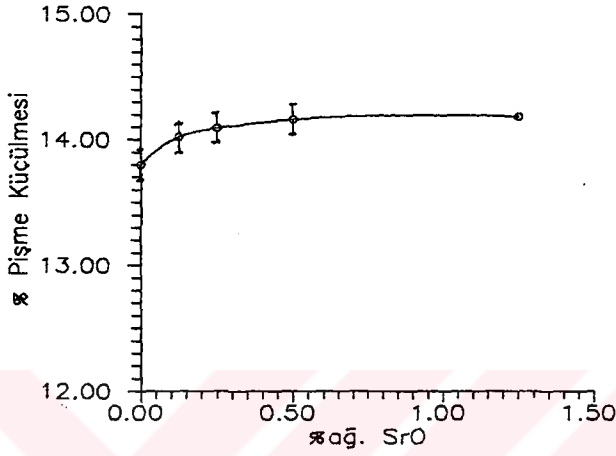
1500°C da sinterlenen örneklere pigme küçülmesi (P.K), görünür gözeneklilik (P) ve kütle yoğunluğunun (B) sinterleme süresi ve SrO miktarlarıyla değişimi.

SrO %ağ.	Sinterleme Süresi									
	1 Saat			2 Saat			4 Saat			
	P.K. %	P %	B g/cm³	P.K. %	P %	B g/cm³	P.K. %	P %	B g/cm³	
0.000	12.65	7.54	3.13	12.85	4.74	3.32	12.74	4.23	3.32	
0.125	12.86	5.95	3.24	13.09	4.14	3.34	13.09	2.00	3.34	
0.250	13.55	1.85	3.35	13.57	0.93	3.42	13.49	0.80	3.37	
0.500	14.02	0.50	3.43	14.05	0.00	3.48	13.88	0.00	3.45	
1.250	14.16	0.00	3.56	14.40	0.00	3.55	14.52	0.00	3.59	

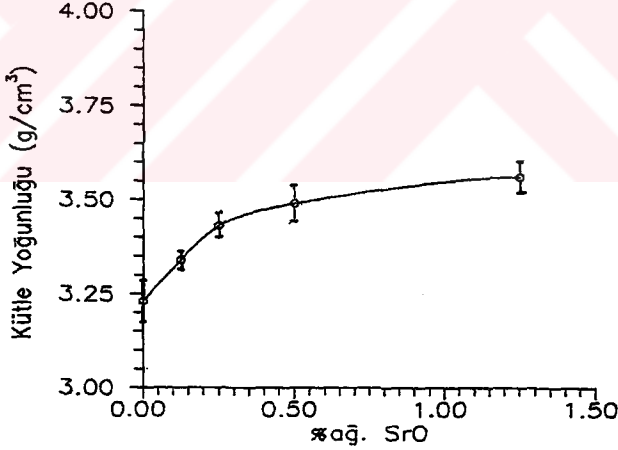
TABLO 9.3

1600°C da sinterlenen örneklerde pişme küçülmesi (P.K.), görünür gözeneklilik (P) ve kütle yoğunluğunun (B) sinterleme süresi ve SrO miktarlarıyla değişimi.

SrO %ağ.	Sinterleme Süresi											
	1/2 Saat			1 saat			2 Saat			4 Saat		
	P.K. %	P %	B g/cm ³	P.K. %	P %	B g/cm ³	P.K. %	P %	B g/cm ³	P.K. %	P %	B g/cm ³
0.000	13.06	0.90	3.36	13.27	0.90	3.36	13.30	0.90	3.39	13.39	0.00	3.46
0.125	13.13	0.90	3.39	13.40	0.90	3.38	13.42	0.90	3.40	13.50	0.00	3.46
0.250	13.50	0.90	3.43	13.63	0.90	3.42	13.66	0.00	3.43	13.69	0.00	3.48
0.500	13.77	0.90	3.49	13.82	0.00	3.47	13.96	0.00	3.48	13.99	0.00	3.50
1.250	14.19	0.00	3.53	14.23	0.00	3.57	14.59	0.00	3.56	14.60	0.00	3.56

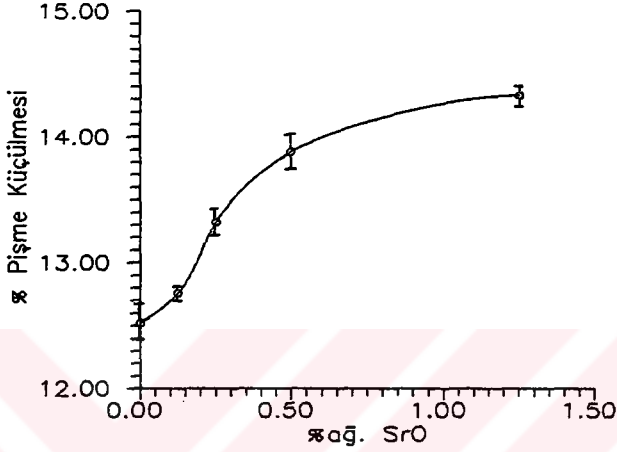


a

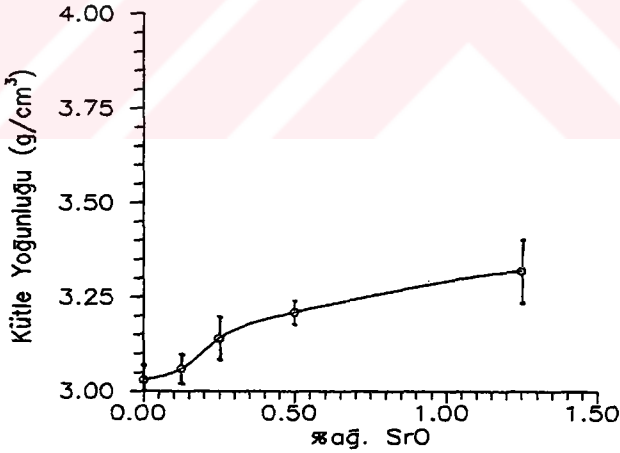


b

Sekil 9.1 1450°C da 1 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.

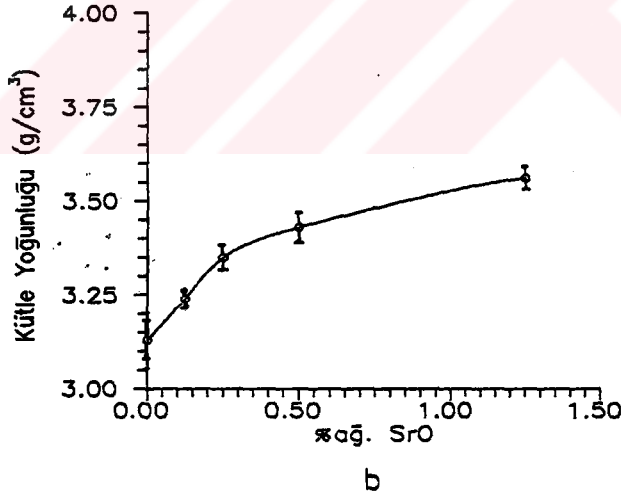
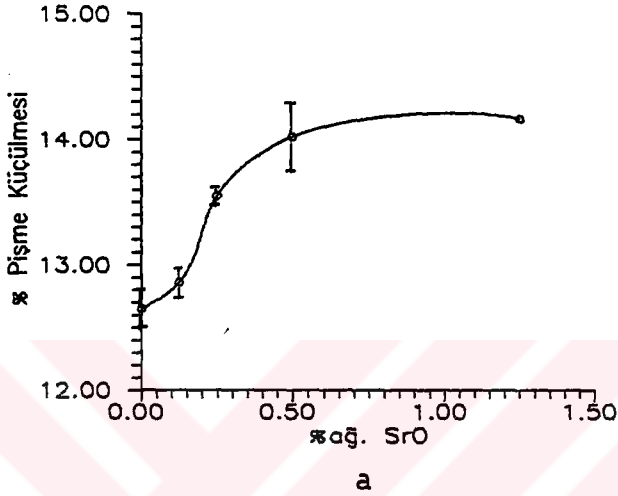


a

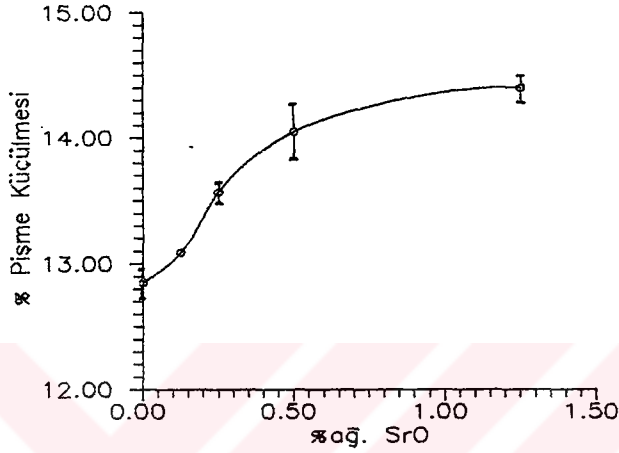


b

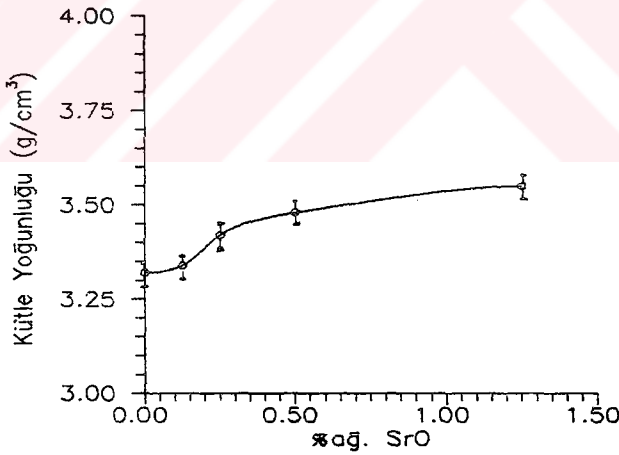
Şekil 9.3 1450°C da 4 saat sinterlenen örneklerde, a) pışme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.



Şekil 9.4 1500°C da 1 saat sinterlenen örneklerde, a) pisme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.

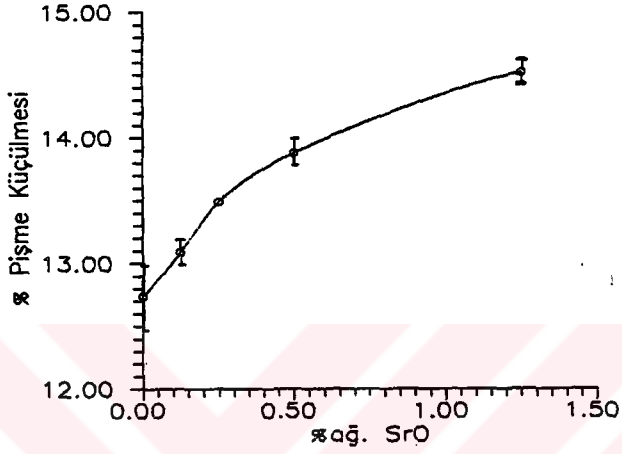


a

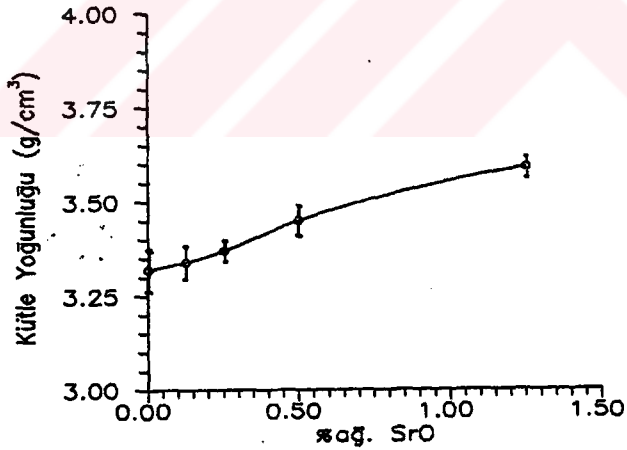


b

Şekil 9.5 1500°C da 2 saat sinterlenen örneklerde, a) pışme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.

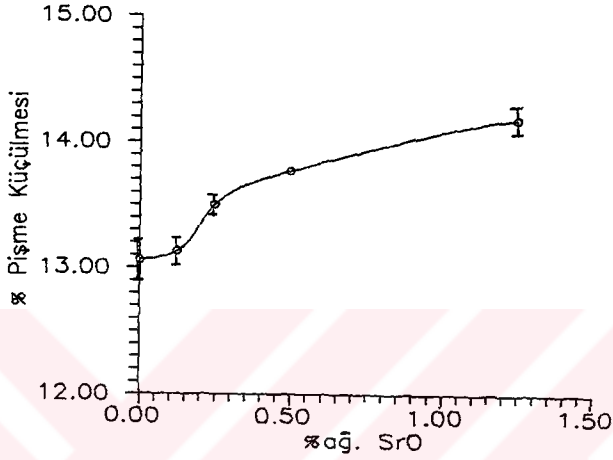


a

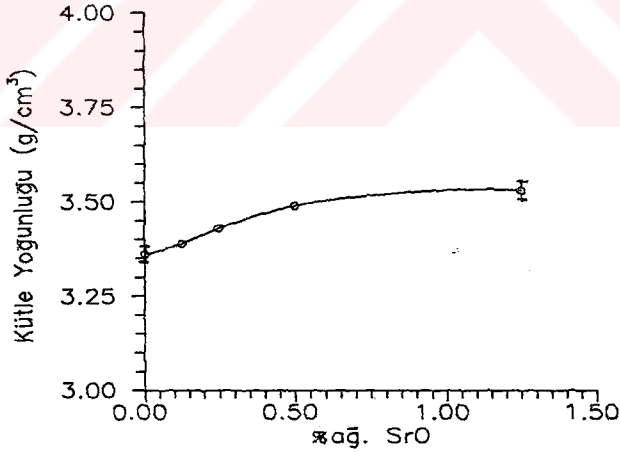


b

Şekil 9.6 1500°C da 4'saat sinterlenen örneklerde, a) pişme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.

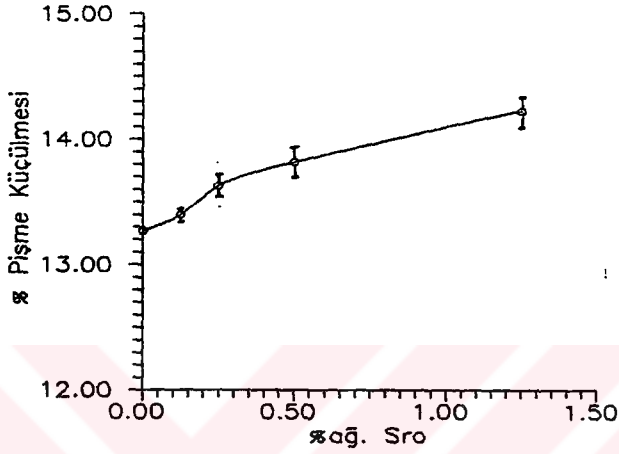


a

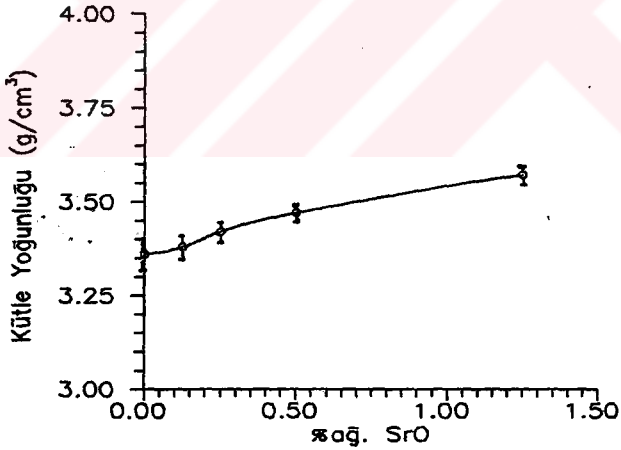


b

Şekil 9.7 1600°C da 1/2 saat sinterlenen örneklerde, a) pişme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.

