

MUHTELİF KATKILARIN
SEYDİŞEHİR ALÜMİNASININ
SİNERLEME DAVRANIŞLARINA ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sezen ÖRENCİK

Danışman

Prof. Dr. Ö. Faruk EMRULLAHOĞLU

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2006

T.C.
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MUHTELİF KATKILARIN
SEYDİŞEHİR ALÜMİNASININ
SİNERLEME DAVRANIŞLARINA ETKİSİ

Sezen ÖRENCİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman:
Prof. Dr. Ö. Faruk EMRULLAHOĞLU

AFYON
2006

.....'nın yüksek lisans / doktora tezi olarak
hazırladığı “.....
.....” başlıklı bu çalışma, lisansüstü yönetmeliğinin ilgili
maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

... / ... /

Jüri Üyesi :
(Başkan)

Jüri Üyesi :
(Danışman)

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nunGün
vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MUHTELİF KATKILARIN SEYDİŞEHİR ALÜMİNASININ SİNERLEME DAVRANIŞLARINA ETKİSİ

Sezen ÖRENCİK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ö.Faruk EMRULLAHOĞLU

1960'lı yıllardan beri alüminanın sinterlenmesi üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda başlıca sinterlenme mekanizması ve kinetiği ile katkı maddelerinin etkileri araştırılmıştır. Bizlerde bu konudaki çalışmalara katkıda bulunmak ve yeni veriler elde edebilmek amacıyla Seydişehir ETİ Alüminyum Tesislerinde üretilmiş, metalurjik kalitedeki alüminanın yoğunluğuna, mukavemetine, küçülme davranışlarına ve mikro yapısına çeşitli katkıların etkilerini inceledik. Tez çalışması boyunca yapılan katkıların (Cr_2O_3 , TiO_2 ve MgO) etkilerini inceleyebilmek için saf ve katkılı alümina tozlarından kuru presleme yöntemi ile 40 MPa basınç altında şekillendirilen, dikdörtgen çubuk şeklindeki numuneler kullanılmıştır. Elde edilen numuneler $7^\circ\text{C}/\text{dk}$ sinterleme hızı ile 1500°C , 1550°C , 1600°C ve 1650°C sıcaklıklarda 2 sa süre ile sinterlenmiştir.

Sinterlenen numunelerin karakterizasyonu sonucunda;

- TiO_2 katkısının, yapıda tane büyümesini ilerlettiği, katkısız alüminanın yoğunluğunu ve mukavemetini arttırdığı,
- Cr_2O_3 katkısının tane büyümesini engellediği ve homojen bir yapı oluşturduğu,

- MgO katkısının ise az miktarda heterojen tane büyümesine neden olduğu ve en iyi sonuçlara % 0,1 gr'lık katkı miktarıyla elde edildiği sonucuna varılmıştır.

2006, 77 sayfa

Anahtar kelimeler: Alümina, sinterleme davranışları, katkılar, MgO, TiO₂, Cr₂O₃, Seydişehir Alüminası

.

ABSTRACT

Ms.Sc

EFFECT OF DIFFERENT ADDITIVES ON SINTERING PROPERTIES OF SEYDİSEHIR ALUMINA

Sezen ÖRENCİK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Ceramic Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Ö.Faruk EMRULLAHOGLU

Intensified studies have been performed regarding the sintering of alumina since 1960. In these studies, mainly the mechanism of sintering, its kinetics and the effects of additive substances were sought. As a consequence, in order to contribute the studies about this issue and to acquire new datas, we have sought the effects of different additives on the density, strength, shrinkage behavior and microstructure of alumina, which is in metallurgical quality and produced at Seydişehir ETİ Aluminium Plants. So as to examine the effects of additives such as Cr_2O_3 , TiO_2 and MgO , rectangular samples prepared from pure and additive alumina powder via dry pressing method and shaped under a pressure of 40 MPa were used. The obtained samples were sintered with a speed of 7 °C/min. at 1500 °C, 1550 °C, 1600 °C and 1650 °C with two-hour intervals.

In the result of the characterization of the sintered samples, it has been found that;

- The additive TiO_2 yields the grain growth further in the microstructure and increases the density and strength of pure alumina,
- Cr_2O_3 prevents the grain growth and forms a homogeneous structure,

- MgO makes less contribution to the heterogeneous grain growth in the microstructure and the best results were obtained with 0,1 % additive content.

2006, 77 pages

Key words: Alumina, sintering behavior, additives, MgO, TiO₂, Cr₂O₃, Seydişehir Alumina

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ.....	2
2.2 ALÜMİNA BAZLI SERAMİKLER.....	5
2.2.1 Alümina Bazlı Seramiklerin Kullanım Alanları	5
2.2.2 Alümina Üretimi	7
2.2.2.1 Üretim Yöntemleri	7
2.2.2.2 Bayer Prosesine Göre Üretim	8
2.2.2.3 Seydişehir Alüminyum Üretim Tesisi.....	10
2.2.3 Alüminanın Yapısı ve Minorolojik Özellikleri.....	12
2.2.4 Alüminanın Mekanik Özellikleri	16
2.3 SİNERLEME TANIMI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ	17
2.3.1 Sinterleme	17
2.3.1.1 Katı Hal Sinterlemesi	18
2.3.1.2 Sıvı Faz Sinterlemesi.....	20
2.3.2 Sinterlemeyi Etkileyen Parametreler.....	22
2.3.3 Sinterlemede Tane ve Gözenek Büyümesi	23
2.4 ALÜMİNANIN SİNERLENMESİ	26
2.5 ALÜMİNANIN SİNERLENMESİNDE KULLANILAN KATKILAR VE ETKİLERİ	27
3. METARYAL VE METOD	30
3.1 DENEY PROGRAMI	30
3.2 DENEYLERDE KULLANILAN MALZEMELER	33
3.2.1 Alümina.....	33
3.2.2 Krom Oksit.....	34
3.2.3.Titan Oksit.....	34
3.2.4 Magnezyum Oksit	34
3.3 BİLEŞİM HAZIRLAMA.....	36
3.4 ŞEKİLLENDİRME.....	38
3.5 SİNERLEME.....	39
3.6 NUMUNELERE UYGULANAN TESTLER	40
3.6.1 Porozite, Birim Hacim Ağırlık ve Su Emme Deneyleri.....	40
3.6.2 Pişme Küçülmesi Ölçümleri	40

3.6.3 Üç Nokta Eğme Dayanımı	41
3.6.4 Taramalı Elektron Mikroskopu ile Mikroyapı İncelemeleri	41
4. BULGULAR.....	43
4.1 PIŞME KÜÇÜLMESİ.....	43
4.1.1 Katkısız Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ile % Pişme Küçülmesi Değerlerinin Değişimi.....	44
4.1.2 Krom Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Pişme Küçülmesi Değerlerinin Değişimi.....	45
4.1.3 Titan Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Pişme Küçülmesi Değerlerinin Değişimi.....	46
4.1.4 Magnezyum Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Pişme Küçülmesi Değerlerinin Değişimi	47
4.2 SU EMME.....	48
4.2.1 Katkısız Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ile Su Emme Değerlerinin Değişimi	49
4.2.2 Krom Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Su Emme Değerlerinin Değişimi	50
4.2.3 Titan Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Su Emme Değerlerinin Değişimi	51
4.2.4 Magnezyum Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Su Emme Değerlerinin Değişimi	52
4.3 GÖRÜNÜR GÖZENEKLİLİK	53
4.3.1 Katkısız Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ile Görünür Gözeneklilik Değerlerinin Değişimi	54
4.3.2 Krom Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Görünür Gözeneklilik Değerlerinin Değişimi.....	55
4.3.3 Titan Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Görünür Gözeneklilik Değerlerinin Değişimi.....	56
4.3.4 Magnezyum Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Görünür Gözeneklilik Değerlerinin Değişimi.....	57
4.4 BİRİM HACİM AĞIRLIĞI	58
4.4.1 Katkısız Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ile % Birim Hacim Ağırlık Değerlerinin Değişimi	59
4.4.2 Krom Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile % Birim Hacim Ağırlık Değerlerinin Değişimi	60
4.4.3 Titan Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile % Birim Hacim Ağırlık Değerlerinin Değişimi.....	61
4.4.4 Magnezyum Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile % Birim Hacim Ağırlık Değerlerinin Değişimi ..	62
4.5 ÜÇ NOKTA EĞME DAYANIMI	63
4.5.1 Katkısız Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ile Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerlerinin Değişimi	64
4.5.2 Krom Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerlerinin Değişimi ..	65
4.5.3 Titan Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerlerinin Değişimi ..	66

4.5.4 Magnezyum Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerlerinin Değ	67
4.6 SEM İLE MİKROYAPI ANALİZİ	68
4.6.1 Katkısız Numunenin SEM Analizi	68
4.6.2 Krom Oksit Katkılı Numunenin SEM Analizi.....	69
4.6.3 Titan Oksit Katkılı Numunenin SEM Analizi.....	70
4.6.4 Magnezyum Oksit Katkılı Numunenin SEM Analizi	71
5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	72
KAYNAKLAR	74
TEŞEKKÜR.....	76
EKLER.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Bayer Prosesi Akım Şeması	9
2.2 Fabrika Akım Şeması	11
2.3 Alüminyum Hidroksitlerin Termal ve Hidrotermal Değişimleri.....	13
2.4 Alüminanın Tane Yapısı.....	15
2.5 Alüminanın Hegzogonal Kristal Yapısı ve Kayma Düzlemleri	15
2.6 Şematik Olarak Sinterleme Sistemi.....	17
2.7 Nikel Tozunun Sinterlenmesi Sırasında Boyun Oluşumu	17
2.8 Sinterleme Prosesi Haritası ve Kilit Proses Parametrelerinin Alt Bölümleri	18
2.9 Katı Hal Sinterlemesinin Aşamaları	20
2.10 Sıvı Faz Sinterlemesinin Aşamaları.....	21
2.11 Al_2O_3 'de Aşırı Tane Büyümesi Örneği.....	24
2.12 Al_2O_3 Tanesinin Hızlı Hareketi	24
2.13 Aşırı Sinterlemede, Katı Hal ve Sıvı Faz Sinterlemesiyle Sinterlenmiş Alüminalarda Yoğunluğun Düşmesi	25
3.1 a) Katkısız Al_2O_3 Çalışmasına Ait Deney Akım Şeması.....	31
3.1 b) TiO_2 ve Cr_2O_3 Katkılı Al_2O_3 'ün Çalışmalarına Ait Deney Akım Şeması	31
3.2 MgO Katkılı Al_2O_3 Çalışmasına Ait Deney Akım Şeması.....	32
3.3 TiO_2 Katkı Maddesinin XRD Analiz Sonucu.....	35
3.4 $MgCl_2.6H_2O$ Üretim Akım Şeması	35
3.5 Tek Yönlü Hidrolik Pres Görüntüsü.....	38
3.6	
NABERTHERM marka HT16/1750 Model Fırın	39

3.7	LEO 1430 VP Model SEM Cihazı	42
4.1	Katkısız Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Pişme Küçülmesi Değerleri	44
4.2	Katkısız ve Farklı Miktarlarda Cr_2O_3 İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Pişme Küçülmesi Değerleri Değişimi.....	45
4.3	Katkısız ve Farklı Miktarlarda TiO_2 İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Pişme Küçülmesi Değerleri Değişimi.....	46
4.4	Katkısız ve Farklı Miktarlarda MgO İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Pişme Küçülmesi Değerleri Değişimi.....	47
4.5	Katkısız Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değerleri	49
4.6	Katkısız ve Farklı Miktarlarda Cr_2O_3 İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değerleri.....	50
4.7	Katkısız ve Farklı Miktarlarda TiO_2 İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değerleri.....	51
4.8	Katkısız ve Farklı Miktarlarda MgO İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değerleri.....	52
4.9	Katkısız Alümina Numunelerin Sıcaklığa Bağlı % Görünür Gözenek Değerleri.....	54
4.10	Katkısız ve Farklı Miktarlarda Cr_2O_3 İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Görünür Gözenek Değerleri	55
4.11	Katkısız ve Farklı Miktarlarda TiO_2 İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Görünür Gözenek Değerleri	56
4.12	Katkısız ve Farklı Miktarlarda MgO İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Görünür Gözenek Değerleri	57
4.13	Katkısız Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Birim Hacim Ağırlık Değerleri Değişimi	59
4.14	Katkısız ve Farklı Miktarlarda Cr_2O_3 İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Birim Hacim Ağırlık Değerleri Değişimi	60
4.15	Katkısız ve Farklı Miktarlarda TiO_2 İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Birim Hacim Ağırlık Değerleri Değişimi	61
4.16	Katkısız ve Farklı Miktarlarda MgO İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Birim Hacim Ağırlık Değerleri Değişimi	62

4.17	Katkısız Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerleri Değişimi.....	64
4.18	Katkısız ve Farklı Miktarlarda Cr_2O_3 İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerleri Değişimi	65
4.19	Katkısız ve Farklı Miktarlarda TiO_2 İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerleri Değişimi	66
4.20	Katkısız ve Farklı Miktarlarda MgO İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerleri Değişimi	67
4.21	1600 °C’ de Sinterlenen Katkısız Alüminanın Mikroyapısı	68
4.22	1600 °C’ de Sinterlenen ve %0,5 gr Cr_2O_3 Katkılı Alüminanın Mikroyapısı.....	69
4.23	1600 °C’ de Sinterlenen ve % 6 mol TiO_2 Katkılı Alüminanın Mikroyapısı.....	70
4.24	1600 °C’ de Sinterlenen ve %0,05 gr MgO Katkılı Alüminanın Mikroyapısı.....	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 İleri Teknoloji Seramiklerinin Fonksiyonlarına Göre Sınıflandırılması	4
2.2. İleri Teknoloji Seramiklerinin Malzemeye Göre Sınıflandırılması.....	4
2.3 Alümina Seramiklerin Kullanımı ve Özellikleri.....	6
2.4 Alüminyum Hidroksitlerin Değişim Koşulları	13
2.5 Klasik Sinterleme Aşamaları	18
2.6 Sinterleme Prosesini Etkileyen Faktörler ve Etkileri.....	23
3.1 Seydişehir Alüminasının Komple Kimyasal Analiz Sonuçları.....	33
3.2 Krom Oksitin Teknik Özellikleri.....	34
3.3 Hazırlanan Toz Kompozisyonlarındaki Katkı Madde Miktarları.....	36
4.1 Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranına Bağlı Olarak Numunelerin % Pişme Küçülmesi Değerleri	43
4.2 Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranına Bağlı Olarak Numunelerin % Su Emme Değerleri	48
4.3 Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranına Bağlı Olarak Numunelerin % Görünür Gözenek Değerleri	53
4.4 Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranına Bağlı Olarak Numunelerin Birim Hacim Ağırlık Değerleri	58
4.5 Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranına Bağlı Olarak Numunelerin Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerleri.....	63

1. GİRİŞ

Seramik ve seramiğe benzer malzemelerin kullanılması binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. Örneğin yapılan arkeolojik çalışmalar, seramik üretiminin M.Ö. 6500 yıllarına dayandığını göstermektedir (Geçkinli 1991). Günümüze doğru gelindiğinde, seramikler sahip olduğu üstün özelliklerinden dolayı daha fazla kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle son yıllarda seramikler konusundaki gelişmeler sayesinde yeni yapısal veya ileri teknoloji seramikleri üretilmektedir. Günümüz teknolojisi ile oluşan uygulamalar daha fazla performans gerektirdiği için, yeni malzemelere gerek duyulmuştur. Bunun sonucu olarak da hızla artan araştırmalar, konvansiyonel metallerin karşılayamadığı ortam koşullarını karşılayan yeni yüksek sıcaklık malzemeleri konusunda yoğunlaşmaktadır. Bu araştırmaların merkezindeki konular süper alaşımları, toz metalurjisini ve ileri teknoloji seramiklerini kapsamaktadır.

İleri teknoloji seramikleri; yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında pompa salmastraları, musluk ve vana contaları, tekstil sektöründe kullanılan iplik klavuzu, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, metalleri taşlamada kullanılan seramik diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanlarında kullanılmaktadır (Erkalfa vd. 1994).