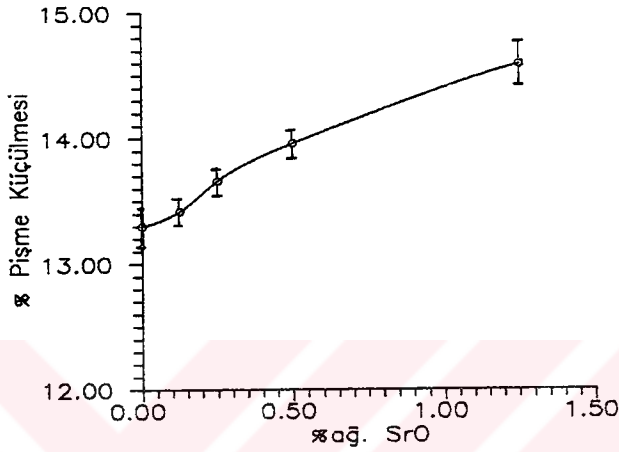


a

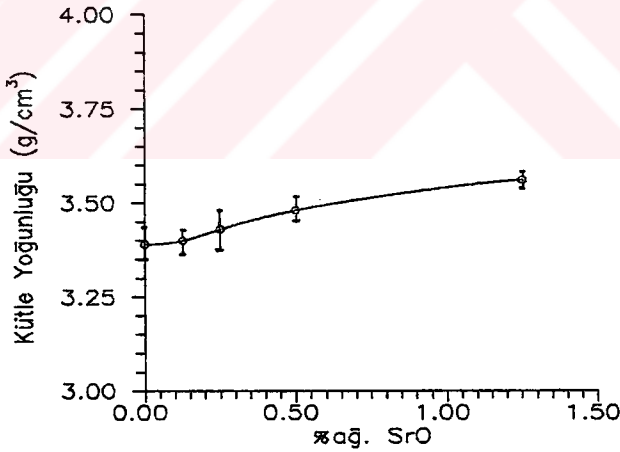


b

Sekil 9.8 1600°C da 1 saat sinterlenen örneklerde, a) pışme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.

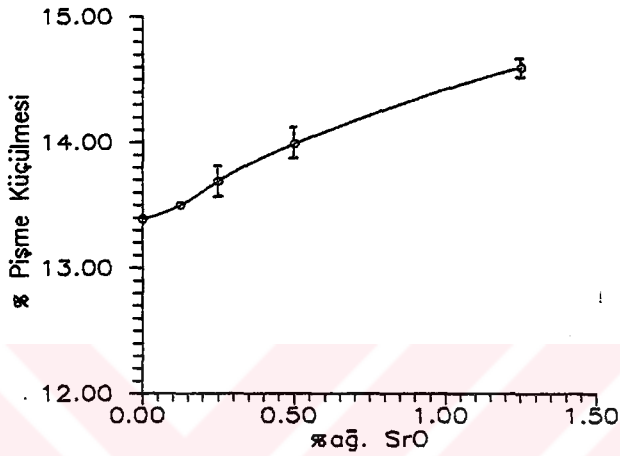


a

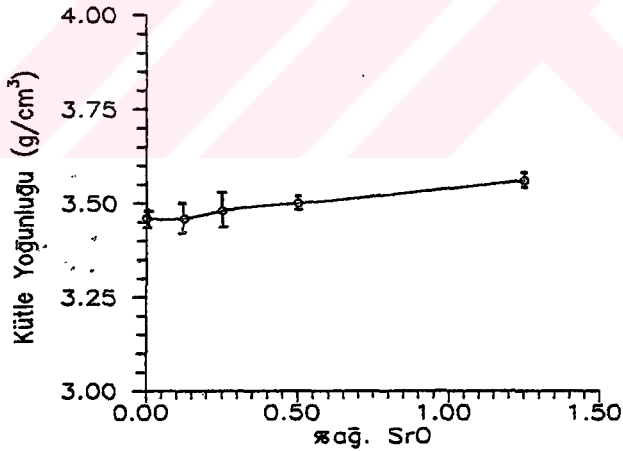


b

Şekil 9.9 1600°C da 2 saat sinterlenen örneklerde, a) pişme küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.

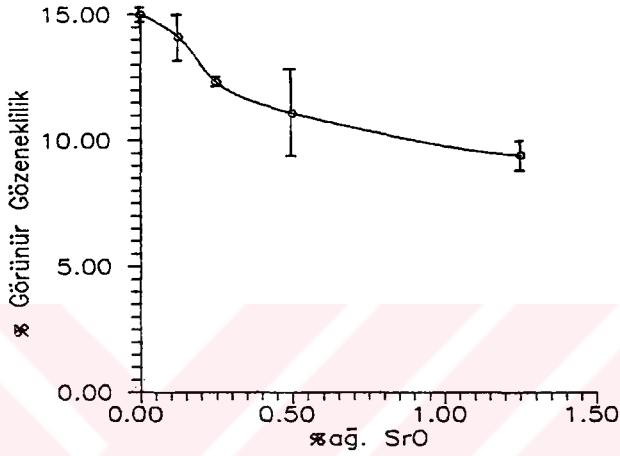


a

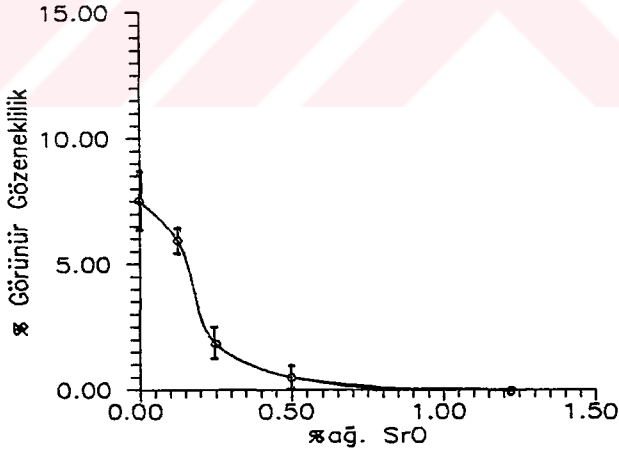


b

Şekil 9.10 1600°C da 4 saat sinterlenen örneklerde, a) pısmı küçülmesi, b) kütle yoğunluğunun, SrO miktarı ile değişimi.

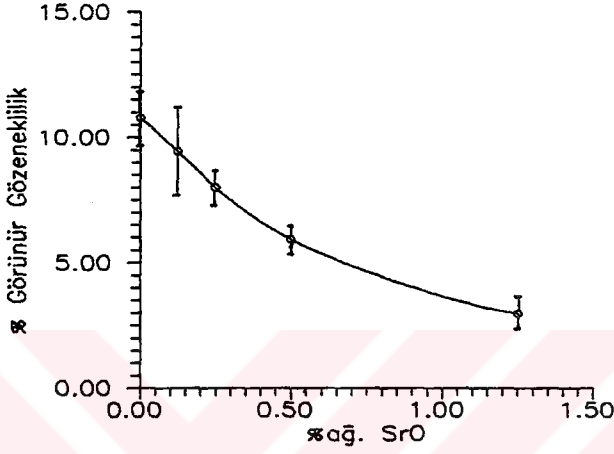


a

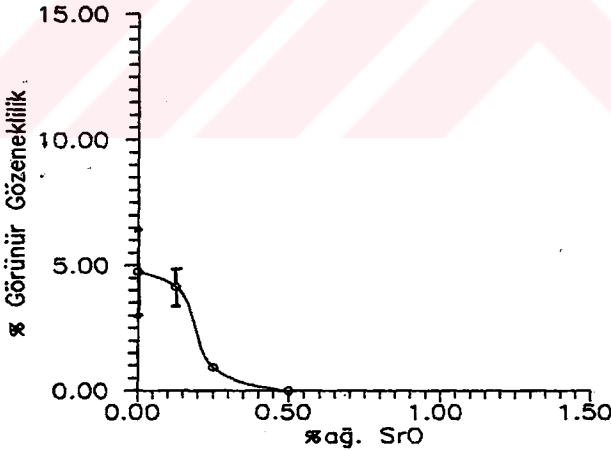


b

9.11 Görünür gözenekliliğin SrO miktarı ile değişimi,
a) 1450°C da 1 saat, b) 1500°C da 1 saat.

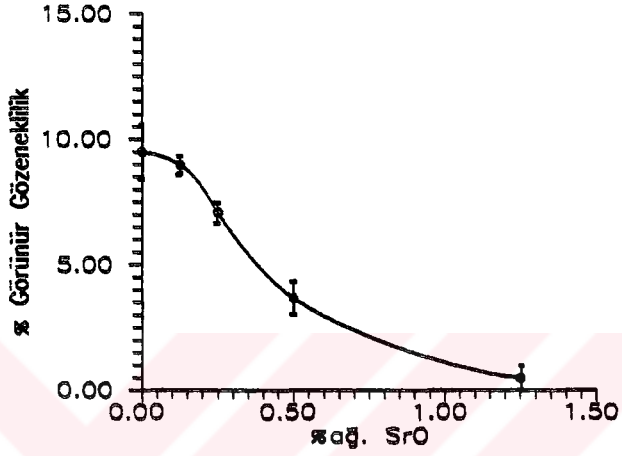


a

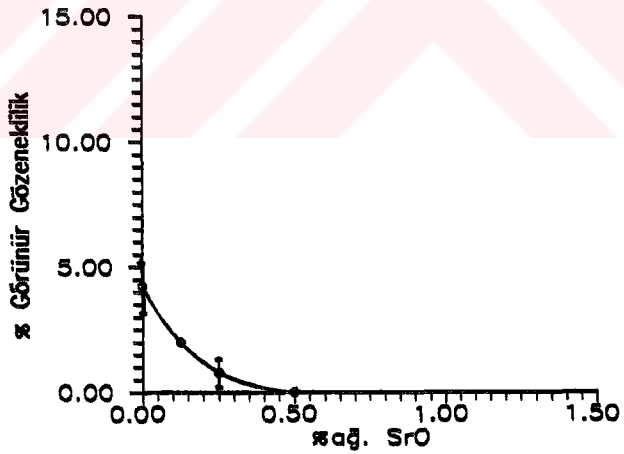


b

Şekil 9.12 Görünür gözenekliliğin SrO miktarı ile değişimi,
a) 1450°C da 2 saat, b) 1500°C da 2 saat.



a



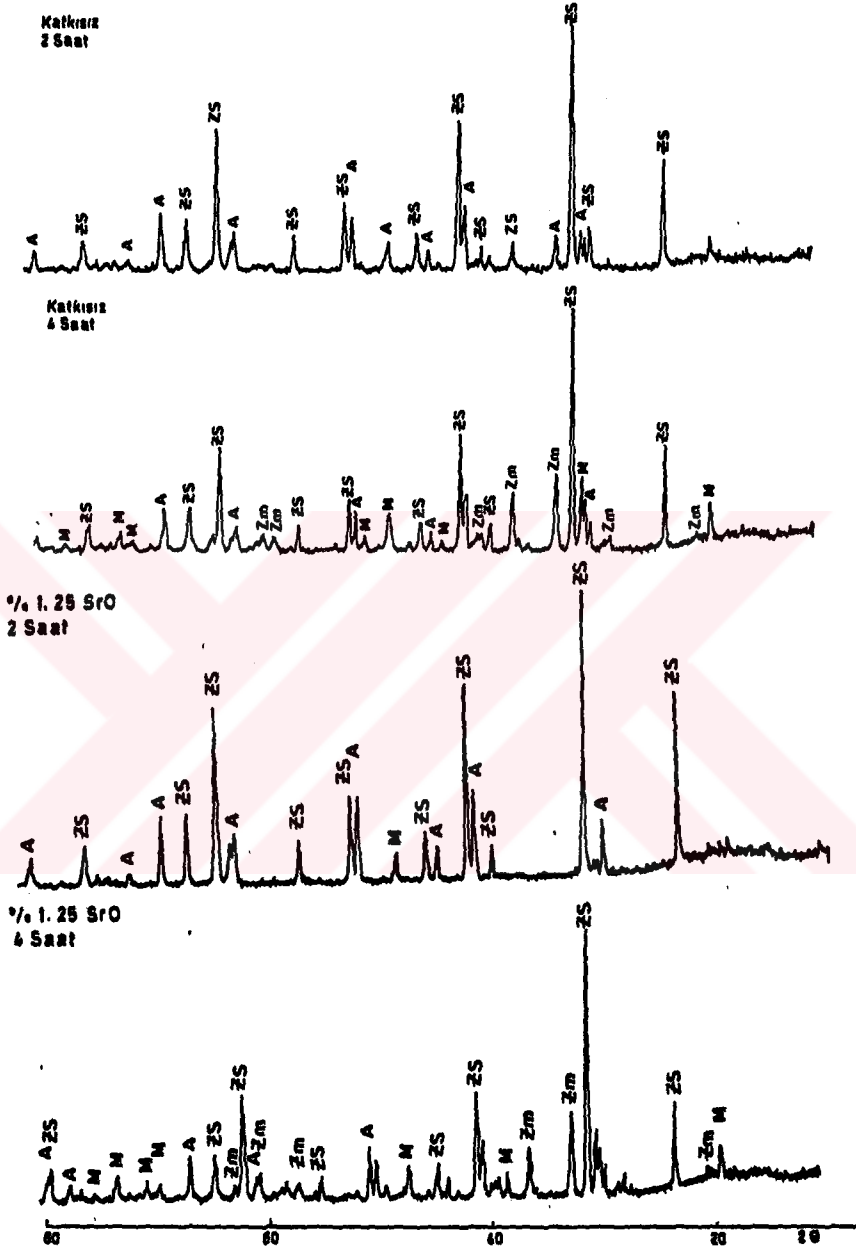
b

Şekil 9.13 Görünür gözenekliliğin SrO miktarı ile değişimi, a) 1450°C da 4 saat, b) 1500°C da 4 saat.

9.2 Tepkime Sinterlemesinin X-ışınları Difraksiyonu ile İzlenmesi

Her SrO miktarı, sinterleme sıcaklığı ve süresi için alınan difraksiyon eğrilerinde zirkonun (200), alüminanın (113), monoklinik zirkonyanın (111) ve ($11\bar{1}$), tetragonal zirkonyanın (111), mullitin (110) pikleri esas alınarak hangi fazların mevcut olduğu ve birbirlerine göre bağlı miktar değişimleri belirlenmiştir.

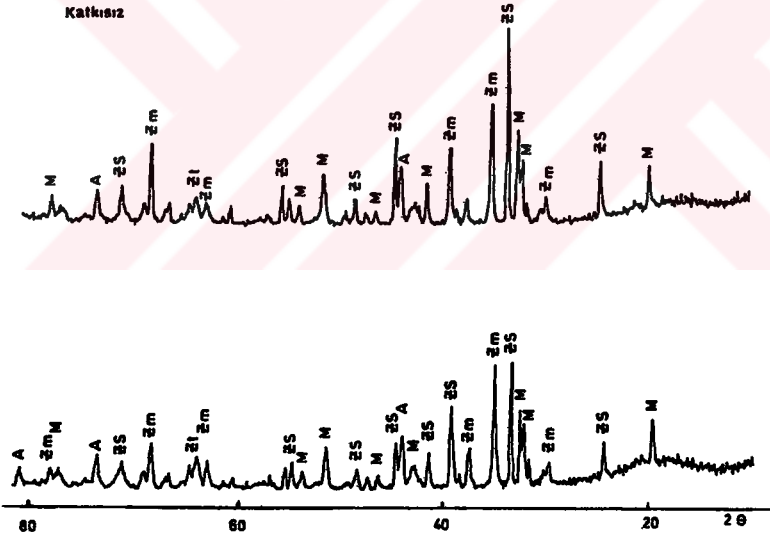
1450°C da 2 ve 4 saat sinterlenen örneklerde katkısız ve SrO katkılı bileşimlerin difraksiyon eğrileri incelendiğinde önemli farklar görülmemiştir, diğer bir deyişle SrO katkısının etkisi belirlenememiştir (Şekil 9.14). Bunun nedeni 1450°C da yoğunlaşma olduğu halde, tepkimenin henüz tam olarak gerçekleşmemiş olmasıdır (Bak Bölüm 9.1). Bu eğrilerden, ortamda tepkimeye girmemiş zirkon ve alüminanın bulunduğu, tepkime ürünlerinin ancak 4 saatlik sinterleme sonunda çok az miktarda olduğu görüldüğünden 1 saatlik sinterleme için difraksiyon çalışması yapılmamıştır.