Bu tez çalışması kapsamında çeşitli katkı maddelerinin [Cr_2O_3 , TiO_2 ve MgO ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)] Seydişehir Alüminasının sinterleme davranışına etkileri incelenmiştir. Alümina seramikleri için en yaygın kullanılan katkı maddeleri Cr_2O_3 , NiO , MnO_2 , TiO_2 ve MgO 'dir. Amacı i) sinterleme sırasında yoğunlaştırmayı arttırmak veya geciktirmek ii) mekanik özellikleri geliştirmektir. Bu ve buna benzer çalışmalar teknolojik gelişmelere paralel olarak daha yoğun ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen malzeme üretiminin gerçekleştirilmesini hedeflemektir (Erkalfa vd. 1994).

2. GENEL BİLGİLER

2.1 İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ

İleri teknoloji seramikleri, geleneksel seramiklerden hammadde, üretim yöntemleri ve mikroyapı açısından bariz farklılıklar göstermektedir. Geleneksel seramikler, doğal hammaddelerden üretilirken, ileri teknoloji seramiklerinin hammaddesi, işlem görmüş doğal hammaddeler veya sentetiktir. Bu şekilde malzeme, istenmeyen safsızlıklardan arındırılarak daha saf bir ürün meydana getirilebilmektedir. İleri teknoloji seramiklerin ayırıcı bir diğer özelliği, çok ince tozlardan üretilmeleridir. Öyle ki; 1µm' den daha küçük tozlar kullanılmakta ve böylece tamamen yoğun seramikler üretilmektedir. Bu nedenle, mekanik özellikleri son derece geliştirilebilmiştir. Bu parçaların en önemli özellikleri, yüksek sıcaklık kararlılığı, yüksek mukavemet ve sertlik, iyi bir aşınma ve korozyon dayanımı, düşük yoğunluk ve yüksek elektrik direncidir (Geçkinli 1991).

Bununla birlikte ileri teknoloji seramikleri çok kırılgan ve mikroskobik hatalara karşı çok duyarlıdırlar. Bu hataların en önemlileri; çatlak, gözenek ve inklüzyonlardır. Uygulanan gerilme karşısında plastik deformasyon özelliğine sahip sünek davranış gösteren metallere farklı olarak gevrek davranış gösteren seramiklerde, çatlama ve parçalanma ile önceden tahmin edilemeyen hasarlar oluşmaktadır. Bütün araştırmalar seramiklerdeki bu kırılganlığı giderme ve üretim hatalarını en aza indirmek için devam etmektedir.

Bir malzemeye uygulanan gerilme belirli bir değeri aştığında, o malzeme içinde dislokasyon hareketlerini başlatmaktadır. Kendine özgü yöntemlerle yapılan her mekanik deneyde, malzeme içindeki dislokasyon hareketlerinin zorluğu ölçülür. Bir metali oluşturmak için atomlar bir araya geldiklerinde, valans elektronlarını kaybederek elektron bulutu oluşturur. Metallerde bağ enerjisi, negatif elektron bulutu ile pozitif iyonlar arasındaki etkileşimden kaynaklanır ve metalik bağ bölgesel değildir. Eğer bir dislokasyon yapı içinde ilerlerse, kayma düzlemi altındaki atomların konumuna göre yer değiştirir. Fakat bu atomların yer

değişiminin elektron bulutu ile atom çekirdeği arasındaki metalik bağ üzerinde küçük bir etkisi vardır. Bu nedenle metalik bağda dislokasyon hareketi üzerine az bir engelleme olmaktadır.

Metallerin aksine, seramiklerdeki iyonik veya kovalent bağlar dislokasyon hareketine karşı yüksek direnç gösterirler. Seramiklerde oda sıcaklığında dislokasyon hareketini başlatabilmek için gerekli gerilme elastisite modülünün kesri şeklindedir. Bu değer $E/30$ mertebesinde dir. Seramiklerde şekil değiştirme ancak yumuşadığı yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır (Palacı 2001).

Seramikler, katıların en sertidir. Alümina ve silisyum karbür (SiC) bu özelliğinden dolayı yaygın olarak aşındırıcı uygulamalarında kullanılmaktadır. Aşındırıcı olarak kullanılan bu seramik malzemelerin sertlikleri, alaşımlandırılmış metallerin sertliklerinden daha yüksektir. Bu durum, artan sıcaklıklarda dahi seramikler lehinedir.

İleri teknoloji seramiklerinin sınıflanmasında genelde üç farklı kriter kullanılmaktadır. Bunlar uygulama alanına göre, yerine getirdiği fonksiyona göre ve malzemeye göredir. Uygulama alanlarına göre; elektrik/elektronik parçalar ve mekanik/yapısal parçalar diye ikiye ayrılmaktadır. Yerine getirdiği fonksiyona göre; elektriksel, mekaniksel, termal, kimyasal, optik, magnetik, biyolojik, ve nükleer olarak sınıflandırmaktadır. Bunlar içinde en önemli olan mekaniksel ve termal olanlardır (Çizelge 2.1). Malzemeye göre sınıflandırdığında temel olarak oksit ve oksit olmayanlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Oksitler tekli ve çoklu olabilmektedir. Oksit olmayanlar; karbürler, nitrürler ve borürler olarak sınıflandırılmaktadır. Çizelge 2.2' de ileri teknoloji seramiklerinin malzemeye göre sınıflandırılması ve özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 2.1 İleri Teknoloji Seramiklerinin Fonksiyonlarına Göre Sınıflandırılması

Fonksiyon	Özellik	Malzemeler	Uygulamalar
Mekanik	Sertlik	Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , WC, TiC ₂ , TiN	Kesme aletleri, kalıp içi, contalar, aşındırıcılar
	Aşınma direnci	ZrO_2 , Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4	Yataklar, contalar, roket uçları, iplik rehberi, kaplamalar, türbin kanatları, hassas cihaz parçaları
	Yüksek sıcaklık mukavemeti	SiC, Si_3N_4 , sialon, PSZ(kısmi stabilize zirkon)	Motor aksamı, türbin bıçakları, kaynak torç uçları, ısı dönüştürücüleri
Termal	Genleşme	$\text{LiAl}_2\text{SiO}_6$, SiO_2 , $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Geri dönüştürücüler, reküperatör, seramik-metal conta
	İletkenlik	ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, silikatlar	Isıl izolasyon, ısıtıcı eleman, refrakter
	Yanmazlık	Cam ve seramik fiberler, ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , BN, AlBO_3	Ateş güvenliği ve koruma, kompozit malzeme

Çizelge 2.2. İleri Teknoloji Seramiklerinin Malzemeye Göre Sınıflandırılması

Seramik Tipi	Örnekler
Oksitler	Al_2O_3 , Cr_2O_5 , Fe_2O_3 , MgO, ZrO_2 , BeO, Y_2O_3
Silikatlar	$2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$, $\text{MgO}.\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$
Karbürler	ZrC, TiC, VC, NbC, B_4C , SiC, WC
Nitrürler	BN, Si_3N_4 , AlN, SiAlON, TiN
Borürler	LaB_6 , TiB_2 , ZrB_2

2.2 ALÜMİNA BAZLI SERAMİKLER

Alümina, oksit esaslı seramik hammaddeleri arasında tüketimi en fazla olanıdır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısısal kararlılık ve korozyona dayanımı gibi üstün özellikleri yanı sıra düşük maliyeti alümina tüketimini artırmaktadır.

Alümina, yerkürede doğal olarak en fazla bulunan minerallerden olan boksit içinde bulunur. Dünya alümina üretiminin yaklaşık %92'si alüminyum metal üretiminde kullanılırken, geriye kalan %8'lik kısım ise ısıya dirençli dolgu malzemeleri, pigment, katalist, refrakterler, aşındırıcılar ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Bayer yöntemi neticesinde oluşan alüminyum hidroksitler, yapıdaki kristal suyunu uçurmak için yapılan kalsinasyon işlemleri sırasında birçok ara fazdan geçtikten sonra alfa veya gama formu olmak üzere iki kararlı nihai kristal yapıya ulaşırlar. Kristal yapısı sıkı paketlenmiş hekzagonal sistem olan alfa alüminanın ergime sıcaklığı 2053 °C' dir. Kristal yapı içerisinde alüminyum iyonlarının bulunduğu koordinasyon sayısı 6 olan sıkı paket pozisyonlarının 2/3'ü alüminyum iyonlarınca doldurulmuştur, 1/3'ü ise boş bulunmaktadır .

2.2.1. Alümina Bazlı Seramiklerin Kullanım Alanları

Değişik modifikasyonlarda alüminalar olmasına rağmen, ticari kullanım alanına sahip olanı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ' tür. Alümina seramiklerin özelliği içerdikleri alümina miktarının artmasıyla iyileşir. En arzu edilen kullanım %90 ve daha çok alümina içeriğidir. Alüminaya katkılar birçok nedenden dolayı yapılmaktadır. Bu nedenler şu şekilde sıralanabilir; a)üretim koşullarına karşı parça boyut toleransını arttırarak üretimi kolaylaştırmak, b)sinterleme sıcaklığını düşürmek, c)ucuz ve düşük saflıkta alümina kullanmak, d)presleme ve şekillendirme reolojisini kolaylaştırmak, ve e)son parça özelliklerini iyileştirmektir.

Ülkemizde de Seydişehir Alüminyum İşletmeleri'nde özellikle elek altı olarak tabir edilen alümina tam alfa yapısına dönüşmemiş ve özellikle Na içeriği yüksek

olduğundan yapısal seramik uygulamalarında doğrudan kullanılamamaktadır (Palacı 2001).

Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretimindeki imkanların gelişmesi ve araştırmalardan oluşan bilgi birikimi sonucu günümüzde alüminanın kullanım alanı önemli miktarda artmıştır. Bugün alümina özellikle yüksek sıcaklık fırınlarında geniş çapta kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik klavuzu olarak ayrıca, elektronik endüstrisinde, zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde kullanılmaktadır (Erkalpa vd. 1994). Alümina seramiklerin kullanımı ve özellikleri ile ilgili olarak gerekli bilgiler Çizelge 2.3’ te verilmiştir (Emrulloğlu 2002).

Çizelge 2.3 Alümina Seramiklerin Kullanımı ve Özellikleri

Alümina(%)	Kullanım/Parça	Özellikler
99.9	Aydınlatma ve reaktör teknolojisinde akkor tüpleri	Transparantlık Yüksek sıcaklığa direnç Na buharına kimyasal direnç
99.8	Tıbbi implantlar Krozeler İzaleasyon boruları	Kimyasal direnç Sınırlı porozite ve yüzey özellikleri Mukavemet
99.5	Altıklar İzaleasyon malzemeleri Yüksek voltaj iletkenleri Kaplamlar Vakum anahtar tüpleri Makine parçaları Kesici aletler Kağıt Kılavuzları Eğilme nozülleri	Yüksek sıcaklığa iyi direnç Mukavemet Elektriksel direnç Kimyasal direnç Düşük dielektrik sabiti Metallere katılabilme Aşınma direnci Sertlik Yüzey kalitesi
99.1-966	Pompalar, armatürler, sızdırmazlık diskleri, pistonlar	Aşınma direnci Korozyon direnci Yüzey kalitesi
B-Al ₂ O ₃	Na-S bataryalarında katı elektrodlar	İyon iletkenlik kabiliyeti

Alüminanın yüksek sertliği ve mekanik dayanımı çalışma esnasında aşınmaya maruz kalan makina elemanları ve mühendislik malzemeleri şeklinde olan kullanımını ön plana çıkarmıştır. Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının

başında pompa salmastraları, musluk ve vana contaları tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, tarım sektöründe kullanılan basınçlı sulama ve ilaçlama nozülleri, metalleri taşlamada kullanılan seramik taşlama diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanları sayılabilir. Alümina pazarı ABD için 1991 yılında 425 milyon dolardır, 2000 yılı için 720 milyon dolar tahmin edilmektedir. Kullanım alanlarına göre dağılım verilecek olursa; refrakter (%55), buji (%15), aşındırıcı (%15), seramik (%10), ve diğerleri (%5) olarak sıralanabilir (Palacı 2001).

2.2.2 Alümina Üretimi

2.2.2.1 Üretim Yöntemleri

Alümina üretiminde en çok kullanılan yöntemleri üç ana grupta toplamak mümkündür. Bunlar;

Asidik Yöntemler: Bu yöntemle elde edilen alümina saf değildir. Ayrıca, çok pahalı cihazlar gerektiğinden ve kullanılan asidin geri kazanımı çok zor olduğundan ekonomik değildir.

Elektrotermik Yöntemler: Çok fazla elektrik enerjisi tüketimi söz konusudur. Alüminanın yeterli saflıkta olmaması nedeniyle henüz uygulama alanı yoktur.

Bazik Yöntemler: Günümüzde yaygın olarak kullanılan bu yöntemde boksit, ısı ve basınç altında NaOH veya Na_2CO_3 ile reaksiyona sokulur ve sodyum alüminat çözeltisi elde edilir. Cevherdeki demir, titanyum ve kalsiyum oksitler bazik çözelti ile reaksiyona girmezler ve kalıntı olarak kalırlar. Silika ise kısmen reaksiyona girerek sodyum alümina silikat bileşiği oluşturur. Dolayısıyla, cevherin silika içeriğine bağlı olarak bir miktar alkali ve alümina kaybı söz konusudur. Bu

nedenle bazik yöntemlerde cevherin silis modülü yani $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ değeri çok önemlidir (Akgün 2003).

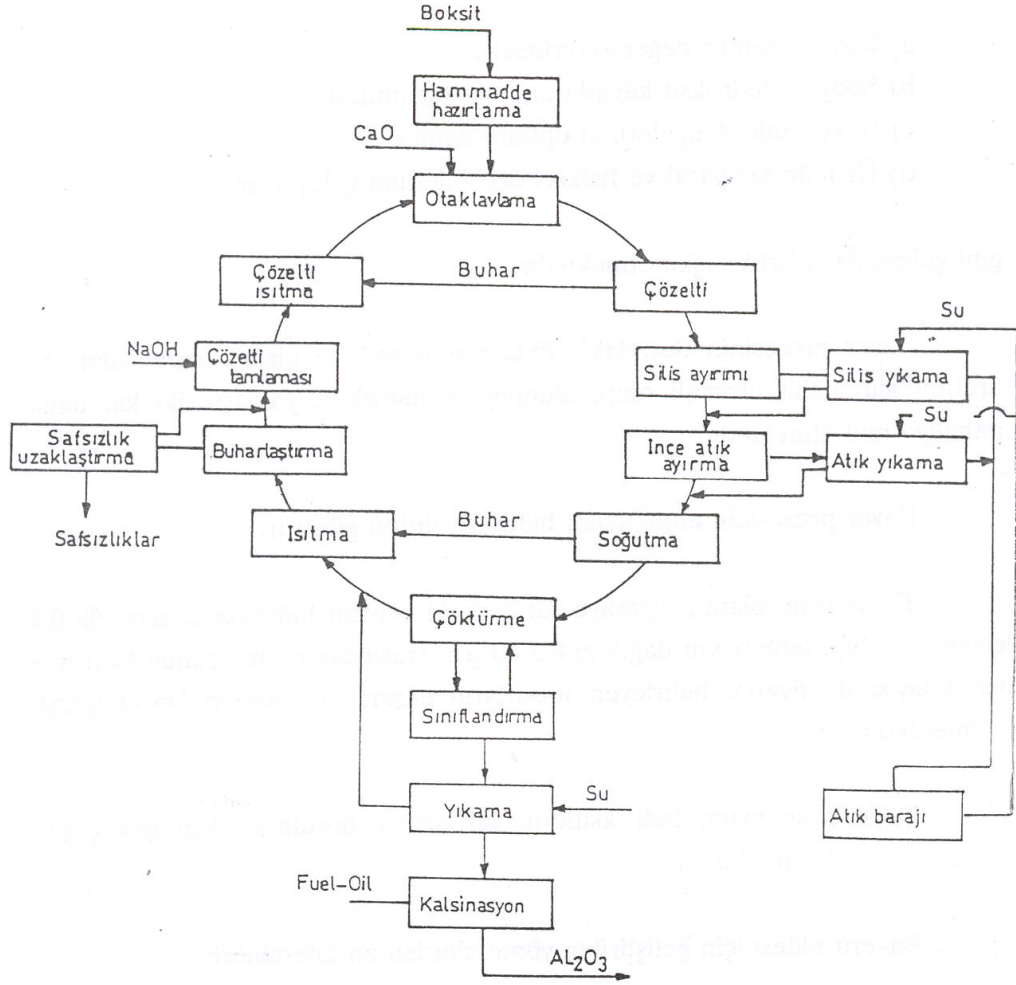
2.2.2.2 Bayer Prosesine Göre Üretim

Bu bölümde Seydişehir Alüminyum Tesislerinde, alümina üretimi için kurulan bölümler ve işlevleri anlatılmıştır. Bölümlerdeki çalışmaların anlatılması sonucu Bayer Prosesi' ne göre alümina üretimi de açıklanmış olacaktır.

Hammadde Hazırlama Bölümü: Bayer Sürecinin (Şekil 2.1) ekonomik olabilmesi için boksitin silis modülü ya 7 ya da 7' den büyük olmalıdır. Bu modüle göre hazırlanmış boksit cevheri kırıldıktan sonra yaş öğütme bunkerlerine gönderilir. Bilyeli değirmenlerde, hazırlanmış taze NaOH çözeltisiyle birlikte öğütmeye tabi tutulur.

Otoklav ve Kırmızı Çamur Hazırlama Bölümü: Karıştırıcılar, ön ısıtıcılar ve seyreltme karıştırıcılarında oluşan bu bölümün amacı, boksitteki Al_2O_3 ' ü sodyumla sıvı faza geçirmektir. İstenilen saflıktaki sodyum alüminat çözeltisi dekompozisyon bölümüne alınır. Katı faza (kırmızı çamura) ise yıkama işlemi uygulanarak atık barajına nakledilir.

Çamur, ön ısıtıcılarda ısıtıldıktan sonra otoklavda basınç altında (36 atm) ve indirekt buharla (235°C) ısıtılarak reaksiyona sokulur. Burada boksitteki Al_2O_3 , sodyum alüminat olarak sıvı faza geçer ve diğer bileşikler (demir, titanyum ve kalsiyum oksitler) katı halde kalırlar. Daha sonra ayırıştırıcılarda çözeltinin sıcaklığı ve basıncı düşürülür. Seyreltme karıştırıcılarında ise çözeltinin konsantrasyonu, çökmeyi kolaylaştıracak değere ayarlanır ve çözelti kırmızı çamur çöktürme tanklarına alınır. Çöktürme işleminden sonra alt kısımda kalan kırmızı çamur yıkanarak atık barajına pompalanır.



Şekil 2.1 Bayer Prosesi Akım Şeması

Ayrıştırma ve Hidrat Filtrasyonu Bölümü: Bu bölümde, işleme hazır hale getirilen alüminat çözeltisi aşılama hidratıyla $Al(OH)_3$ karıştırılır. Bu ürün , çöktürülüp filtre edildikten sonra kalsinasyon bölümüne sevk edilir.

Buharlaştırma Bölümü: Burada sürece zorunlu olarak suların çözeltiden ayrılması işlemi yapılır. Ayrıca, buharlaştırma sırasında ortaya çıkan sıcak sular kazan dairelerinde ve çeşitli evrelerde kullanılmak üzere diğer bölümlere beslenir.

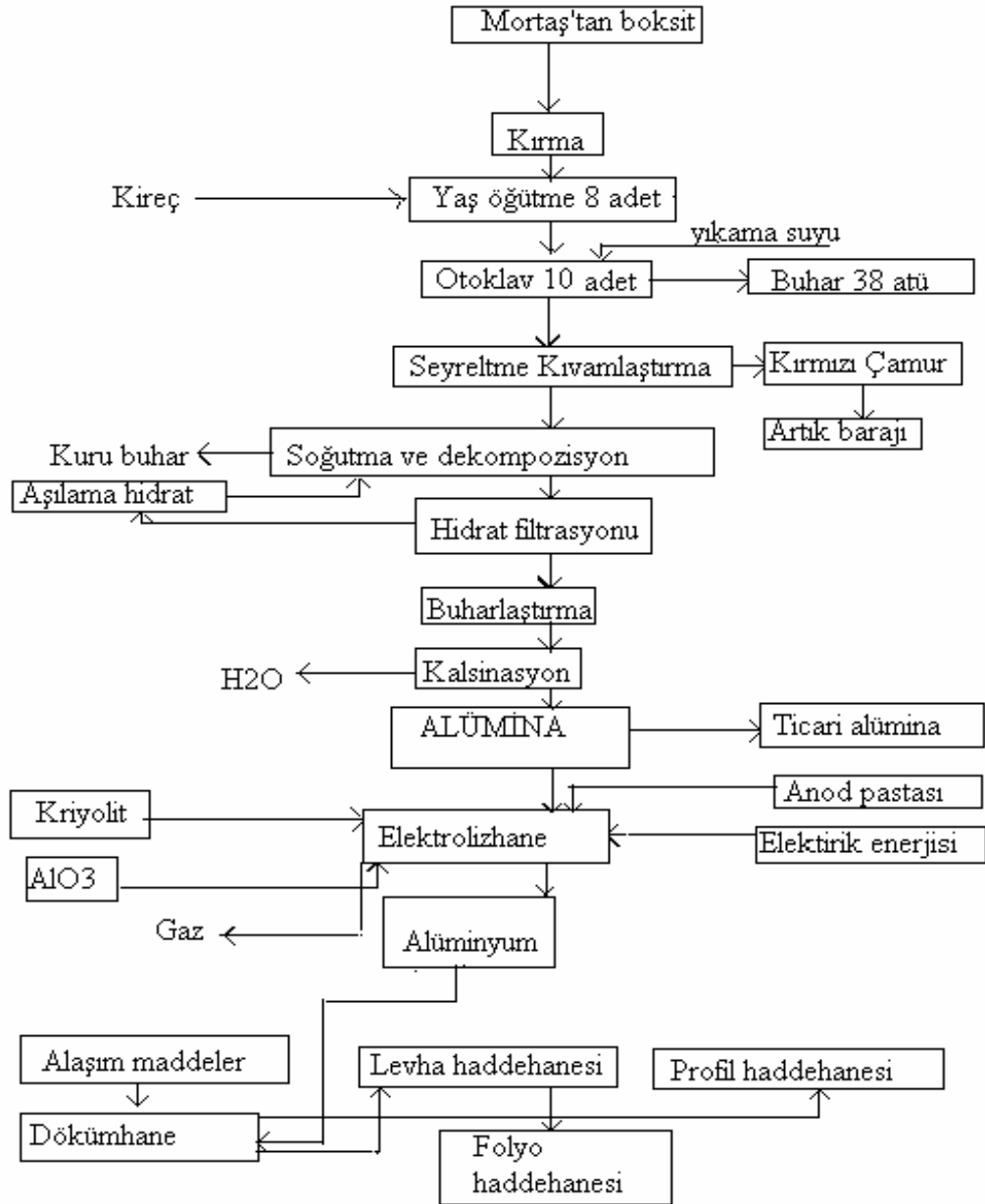
Kalsinasyon Bölümü: Yıkanmış hidrat, döner fırında 1250 °C’ de ısıtılma tabii tutulur. Sistemdeki su uzaklaştırılır ve alümina 1000 °C’ de fırından çıkar. Döner soğutucularda soğutulduktan sonra alümina depolarına sevk edilir. Üretilen 1 ton alümina veya 0,5 ton alüminyum metaline karşılık yaklaşık olarak 1 ton kırmızı çamur açığa çıkar. Başka bir deyişle Bayer Prosesi ile işlenen her 1 ton boksitin yaklaşık olarak % 40’ ı kırmızı çamur olarak atık formuna gelmektedir. Giderek artan alüminyum metali üretiminde kırmızı çamur olarak bu endüstrinin en önemli problemidir. Bu atık kostik soda ve alüminyum kaybına neden olduğu gibi, güneş ışığında kuruyup rüzgarla uçarak havayı kirletme ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Büyük miktarlarda açığa çıkan çamurun depolanması da ayrı bir sorundur (Akgün 2003).

2.2.2.3 Seydişehir Alüminyum Üretim Tesisleri

İlk kurulduğunda Etibank bünyesinde yer alan Eti Alüminyum Tesisleri, 1998 yılında Etibank’ın Eti Holding şeklinde yapılandırılmasından sonra bu Holding’e bağlı bir ortaklık statüsünde , “Eti Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü” olarak faaliyetini sürdürmektedir. Bu tesisler “boksitten folyoya” diye özetlenebilecek entegre yapısıyla, ilk hammadde olan boksitten uç ürün olarak çeşitli döküm ve hadde mamüllerini üreten dünyadaki tek tesistir. Fabrikaya ait akım şeması Şekil 2.2’ de verilmiştir (Metalurji Dergisi 1998). Eti Alüminyum A.Ş. bünyesinde 1 maden işletmesi ve 4 ana üretim fabrikası, 3 yardımcı üretim tesisi ve bu ünitelere mal ve hizmet temini sağlayan yardımcı, teknik ve idari-ticari faaliyetleri yürüten ihtisas birimleri görev yapmaktadır. Bu birimleri kısaca şöyle tanıtmak mümkündür:

- Eti Holding uhdesinde 7 adet ruhsatlı maden sahası bulunmaktadır. Bu sahalarda halen 36 milyon ton civarında boksit rezervinin var olduğu bilinmektedir. Yılda yaklaşık 400.000 ton boksit üretimi mevcut kapasite için yeterli olmaktadır.
- Boksit cevheri Bayer Prosesi olarak adlandırılan kimyasal esaslı bir teknikle işlenerek önce hidrat ve bundan da alüminyumun asıl

hammaddesi olan alümina üretilmektedir. Mevcut kurulu alümina üretim kapasitesi 200.000 ton/yıl seviyesindedir.



Şekil 2.2 Fabrika Akım Şeması

- Elde edilen alüminanın büyük bir bölümünden (120.000 ton) elektroliz yöntemiyle 60.000 ton sıvı alüminyum üretilmektedir. Bu yöntemin uygulanmasında ihtiyaç duyulan yardımcı hammadde niteliğindeki anot pasta üretimi de yine tesislerde yapılmaktadır.

- Üretilen bu 60.000 ton alüminyum, çeşitli alaşım metalleri ile işlenerek yaklaşık 65.000 ton külçe ve ingot üretilmekte ve piyasa taleplerine uygun olarak ülke alüminyum sektörüne satılmaktadır.
- Üretilen döküm ürünlerinin bir kısmı, mevcut haddehanelerde, yine piyasa talepleri doğrultusunda, profil, levha, rulo, şerit ve folyo şeklinde işlenerek piyasaya satılmaktadır.

Tesislerde bunların dışında yedek parça, el aletleri ve ekipmanların imal edildiği bir Makine ve Teçhizat Fabrikası; buhar üretiminin yapıldığı Buhar Ünitesi; basınçlı hava üretilen kompresörlerle Elektrik Enerji Yönetim Ünitesi; laboratuvarlar gibi yardımcı üretim birimleri entegre yapı içerisinde görev yapmaktadır.

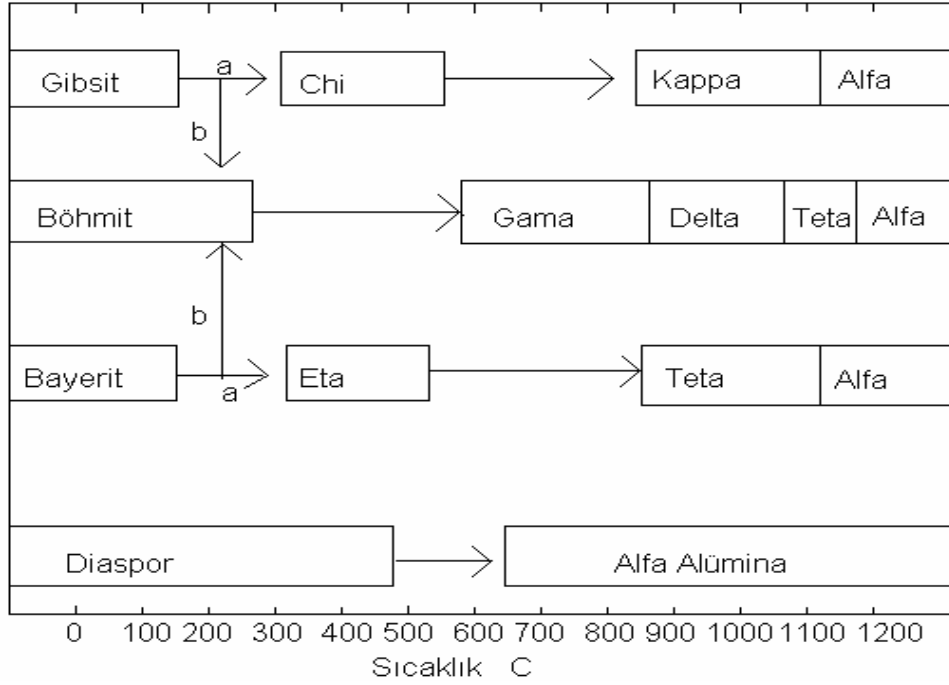
Bu teknik birimlerin yanı sıra, irili ufaklı toplam 21 yardımcı hizmet birimi daha kendi ihtisas sahalarında çalışmaktadır (Skorniakov 2002).

2.2.3 Alüminanın Yapısı ve Minerolojik Özellikleri

Alüminyum hidroksitlerin ısıtılmasında oluşan fazların genel adı “alümina” olup, 1000 °C nin altındakilere “aktifleştirilmiş alümina” denir. 1150 °C nin üzerindeki ısıtılmalarda ise kalsine edilmiş α -Al₂O₃ (korundum) oluşmaktadır. Bu iki sıcaklık arasındaki fazların adı “kalsine edilmiş β - Al₂O₃” olarak kabul edilmiştir. Kalsine edilmiş α alüminaya belirli işlemler uygulanarak “kesme (tabular) alümina” ve “erimiş (fused) alümina” elde edilebilmektedir. Şekil 2.3’ te alüminyum hidroksitlerin termal ve hidrotermal değişimleri verilmiştir (Emrulloğlu 2002).

Araştırmalar göstermiştir ki, fazların dönüşüm sırası ve cinsi başlangıç malzemesinin fazına, dönüşüm sıcaklığı ise atmosferdeki havanın nem miktarına ve malzeme içerisindeki safsızlıklara bağlıdır (Kurt 1999). Çizelge 2.4’ te Bayerit

ve Gibsite ait (a ve b yolları için) termal ve hidrotermal değişim koşulları özetlenmiştir (Maczura et al. 1981) .



Şekil 1.3 Alüminyum Hidroksitlerin Termal ve Hidrotermal Değişimleri

Çizelge 1.4 Alüminyum Hidroksitlerin Değişim Koşulları

Şartlar	Dönüşüm Yolları	
	Yol a	Yol b
Basınç	1 atm	>1 atm
Atmosfer	Kuru	Nemli
Isıtma Hızı	< 1K/min	>1K/min
Tane Boyutu	<10µm	>10µm

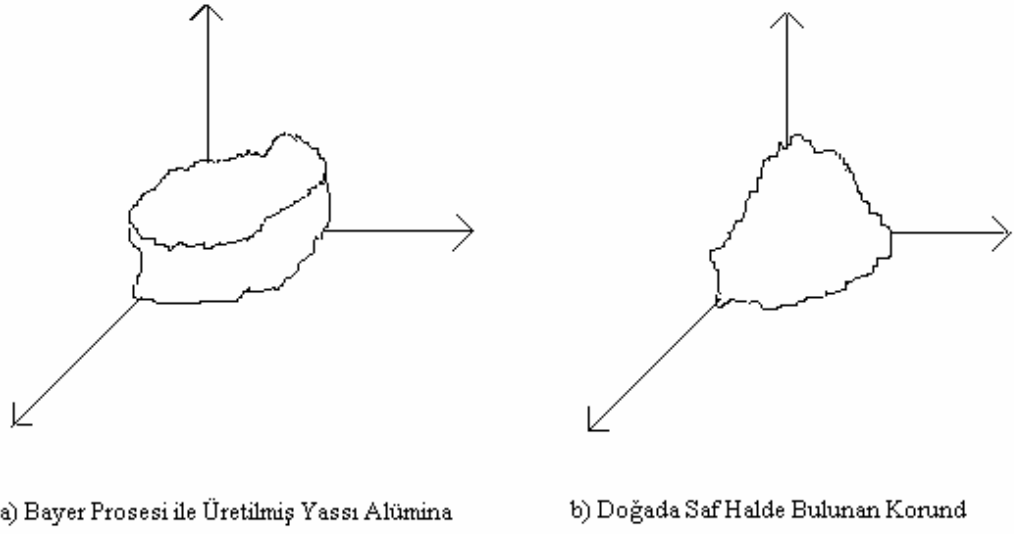
Bayer trihidratı kolayca böhmite, eta, teta ve alfa alüminaya dönüşür. Hidrotermal böhmit önce gama, delta, teta ve alfa alüminaya çevrilir. Bu isimlendirmeler X ışınları difraksiyonunda elde edilen değişik spektrumlara göre verilmiştir (Kurt 1999). Diaspor ~500 °C' de termodinamik olarak kararlı bir şekilde α - Al_2O_3 ' ü oluşturmaktadır. Gibsit veya bayerit son derece yavaş kurutulursa ~300°C' de suyunu terk etmektedir. Bu yolla işleme giren bu madde, χ - Al_2O_3 ' ü ve bu form da yaklaşık 800 °C' de κ - Al_2O_3 formunu meydana getirir. Daha sonra

1300 °C civarında çok yavaş işlenerek alümina elde edilir. Bu iki form, hidrotermal şartlar altında önce böhmit sonra diaspora dönüştürülebilmektedir (Palacı 2001). Erime noktasına kadar en kararlı faz hekzagonal kafes yapısına sahip α - Al_2O_3 olmasına rağmen, çeşitli katı çözeltileriyle ve diğer oksitlerle oluşan reaksiyonlar neticesinde değişik spinel ve diğer fazlar ile kafes yapıları da olabilmektedir. Bunlar; α -, β -, μ -, θ -, κ -, χ - Al_2O_3 şeklinde gösterilmektedir. Ancak α - Al_2O_3 endüstriyel kullanımda en fazla uygulaması olanıdır, α - Al_2O_3 koordinasyon sayısı 6 ve valansı 3' tür, birim kristal kafesinde taban yüzeyindeki atomlar arası mesafe 0.4758 nm ve kafes yüksekliği ise 1.2991 nm dir.