Sekil 9.14 1450°C da 2 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı bileşimlere ait difraksiyon eğrileri, A:alümina, ZS:zirkon, M:mullit, Z:monoklinik zirkonya.

1500°C da 1 ve 2 saat süreli sinterlemelerde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiş, tepkime ürünleri olan mullit ve zirkonya belirlenmekle beraber, hala tepkimeye girmemiş önemli miktarlarda zirkon ve alümina bulunduğu saptanmıştır.

1500°C da sinterleme süresinin 4 saate çıkması tepkimenin ilerlemesinde etkili olmuş, zirkon ve alümina azalarak mullit ve zirkonya oluşumu artmıştır. 1 ve 2 saatlik sinterlemelerin sonucunda tepkimeye girmemiş zirkon zirkonyadan daha fazla olduğu halde, 4 saatin sonunda tepkime ürünleri olan zirkonyanın zirkondan, mullitin de alüminadan daha fazla olduğu görülmüştür.

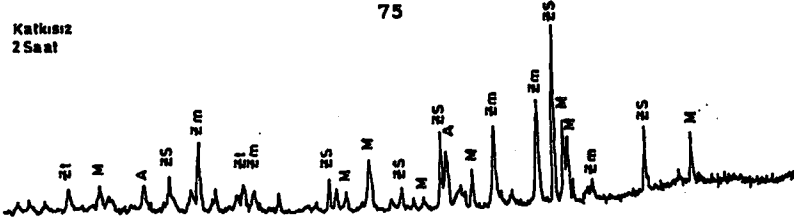


Şekil 9.15 1500°C da 1 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı bileşimlere ait difraksiyon eğrileri, A:alümina, ZS:zirkon, M:mullit, Z_t:monoklinik zirkonya, Z_t:tetragonal zirkonya.

Stronsiyum oksit etkisi açısından eğriler incelendiğinde, stronsiyum oksitin tepkimenin ilerlemesinde etkili olduğu, ancak bu etkinin stronsiyum oksit oranı arttıkça belirgin olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Şekil 9.15 de 1500°C da 1 saat sinterlenen katkısız ve %1.25 SrO katkılı bileşimlere ait difraksiyon eğrileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde katkılı bileşimde zirkon piklerinin küçüldüğü ve zirkonya oluşumunun arttığı görülmektedir.

1500°C da 2 ve 4 saatlik sinterlemelere ait difraksiyon eğrileri, stronsiyum oksit katkısı açısından 1 saatlik sinterleme ile benzer eğilimler göstermektedir. Şekil 9.16 da 2 ve 4 saat sinterlenmiş olan katkısız ve %1.25 SrO katkılı bileşimlere ait difraksiyon eğrileri görülmektedir.

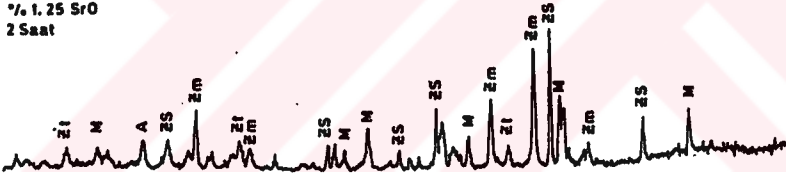
Katkısız
2 Saat



Katkısız
4 Saat



% 1.25 SrO
2 Saat



% 1.25 SrO
4 Saat

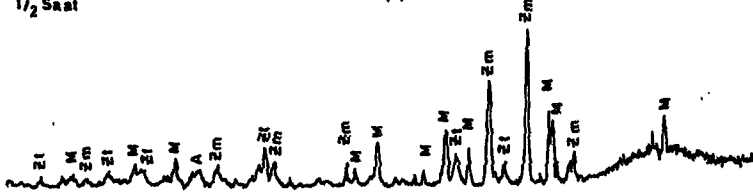


Şekil 9.16 1500°C da 2 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı bileşimlere ait difraksiyon eğrileri, A:alümina, ZS:zirkon, M:mullit, Z₁:monoklinik zirkonya, Z₂:tetragonal zirkonya.

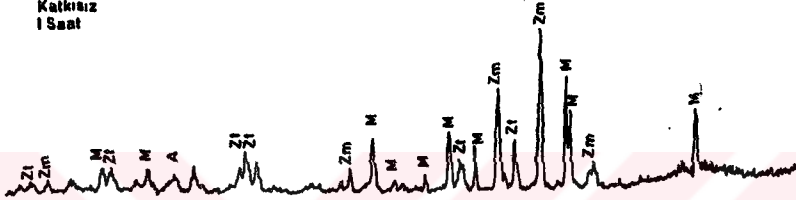
1600°C da sinterlenen örneklerde, 1/2 saatlik sinterleme süresi dahi 1500°C da 4 saat sinterlenen örneklerde görülen zirkon ve alümina piklerinin yok olması için yeterli olmuştur. Diğer bir deyişle 1600°C da 1/2 saatte tepkime hemen hemen tamamlanmaktadır. Ayrıca 1600°C da sinterleme süresinin artması ile tetragonal zirkonya pikleri de büyümektedir. Sinterleme sıcaklığının etkisi, SrO katkısının etkisinden daha fazla olduğundan difraksiyon eğrilerinin piklerinde SrO miktarına bağlı olan bir değişme görülmemektedir. Şekil 9.17, 9.18 de 1600°C da 1/2, 1, 2 ve 4 saat sinterlenmiş örneklerle ait difraksiyon eğrileri verilmiştir.

Katkısız
1/2 Saat

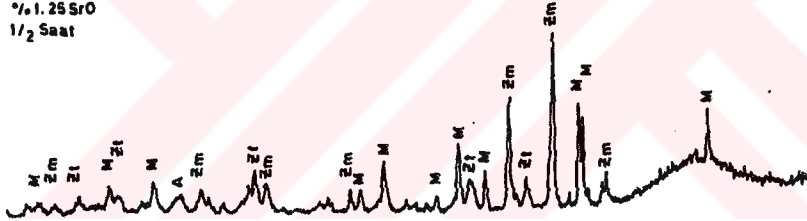
77



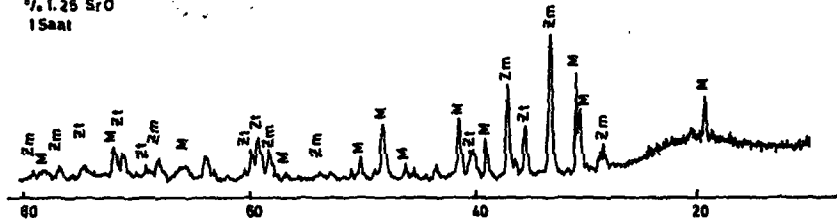
Katkısız
1 Saat



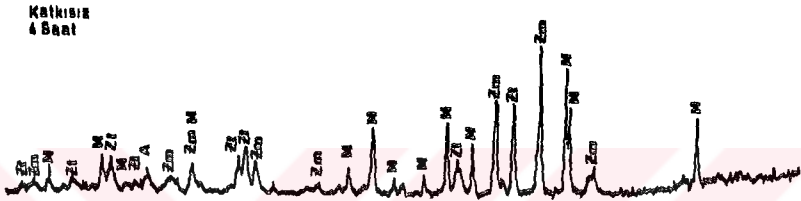
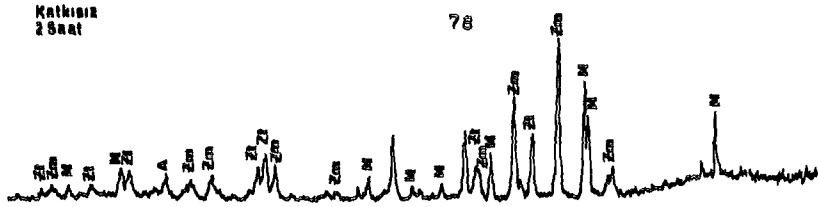
%1.25 SrO
1/2 Saat



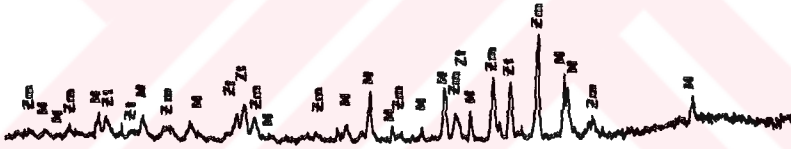
%1.25 SrO
1 Saat



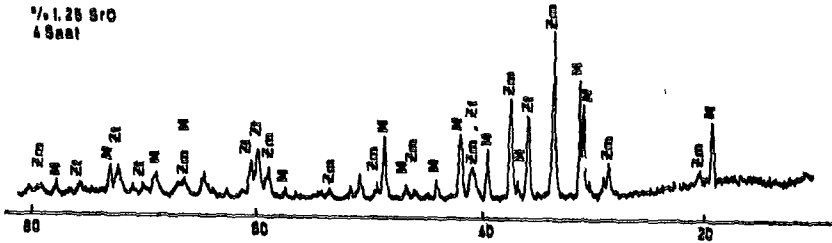
Şekil 9.17 1600°C da 1/2 ve 1 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı örneklere ait difraksiyon eğrileri, A:alümina, ZS:zirkon, M:mullit, Z₁:monoklinik zirkonya, Z₂:tetragonal zirkonya.



%1.25 SrO
2 Saat



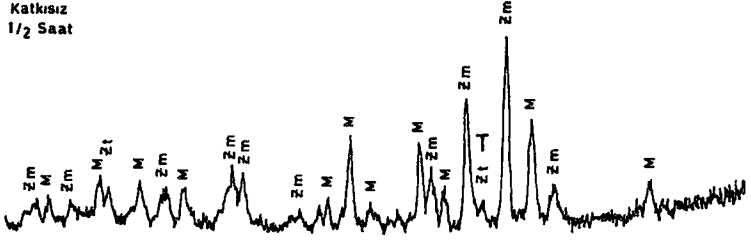
%1.25 SrO
4 Saat



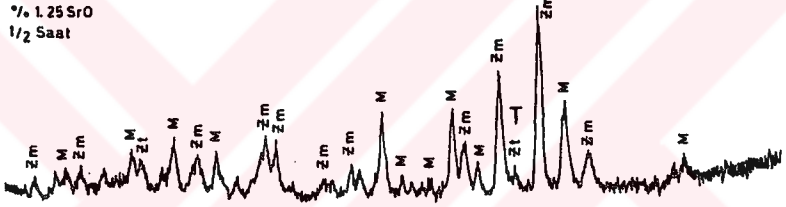
Sekil 9.18 1600°C da 2 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı örneklere ait difraksiyon eğrileri, A:alümina, M:mullit, Z₁:monoklinik zirkonya, Z₂:tetragonal zirkonya.

Zirkonya katkılı malzemelerin mekanik özelliklerindeki gelişmeyi dönüşebilir tetragonal zirkonyanın sağladığı ve tetragonal zirkonyanın öğütme sırasında monoklinik faza dönüşebildiği daha önce anlatılmıştı. Dönüşebilir tetragonal zirkonyanın varlığını belirlemek için, mekanik özelliklerin incelendiği, 1600°C'de sinterlenen örneklerden, 1/2 ve 4 saat sinterlenmiş %1.25 SrO katkılı ve 1/2 saat sinterlenmiş katkısız örnekler öğütüldükten sonra çekilen X-ışınları difraksiyonu eğrileri Şekil 9.19'da verilmiştir. Aynı örneklerin öğütülmemiş durumu ise Şekil 9.17 ve 9.18'de görülmektedir. Tetragonal zirkonya (T ile işaretlenmiş pik) öğütülmüş örneklerde son derece küçülmekte, bu da beklenildiği gibi tetragonal fazın büyük oranda dönüştüğünü göstermektedir.

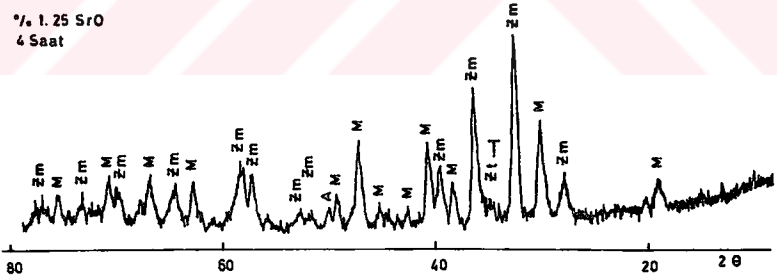
Katkısız
1/2 Saat



% 1.25 SrO
1/2 Saat



% 1.25 SrO
4 Saat



Şekil 9.19 Öğütülmüş örneklere ait 1600°C da 1/2 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız ve %1.25 SrO katkılı difraksiyon eğrileri, M:mullit, Z₁:monoklinik zirkonya, Z₂:tetragonal zirkonya.

9.3 Mikroyapı Üzerine SrO Katkısının Etkisi

1450°C da 2 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız ve % 1.25 katkılı bileşimlere ait parlatılmış yüzeylerden alınan SEM fotoğrafları Şekil 9.20 ve 9.21 de; 4 saat sinterlenmiş katkısız, %0.25 ve %1.25 SrO katkılı kırılma yüzeyi fotoğrafları da Şekil 9.22 de verilmiştir.

1450°C da zirkonya taneleri henüz belirgin değildir. Fotoğraflardaki açık renkli tanelerin zirkon, koyu renkli tanelerin ise alümina fazı olduğu her iki fazdan alınan SEM - EDAX (Elektron Difraksiyonu X-ışını Analizi) eğrilerinden görülmektedir (Şekil 9.23).

1500°C da 2 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız ve % 1.25 SrO katkılı örneklerle ait parlatılmış yüzey SEM fotoğrafları Şekil 9.24 ve 9.25 de; 4 saat sinterlenmiş katkısız, %0.25 ve % 1.25 SrO katkılı malzemelere ait kırılma yüzeyi fotoğrafları ise 9.26 da görülmektedir. 1500°C daki örneklerde görülen zirkonya taneleri süre ve SrO miktarı arttıkça irileşmektedir. Fotoğraflarda görülen beyaz taneler zirkonya fazı, gri renkli ana faz mullit fazıdır. Her iki fazdan alınan SEM - EDAX eğrileri Şekil 9.27 de verilmiştir.

Her iki sıcaklıkta da gözeneklilik Şekil 9.1-9.10 daki eğrilerle uyumlu olarak, artan SrO miktarıyla azalmaktadır.

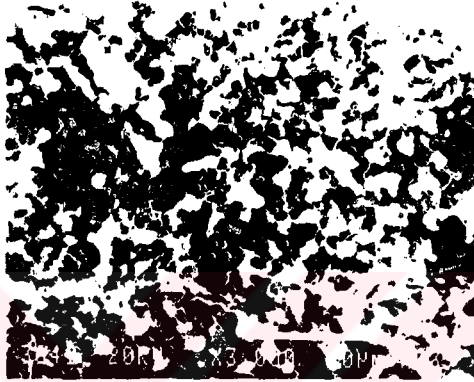
1600°C da 1/2, 1, 2 ve 4 sinterlenen katkısız, %0.25 ve %1.25 SrO katkılı örneklerle ait SEM fotoğrafları Şekil 9.28, 9.29, 9.30 ve 9.31 de verilmiştir. 1600°C da 1 ve 4 saat sinterlenmiş katkısız, %0.25 ve % 1.25 katkılı malzemelerin kırılma yüzeyleri ise Şekil 9.32 ve 9.33 de verilmiştir. Yuvarlak şekilli taneler mullit taneleri içinde oluşan tetragonal zirkonya, köşeli taneler ise mullit taneleri arasında oluşan monoklinik zirkonyadır.