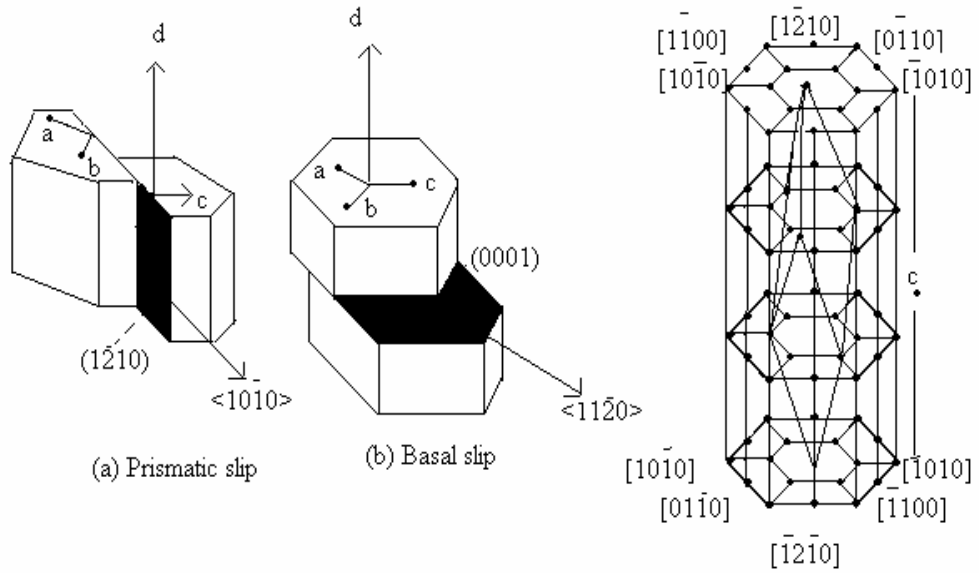
Alüminanın özellikleri doğrudan kristal yapıları ile ilişkilidir. Bayer prosesi ile elde edilen α alüminaların kristal yapıları ince hekzagonal plakalar ve nadir olarak üç köşeli plakalar halindedir. Plakaların kalınlığı değiştikçe kristal düzlemlerinde de değişiklikler olur. Kristallerin habit düzlemleri başlıca kalsinasyon sıcaklığı ve mineralizatörlerden etkilenir (Palacı 2001).

Klasik Bayer işlemiyle üretilmiş alüminaların tane şekilleri Şekil 2.4' de görüldüğü gibi plaka halinde olurken, doğada saf halde bulunan korund minerallerinin tane şekli ise tek kristalli blok halinde olmaktadır. Bu sayede aşındırıcı olarak da kullanılmaktadır. Daha önce de değinildiği gibi alfa-alüminadan yapılan seramikler (yüksek gerilim direnci, yüksek sıkıştırma direnci, yüksek sıcaklıklara dayanım, yüksek dielektrik direnci yüksek ısı geçirgenlik, ısıl şoka dayanıklılık, kimyasallara dayanıklılık ve sert aşındırıcı bu gibi) üstün özellikleriyle tercih edilmektedir.

Bu üstün özelliklerin asıl sebebi de kristal kafes yapısındanadır. Alfa - alüminanın en genel yapısı hekzagonal sıkı paket yapıda bulunmasıdır. Alüminyum atomları Şekil 2.5' te olduğu gibi hekzagonal kafesin köşelerinde yer alırken, oksijen atomları arayer atomları olarak kenarlara yerleşir. Aslen alüminanın yüksek mukavemet değerleri hekzagonal sıkı paket yapısından kaynaklanmaktadır. Deformasyonun gerçekleşeceği sınırlı kayma düzlemi vardır. Deformasyon, başlıca kayma ve ikizlenme yolu ile olmaktadır (Kırk 1974).



Şekil 2.4. Alüminanın Tane Yapısı



Şekil 2.5 Alüminanın Hegzagonal Kristal Yapısı ve Kayma Düzlemleri

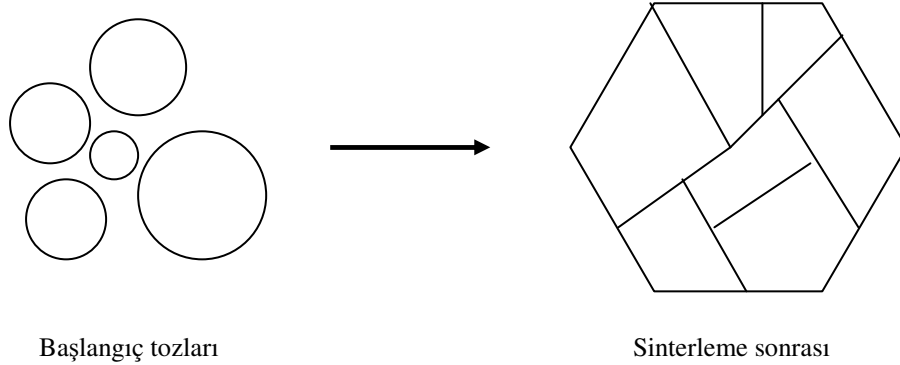
2.2.4 Alüminanın Mekanik Özellikleri

Alfa-alüminanın geleneksel porselen ve diğer tek oksitli seramik malzemelere (BeO, CaO, MgO, TiO₂, ZrO₂ v.b) göre gerek tek kristalli gerekse sinterlenmiş polikristal halde daha üstün mekanik özelliklere sahiptir. Alüminanın öğütme için bilinmesi gereken en önemli özelliği sertliğidir. Alüminanın tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden biri bu özelliğidir. Literatür bilgilerine göre sertliğin tanımını verecek olursak; sertlik; yapının sınırlı bir alanına konsantre olmuş dışsal mekanik kuvvetin batma etkisine karşı yapı yüzey tabakasının direnci olarak tanımlanmaktadır. İlk zamanlarda Mohs skalası olarak kullanılan sertlik ölçü birimi yerine, günümüzde batırma ucu şekline bağlı olarak Vickers, Knoop, Tukon ve Rockwell cinsinden ifade edilen sertlik birimleri kullanılmaktadır (Palacı 2001).

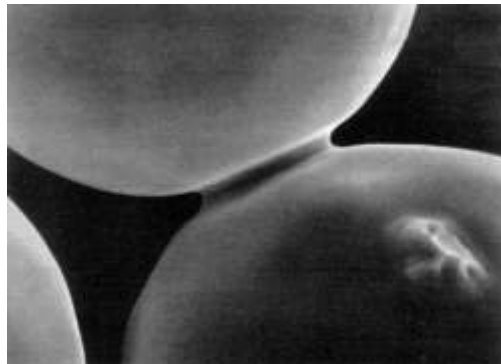
2.3 SİNERLEME TANIMI VE MEKANİZMALARI

2.3.1. Sinterleme

Sinterleme, toz halindeki malzemenin erime sıcaklığı altındaki bir sıcaklığa belli bir süre maruz bırakılarak tozların birbirlerine değdikleri noktalardan başlayarak kaynaşmasına denir (www.turkcadcam.net). Başka bir ifadeyle teknik terminolojide sinterleme terimi, metalik veya metalik olmayan anorganik tozlardan oluşan katı ürünlerin ergime sıcaklıklarının $\frac{1}{2}$ veya $\frac{3}{4}$ üne kadar ısıtılmaları anlamına gelmektedir. Bu işlem esnasında taneler farklı difüzyon mekanizmaları ile bir araya gelirler. Zamanla yapı içindeki boşluklar kapanır ve bu nedenle parçada çekmeler oluşur. Sonuçta yoğun bir yapı elde edilir. Genel olarak sinterleme mekanizması Şekil 2.6'daki gibi ifade edilir (Burke ve Rosolowski 2000).



Şekil 2.6 Şematik Olarak Sinterleme Sistemi



Şekil 2.7 Nikel Tozunun Sinterlenmesi Sırasında Boyun Oluşumunun İlk Safhaları



Şekil 2.8 Sinterleme Prosesi Haritası ve Kilit Proses Parametrelerinin Alt Bölümleri (Akgün 2003)

2.3.1.1. Katı Hal Sinterlemesi

Katı hal sinterlemesi; katı toz taneciklerinin hiç bir ikinci sıvı faz olmadan yoğunlaşmasıdır. Katı hal sinterlemesinin aşamaları, Çizelge 2.5 ve Şekil 2.9 'da verilmiştir. Şekil 1.9'da A)Yapışma: tozların arasında bağ (boyun) oluşması, B)Başlangıç: boyun büyümesi, C)Ara: gözeneklerin yuvarlaklaşması ve uzaması, D)Son: gözeneklerin küçülmesi ve yoğunlaşmasını ifade etmektedir.

Çizelge 2.5 Klasik Sinterleme Aşamaları

Aşama	Proses	Yüzey alan kaybı	Yoğunlaşma	Büyüme
Yapışma	Temas oluşturma	En az, eğer yüksek basınçta paketlenmediyse	Yok	Yok
Başlangıç	Boyun büyümesi	Belirgin, %50 kadar kayıp	Başlangıçta küçük	En az
Ara	Gözenek yuvarlaklaşması ve uzaması	Neredeyse açık gözeneklerin tamamının kaybı	Belirgin	Tane ve gözenek çapında büyüme
Son	Gözenek kapanması ve son yoğunlaşma	Önemsiz kayıp	Yavaş ve nispi olarak en az	Kapsamlı tane ve gözenek büyümesi

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

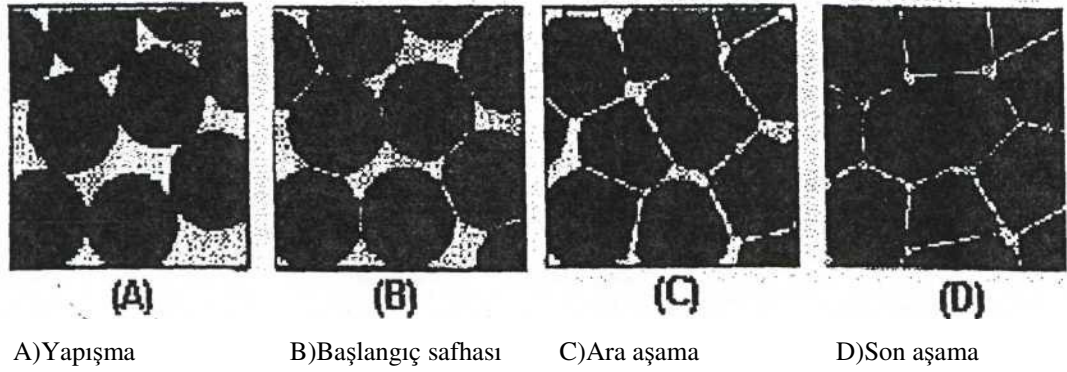
Boyun büyümesi sinterlenen kütle içerisinde malzeme taşınımını gerektirir, fakat gözeneklerde azalma olmaz. Yani kütlede büzülme olmaz ve gözeneklerin devamlılığını etkilemez. Şekil 2.7' de Nikel tozunun sinterlenmesi sırasında boyun oluşumu görülmektedir.

Gözenek kanallarının yuvarlaklaşması ve uzamasında gözenek yüzeylerinden boyun kısmına malzeme (kütle) taşınımıyla gözenekler daha yuvarlaklaşır ve kanallara doğru uzar.

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

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

Sinterlemede parçaların atomik hareketleri genelde yayınma ağırlıklı oluşmaktadır. Pişirme sırasında birçok kütle taşınım olayı gerçekleşmesine rağmen en önemli ve belirgin olan, yüzey ve hacimsel taşınım olmaktadır. Yüzey taşınım; buharlaşma-yoğunlaşma, yüzeysel yayınma ve yayınma taşınmasıdır. Hacim taşınım ise latis yayınması, tane sınırı yayınması ve plastik akıştır. Hacimsel taşınım yoğunlaşmayı yani büzülmeyi gerçekleştirirken yüzeysel taşınım kaynaşmayı sağlayıcı ve tozlar arasındaki bağları kuvvetlendirici etki yapar. Sinterleme aşamasına yardımcı olmak ve/veya taneleri kontrol etmek için tozlara bir takım ilaveler yapılmaktadır. Bunlar istenilen kristal yapıyı stabilize ediciler veya yapı özelliklerini iyileştiricilerdir.



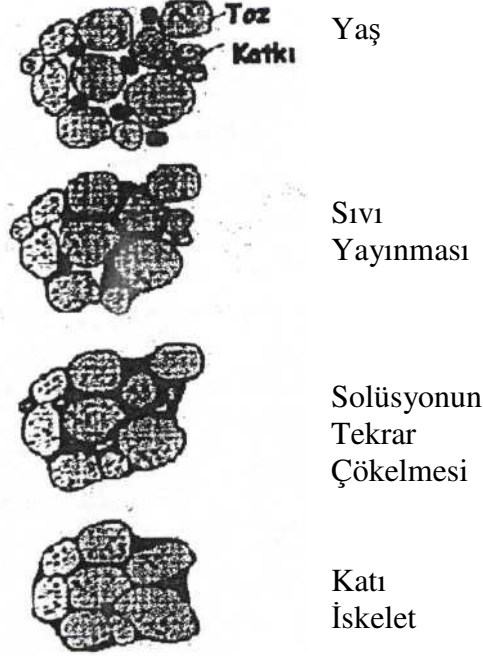
Şekil 2.9 Katı Hal Sinterlemesinin Aşamaları

2.3.1.2. Sıvı Faz Sinterlemesi

Katkıların bir kısmı düşük sıcaklıkta sıvı faz oluşturmasıyla sinterlemenin hızlandırılmasını sağlamaktadır (Şekil 2.10). Katkılarla toz yüzeylerinde sıvı faz oluşturmanın gerektiği hızlı sinterlenebilmeye, bir de basınç eklenirse çok daha yoğun parçalar üretmek mümkündür. Sıvı faz sinterlemesi; sinterleme sıcaklığında bir ya da birden fazla elemanın sıvı faz oluşturmasıdır. Sıvı faz sinterlemesinde şu koşullar oluşmalıdır; 1)Sinterleme sıcaklığında katı ve sıvı faz uzun bir süre bulunmalıdır, 2)Katı fazın sıvı faz içerisinde sınırlı bir çözünürlülüğü olmalı, 3)Sıvı faz miktarı boyutsal değişimi minimum tutacak kadar az; fakat istenilen yoğunluğu sağlayacak kadar fazla olmalıdır, 4)Hızlı yoğunlaşmayı sağlamak için katı faz tozları oldukça küçük olmalıdır, 5) Sinterlemede katı faz taneleri tamamen sıvı faz ile çevrelenmelidir.

Sıvı faz sinterlemesinin üç temel aşamasından 1. aşamada (tekrar düzenlenme veya sıvı akışı) sıvı faz içinde taneler önemli ölçülerde hareket etmektedir. Bu hareket tanelerin tekrar düzenlenmesini ve yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Sıvı faz, şekil verilmiş parçadaki gözeneklerin içine akar ve katı taneleri taşıyarak bu boşlukların yerini alır. Katı hal yayınımlı ya da sıvı faz yayınımlı ve bir fazın diğer bir faz içinde çözünürlülüğü bu aşamada hiç rol oynamaz. Bu aşamada itici

kuvvet yüzey enerjileri veya gerilmeleri yardımıyla sağlanır ve sıvının katıyı ıslatması gerekir.



Şekil 2.10 Sıvı Faz Sinterlemesinin Aşamaları

İkinci aşama (çözünme ve tekrar çökme) sadece katı fazın sıvı faz içerisinde çözünürlüğü varsa olur. Bu aşamada yoğunlaşma olur, fakat yoğunlaşma hızı birinci aşamaya göre daha azdır. Katının dışbükeyliği arttıkça (yani toz boyutu küçüldükçe) sıvı içindeki katı çözünürlüğü artar ve bunun sonucunda büyük tozlar daha fazla büyüyerek yuvarlaşırlarken, küçük tozlar çözünerek kaybolurlar. Malzeme taşınımı, sıvı faz içerisinde yayınma ile hızlı bir şekilde olur.

Üçüncü aşamaya katı faz bağlanması adı verilebilir. Eğer sıvı fazın katı fazı ıslatması tamamlanmamışsa, katı taneler birbirlerine değerkler. Bu durumda katı fazın bir iskelet oluşturmaya yol açabilir. Bu durum sinterlemenin ilk aşamasında oluşursa, birinci aşamayı engeller ve hızlı yoğunlaşmayı önler. Bu katı faz sinterlenmesi ve ikinci aşamayla yoğunlaşmanın çok yavaş olacağı da buradan anlaşılır. Eğer sıvı faz, katı fazı ıslatmazsa, sıvı faz, sinterlenen

parçalardan dışarı çıkabilir ve parçanın üzerinde damlacıklar halinde görünür, buna terleme adı verilir. Eğer, sinterleme sıcaklığında sıvı katı içerisinde çözünüyorsa, maksimum çözünürlülük durumunda sıvı faz miktarı azalır ve tükenir. Eğer, bu çok çabuk olursa, gerçek sıvı faz sinterlenmesi ve yoğunlaşması olmaz.

2.3.2. Sinterlemeyi Etkileyen Parametreler

Sinterlemeyi etkileyen en önemli faktörler Çizelge 2.6' da görüldüğü gibi şöyle sıralanabilir; paketleme yoğunluğu, malzeme, toz boyutu, pişirme atmosferi, sıcaklık, zaman ve ısıtma hızı.

Toz paketlenmesi, şekillendirme yöntemine ve arzu edilen amaca yönelik olarak çok farklı miktarlarda olabilmektedir. Sinterleme açısından yüksek paketlenme arzu edilmektedir. İyi bir toz paketlemesinde gözenekler küçük çaplı, dar boyut dağılımlı ve yapı içerisinde homojen olmalıdır. Yüksek paketlenmede ulaşılan dar gözenek boyut dağılımı ve küçük gözenek çapı sayesinde sinterlemede tam yoğunluğa daha düşük sıcaklıkta ve hızlı olarak ulaşılmakta ve küçük tane yapılı ürün elde edilmektedir.

Bunun aksine, kümeleşmeler olmuş yapılarda kümeler arası boşluklar büyük olduğu için bunları yok etmek çok zordur. Sinterleme süresi ve sıcaklığın artması, bu büyük gözeneklerin bir kısmının daha da büyümesine yol açmaktadır. Toz kümecisi içindeki tozlar arası gözenekler çok küçük ve tozlar da bir birine çok yakın olduğu için sinterleme 1200 °C' de olurken, kümeciklerin birbirine bağlanmaları ve aralarındaki boşlukları gidererek makro yapıyı yoğunlaştırmaları 1550 °C civarında olmaktadır. Halbuki düşük paketlenme yoğunluğu olsa bile toz ve gözenek boyut dağılımı dar ve yapı içerisinde homojen olursa, bunları tam yoğunluğa sinterleme mümkün olmaktadır. Bu nedenle şekillenme sırasında maksimum toz paketlenmesi, homojen ve dar boyut dağılımlı gözenek yapısı elde

edilmelidir. Yapı içerisindeki büyük boşlukların sinterleme sonrası daha da büyüyerek malzemenin özelliklerini zayıflatacağı unutulmamalıdır (Palacı 2001).

Çizelge 2.6 Sinterleme Prosesini Etkileyen Faktörler ve Etkileri

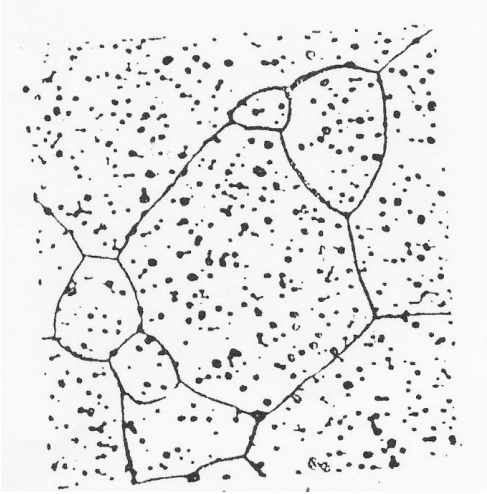
Sinterleme İşlemindeki Değişim	Etkisi
Toz boyutunun küçülmesi	Hızlı sinterleme Maliyet artar Yüksek safsızlık miktarı Tehlike artışı
Sürenin artması	Maliyet artar Tane büyümesi Verimlilik düşüşü
Sıcaklığın yükselmesi	Daha fazla büzülme Tane büyümesi Maliyet artar Düşük hassasiyet Özellikler iyileşir Fırın sınırlaması Gözenek büyümesi
Paketleme yoğunlunun yükselmesi	Daha az büzülme Küçük gözenek Yüksek son yoğunluk Düzenli boyutlar Yoğunluk gradyanı
Katkı ve alaşımda artış	Yüksek mukavemet Homojenlik problemi Yüksek sinterleme sıcaklığı
Sinterleme katkısı kullanmak	Hızlı sinterleme Düşük sinterleme sıcaklığı Kırılabilirlik Çarpılma Tane büyüme kontrolü

2.3.3 Sinterlemede Tane ve Gözenek Büyümesi

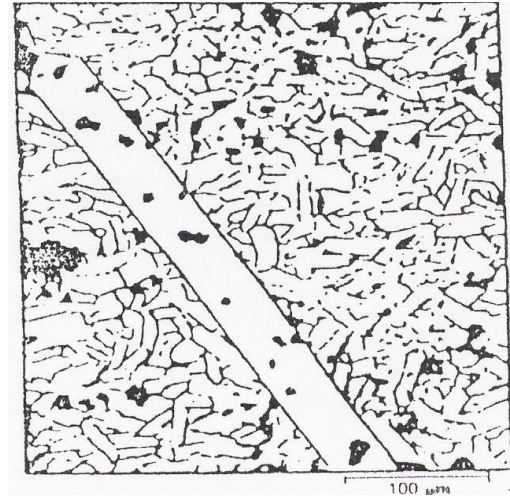
Sinterlemeyi etkileyen en önemli parametrelerden birisi sıcaklıktır. Sıcaklık artışıyla sinterlemenin arttığı çok açıktır, ancak gereğinden yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterlemede malzemelerin özelliklerinin iyileşmediği gibi aksine tane ve gözenek büyümesi ile zayıfladığı bilinmektedir. Bu nedenle sinterleme sırasında en önemli konu taneleri büyütmeden yüksek yoğunluğa ulaşmaktır. Bunun için iki ana çözüm vardır. Bunlar; yoğunlaşma hızını arttırma ve tane büyüme hızını yavaşlatmaktır. Yoğunlaşma hızı latis yayınması veya tane sınırı yayınmasını arttırarak yapılabilir. Tane büyüme hızını yavaşlatmak ise yüzey yayınmasını

azaltmak, buharlaşma-yoğunlaşmayı azaltmak veya latis yayınmasını ve tane sınır yayınmasını azaltmakla olabilir. Bunun için tane sınırı hareketini zayıflatıcı katkıları yapılmaktadır. Bunlar tane sınırlarında gözenekleri tutarak veya kendileri durarak tane sınır hareketini güçleştirirler.

Sırasıyla tane ve gözenek büyümesi incelendiğinde, tane büyümesi tane sınırının hareketiyle olmaktadır, bu nedenle artan sıcaklık ile tane sınır hareketinin artması tane büyümesine neden olmaktadır. (Tane büyümesine örnek olarak Şekil 2.11 ve Şekil 2.12 verilmiştir, Şekil 2.12’ de tek bir Al_2O_3 tanesinin nasıl hızlı hareket ettiği görülmektedir (Coble ve Burke 1963). Küçük toz tanelerin yüzey bükümlerinin fazla olmasından dolayı artan sıcaklığın yardımıyla büyük tanelere birleşerek onları büyütmektedir. Ancak, sinterlemenin ilk safhalarında tane büyümesi çok sınırlıdır. Bunun nedeni buharlaşma ve katı yayınıma için sıcaklığın çok düşük olmasıyla gözeneklerin tane sınırlarını kilitleyerek hareketlerini engellemesidir.



Şekil 2.11 Al_2O_3 ’de Aşırı Tane Büyümesine Örnek

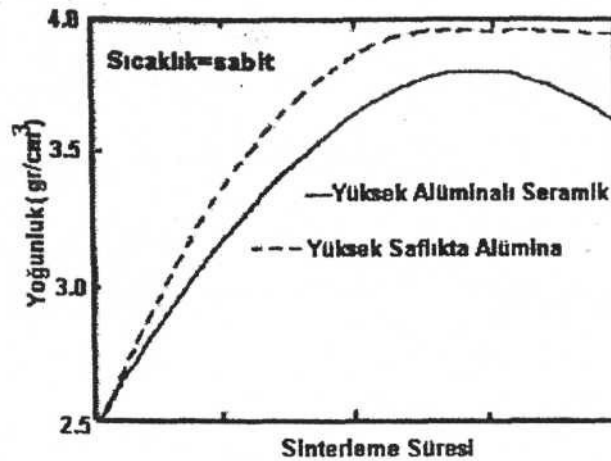


Şekil 2.12 Al_2O_3 Tanesinin Hızlı Hareketi

Yapıda toz dağılımı bir başka deyişle gözenek dağılımı homojen ve dar boyut aralığında olursa, sinterleme ve gözenek küçülmesi tüm noktalarda aynı anda olmaktadır. Böylece gözenekler tane sınırının hareket kabiliyetini zayıflatmaktadır. Bu tür yapılar homojen küçük taneli ve tam yoğun olmaktadır. Yoğunlaşmanın %90’ı tamamlandıktan sonra tane büyümesi çok hızlanmakta ve

gözenekler kapanmaktadır. Bu aşamadan sonra tanelerin büyümesini en fazla etkileyen tane sınırlarındaki katkısızlardır (Palacı 2001).

Gözenek büyümesinde, tane büyümesinde olduğu gibi en fazla büyüme en büyük gözenekte olmaktadır. Sinterlemenin son safhasında izole olmuş gözenekleri yok etmek çok zordur. Gözeneklerin yok edilmesi için tane sınırına doğru yayınma gerekmektedir, bu ise çok yavaş bir işlemdir. Aşırı sinterlemede (gereğinden yüksek sıcaklıkta veya gereğinden uzun sürede yapılan sinterlemede) gözenek büyümesiyle ortalama gözenek çapı büyürken gözenek adedi azalmaktadır. Gözeneklerin çaplarına göre yüzey bükümleri farklı olduğu için küçükler yok olarak büyükleri büyütür buna Ostwald olgunlaşması denmektedir. En önemlisi, bu gözeneklerin basınçlarını azaltmak için büyümeleri, toplamda yapının hacmini artırır. Sıcaklık artışıyla basınç artacağı için bu büyüme sıcaklık yükseldikçe da fazla olmaktadır. Şekil 2.13' de görüldüğü gibi aşırı sinterlemede vakum uygulanmamış ise gözeneklerin büyümesiyle hacim büyüdüğü için yoğunluk düşecektir. Bu düşüş yüksek saflıktaki alüminalarda çok az olurken yüksek alüminalı seramiklerde daha fazla olmaktadır. Gözenegin en büyüğü daha fazla büyüyeceği için yapıda büyük gözeneklerden kaçınılmalıdır.



Şekil 2.13 Aşırı Sinterlemede, Katı Hal ve Sıvı Faz Sinterlemesiyle Sinterlenmiş Alüminalarda Yoğunluğun Düşmesi.

2.4 ALÜMİNANIN SİNERLENMESİ

Alüminanın tozları, tam yoğunluğa hava veya hidrojen atmosferi altında sinterlenebilmektedir. Tam saydam olarak ise 1600-1700 °C sıcaklıklarda kuru hidrojen altında ulaşılmaktadır. Genelde tane sınırı yayınması ile kontrol edilen boşluk hareketi ile yoğunlaşmaktadır, fakat sinterlemede yüzey yayınması esas etken olmaktadır. Tane boyutu, süre, sıcaklık, paketlenme yoğunluğu, katkıları ve ısıtma hızı gibi değişkenler sinterlemeyi etkilemektedir. Bunlara ilaveten %1 kadar MgO veya NiO katkısı sinterlemede tane büyümesine engellemektedir (Palacı 2001).

Yüzey yayınması ile olan tane büyümesini engellemek için, yüzey yayınmasının etkili olduğu aralığın hızla geçilmesiyle yapılan sinterlemelere “hız kontrollü ısıtma ile sinterleme” denilmektedir. 1200 °C' ye kadar hızlı ısıtılan ürün bundan sonra 1°C/dak ısıtma hızı ile 1300 °C' ye çıkarılıp orada 30 dakika bekletildikten sonra, hızlı olarak 1600 °C ye ısıtılır ve beklemeden soğumaya geçilir. 4-5 saat içinde 1600 °C' ye ısıtılmasıyla yapılan bu sinterleme işleminden sonra, 2µm çapında tane ve %99 yoğunluk elde edilmektedir. Bu yöntem için hidrojen en arzu edilen gaz atmosferi olmaktadır. Bu uygulamayla mikroyapı kontrol altına alınmakta, tane büyümesi önlenmekte, gözenek miktarı ve gözenek çapı küçültülmektedir. Bu yöntemle sinterlenmiş yüksek alüminalı seramiklerin %99.5-%99.8 saflıkta olanların mukavemeti 350-550 MPa arasında değişmektedir.

Kullanım amacına yönelik olarak alüminaya katkıları yapılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve üstün performans gereken durumlarda, tane büyümesini önleyici katkılarıyla katı hal sinterlemesi yapılmaktadır. Ancak yüksek sıcaklık uygulaması gerekmeyen ve üstün özellikler gerekmeyen durumlarda ekonomik nedenden dolayı sıvı faz sinterlemesi yapılmaktadır.

Sinterlemede yapıdaki safsızlıklardan dolayı çatlaklar ve diğer hatalar oluşmaktadır. Bunun yanında sinterlemedeki ısı ve yoğunluk gradyanları en

önemli hata oluşum nedenleridir. Büyük olan kümeler, çatlak, inklüzyon ve paketleme hataları sinterleme sırasında daha da büyümektedir. Hata boyutu 10-30µm' ye kadar büyüdüğünde yapının mukavemetini etkileyecek kritik boyuta gelmiş olur (Palacı 2001).

2.5 ALÜMİNANIN SİNERLENMESİNDE KULLANILAN KATKILAR VE ETKİLERİ

1960'lı yılların başından beri alüminanın sinterlenmesine çok sayıda katkı maddesinin etkisi araştırılmıştır. Alümina seramiklere çeşitli katkı maddelerinin ilave edilmesinin amacı sinterleme sırasında yoğunlaşmayı arttırmak/geciktirmek ve mekanik özellikleri geliştirmektir. Genellikle Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , MgO , TiO_2 ve MnO_2 gibi katkılar tek başına veya birkaçı bir arada olacak şekilde kullanılan en yaygın katkılardır (Erkalfa vd. 1994).