SrO miktarının ve sinterleme süresinin zirkonya tane büyüklüğü üzerindeki etkisi 1600°C da daha belirgin olmaktadır. Seramik ana fazlarda ikincil faza ait tanecikler Ostwald irileşmesi veya birleşme (coalescence) ile büyüyebilmektedirler[170,171]. Artan sinterleme zamanı ve SrO

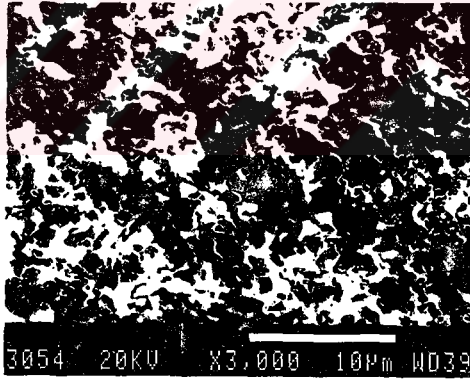
miktarıyla orantılı olarak mikroyapılarda görülen tane büyümesi ve küçük zirkonya tanelerinin yok olmasında her iki tane büyümesi süreci de etkin olabilir.

Ayrıca SrO miktarı arttıkça mullit taneleri içinde oluşan tetragonal zirkonya artmaktadır (Şekil 9.29, 9.30, 9.31).

Kırılma yüzeyi fotoğrafları SrO miktarı ve sinterleme sıcaklığı arttıkça kırılmanın daha çok tane içi kırılma şeklinde meydana geldiğini göstermektedir. SrO artık silika ile cam fazı oluşturarak tane sınırlarından malzeme yüzeyine çıkmakta, böylece tane sınırları cam fazından arıtıldığı için güçlenmektedir. Bu olay 1600°C de 2 saate kadar olan sinterlemelerde gözle görülecek kadar belirgin olmakta, sinterlenen örneklerin yüzeylerinde cam fazı hava kabarcığı gibi görülmektedir. Şekil 9.34, 1600°C da 1 saat sinterlenmiş disk yüzeyinin optik mikroskopta çekilmiş fotoğrafını göstermektedir. 1600°C da 4 saat sinterlenmiş örneklerde bu kabarcıklar görülmemektedir. Bunun nedeni olarak, kabarcıkları oluşturan cam fazının bu sürede buharlaştığı düşünülmektedir.

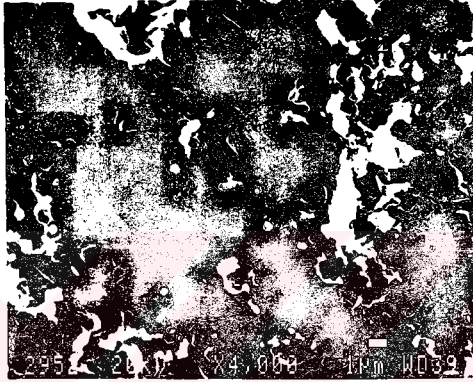


a

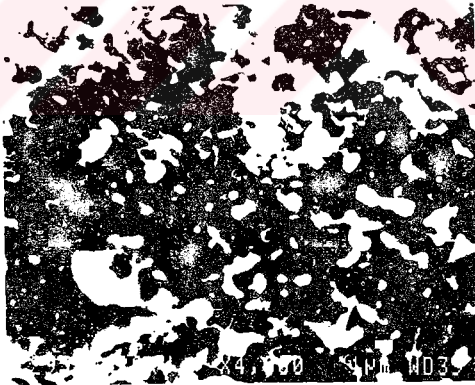


b

Şekil 9.20 1450°C da 2. saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkon, koyu renk faz: alümina.

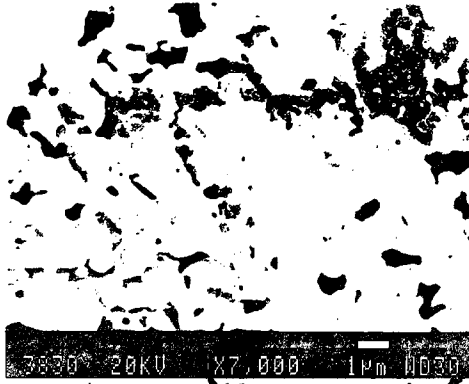


a

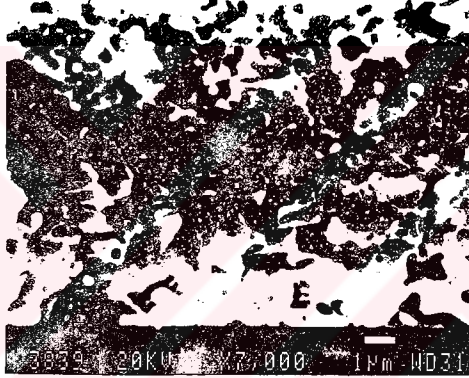


b

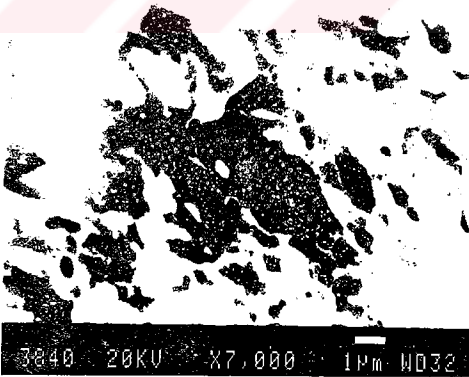
Şekil 9.21 1450°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkon, koyu renk faz: alümina.



a

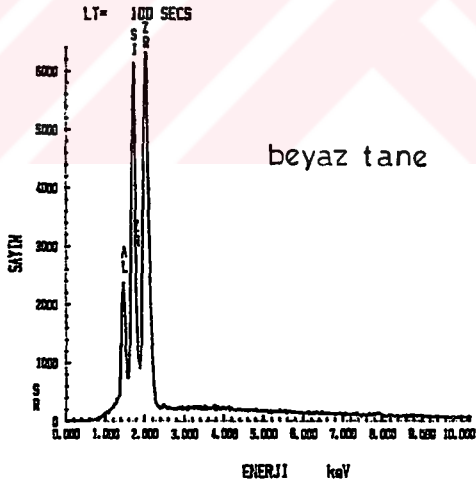
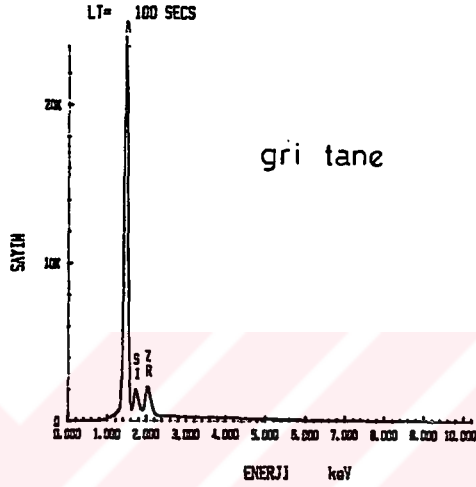


b



c

Sekil 9.22 1450°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait kırılma yüzeyi fotoğrafları, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.



Şekil 9.23 1450°C da 4 saat sinterlenmiş örneklerden alınan SEM - EDAX eğrileri.

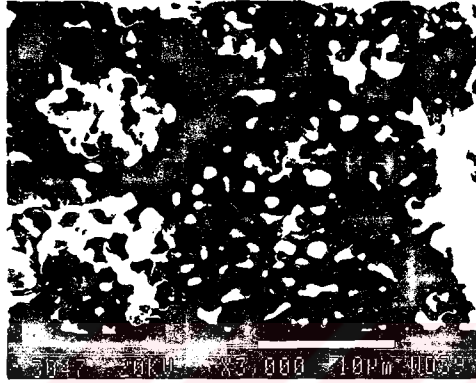


a

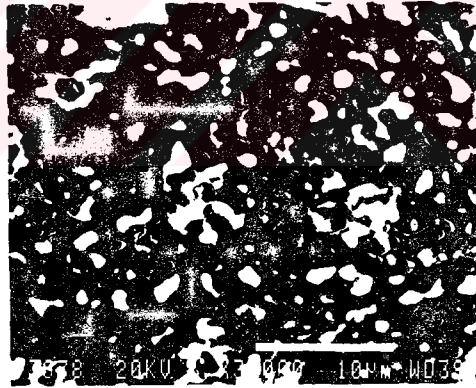


b

Şekil 9.24 1500°C da 2 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.

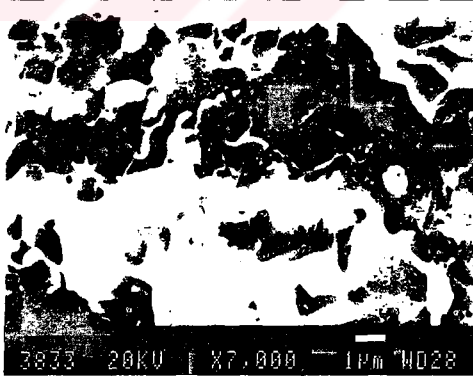
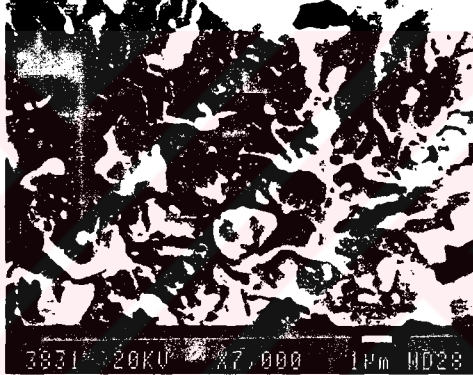
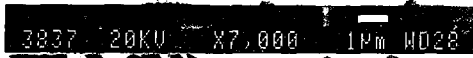


a

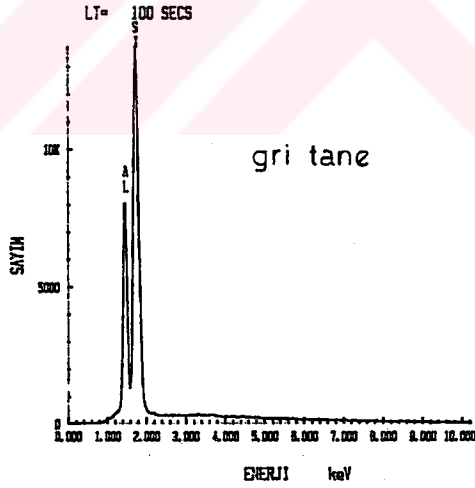
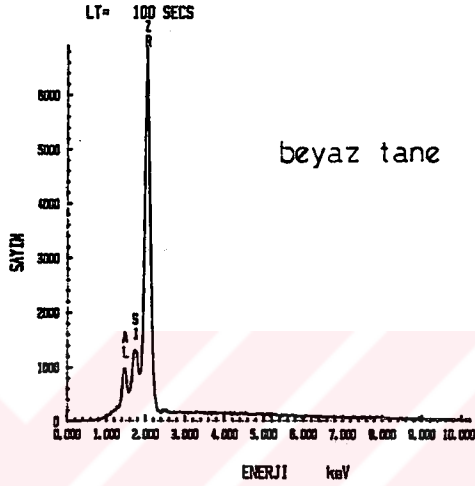


b

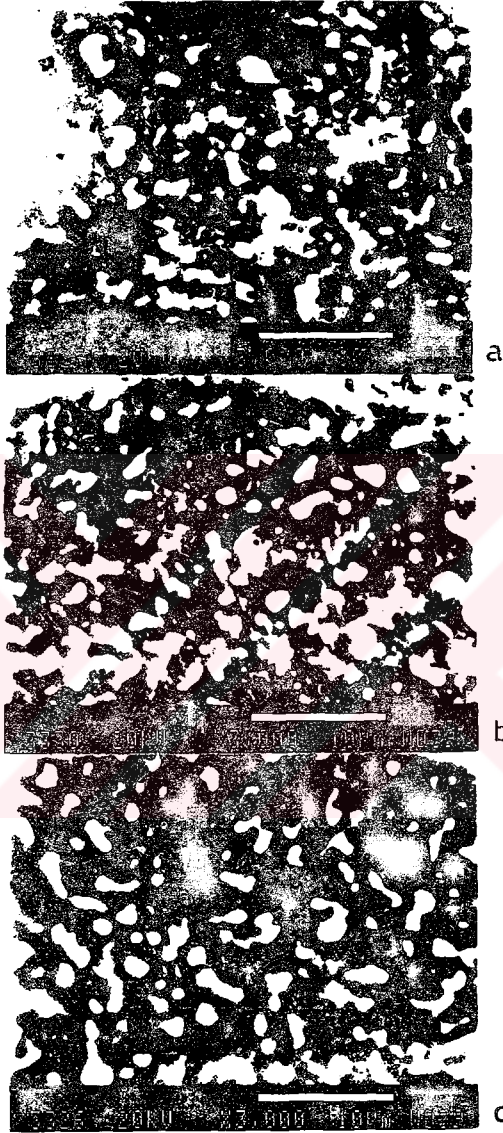
Şekil 9.25 1500°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %1.25 SrO katkılı. Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.



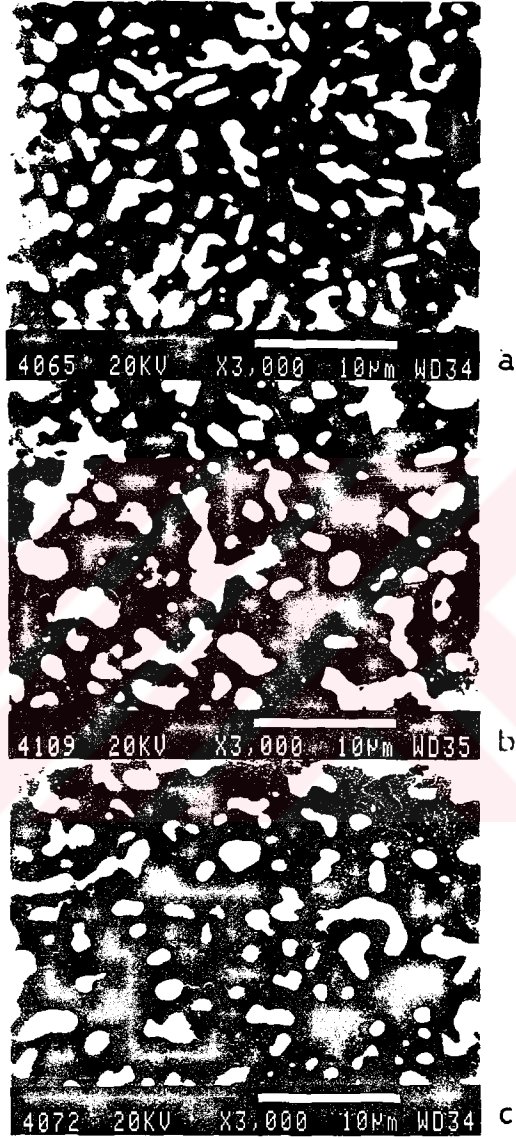
Şekil 9.26 1500°C da 4 saat sinterlenen örneklerle ait kırılma yüzeyi fotoğrafları, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.



Sekil 9.27 1500°C da 4 saat sinterlenmiş örneklerden alınan SEM - EDAX eğrileri.

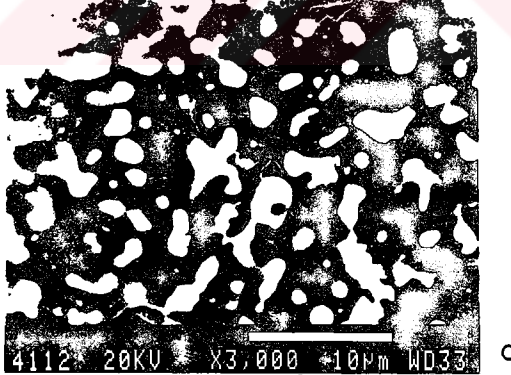
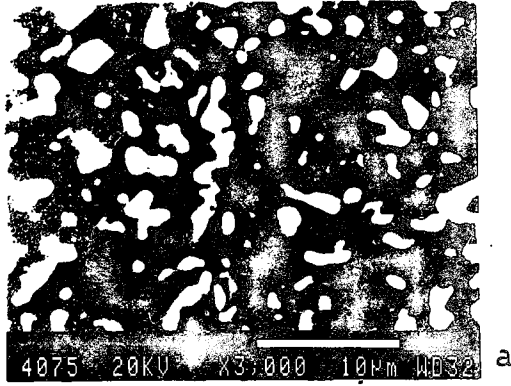


Şekil 9.28 1600°C da 1/2 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.
Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.