Katkıların ilavesi sonucu şu dört etki oluşur;

- 1) Katkı yoğunlaşmayı arttırır, tane büyümesini önler(MgO)
- 2) Katkı yoğunlaşmayı arttırır, tane büyümesini kolaylaştırır (TiO_2)
- 3) Katkı yoğunlaşmayı zorlaştırır, tane büyümesini önler(Ni_2O_3)
- 4) Katkı yoğunlaşmayı zorlaştırır, tane büyümesini kolaylaştırır(SiO_2).

Yapılan katkıların etkisi detaylı olarak incelenirse birçok değişik katkı maddesi içerisinde MgO en etkili olanlardan bir tanesidir. MgO katı hal sinterlenmesinde tane büyümesini bastırmak için katılmaktadır. MgO gözenekleri tane sınırlarına bağlayarak, tane sınırı hareketini zayıflatıp tane büyümesini önlemektedir. Böylelikle daha küçük tane yapılı alümina elde edilmektedir. Ancak MgO miktarı %0.1' in altına düştüğü zaman belli bir doygunluğa ulaşmadığı için tane sınırlarında gözenek ve safsızlıkları tutamayacağı belirtilmektedir.

Cr_2O_3 ilavesiyle oluşan katı eriyikte; Al^{+3} 'ün yerini Cr^{+3} almaktadır. Bu değişimle oluşan kompozisyonlardan dolayı tüm yayınma akışları etkilenmektedir. Fazlar

arasındaki sınırdaki, gözenek oluşumu ile sınırın hareketi zorlaştığı için tane büyümesi önlenmektedir. Cr_2O_3 ' in Al_2O_3 ' ya yayılarak oluşturduğu homojenizasyon ancak sinterlemenin ilk safhalarında baskın olduğu ve küçük taneli yapılarda homojenizasyonun daha iyi olduğu bildirilmektedir (Palacı 2001). Farklı sıcaklıklarda ($1450\text{ }^\circ\text{C}$ - $1550\text{ }^\circ\text{C}$) sinterleme sonucu % 0,5-1,5 arasında yapılan Cr_2O_3 katkısı alümina ile katı eriyik yaparak tane büyümesini engellediği ve sinterlemeyi güçleştirdiği sonucuna varılmıştır. $1450\text{ }^\circ\text{C}$ de yapılan sinterlemede homojen mikroyapı görülmesine rağmen, saf alüminaya göre yoğunluğu düşürdüğü belirtilmiştir (Erkalfa vd. 1994). Yamaguchi; %90 ya da daha fazla Cr_2O_3 içeren Cr_2O_3 - Al_2O_3 seramiklerin bağıl yoğunluklarının karbon tozu içerisinde sinterlendikleri zaman %95' e kadar yükseldiğini göstermiştir (Hirata et al.2000). Bir başka çalışmada az miktarda (%2) Cr_2O_3 eklendiğinde alüminanın sertlik ve elastike modülünün yükseltildiği ve bununla birlikte kırılma mukavemetinin azaldığı belirtilmiştir (Riu et al. 2000).

MnO_2 katkısının şu şekilde sinterlemeyi artırdığı belirtilmektedir; MnO_2 , alüminayla katı eriyik yaparak, oluşturduğu oksijen boşlukları sayesinde yayınmayı kolaylaştırır ve yoğunlaşmayı artırır. Bu boşlukların oksijen tarafından doldurulmaması için oksijen kısmi basıncının düşük olması gerektiği belirtilmektedir. %0,5 -1,5 MnO_2 ilavesi ile yapılan sinterleme çalışmasında, $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye yapılan sinterlemelerde saf alüminada yoğunluk %93 iken, MnO_2 katkılılarda %97 yoğunluğa ulaşıldığı bunun üzerindeki sıcaklıklarda yapılan sinterlemelerde yoğunluğun iyileşmeyip aşın tane büyümesi olduğu bildirilmektedir (Erkalfa vd. 2001).

TiO_2 ilavesi yapıldığında Ti atomlarının Al atomlarının yerini alarak alümina içerisinde çözülmemektedir. Böylece, katı eriyik Al atomlarının hareketini zorlaştırmaktadır. Artan hacimsel latis yayılımı ile sinterleme ve tane büyümesi artmaktadır. Ağırlıkça %3' lük TiO_2 katkısının $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ve daha üstündeki sıcaklıklarda sertlikte önemli bir artışa neden olduğu ve bu sıcaklıkta teorik yoğunluğun sağlandığı belirtilmiştir. TiO_2 , MnO_2 katkısı ile karşılaştırıldığında

TiO₂' nin tane büyümesini daha etkili olarak ilerlettiği sonucuna varılmıştır (Erkalfa vd 1998).

ZrO₂ ile Al₂O₃ karışımının tane çapları daha küçük olmaktadır, ancak tane büyümesi önlenirken sinterlenmede engellenebilmektedir. %10 ZrO₂ ilavesi ile alüminanın tane büyümesinin önemli ölçüde etkilendiği bildirilmektedir. %15 ZrO₂ ilavesi ile 1550 °C' de yapılan sinterlemede %3.94 gözenek ve 1-2µm ortalama tane çapı olurken, 1600 °C' de 2-3µm ortalama tane çapı ile yoğunlaşmanın arttığı ancak 1650°C' de yoğunlaşmanın artmayıp sadece tanelerin büyüdüğü belirtilmektedir (Palacı 2001).

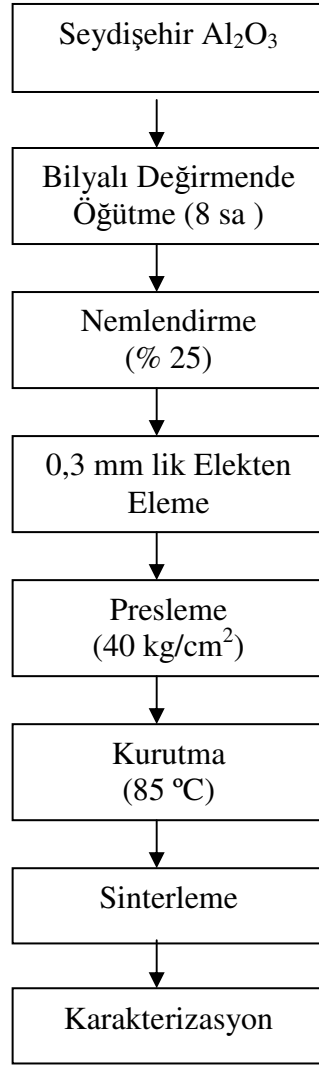
3. MATERYAL VE METOT

3.1. DENEY PROGRAMI

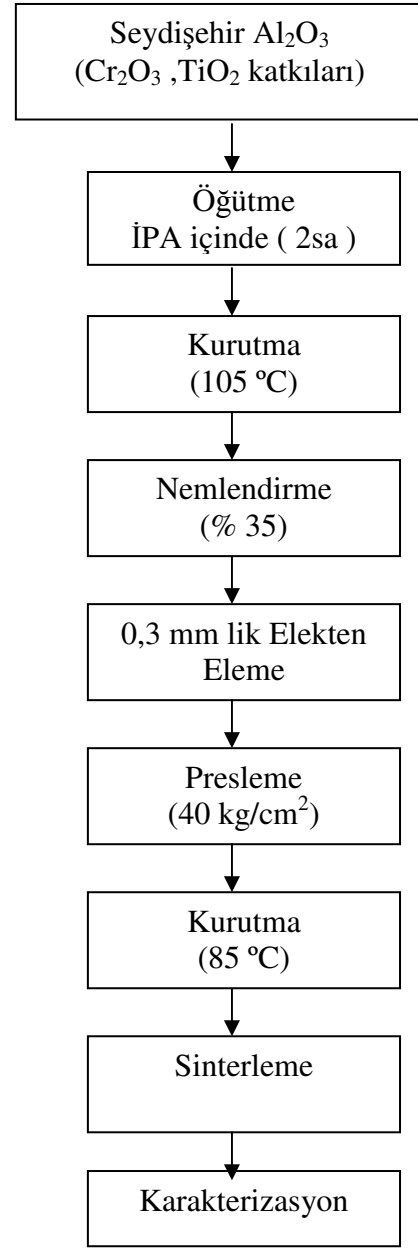
Bu çalışmada Seydişehir ETİ Alüminyum Tesislerinde üretilmiş, metalürjik kalitedeki alüminanın yoğunluğuna, mukavemetine, küçülme davranışlarına ve mikro yapısına çeşitli katkıların etkileri incelenmiştir.

Yapılan katkıların (Cr_2O_3 , TiO_2 ve MgO) etkileri incelenirken, saf ve katkılı alümina tozlarından kuru presleme yöntemi ile 40 MPa basınç altında şekillendirilen dikdörtgen çubuk şeklindeki numuneler kullanılmıştır. Elde edilen numuneler 7°C/dk sinterleme hızı ile 1500, 1550, 1600 ve 1650°C sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlenmiştir.

Sinterlenen numunelerin karakterizasyonu; pişme küçülmesi, porozite ve birim hacim ağırlık değerlerinin hesaplamaları, su emme deneyi, üç nokta eğme dayanımı ve mikroyapısal incelemeler ile yapılmıştır. Her bir katkı maddesine ait deney akım şeması Şekil 3.1 a, b ve 3.2' de verilmiştir.



(a)

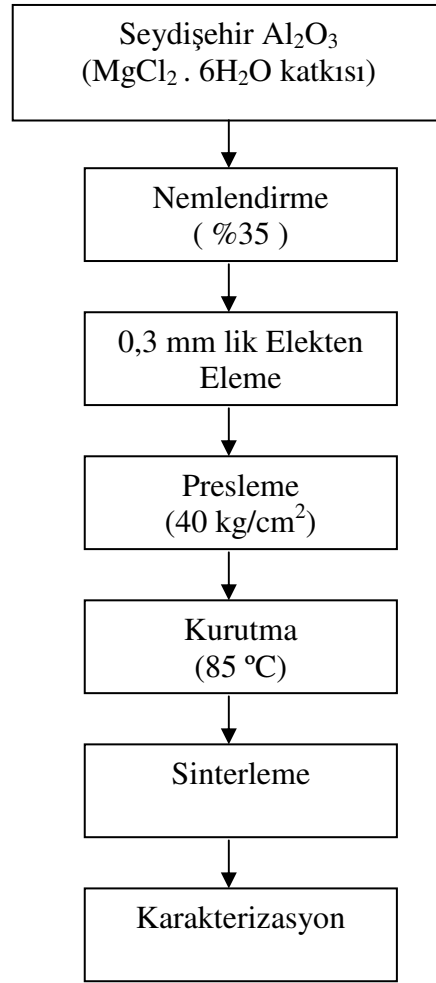


(b)

Şekil 3.1

a) Katkısız Al₂O₃ Çalışmasına Ait Deney Akım Şeması

b) TiO₂ ve Cr₂O₃ Katkılı Al₂O₃ 'ün Çalışmalarına Ait Deney Akım Şeması



Şekil 3.2 MgO Katkılı Al₂O₃ Çalışmasına Ait Deney Akım Şeması

3.2. DENEYLERDE KULLANILAN MALZEMELER

3.2.1 Alümina

Çalışmalarda kullanılan alümina, ETİ alüminyum tesislerinde üretilmiş metalürjik kalitede alüminadır. Alüminanın kimyasal analizi Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Seydişehir Alüminasının Komple Kimyasal Analiz Sonuçları

Bileşikler	ETİ Alüminyum % Ortalaması (1991)	Tübitak % Analizi	ETİ Alüminyum % Analizi (1999)
C	--	0,2	--
S	--	0,19	--
Ateş Zaiyatı	0,41	1,10	--
SiO ₂	0,02	0,52	--
Fe ₂ O ₃	0,017	0,01	0,027
Na ₂ O	0,42	0,2	0,40
TiO ₂	0,079	0,1	--
CaO	--	0,01	--
ZnO	--	--	--
P ₂ O ₅	0,001	--	--
V ₂ O ₅	0,0028	--	--
SO ₃	0,079	--	--
MnO	--	--	--
CuO	--	--	--
K ₂ O	--	0,005	--
Al ₂ O ₃	98,975	97,664	99,573
Mutlak Yoğ. (gr/cm ³)	3,52	--	--

3.2.2 Krom Oksit

Çalışmalarda kullanılan krom oksit (Cr_2O_3) , İshakoğlu Boya-Kimya Sanayi A.Ş. den alınan 651 kodlu ve yeşil renkli krom oksittir. Ürüne ait teknik bilgiler Çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Krom Oksitin Teknik Özellikleri

Fiziksel ve Kimyasal Yapısı	Limitler	Analiz Değeri
Kimyasal Özelliği	Cr_2O_3	-
Görünüş	Yeşil toz	Yeşil toz
pH (% 5 sulu çözeltide)	5.0 – 7.0	6.0
Nem (105 °C)	1.0 max	0.85
Suda çözünen tuzlar %	1.0 max	0.5
Yağ absorpsiyonu	15 – 25	17
Cr_2O_3 %	96 - 99	97
Tane büyüklüğü (325mesh) %	1.0 max	0.4
Yoğunluk gr/cm^3	5.0 + 0.5	5.2

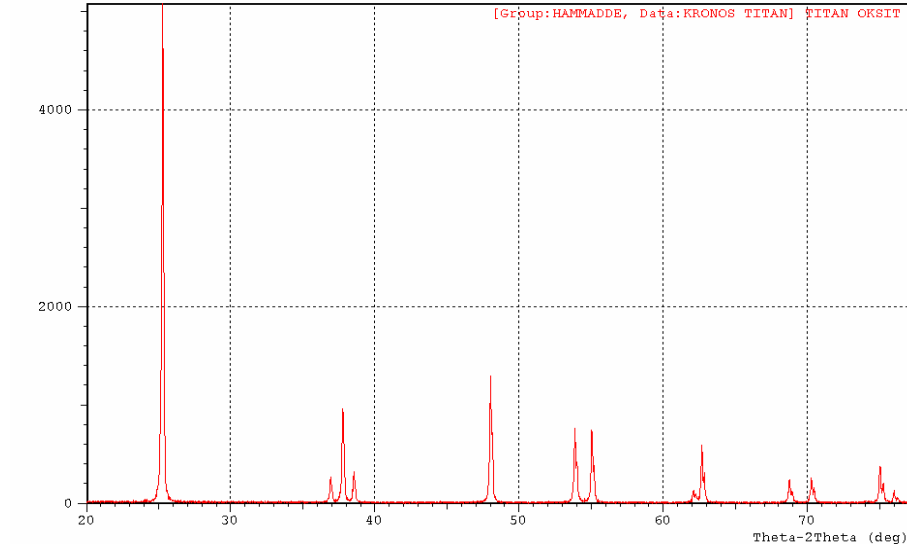
3.2.3. Titan Oksit

Çalışmada kullanılan titan oksit (TiO_2), KRONOS A.G. firması tarafından sentetik olarak üretilmiştir. Titan oksit EGEFERRO firmasından alınmış fakat fiziksel ve kimyasal analiz değerlerini içeren bilgiler firmadan alınamamıştır. Bölümümüzde sadece XRD analizi yapılabilmektedir. Yapılan XRD analiz sonucu Şekil 3.3’ te verilmiştir.