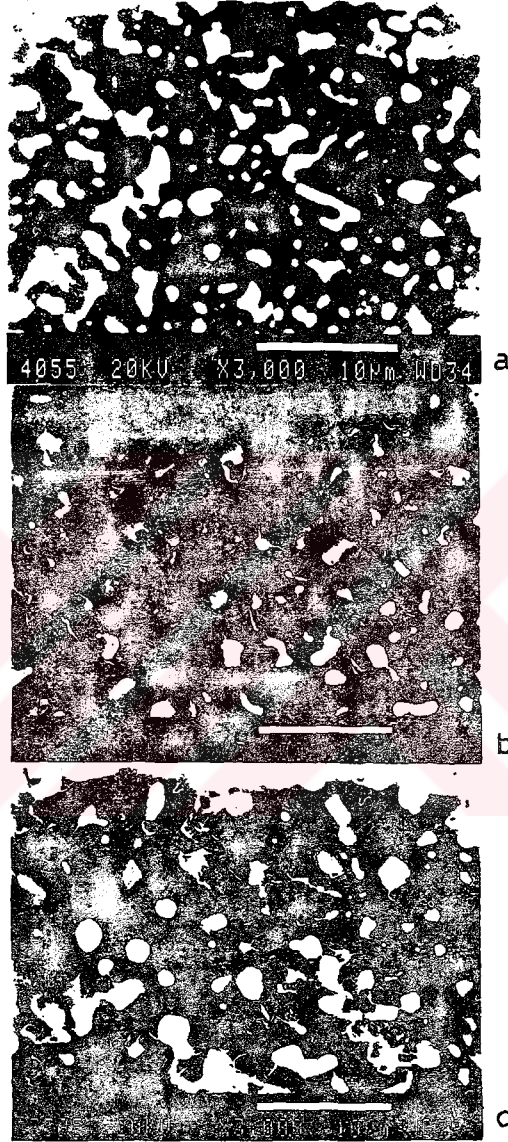


Şekil 9.29 1600°C da 1 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.

Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.

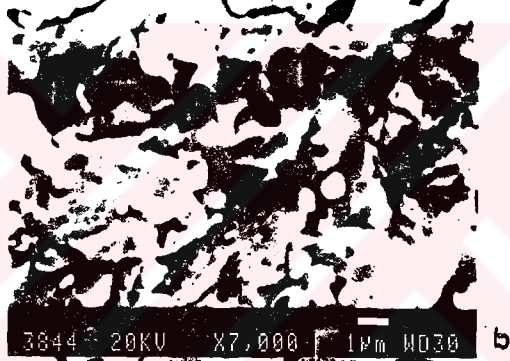


Şekil 9.30 1600°C da 2 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.
Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.

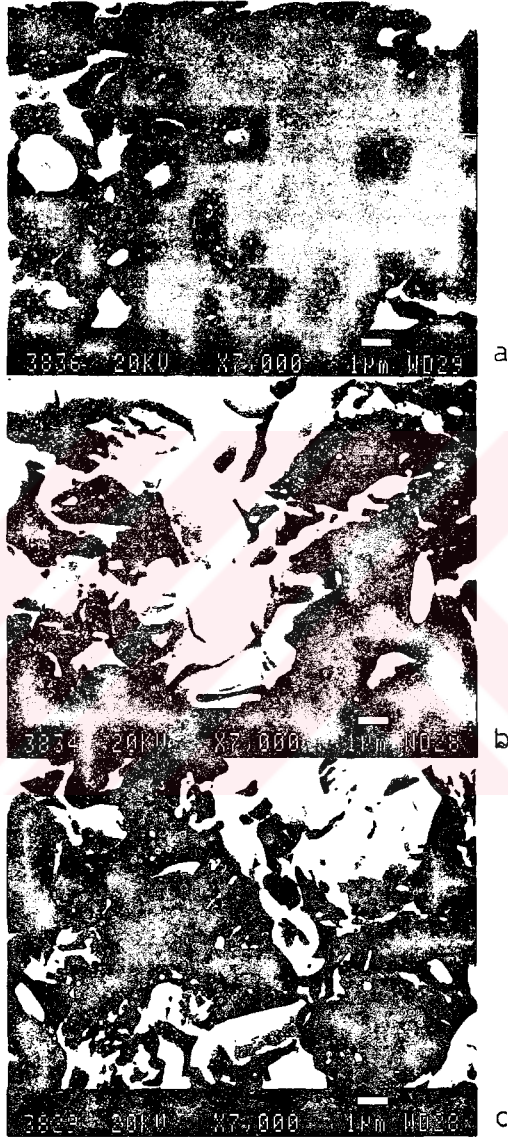


Sekil 9.31 1600°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait mikroyapılar, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.

Açık renk faz: zirkonya, koyu renk faz: mullit.



Sekil 9.32 1600°C da 1 saat sinterlenen örneklere ait kırılma yüzeyi fotoğrafları, a) katkısız, b) %0.25 c) %1.25 SrO katkılı.



Şekil 9.33 1600°C da 4 saat sinterlenen örneklere ait kırılma yüzeyi fotoğrafları, a) katkısız, b) %0.25, c) %1.25 SrO katkılı.



Şekil 9.34 1600°C da 1 saat sinterlenmiş diskin yüzeyinin optik mikroskopta çekilen fotoğrafı

9.4 Mekanik Özellikler Üzerine SrO Katkısının Etkisi

1500°C da 4 saat ve 1600°C da 1/2, 1, 2 ve 4 saat sinterleme sürelerinde sertlik (H), elastiklik modülü (E), eğme dayanımı (σ), ve kırılma tokluğunun (K_{IC}) SrO miktarıyla değişimi Tablo 9.4, 9.5, 9.6 ve 9.7 de ve bu değişimlerin eğrileri Şekil 9.35 - 9.44 de verilmiştir.

Tablolarda sertlik GPa, elastiklik modülü GPa, eğme dayanımı MPa ve kırılma tokluğu değerleri MPa.m^{1/2} cinsinden verilmiştir.

SrO nun mekanik özellikler üzerine etkisi en az katkı miktarı olan %0.125 de olumsuz gibi görünmekte, ancak %0.25 SrO katkısından sonra olumlu etkisi olduğu görülmektedir, Bunun nedeni olarak hammaddelerden zirkonda bulunan TiO₂ katışkısının stronsiyum oksit ile birleşerek stronsiyum titanat oluşturduğu, ortamda geri kalan stronsiyum oksitin cam fazı oluşturarak malzeme yüzeyine çıktığı ve böylece tane

sınırlarını güçlendirdiği düşünülmektedir. Hammaddeden gelen TiO_2 için gerekli olan SrO miktarı %0.20 olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde yüksek SrO miktarlarında da daha az belirgin olmakla beraber sertlik hariç mekanik özelliklerde bir düşme görülmektedir. Kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonyada SrO nun etkisini inceleyen tek araştırmada, yüksek SrO miktarlarında mekanik özelliklerdeki düşmeye SrO nun SiO_2 ile oluşturduğu cam fazının bu miktarlarda tane sınırlarından atılamaması neden olarak gösterilmektedir[39]. % 1.25 SrO katkılarında şekillerden görüleceği gibi eğme dayanımı ve elastiklik modülündeki düşmeye rağmen sertlik artmaya devam etmektedir.

Mekanik özelliklerde en fazla artış %0.5-1 arası SrO katkısında görülmektedir.

Sinterleme sıcaklığındaki artış da SrO miktarındaki artış gibi mekanik özelliklerde iyileşmeye neden olmaktadır.

TABLO 9.4

1600°C da sinterlenmiş örneklerde sertliğin (H) sinterleme süresi ve SrO katkı miktarına bağlı olarak değişimi.
(Son sütun 1500°C daki değerleri göstermektedir)

%SrO ağ.	Sinterleme Süresi				
	1/2saat	1 saat	2 saat	4 saat	4 saat
0.000	7.40	7.44	8.20	8.88	6.24
0.125	7.30	7.41	7.98	8.18	6.41
0.250	7.42	7.80	8.12	8.51	7.18
0.500	7.85	8.26	8.63	8.98	7.65
1.250	8.61	9.25	9.68	9.63	8.04

TABLO 9.5

1600°C da sinterlenmiş örneklerde elastiklik modülünün (E) sinterleme süresi ve SrO katkı miktarına bağlı olarak değişimi
(Son sütun 1500°C daki değerleri göstermektedir)

%SrO ağ.	Sinterleme Süresi				
	1/2 saat	1 saat	2 saat	4 saat	4 saat
0.000	97	102	108	114	106
0.125	102	103	107	112	105
0.250	105	108	112	120	110
0.500	108	112	117	120	114
1.250	102	106	113	115	107

TABLO 9.6

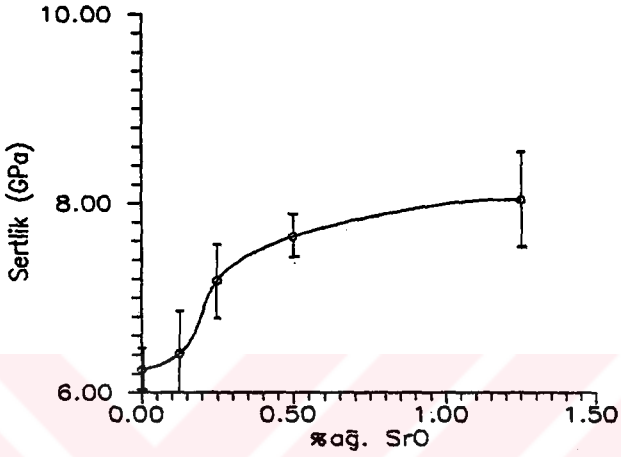
1600°C da sinterlenmiş örneklerde eğme dayanımının (σ)
sinterleme süresi ve SrO katkı miktarına bağlı
olarak değişimi
(Son sütun 1500°C daki değerleri göstermektedir)

%SrO ağ.	Sinterleme Süresi				
	1/2 saat	1 saat	2 saat	4 saat	4 saat
0.000	150	175	216	206	156
0.125	151	173	204	198	188
0.250	154	188	220	217	193
0.500	178	211	223	215	213
1.250	203	211	214	203	199

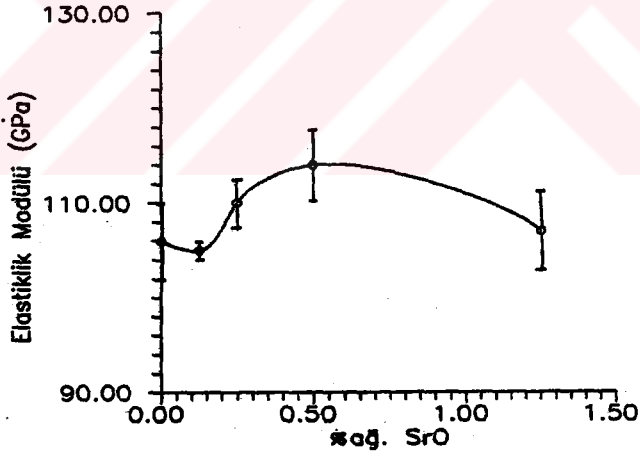
TABLO 9.7

1600°C da sinterlenmiş örneklerde kırılma tokluğunun (K_{IC})
sinterleme süresi ve SrO katkı miktarına bağlı
olarak değişimi
(Son sütun 1500°C daki değerleri göstermektedir)

%SrO ağ.	Sinterleme Süresi				
	1/2 saat	1 saat	2 saat	4 saat	4 saat
0.000	3.16	3.20	3.77	4.00	3.02
0.125	3.28	3.35	3.85	4.12	3.14
0.250	3.40	3.73	4.15	4.24	3.53
0.500	3.62	3.97	4.22	4.37	3.64
1.250	3.18	3.27	3.80	4.25	3.44



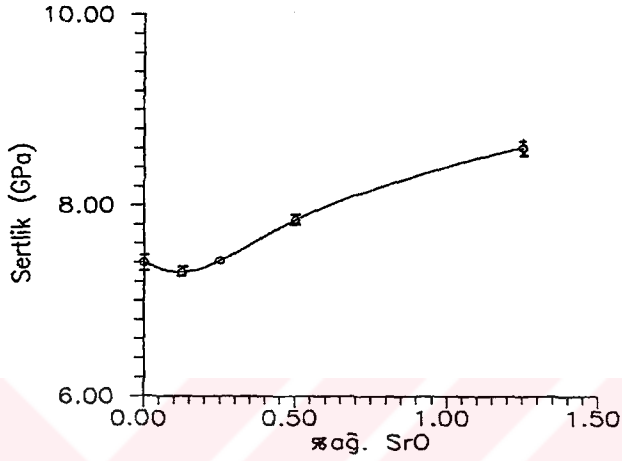
a



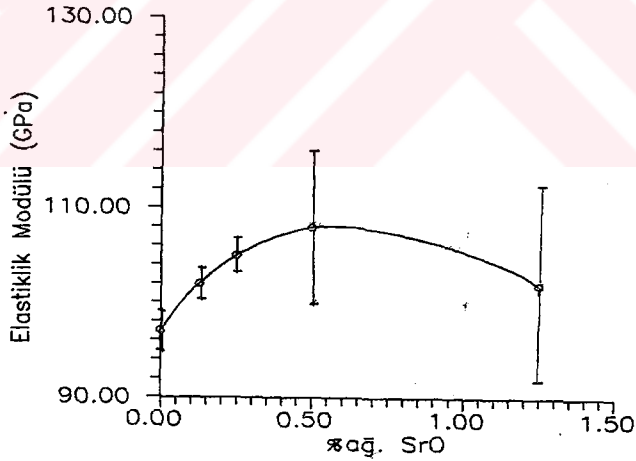
b

Şekil 9.35 1500°C da 4 saat sinterlenen örneklerin
a) sertlik, b) elastiklik modülünün SrO
miktarı ile değişimi.

YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
T.C. MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI
T.C. MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI

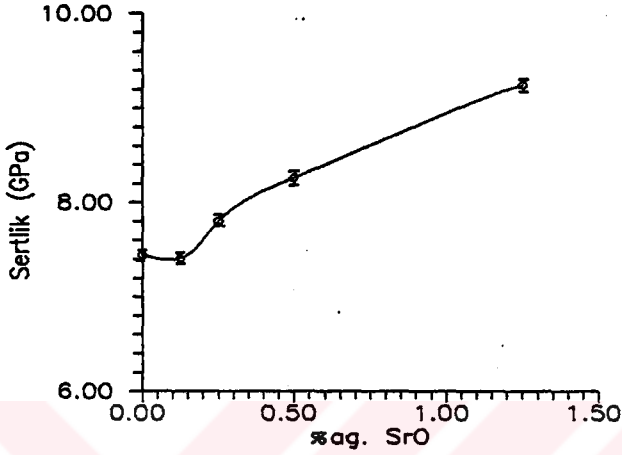


a

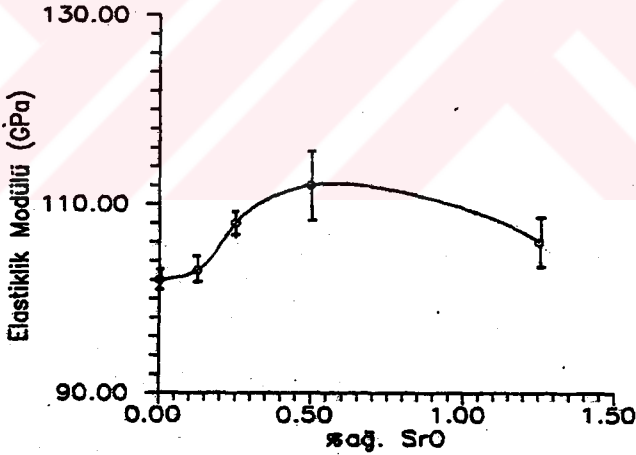


b

Sekil 9.36 1600°C da 1/2 saat sinterlenen örneklerin
a) sertlik, b) elastiklik modülünün SrO
miktarı ile değişimi.