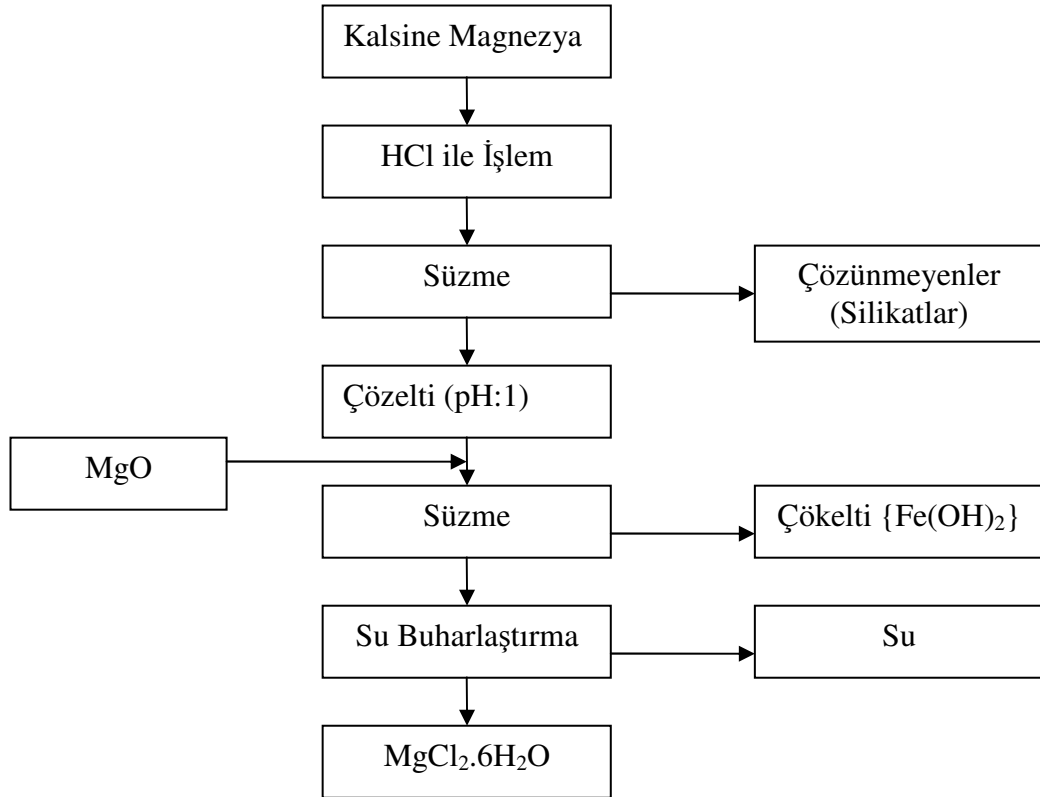
3.2.4 Magnezyum Oksit

Çalışma MgO katkı maddesi Al_2O_3 ’e az miktarda ilave edildiği için, MgO’ın alümina tanelerinin yüzeyine homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla

oksit yerine $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti okulumuzda kendi imkanlarımız doğrultusunda hazırlanmıştır. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ üretim akım şeması Şekil 3.4’ te verilmiştir.



Şekil 3.3 Kronos TiO_2 'in XRD Pikleri



Şekil 3.4 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Üretim Akım Şeması

3.3 BİLEŞİM HAZIRLAMA

Yapılan çalışmada, literatürde mevcut diğer çalışmalar göz önüne alınarak Seydişehir Alüminasına farklı miktarlarda Cr_2O_3 , TiO_2 ve MgO katkı maddeleri ilave edilerek sinterleme davranışları incelenmiştir. Hazırlanan toz kompozisyonlarındaki katkı madde miktarları Çizelge 3.3' te verilmiştir (ağ : ağırlıkça).

Çizelge 3.3' te görüldüğü gibi toz kompozisyonlarının hazırlanması dört farklı aşamadan meydana gelmiştir. İlk aşamada Seydişehir Alüminasına hiçbir katkı madde ilavesi yapılmamıştır. 1kg'lık saf alümina tozu, 8 saat boyunca bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütme sonucu alümina tozu, 0.3 mm'lik elekten elenerek şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.3 Hazırlanan Toz Kompozisyonlarındaki Katkı Madde Miktarları

DeneySEL Aşama	Katkı Maddesi	Katkı Miktarı	Al_2O_3 %
1	-	-	100
2	Cr_2O_3	ağ. %0,1	99.9
		ağ. %0,3	99.7
		ağ. %0,5	99.5
3	TiO_2	% 2 mol	98
		% 4 mol	96
		% 6 mol	94
4	MgO	ağ. %0.02	99.98
		ağ. %0.05	99.95
		ağ. %0.1	99.90

2. ve 3. aşamalarda katkı maddesi olarak Cr_2O_3 ve TiO_2 katkıları seçilmiştir. Cr_2O_3 katkısından ağırlıkça 0,1, 0,3 ve 0,5 oranlarında, TiO_2 katkısından ise %2,

4 ve 6 mol olmak üzere her bir katkı maddesinden 3'er kompozisyon hazırlanmıştır. Belirlenen her bir katkı maddesinden karışıma ne kadar katılacağı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Buna göre;

Ağırlıkça % 0,1 Cr₂O₃ katkısı için:

Ağırlıkça %0,1 Cr₂O₃, 1000gr Al₂O₃ için 1gr Cr₂O₃ demektir. Kullandığımız Cr₂O₃ hammaddesinin kimyasal analizi incelendiğinde %97'lik olduğu görülmektedir. Bu miktar baz alınarak hesaplamalar yapıldığında

$$\frac{100 \text{ gr da}}{x \text{ gr da}} = \frac{97 \text{ gr Cr}_2\text{O}_3 \text{ varsa}}{1 \text{ gr Cr}_2\text{O}_3}$$

x =1,03 gr Cr₂O₃ olarak bulunmuştur. Yani ağırlıkça %0,1 Cr₂O₃ katkısı için hammaddeden 1,03 gr alınması gerekmektedir. Tüm bu hesaplamalar ağırlıkça %0,3 ve 0,5 Cr₂O₃ için yapıldığında; %0,3 Cr₂O₃ için 3,09 gr ve %0,5 Cr₂O₃ için de 5,15 gr Cr₂O₃ olarak bulunmuştur.

% 2 mol TiO₂ katkısı için:

(m_A TiO₂ =80 gr, m_A Al₂O₃=102 gr) %2'lik TiO₂ %98'lik Al₂O₃'tür.

Ağırlıkça % 2 mol TiO₂= 80x2=160 gr

Ağırlıkça %98 mol Al₂O₃=102x98=9996 gr

TiO₂+ Al₂O₃=160+9996=10156gr (%)

TiO₂ için:160/10156= 0,0158.....%1,58 TiO₂

Al₂O₃ için:9996/10156=0,9843.....%98,43 Al₂O₃

Buna göre 1 kg karışım için; 984,3 gr Al₂O₃ ve 15,7 gr TiO₂ alınacaktır. Bu hesaplamalar TiO₂'nin diğer katkı miktarları için yapıldığında %4 mol TiO₂ için; 32 gr TiO₂ + 968 gr Al₂O₃, %6 mol TiO₂ için; 48 gr TiO₂ + 952 gr Al₂O₃ oranlarında karışım hazırlanacaktır.

Yukarıdaki hesaplamalar sonrasında kompozisyonlar ayrı ayrı 1 kg'lık toz karışımları halinde 750 ml'tik izopropil alkol ilavesiyle bilyalı değirmenlere konularak karıştırılmıştır. 2 saat boyunca karıştırılan bu toz kompozisyonları geniş tepsilere döküldükten sonra alkolün buharlaştırılması amacıyla etüvde 85 °C' de

24 saat kurutulmuştur. Kurutma sonrası topaklaşan tozlar 0.3 mm' lik eleklerden elenerek şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir.

Son aşamada ise katkı maddesi olarak MgO seçilmiştir. Az miktarda ilave edilen MgO' in alümina tanelerinin yüzeyine homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla oksit yerine $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti öğütülmüş haldeki alüminanın nemlendirme suyuna katılarak toz karışımları elde edilmiştir. Hazırlanan karışımlar daha sonra 0.3 mm'lik eleklerden elenerek granüle edilmiş ve şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir. Seçilen MgO katkı miktarına göre 1 kg'lık karışıma ne kadar $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ katılması gerektiği aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Buna göre:

Ağırlıkça %0,02 MgO için:

1 kg hammadde için 0,02 gr MgO + 99,98 Al_2O_3 alınmıştır.

$m_A (MgCl_2 \cdot 6H_2O) = 203,5 \text{ gr} \dots \dots MgO \cdot 5H_2O \cdot (HCl)_2$

40,3 gr MgO 203,5 gr ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) da varsa

0,2 gr MgO x

$x = 1,0099 \dots 1,01 \text{ gr } (MgCl_2 \cdot 6H_2O) \text{ bulunur.}$

Bu hesaplamalar ağırlıkça % 0,05 ve 0,1 MgO için yapıldığında; %0,05 MgO için 2,524 gr $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %0,1 MgO için 5,05 gr $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ oranlarında karışıma katılacaktır.

3.4. ŞEKİLLENDİRME

Hazırlanan toz karışımları sinterleme öncesi belirli miktarlarda nemlendirildikten sonra, Şekil 3.5' de görülen Şahinler (Konya) firmasına ait DP 775-30 model, tek yönlü hidrolik preste, 40 MPa' lık yük altında dikdörtgen çubuklar şeklinde preslenmiştir.



Şekil 3.5 Tek Yönlü Hidrolik Pres Görüntüsü

3.5. SİNERLEME

Sinterleme işlemi, NABERTHERM marka HT16/1750 model fırında, hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Sinterleme sıcaklığı olarak 1500, 1550, 1600 ve 1650 °C gibi dört farklı sıcaklık seçilmiş ve numuneler bu sıcaklıklarda 7 °C/dk ısıtma hızıyla 2 saat süre ile sinterlenmiştir.



Şekil 3.6 NABERTHERM Marka HT16/1750 Model Fırın

3.6. NUMUNELERE UYGULANAN TESTLER

3.6.1 Porozite, Birim Hacim Ağırlık ve Su Emme Deneyleri

Sinterleme sonrasında testlerin uygulanması için her bir kompozisyona ait olmak üzere dört farklı sıcaklıkta elde edilen numunelerinden 8'er adet alınmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda ortalama değerler bulunmuştur.

Porozite, birim hacim ağırlık ve su emme deneyinde su içinde kaynatma ve tartım alma yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemde;

- 110 °C'de etüvde sabit tartıma getirilmiş örneklerin tartımı alınır. (D)
- Örnekler tamamı su ile örtülü olacak şekilde saf suda asılı halde iki saat kaynatılır ve 12 saat suda bekletilir.
- Su içinde asılı durumda tartımlar alınır.(S)
- Sudan çıkarıldıktan sonra nemli bir bezle hafifçe suları alınır. (W)

Buna göre porozite (% P), birim hacim ağırlığı (B,gr/cm³) ve su emme miktarı (%S.E) aşağıdaki formülden hesaplanır (Evcin 2000).

$$\% P = [(W - D)] / [(W - S)] * 100 \quad (3.1)$$

$$B = D / (W - S) \quad (3.2)$$

$$\%S.E. = \frac{W - D}{D} \times 100 \quad (3.3)$$

2.6.2 Pişme Küçülmesi Ölçümleri

Sinterleme sonrasında pişme küçülmesini (L_S) bulmak için teste tabi tutulacak numunelerin sinterlenmemiş boyları (L_o) ve sinterlenmiş boyları (L) ölçülerek aşağıdaki formüle göre hesaplamalar yapılmıştır.

$$\% L_S = \frac{L_o - L}{L_o} \times 100 \quad (3.4)$$

3.6.3 Üç Nokta Eğme Dayanımı

Malzemenin mekanik dayanımını tayin etmek için her bir kompozisyona ait olmak üzere, dört farklı sıcaklıkta elde edilen numunelerinden 8'er adet alınmış ve okulumuz Seramik Mühendisliği laboratuvarında bulunan düzenekte teste tabi tutulmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda ortalama değerler alınmıştır. Herhangi bir hataya neden olmaması için numunelerin yüzeyleri zımparalanarak pürüzler giderilmiştir.

Deney mesnetlerinin tam ortasından, düzgün bir şekilde artan kuvvetin kırılma meydana gelene kadar uygulanması yolu ile yapılmıştır. Seçilen bütün numunelere üç nokta eğme dayanımı uygulandıktan sonra aşağıdaki formülден malzemenin dayanımı hesaplanmıştır. Ölçümler 0,05 mm hassasiyetli elektronik kumpasla yapılmıştır. Hesaplamalar boyunca mesnetler arası mesafe 3.5 cm alınmıştır.

$$f_o = \frac{3 P \cdot L}{2 b \cdot h^2} \quad (3.5)$$

f_o = eğilme dayanımı (kg/cm^2)

P = Kırılma anındaki kuvvet (kg)

L = Mesnetler arası açıklık (cm)

b = numunenin deney öncesi ölçülen genişliği (cm)

h = numunenin deney öncesi ölçülen yüksekliği (cm)

3.6.4 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Mikroyapı İncelemeleri

Mikroyapı incelemeleri için 1600°C ' de sinterlenen katkısız, % 0,5 gr Cr_2O_3 , %6 mol TiO_2 ve % 0,5 gr MgO katkılı alümina numuneleri seçilmiştir. Numuneler öncelikle Eskişehir Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Seramik Araştırma Laboratuvarı'nda altınla kaplanmış, daha sonra Afyon

Kocatepe Üniversitesi TUAM’ da bulunan SEM cihazında incelenmiştir. Şekil 3.7’ de incelemelerin yapıldığı SEM cihazı gösterilmektedir



Şekil 3.7 LEO 1430 VP Model SEM Cihazı

4. BULGULAR

4.1. PIŞME KÜÇÜLMESİ

Sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak numunelerin değişen pişme küçülmesi (%) değerleri Çizelge 4.1 'de verilmiştir.

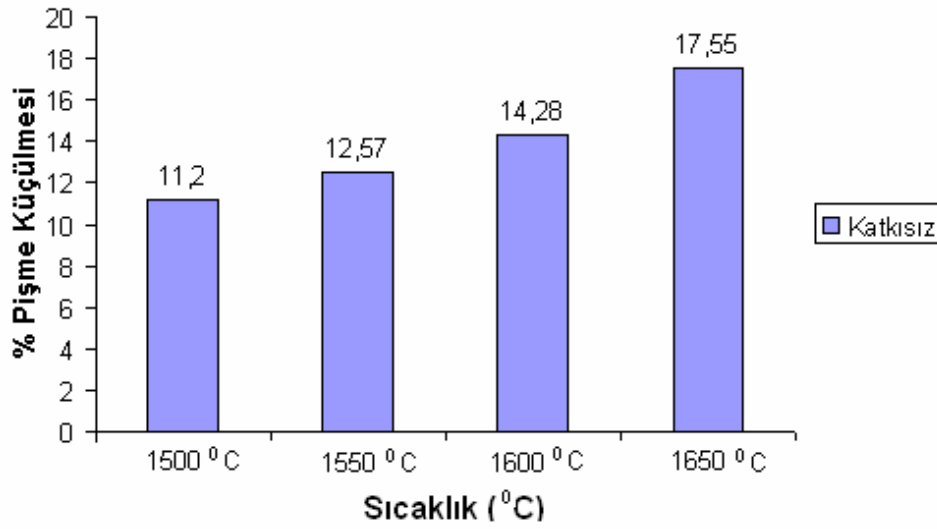
Çizelge 4.1 Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranına Bağlı Olarak Numunelerin % Pişme Küçülmesi Değerleri

Katkı Miktarı (%)	Sıcaklığı (° C)			
	1500 ° C	1550 ° C	1600 ° C	1650 ° C
Katkısız Al ₂ O ₃	11.20	12.57	14.28	17.55
0,1 gr Cr ₂ O ₃	10.02	11.29	13.60	15.84
0,3 gr Cr ₂ O ₃	8.90	10.67	12.44	14.57
0,5 gr Cr ₂ O ₃	10.4	11.36	14.97	16.23
2 mol TiO ₂	19.09	20.12	21.69	21.96
4 mol TiO ₂	21.50	21.86	22.12	23.32
6 mol TiO ₂	21.80	22.13	22.26	23.37
0,02 gr MgO	10.80	12.09	13.40	16.10
0,05 gr MgO	10.10	11.91	13.34	15.48
0,10 gr MgO	11.17	12.15	13.72	16.55

Çizelge 4.1 'de verilen değerler incelendiğinde artan sinterleme sıcaklığına paralel olarak pişme küçülmesi değerlerinde bir artma meydana geldiği görülmektedir. En yüksek pişme küçülmesi TiO₂ katkılı numunelerde meydana gelmiştir.

4.1.1. Katkısız Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ile % Pişme Küçülmesi Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş katkısız numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak pişme küçülmesi değerleri değişimi grafiği Şekil 4.1 'de verilmiştir.