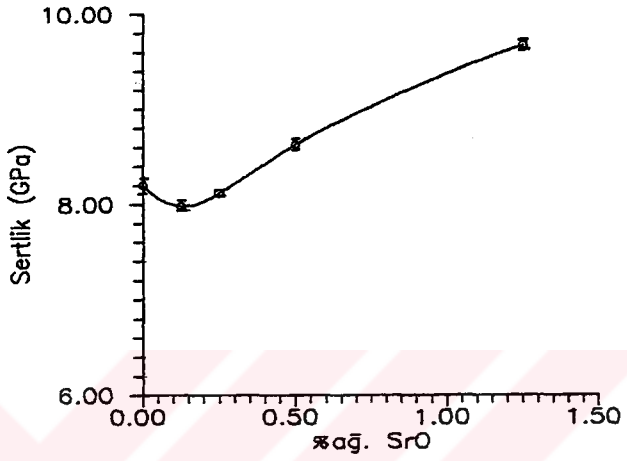


a

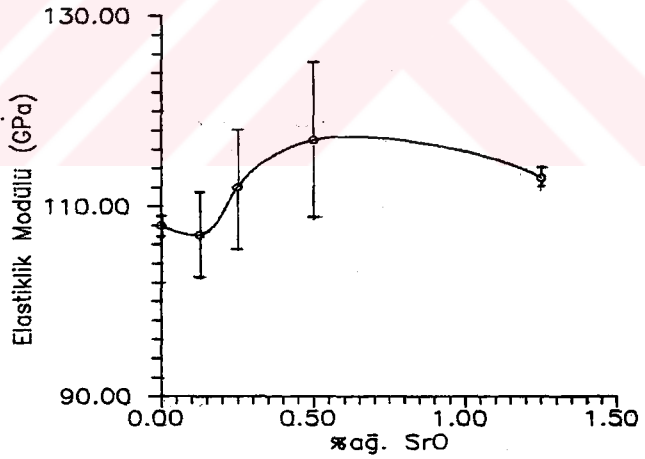


b

Şekil 9.37 1600°C da 1 saat sinterlenen örneklerin a) sertlik, b) elastiklik modülünün SrO miktarı ile değişimi.

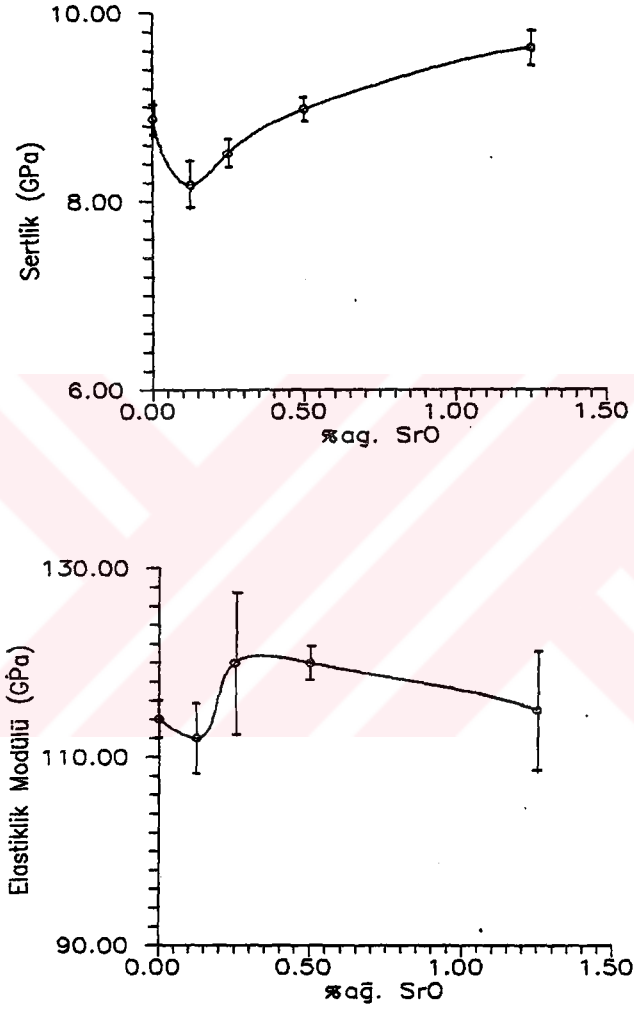


a

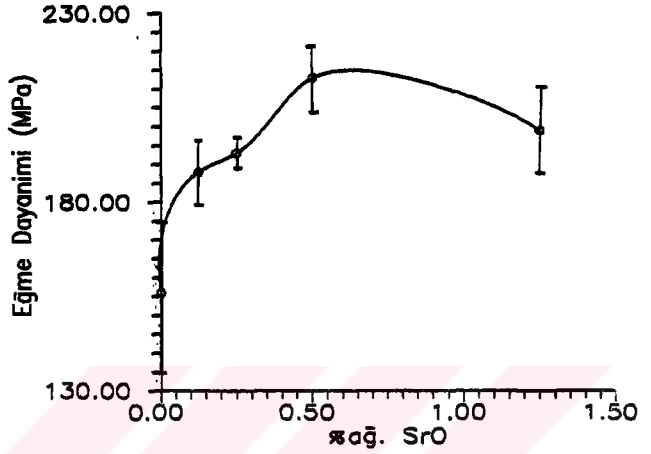


b

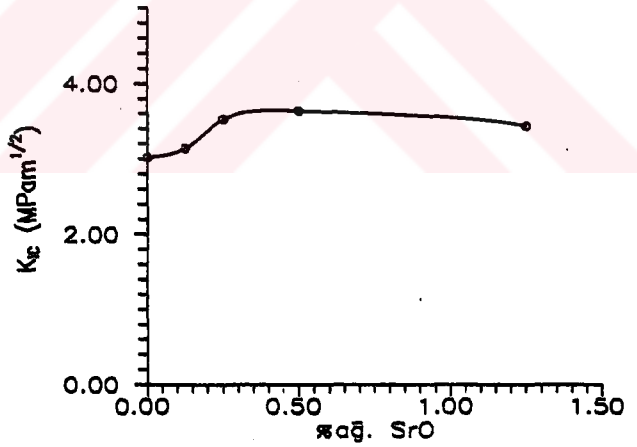
Şekil 9.38 1600°C da 2 saat sinterlenen örneklerin
a) sertlik, b) elastiklik modülünün SrO
miktarı ile değişimi.



Sekil 9.39 1600°C da 4 saat sinterlenen örneklerin
a) sertlik, b) elastiklik modülünün SrO
miktarı ile değişimi.

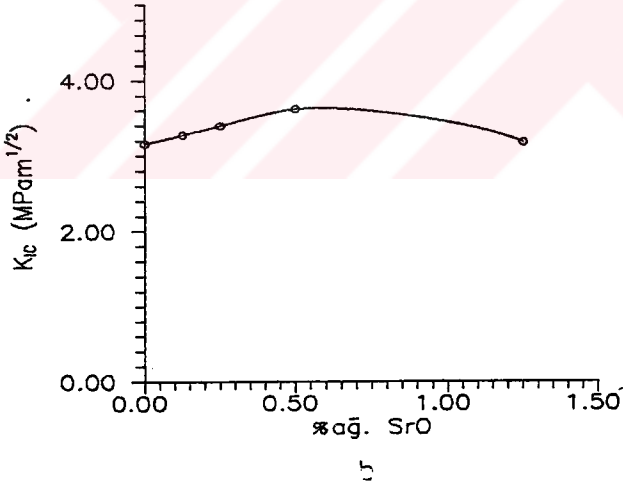
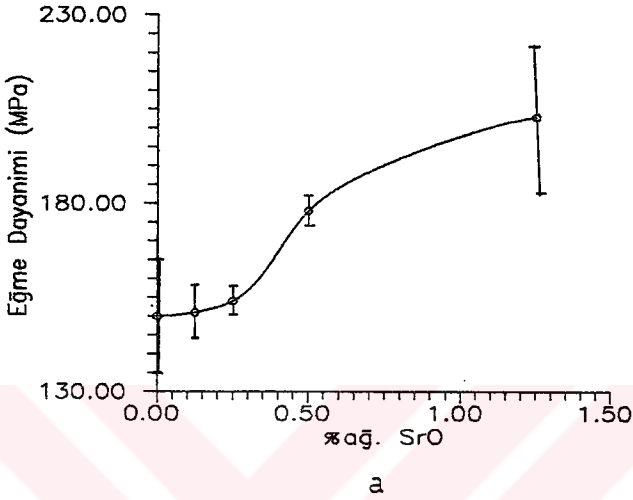


a

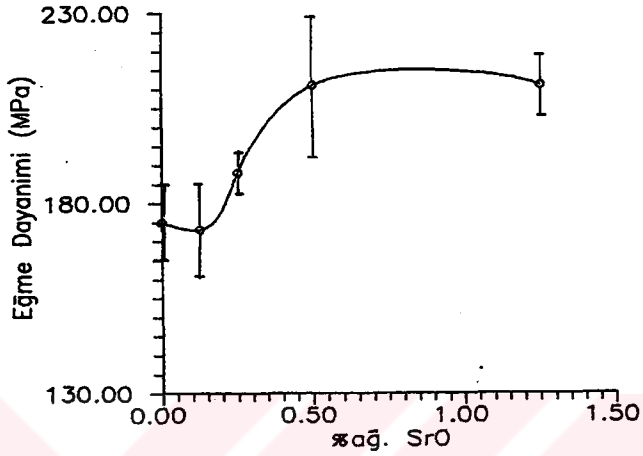


b

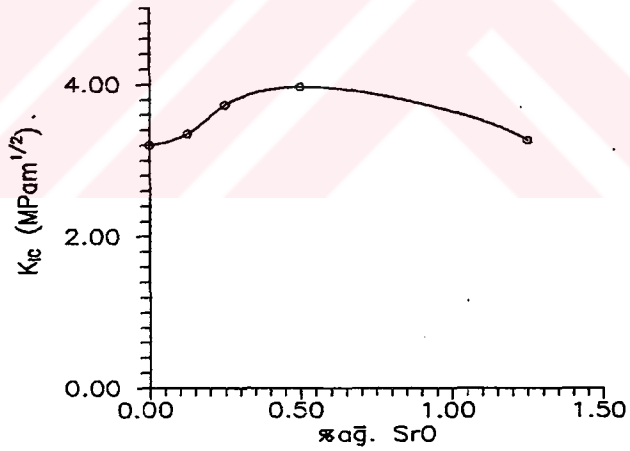
Şekil 9.40 1500°C da 4 saat sinterlenen örneklerin
a) eğme dayanımı, b) kırılma tokluğunun
SrO miktarı ile değişimi.



Şekil 9.41 1600°C da 1/2 saat sinterlenen örneklerin
a) eğme dayanımı, b) kırılma tokluğunun
SrO miktarı ile değişimi.

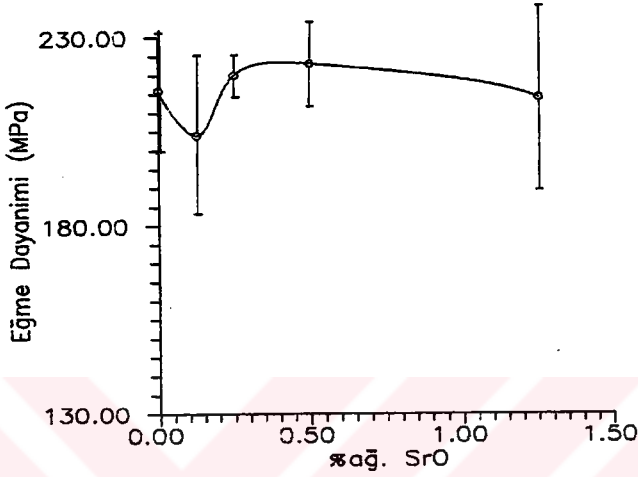


a

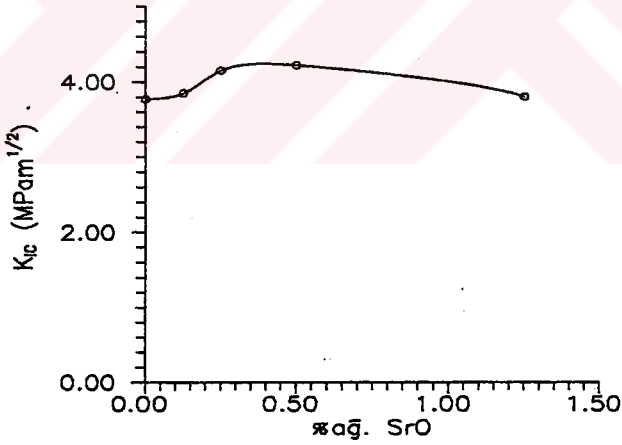


b

Şekil 9.42 1600°C da 1 saat sinterlenen örneklerin
 a) eğme dayanımı, b) kırılma tokluğunun
 SrO miktarı ile değişimi.

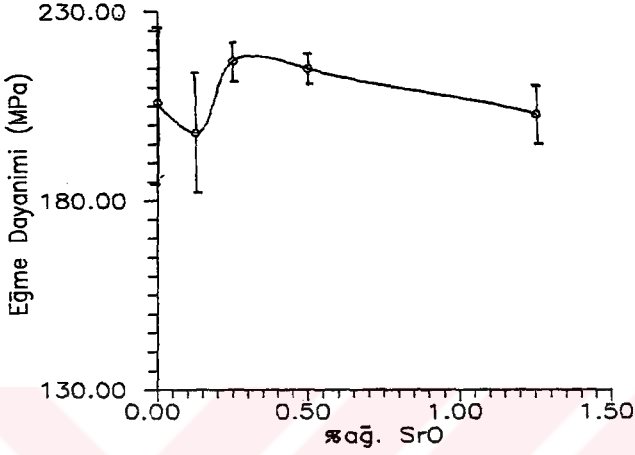


a

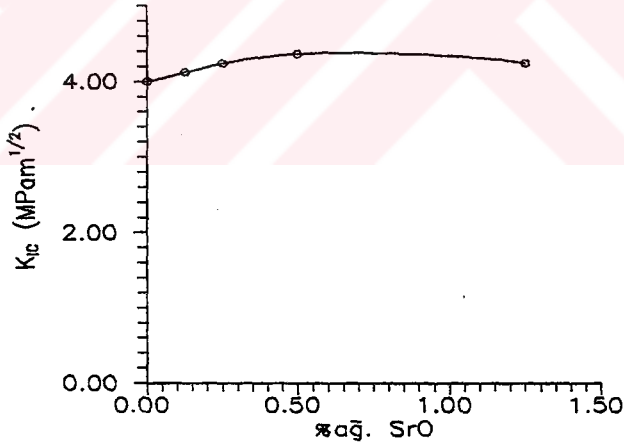


b

Şekil 9.43 1600°C da 2 saat sinterlenen örneklerin
 a) eğme dayanımı, b) kırılma tokluğunun
 SrO miktarı ile değişimi.



a



b

Şekil 9.44 1600°C da 4 saat sinterlenen örneklerin
a) eğme dayanımı, b) kırılma tokluğunun
SrO miktarı ile değişimi.

10. GENEL SONUÇLAR

1. Mullit-zirkonya seramik kompoziti, zirkonya ve mullite nazaran daha ucuz ham maddeler olan zirkon ve alümina kullanılarak tepkime sinterlemesi yöntemi ile üretilmiştir.

2. 1450°C da önce yoğunlaşma gerçekleşmiş, tepkime 1500°C dan itibaren başlamıştır.

3. Stronsiyum oksit katkısı tepkimeyi hızlandırarak daha yüksek sıcaklık ve sürede elde edilen sonuca, daha düşük sıcaklıkta ve sürede ulaşılmasına olanak sağlamıştır.

4. Stronsiyum oksit katkısının görünür gözenekliliğin azalması ve bulk yoğunluğun artmasında da büyük etkisi olmuştur.

5. Stronsiyum oksit katkısı 1600°C da uzun süreli (2 ve 4 saat) sinterlemelerde ulaşılabilen mekanik özelliklere (sertlik, elastiklik modülü, kırılma dayanımı ve kırılma tokluğu) kısa süreli (1/2 ve 1 saat) sinterlemelerde ulaşılmasını sağlamıştır.

6. Stronsiyum oksitin oluşturduğu cam fazı tane sınırlarından malzeme yüzeyine yüzmekte, böylece tane sınırları cam fazından arıtılmaktadır. Bu olay, cam fazının yüzeyden alınmasına olanak verdiğinden üretimde büyük kolaylık sağlayacaktır.

7. Stronsiyum oksitin fazla miktarlarda (> %1) katkısı oluşan cam fazının yüzeye süpürülmesini engellemekte bu da mekanik özelliklerde düşüşe neden olmaktadır.

8. Stronsiyum oksit katkısının etkisi %0.25 den itibaren daha belirgin olmuştur. Zirkonun içerdiği katıksı TiO_2 in SrO ile birleşmesi ve ancak titanyum oksitin tümü kullanıldıktan sonra geri kalan stronsiyum oksitin tepkime sinterlemesindeki olumlu etkisini göstermesinin buna neden olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

1. W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, John-Wiley and Sons Inc., New York, 1976.
2. E. Briscoe, "Ceramics-The Fabrication Challenge," Mater. Sci. Technol., 2 [9] 910-12 (1986).
3. M. P. Pascucci, "The Role of Ceramics in Engines-an Assessment," Engineering Application of Ceramic Materials, Ed. M. M. Schwarz, 15-18, ASM Publication, 1985.
4. J. C. Bitence, Guide to Engineered Materials, ASM Publication, 1986.
5. R. J. Brook, "Ceramics in Europe," Am. Ceram. Soc. Bull., 64 [9] 1197-1200 (1985).
6. Proceedings of First International Workshop on Mullite, Tokyo, 1987, Advances in Ceramics, The American Ceramic Society, Columbus, OH., 1988.
7. S. Kanzaki, H. Tabata, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite," J. Am. Ceram. Soc., 68 [1] C-6-C-7 (1985).
8. P.A. Lessing, R. S. Gordon, K. S. Mazdidasni, "Creep of Polycrystalline Mullite," J. Am. Ceram. Soc., 58 [3-4] 149 (1975).
9. K. S. Mazdidasni, L. M. Brown, "Synthesis and Mechanical Properties Stoichiometric Aluminum Silicate (Mullite)," J. Am. Ceram. Soc., 55 [11] 548-52 (1972).
10. J. P. Singh, D. P. H. Hasselman, G. Ziegler, "Effect of Drop Height on Critical Temperature Difference (ΔT_c) for Brittle Ceramics Subjected to Thermal Shock by Quenching into Water," J. Am. Ceram. Soc., 66 [10] C-194-C-195 (1983).
11. M. Holström, T. Chartier, P. Boch, "Reaction-Sintered ZrO₂-Mullite Composites," Mat. Sci. Eng., A 109, 105-109 (1989).
12. R. C. Garvie, R. H. Hannink, R. T. Pascoe, "Ceramic Steel," Nature, 258, 703-704 (1975).

13. N. Claussen, "Fracture Toughness of Alumina with an Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase," J. Am. Soc., 59 [1-2] 49-51 (1976).
14. N. Claussen, J. Steeb, R. F. Pabst, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics," Am. Ceram. Soc. Bull., 56 [6] 559-62 (1977).
15. N. Claussen, J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered and Hot-Pressed Si_3N_4 - ZrO_2 Composites," J. Am. Ceram. Soc., 61 [1-2] 94-5 (1978).
16. N. Claussen, "Strengthening Strategies for ZrO_2 -Toughened Ceramics at High Temperatures," Mat. Sci. Eng., 71, 23-38 (1985).
17. S. Yangyun, R. J. Brook, "Preparation and Strength of Forsterite-Zirconia Ceramic Composites," Ceram. Int., 9 [2] 39-45 (1983).
18. T. Kosmac, M. V. Swain, N. Claussen, "The Role of Tetragonal and Monoclinic ZrO_2 Particles in the Fracture Toughness of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites," Mater. Sci. Eng., 7 57-65 (1985).
19. J. Wadsworth, J. Wang, R. Stevens, "Zirconia Toughened Cordierite," J. Mater. Sci., 25, 3982-89 (1990).
20. S. Kınıkoglu, M. S. Taşar, "Yüksek Alüminalı Seramiklerde Sinterleme Sıcaklıkları ve Zirkonyanın Malzeme Özelliklerine Etkileri," 4. Uluslararası Seramik Kongresi, İstanbul, 1990.
21. S. Kınıkoglu, "Mullit-Zirkonya Seramik Kompozitleri," 4. Uluslararası Seramik Kongresi, İstanbul, 1990.
22. N. Claussen, J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered In Situ-Reacted Mullite-Zirconia Ceramic Composites," J. Am. Ceram. Soc., 63 [3-4] 228-29 (1980).
23. J. S. Moya, M. I. Osendi, "Effect of ZrO_2 (ss) in Mullite on the Sintering and Mechanical Properties of Mullite / ZrO_2 Composites," J. Mater. Sci. Lett., 2, 599-601 (1983).

24. P. Boch, J. P. Giry, "Preparation and Properties of Reaction-Sintered Mullite-ZrO₂ Ceramics," *Mater. Sci. Eng.*, 71, 39-48 (1985).
25. J. M. Rincon, T. R. Dinger, G. Thomas, J. Moya, M. I. Osendi, "Microstructure of Mullite/ZrO₂ and Mullite/Al₂O₃/ZrO₂ Tough Ceramic Composites," *Acta Metall.*, 35 [5] 1175-79 (1987).
26. M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada, "Sintering and Mechanical Properties of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystal/Mullite Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [11] C-342-C-346 (1987).
27. A. Leriche, M. Deletter, F. Cambier, "Relations Among Microstructure and Mechanical Properties in Reaction-Sintered Mullite-Zirconia Composites," *Advances in Ceramics*, Vol.24: Science and Technology of Zirconia III, 1083-89, Ed. S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1988.
28. J. S. Moya, M. I. Osendi, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite-ZrO₂ Composites," *J. Mater. Sci.*, 19, 2909-14 (1984).
29. J. S. Moya, F. J. Valle, S. De Aza, "The Sintering Behaviour of an Active Premullite Powder Obtained from Kandites," *Sintering-Theory and Practice, Proceedings of the 5th. International Round Table Conference on Sintering*, Portoroz, Yugoslavia, 409-15, Ed. D. Kolar, S. Pejovnik, M. M. Ristic, Elsevier Sci. Publ. Co., 1982.
30. S. Prochazka, J. S. Wallace, N. Claussen, "Microstructure of Sintered Mullite-Zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [8] C-125-C-127 (1983).
31. Q. M. Yuan, J. Q. Tan, Z. G. Jin, "Preparation and Properties of Zirconia-Toughened Mullite Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [3] 265-67 (1986).
32. M. G. M. U. ismail, Z. Nakai, S. Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [1] C-7-C-8 (1987).

33. Q. M. Yuan, J. Q. Tan, J. Y. Shen, X. H. Zhu, Z. F. Yang, "Processing and Microstructure of Mullite-Zirconia Composites Prepared from Sol-Gel Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [3] 268-69 (1986).
34. E. Di Rupo, M. R. Anseau, "Solid State Reactions in the $ZrO_2 \cdot SiO_2 - \alpha Al_2O_3$ System," *J. Mater. Sci.*, 15, 114-18 (1980).
35. E. Di Rupo, M. R. Anseau, R. J. Brook, "Reaction Sintering: Correlation Between Densification and Reaction," *J. Mater. Sci.*, 14, 2924-28 (1979).
36. M. R. Anseau, C. Leblud, F. Cambier, "Reaction Sintering (RS) of Mixed Zircon-Based Powders as a Route for Producing Ceramics Containing Zirconia with Enhanced Mechanical Properties," *J. Mater. Sci. Lett.*, 2, 366-70 (1983).
37. J. S. Wallace, N. Claussen, M. Rühle, G. Petzow, "Development of Phases in In Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites," *Ceramics and Ceramic-Metal Interfaces*, 155-65, Ed. J. Pask, A. G. Evans, Plenum Publ. Co., New York, 1981.
38. J. V. Emiliano, A. M. Segadaes, "Reaction-Sintered Mullite-Zirconia Composites: Mechanism and Properties," *Zirconia '88, Advances in Zirconia Science and Technology*, 51-66, Ed. S. Meriani, C. Palmonari, Elsevier Appl. Sci., London and New York, 1989.
39. J. Drennan, R. H. J. Hannink, "Effect of SrO Additions on the Grain-Boundary Microstructure and Mechanical Properties of Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [7] 541-46 (1986).
40. C. Baudin, J. S. Moya, "Influence of Titanium Dioxide on the Sintering and Microstructural Evolution of Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [7] C-134-C-136 (1984).
41. J. S. Moya, P. Miranzo, M. I. Osendi, "Influence of Additives on the Microstructural Development of Mullite- ZrO_2 and Alumina- ZrO_2 ," *Mater. Sci. Eng.*, A 109, 139-45 (1989).

42. M. I. Osendi, J. S. Moya, "Role of Titania on the Sintering, Microstructure and Fracture Toughness of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composites," *J. Mater. Sci. Lett.*, 7, 15-18 (1988).
43. M. F. Melo, J. S. Moya, "Ageing Effect on Microstructuural and Mechanical Properties of Mullite- ZrO_2 - TiO_2 Composites," *Zirconia'88 - Advances in Zirconia Science and Technology*, 47-79, Ed. S. Meriani, C. Palmonari, Elsevier Applied Science, London, 1989.
44. W. J. Baldwin, "Zircon and Zirconates," *High Temperature Oxides*, Part II, 167-92, Ed. A. M. Alper, Academic Press, New York, 1971.
45. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th. ed., Vol. A1, 561, VCH, 1985.
46. I. J. McCollm, *Ceramic Science for Materials Technologists*, 257-58, Leonard Hill, 1983.
47. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Vol.1, 155, Pergamon Press, 1986.
48. J. A. Blendell, H. K. Bowen. R. L. Coble, "High Purity Alumina by Controlled Precipitation from Aluminum Sulfate Solutions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63 [6] 797-801 (1984).
49. B. E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation From Alkoxides," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54 [3] 289-90 (1975).
50. B. E. Yoldas, "Alumina Gels That Form Porous Transparent Al_2O_3 ," *J. Mater. Sci.*, 10, 1856-60 (1975).
51. B. E. Yoldas, "Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformations," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [8] 389-93 (1982).
52. D. E. Clark, J. L. Lannutti, "Phase Transformations in Sol-Gel Derived Aluminas," *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, 126-141, Ed. L. L. Hench, D. R. Virich, John Wiley and Sons, New York, 1984.
53. N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 [1-2] 85-86 (1978).

54. E.P. Butler, A.H. Heuer, "X-Ray Microanalysis of ZrO_2 Particles in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ," J. Am. Ceram. Soc., 65, C-206-C-207 (1982).
55. M. Rühle, A. G. Evans, R. M. McMeeking, P. G. Charalambides, J.W. Hutchinson, "Microcrack Toughening in Alumina/Zirconia," Acta Metall., 35 [11], 2701-10 (1987).
56. P. C. Dokko, J. A. Pask, K. S. Mazdiasni, "High Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression," J. Am. Ceram. Soc., 60 [3-4] 150-55 (1977).
57. M.D. Sacks, R. B. Langston, S. T. Tso, J. A. Pask, "Corrosion and Mechanical Behaviour Correlations with Composition and Microstructure of Aluminum Silicate Refractories," Am. Ceram. Soc. Bull., 58 [7] 691-97 (1979).
58. M.D. Sacks, J. A. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials: I, Effect of Composition," J. Am. Ceram. Soc., 65 [2] 65-70 (1982).
59. M. D. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials: II, Effect of Agglomeration," J. Am. Ceram. Soc., 65 [2] 70-77 (1982).
60. R. F. Davis, J. A. Pask, "Mullite," High Temperature Oxides, Part IV, 37-76, Ed. A. M. Alper, Academic Press, New York, 1971.
61. N. L. Bowen, J. W. Greig, "The System Al_2O_3 - SiO_2 ," J. Am. Ceram. Soc. 7, 238 (1924).
62. N. A. Toropov, F. Y. Galakhov, "New Data for The System Al_2O_3 - SiO_2 ," Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 78, 299 (1951).
63. S. Aramaki, R. Roy, "Revised Phase Diagram for the System Al_2O_3 - SiO_2 ," J. Am. Ceram. Soc., 45, 229 (1962).
64. R. F. Davis, J. A. Pask, "Diffusion and Reaction Studies in the System Al_2O_3 - SiO_2 ," J. Am. Ceram. Soc., 55 [10] 525-31 (1972).
65. R. F. Davis, I. A. Aksay, J. A. Pask, "Decomposition of Mullite," 55 [2] 98-101 (1972).

66. I. A. Aksay, J. A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$," J. Am. Ceram. Soc., 58 [11-12] 507-12 (1975).
67. J. A. Pask, "Current Understanding of Stable and Metastable Phase Equilibria and Reactions in the $\text{SiO}_2\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ System," Ceramic Powders, 21-31, Ed. P. Vincenzini, Elsevier Sci. Publ. Co. Amsterdam, 1983.
68. E. B. Colegrave, G. B. Rigby, "Decomposition of Kaolinite by Heat," Trans. Br. Ceram., 51 [6] 355-67 (1952).
69. W. Brindley, M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, II, III," J. Am. Ceram. Soc., 42 [7] 311-14, 314-18, 319-24 (1959).
70. R. Roy, D. M. Roy, E. E. Francis, "New Data on Thermal Decomposition of Kaolinite and Halloysite," J. Am. Ceram. Soc., 38 [6] 198-205 (1955).
71. P. S. Nicholson, R. M. Fulrath, "Differential Thermal Calorimetric Determination of the Thermodynamic Properties of Kaolinite," J. Am. Ceram. Soc., 53 [5] 237-40 (1970).
72. M. Bulens, A. Leonard, B. Delmon, "Spectroscopic Investigations of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence," J. Am. Ceram. Soc., 61 [1] 81-84 (1978).
73. A. K. Chakraborty, D. K. Ghosh, "Reexamination of the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series," J. Am. Ceram. Soc., 61 [3-4] 170-73 (1978).
74. L. B. Pankratz, W. W. Weller, K. K. Kelley, "Low-Temperature Heat Content of Mullite," U.S. Bur. Mines, Rept. Invest., 6287 (1963).
75. J. E. Fenstermacher, F. A. Hummel, "High Temperature Mechanical Properties of Ceramic Materials: IV, Sintered Mullite Bodies," J. Am. Ceram. Soc., 44, 284 (1961).
76. K. G. Skinner, W. H. Cook, R. A. Potter, H. P. Palmour, "Effect of TiO_2 , Fe_2O_3 , and Alkali on Mineralogical and Physical Properties of Mullite-Type and Mullite-Forming

- Al₂O₃-SiO₂ Mixtures: I," J. Am. Ceram. Soc., 36, 349 (1953).
77. P. P. Budnikov, K. M. Shmukler, "Effect of Mineralizers on the Process of Mullitization of Clays, Kaolins, and Synthetic Masses," Zh. Priklad. Khim., 19, 1029 (1946).
 78. T. I. Mah, K. S. Mazdiyasni, "Mechanical Properties of Mullite," Am. Ceram. Soc., 66 [10] 699-703 (1983).
 79. 1st. International Conference on the Science and Technology of Zirconia, Columbus, Ohio, 1980.
 80. 2nd. International Conference on the Science and Technology of Zirconia, Stuttgart, 1983.
 81. 3rd. International Conference on the Science and Technology of Zirconia, Tokyo, 1986.
 82. Zirconia '88, Advances in Zirconia Science and Technology, Bologna, 1988.
 83. S. T. Gulati, J. D. Helfinstine, A. D. Davis, "Determination of Some Useful Properties of Partially Stabilized Zirconia and the Application to Extrusion Dies," J. Am. Ceram. Soc., 59 [2] 211-19 (1980).
 84. M. Marmach, D. Servent, R. H. J. Hannink, M. J. Murray, M. V. Swain, "Toughened PSZ Ceramics - Their Role as Advanced Engine Components," Met. Pow. Rep., 7-12 (1984).
 85. B. C. H. Steele, J. Drennan, R. K. Slotwinski, N. Branas, E. P. Butler, "Factors Influencing the Performance of Zirconia-Based Oxygen Monitors," Advances in Ceramics, Vol. 3 : Science and Technology of Zirconia I, 286, Ed. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
 86. E. Erdle, A. Koch, W. Schafer, F. J. Esper, K. H. Friese, "Preparation and Operation of Zirconia High Temperature Electrolysis Cells for Hydrogen Production," Advances in Ceramics, Vol. 12: Science and Technology of Zirconia II, 685-90, Ed. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
 87. O. T. Özkan, S. Kınikoğlu, M. S. Taşar, "Sr-La Katkılı Pb(Zr,Ti)O₃ ve Ca-Pb Katkılı BaTiO₃ Seramiklerinin Üretim

- Teknikleri ve Özellikleri," 1. Seramik Kongresi, Ankara, 1981.
88. O. T. Özkan, S. Kınıkoğlu, M. S. Taşar, Piezoelektrik Seramiklerin İmalat Teknolojisinin Geliştirilmesi, TÜBİTAK Raporu, 1984.
 89. O. T. Özkan, S. Kınıkoğlu, M. S. Taşar, "Mn-Cr ve Sr-Ni Katkılı Kurşun Zirkonat Titanat Piezoelektrik Seramik Yapımı ve Özellikleri," 2. Seramik Kongresi, Ankara, 1985.
 90. I. J. McCollm, Ceramic Science for Materials Technologists, 272, Leonard Hill, Glasgow, 1983.
 91. R. C. Garvie, "Zirconium Dioxide and Some of its Binary Systems," 117-66, High Temperature Oxides, Part II, Ed. A. M. Alper, Academic Press, 1970.
 92. A. H. Heuer, L. K. Lenz, "Stress-Induced Transformation During Subcritical Crack Growth in Partially Stabilized Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 65, C-192-C-194 (1982).
 93. G. M. Wolten, "Direct High Temperature Single Crystal Observations of Orientation Relation in Zirconia Phase Transformation," Acta Crystallog., 17 [6] 763-65 (1964).
 94. Garvie, M. F. Goss, "Intrinsic Size Dependence of the Phase Transformation Temperature in Zirconia Microcrystals," J. Mater. Sci., 21, 1253-57 (1986).
 95. M. V. Swain, "Inelastic Deformation of Mg-PSZ and its Significance for Strength-Toughness Relationship of Zirconia Toughened Ceramics," Acta Metall., 33 [11] 2083-91 (1985).
 96. V. Lanteri, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, "Morphology of Tetragonal Precipitates in Partially Stabilized Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 69 [7] 564-69 (1986).
 97. R. H. J. Hannink, J. R. Porter, D. B. Marshall, "Direct Observation of Cycled Phase Transformation in Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 69 [6] C-116-C-119 (1986).
 98. B. C. Muddle, R. H. J. Hannink, "Crystallography of the Tetragonal to Monoclinic Transformation in MgO-Partially

- Stabilized Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 69 [7] 547-55 (1986).
99. R. R. Hughan, R. H. J. Hannink, "Precipitation During Controlled Cooling of Magnesia-Partially Stabilized Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 69 [7] 556-63 (1986).
 100. B. Feyley, P. White, H. K. Bowen, "Processing and Characterization of ZrO_2 and Y-Doped ZrO_2 Powders," Am. Ceram. Soc. Bull., 64 [8] 1115-20 (1985).
 101. S. Schmauder, H. Schubert, "Significance of Internal Stresses for the Martensitic Transformation in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals During Degradation," J. Am. Ceram. Soc., 69 [7] 534-40 (1986).
 102. I. Nettleship, R. Stevens, "Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) - A Review," Int. J. High. Tech. Ceram., 3, 1-32 (1987).
 103. C. F. Grain, "Phase Relations in the ZrO_2 -MgO System," J. Am. Ceram. Soc., 50 [6] 288-90 (1967).
 104. V. S. Stubican, J. R. Hellman, "Phase Equilibria in Some Zirconia Systems," Advances in Ceramics, Vol.3: Science and Technology of Zirconia, 25, Ed. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
 105. M. G. Scott, "Phase Relations in the Zirconia-Yttria System," J. Mater. Sci., 10, 1527-35 (1975).
 106. N. Claussen, M. Rühle, "Design of Transformation Toughened Ceramics," Advances in Ceramics, Vol.3: Science and Technology of Zirconia, 137-52, Ed. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
 107. N. Claussen, "Microstructural Design of Zirconia-Toughened Ceramics (ZTC)," Advances in Ceramics, Vol.12: Science and Technology of Zirconia II, 325-51, Ed. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
 108. A. G. Evans, K. T. Faber, "Crack Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials," J. Am. Ceram. Soc., 67 [4] 255-60 (1984).

109. D. L. Porter, A. H. Heuer, "Mechanism of Toughening Partially Stabilized Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 60 [3-4] 183-84 (1977).
110. R. Stevens, P. A. Evans, "Transformation Toughening by Dispersed Polycrystalline Zirconia," Br. Ceram. Trans. J., 83, 28-31 (1984).
111. G. Fisher, "Zirconia: Ceramic Engineering's Toughness Challenge," Am. Ceram. Soc. Bull., 65 [10] 1355-1360 (1986).
112. D. B. Marshall, "Strength Characteristics of Transformation-Toughened Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 69 [3] 173-80 (1986).
113. A. H. Heuer, "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 70 [10] 689-98 (1987).
114. F. F. Lange, "Transformation Toughening, Part I. Size Effect Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations," J. Mater. Sci., 117, 225-34 (1986).
115. F. F. Lange, "Transformation Toughening, Part II. Contribution to Fracture Toughness," J. Mater. Sci., 117, 235-39 (1986).
116. F. F. Lange, "Transformation Toughening Part III. Experimental Observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 System," J. Mater. Sci., 117, 240-46 (1986).
117. F. F. Lange, "Transformation Toughening Part IV. Fabrication, Fracture Toughness and Strength of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites," J. Mater. Sci., 117, 247-54 (1986).
118. F. F. Lange, "Transformation Toughening Part V. Effect of Temperature and Alloy on Fracture Toughness," J. Mater. Sci., 117, 255-62 (1986).
119. J. Wang, R. Stevens, "Toughening Mechanisms in Duplex Alumina-Zirconia Ceramics," J. Mater. Sci., 23, 804-808 (1988).
120. N. Claussen, R. L. Cox, J. S. Wallace, "Slow Growth of Microcracks: Evidence for One Type of ZrO_2 Toughening," J. Am. Ceram. Soc., 65 [11] C-190-C-191 (1982).

121. A. Krell, P. Blank, T. Weiss, "Influence of Microcracking and Homogeneity on the Mechanical Behaviour of ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$) Ceramics," J. Mater. Sci., 22, 3304-308 (1987).
122. H. P. Kirchner, R. M. Gruver, M. V. Swain, R. C. Garvie, "Crack Branching in Transformation-Toughened Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 64 [9] 529-33 (1981).
123. T. K. Gupta, F. F. Lange, J. H. Bechfelt, "Effect of "Stress-Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase," J. Mater. Sci., 13, 1464-70 (1978).
124. A. G. Evans, "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 73 [2] 187-206 (1990).
125. N. Claussen, J. Steeb, "Toughening of Ceramic Composites by Oriented Nucleation of Microcracks," J. Am. Ceram. Soc., 59 [9-10] 457-58 (1976).
126. M. Rühle, E. Bischoff, N. Claussen, "Transformation Behaviour of Small Zirconia Particles Embedded in Different Ceramic Matrices," Proceedings of International Conference on Solid-Solid Phase Transformations, 1563-67, Ed. H. I. Aaranson, R. E. Sekerka, D. E. Laughin, C. M. Wayman, AIME, Warrendale, 1982.
127. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Rühle, "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," J. Am. Ceram. Soc., 65 [12] 642-50 (1982).
128. A. G. Evans, A. H. Heuer, "Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields," J. Am. Ceram. Soc., 63 [5-6] 241-48 (1980).
129. R. M. McMeeking, A. G. Evans, "Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials," J. Am. Ceram. Soc., 63 [5] 242-46 (1980).
130. D. L. Porter, A. H. Heuer, "Microstructural Development in MgO -Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)," J. Am. Ceram. Soc., 62 [5-6] 298-305 (1979).

131. G. K. Bansal, A. H. Heuer, "Precipitation in Partially Stabilized Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 58 [5-6] 235-38 (1975).
132. A. G. Evans, N. Burlingame, M. Drory, W. M. Kriven, "Martensitic Transformations in Zirconia- Particle size Effects and Toughening," Acta Metall., 29, 447-56 (1981).
133. M. Rühle, A. H. Heuer, "In-Situ Straining Experiments of Zirconia-Containing Ceramics," Proceedings of 7th. International Conference on High Voltage Electron Microscopy, 359-64, 1983.
134. R. Stevens, Zirconia and Zirconia Ceramics, 12, MEL Publication, 1986.
135. P. Pena, P. Miranzo, J. S. Moya, S. de Aza, "Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering- Part 1. ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - CaO System," J. Mater. Sci., 20, 2011-22 (1985).
136. P. Miranzo, P. Pena, J. S. Moya, S. de Aza, "Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering- Part 2. ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO " J. Mater. Sci., 20, 2702-10 (1985).
137. M. F. Melo, J. S. Moya, P. Pena. S. de Aza, "Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering- Part 3. ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 ," J. Mater. Sci., 20, 2711-18 (1985).
138. S. Kınkoğlu, M. Marşoğlu, "Production of Mullite-Zirconia Ceramic Composites by Reaction Sintering," 2nd. European East-West Symposium on Materials and Processes, Helsinki, 26-31 May, 1991.
139. C. B. De la Lastra, C. Leblud, A. Leriche, F. Cambier, M. R. Anseau, " K_1 Calculations for Some Mullite-Zirconia Composites Prepared by Reaction Sintering," J. Mater. Sci. Lett., 4, 1099-1101 (1985).
140. S. Yangyun, R. J. Brook, "Preparation of Zirconia-Toughened Ceramics by Reaction Sintering," Science of Sintering, 35-47 (1985).

141. E. Di Rupo, E. Gilbert, T. G. Carruthers, R. J. Brook, "Reaction Hot-Pressing of Zircon-Alumina Mixtures," J. Mater. Sci., 14, 705-11 (1979).
142. J. S. Wallace, G. Petzow, N. Claussen, "Microstructure and Property Development of In Situ-Reacted Mullite-ZrO₂ Composites," Advances in Ceramics, Vol. 12: Science and Technology of Zirconia II, 436-42, Ed. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
143. T. Kosmac, J. S. Wallace, N. Claussen, "Influence of MgO Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃-ZrO₂ Composites," J. Am. Ceram. Soc., 65 [5] C-66-C-67 (1982).
144. P. Pena, J. S. Moya, S. de Aza, E. Cardinal, F. Cambier, C. Leblud, M. R. Anseau, "Effect of Magnesia Additions on the Reaction Sintering of Zircon/Alumina Mixtures to Produce Zirconia Toughened Mullite," J. Mater. Sci. Lett., 2, 772-74 (1983).
145. J. M. Rincon, J. S. Moya, "Microstructural Study of Toughened ZrO₂/Mullite Ceramic Composites Obtained by Reaction Sintering with TiO₂ Additions," Br. Ceram. Trans. J., 85, 201-06 (1986).
146. M. F. Melo, M. O. Figueiredo, "Behaviour of Titanium in Mullite-Zirconia Composites," Mater. Sci. Eng., A 109, 61-68 (1989).
147. R. M. Andersen, "Testing Advanced Ceramics," Adv. Mater. Proces. 3, 31-36 (1989).
148. T. Nose, T. Fujii, "Evaluation of Fracture Toughness for Ceramic Materials by a Single-Edge-Precracked-Beam Method," J. Am. Ceram. Soc., 71 [5] 328-33 (1988).
149. K. M. Liang, G. Orange, G. Fantozzi, "Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials," J. Mater. Sci., 25, 207-14 (1990).
150. P. Lemaitre, R. Pillier, "Comparison of the Fracture Toughness of Alumina Measured by Three Different Methods," J. Mater. Sci. Lett., 7, 772-74 (1988).

151. R. F. Pabst, K. Kromp, G. Popp, "Fracture Toughness - Measurement and Interpretation," Proc. Br. Ceram. Soc., 32, 89-105 (1982).
152. C. Rief, K. Kromp, "Fracture Toughness Testing," Int. J. High Technol. Ceram., 4, 301-17 (1988).
153. P. Miranzo, J. S. Moya, Ceram. Int., 10 [4] 147-52 (1984).
154. S. Palmqvist, "Occurrence of Crack Formation During Vickers Indentation as a Measure of the Toughness of Hard Metals," Arch. Eisenhüttenwes., 33 [9] 629-34 (1962).
155. S. Palmqvist, Jernkontorets Ann., 147 [1] 107-10 (1963).
156. B.R. Lawn, M. V. Swain, "Microfracture Beneath Point Indentations in Brittle Solids," J. Mater. Sci., 10, 113-22 (1975).
157. B. R. Lawn, T. R. Wilshaw, "Review-Indentation Fracture: Principles and Application," J. Mater. Sci., 10, 1049-81 (1975).
158. B. R. Lawn, E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture," J. Mater. Sci., 10, 2016-24 (1975).
159. A. G. Evans, E. A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," J. Am. Ceram. Soc., 59 [7-8] 371-72 (1976).
160. B. R. Lawn, A. G. Evans, D. B. Marshall, "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System," J. Am. Ceram. Soc., 63 [9-10] 574-81 (1980).
161. D. B. Marshall, A. G. Evans, "Reply to 'Comment on Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System'," J. Am. Ceram. Soc., 64 [12] C-182-C-183 (1981).
162. G. R. Antis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall., "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements," J. Am. Ceram. Soc., 64 [9] 533-38 (1981).
163. P. Chantikul, G. R. Antis, B. R. Lawn, D. B. Marshall,

- "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method," J. Am. Ceram. Soc., 64 [9] 539-43 (1981).
164. K. Nihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman, "Evaluation of K_{Ic} of Brittle Solids by the Indentation Methods With Low Crack-to-Indent Ratios," J. Mater. Sci. Lett., 1, 13-16 (1982).
165. R. F. Cook, B. R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc., 66 [11] C-200- C-201 (1983).
166. C. B. Ponton, R. D. Rawlings, "Vickers Indentation Fracture Toughness Test, Part 1: Review of Literature and Formulation of Standardised Indentation Toughness Equations," Mater. Sci. Technol., 5 [9] 865-72 (1989).
167. R. L. K. Matsumoto, "Evaluation of Fracture Toughness Determination Methods as Applied to Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals," J. Am. Ceram. Soc., 70 [12] C-366-C-368 (1987).
168. C. B. Ponton, R. D. Rawlings, "Vickers Indentation Fracture Toughness Test, Part 2: Application and Critical Evaluation of Standardised Indentation Toughness Equations," Mater. Sci. Technol., 5 [10] 961-76 (1989).
169. Prof. Dr. R. J. Brook, Özel Görüşme, University of Leeds, (1986).
170. B. W. Kibbel, A. H. Heuer, "Ripening of Inter- and Intragranular ZrO_2 Particles in ZrO_2 Toughened Al_2O_3 ," Advances in Ceramics, Vol. 12: Science and Technology of Zirconia II, 415-24, Ed. N. Claussen, M. Rühle, A. H. Heuer, The American Ceramic Society Inc., Columbus, OH, 1984.
171. B. Kibbel, A. H. Heuer, "Exaggerated Grain Growth in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ," J. Am. Ceram. Soc., 69 [3] 231-36 (1986).
172. T. K. Gupta, "Strengthening by Surface Damage in Metastable Tetragonal Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 63 [1-2] 117 (1980).

173. D. J. Green, "A Technique for Introducing Surface Compression into Zirconia Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 66 [10] C-178-C-179 (1983).

ÖZGEÇMİŞ

Seher Kınıkoğlu (Üdenir) 1947'de Eskişehir'de doğmuş, ilk ve orta öğrenimini Eskişehir ve İzmir'de yapmıştır. 1965-66 öğrenim yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü'ne girmiş, 1970 yılında mezun olmuştur. Eskişehir Eczacılık ve Kimya Mühendisliği Yüksek Okulları'nda öğretim görevlisi olarak çalışırken Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde M.S. derecesini almıştır. 1977'de TÜBİTAK, Marmara Araştırma Enstitüsü, Malzeme Araştırma Bölümü'ne girmiş, 1982'de iki ay Leeds Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü'nde (İngiltere) misafir araştırmacı olarak çalışmıştır. Yurt içi ve yurt dışı kongrelere sunduğu bildirileri ve makaleleri mevcuttur. Halen TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Araştırma Bölümü'nde araştırma uzmanı olarak çalışmaktadır. Evli ve iki çocukludur.

YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMENTASYON BÖLÜMÜ