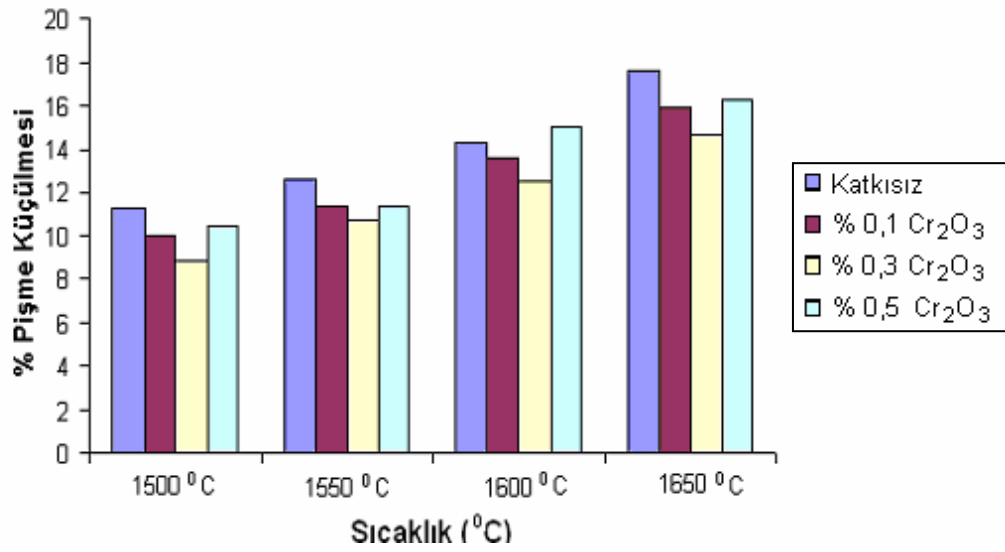


Şekil 4.1. Katkısız Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Pişme Küçülmesi Değerleri

Şekil 4.1 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülme değerlerinin arttığı görülmektedir. 1500 °C de % 11,20 olan pişme küçülmesi 1650 °C'de % 17,55'e yükselmiştir.

4.1.2. Krom Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Pişme Küçülmesi Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş krom oksit katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak pişme küçülmesi değerleri değişimi grafiği Şekil 4.2 'de verilmiştir.



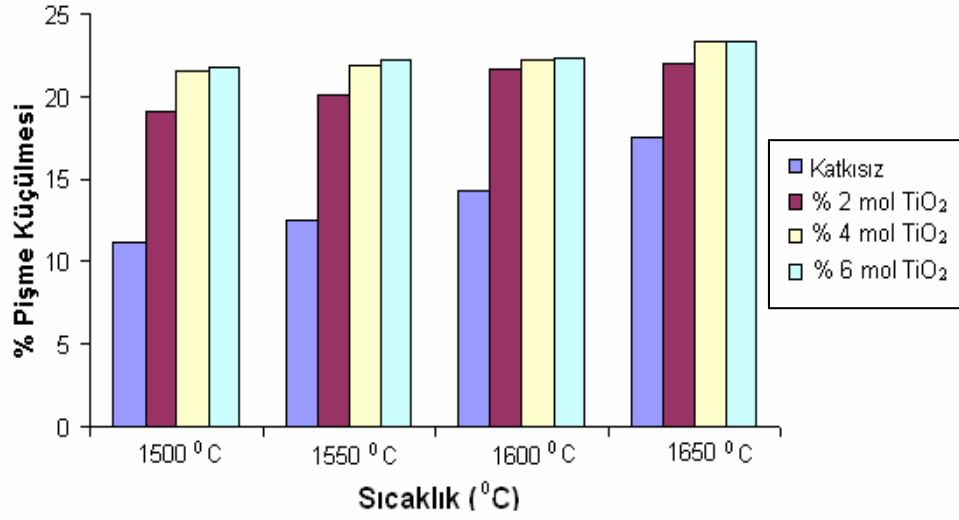
Şekil 4.2. Katkısız ve Farklı Miktarlarda Cr₂O₃ İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Pişme Küçülmesi Değerleri Değişimi

Şekil 4.2 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülme değerlerinin arttığı görülmektedir. Artışlar katkısız numunelerden daha az olmuştur. Bu sonuçlar krom oksit katkılı numunelerin katkısız numunelere göre daha fazla toplam gözenek içerdiğini göstermektedir.

Katkı miktarı arttıkça pişme küçülmesi değerlerinde ağırlıkça %0.1 Cr₂O₃ 'den %0.3 Cr₂O₃'e geçişte bir düşme ve sonra tekrar yükselme görülmüştür. Buna rağmen toplam küçülme değerleri katkısız numuneye göre daha az olmuştur.

4.1.3. Titan Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Pişme Küçülmesi Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş titan oksit katkılı numunelerin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak pişme küçülmesi değerleri değişimi grafiği Şekil 4.3 'de verilmiştir.



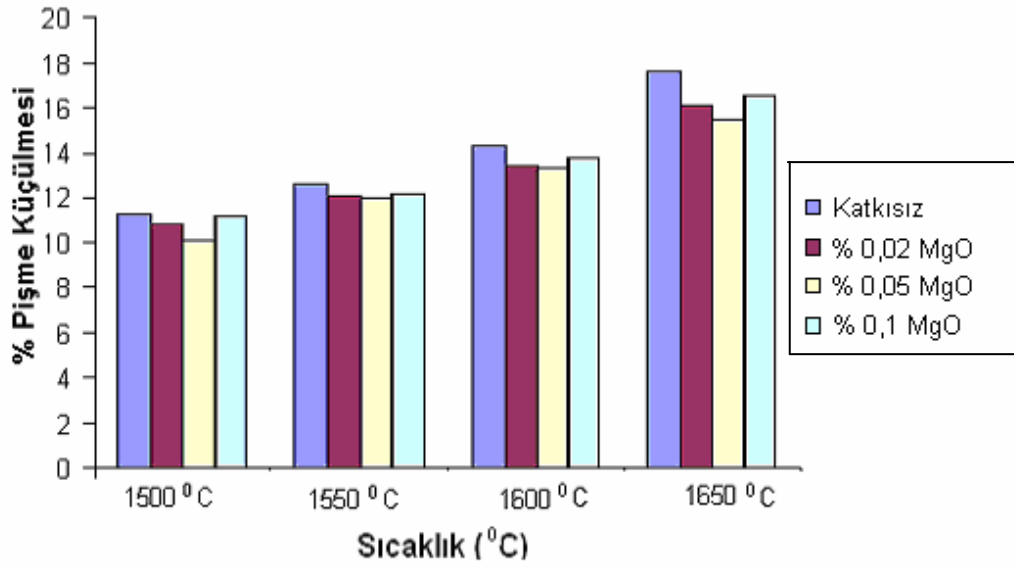
Şekil 4.3. Katkısız ve Farklı Miktarlarda TiO₂ İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Pişme Küçülmesi Değerleri Değişimi

Şekil 4.3 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülme değerlerinin arttığı görülmektedir. Artışlar katkısız numunelerden daha fazla olmuştur. Bu sonuçlar titan oksit katkılı numunelerin katkısız numunelere göre çok daha az toplam gözenek içerdiğini göstermektedir.

Katkı miktarı arttıkça pişme küçülmesi değerlerinde yükselme görülmüştür.

4.1.4. Magnezyum Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Pişme Küçülmesi Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş magnezyum oksit katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına göre pişme küçülmesi değerleri değişimi grafiği Şekil 4.4 'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Katkısız ve Farklı Miktarlarda MgO İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Pişme Küçülmesi Değerleri Değişimi

Şekil 4.4 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülme değerlerinin arttığı görülmektedir. Artışlar katkısız numunelerden daha az olmuştur. Bu sonuçlar magnezyum oksit katkılı numunelerin katkısız numunelere göre daha fazla toplam gözenek içerdiğini göstermektedir.

Katkı miktarı arttıkça pişme küçülmesi değerlerinde ağırlıkça %0,02'den %0,05 MgO' e geçişte önce bir azalma ve sonra tekrar artma olmuştur. Buna rağmen toplam küçülme değerleri katkısız numuneye göre daha azdır.

4.2. SU EMME

Numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak su emme (%) değerleri değişimi Çizelge 4.2 'de verilmiştir.

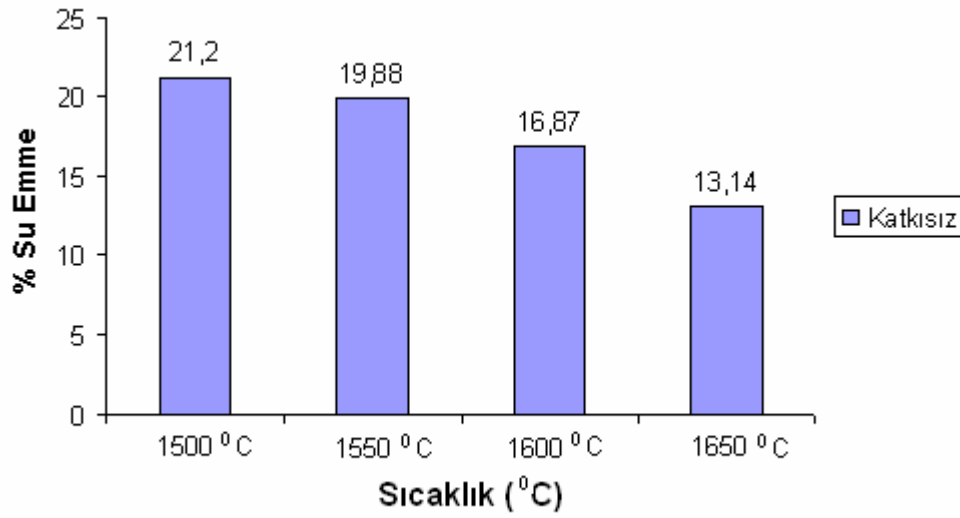
Çizelge 4.2 Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranına Bağlı Olarak Numunelerin % Su Emme Değerleri

Katkı Miktarı	Sıcaklık (° C)			
	1500 ° C	1550 ° C	1600 ° C	1650 ° C
Katkısız Al ₂ O ₃	21.2	19.88	16.87	13.14
0,1 gr Cr ₂ O ₃	23.64	21.38	17.57	15.90
0,3 gr Cr ₂ O ₃	23.32	20.81	17.25	15.20
0,5 gr Cr ₂ O ₃	20.53	18.82	14.50	11.95
2 mol TiO ₂	9.48	9.16	6.85	6.77
4 mol TiO ₂	7.52	7.01	6.75	5.81
6 mol TiO ₂	6.29	6.09	5.87	4.22
0,02 gr MgO	21.62	21.45	18.62	15.04
0,05 gr MgO	23.49	21.95	19.60	15.48
0,1 gr MgO	21.00	19.64	15.20	11.99

Çizelge 4.2 'de verilen değerler incelendiğinde artan sinterleme sıcaklığına paralel olarak su emme değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmektedir. En düşük su emme değerleri TiO₂ katkılı numunelerde elde edilmiştir.

4.2.1. Katkısız Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ile Su Emme Değerleri Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş katkısız numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emme değerleri değişimi grafiği Şekil 4.5 'de verilmiştir.



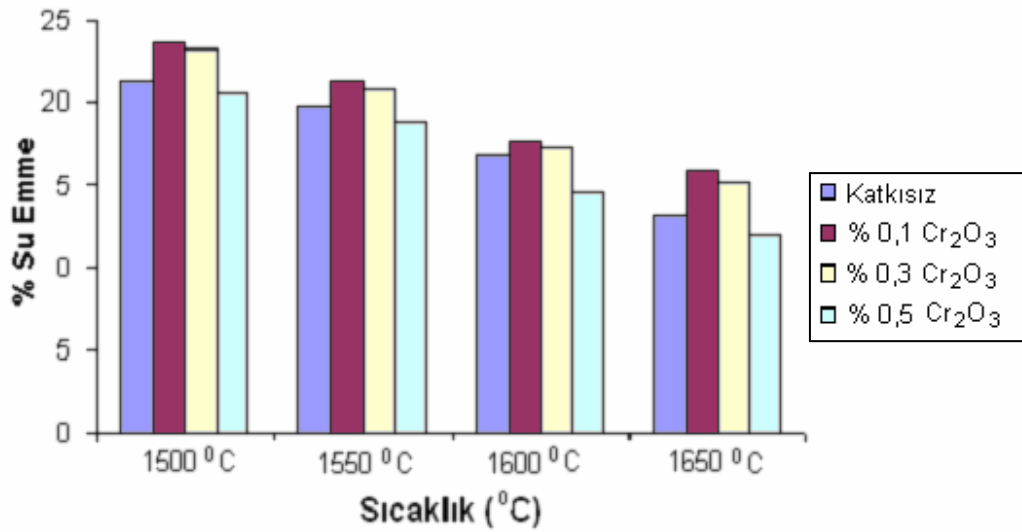
Şekil 4.5. Katkısız Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değerleri

Şekil 4.5 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça % su emme değerlerinin azaldığı görülmektedir. 1500 °C de % 21.20 olan su emme %'si 1650 °C'de % 13.14'e düşmüştür.

Bu sonuçlar sinterleme sıcaklığı artışına paralel olarak numunelerde açık gözenek miktarının azaldığını göstermektedir.

4.2.2. Krom Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Su Emme Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş krom oksit katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak % su emme değerleri değişimi grafiği Şekil 4.6 'da verilmiştir.

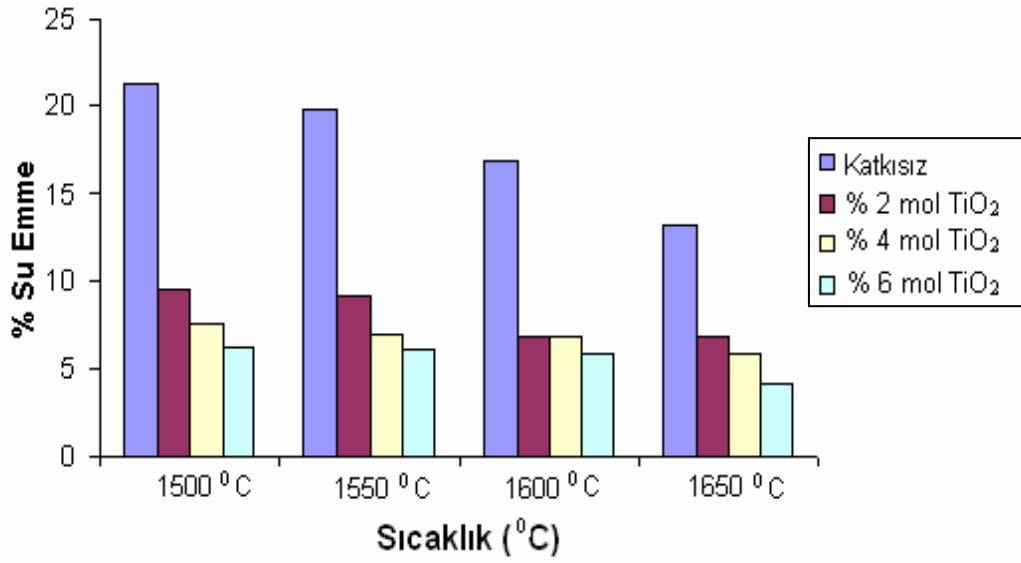


Şekil 4.6. Katkısız ve Farklı Miktarlarda Cr₂O₃ İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değerleri

Şekil 4.6 'da görülen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme değerlerinde beklenildiği gibi azalış meydana gelmiştir. Ağırlıkça % 0,1 ve % 0,3 Cr₂O₃ katkılı numunelerin su emme değerleri katkısız numunelere göre daha yüksek olmuştur. Bu sonuçlar ağırlıkça % 0,1 ve % 0,3 Cr₂O₃ katkılı numunelerin katkısız numunelere göre daha fazla açık gözenek içerdiğini göstermektedir. Ağırlıkça % 0,5 Cr₂O₃ katkılı numunelerin su emme değerlerinin katkısız ve katkılı diğer numunelerden daha düşük olduğu görülmektedir. Çizelge 4.1 'de görüldüğü gibi bu numuneler krom oksit katkılı numuneler içerisinde pişme küçülmesi değerleri en fazla yani toplam gözenek miktarları en az olan numunelerdir.

4.2.3. Titan Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Su Emme Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş titan oksit katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak % su emme değerleri değişimi grafiği Şekil 4.7 'de verilmiştir.



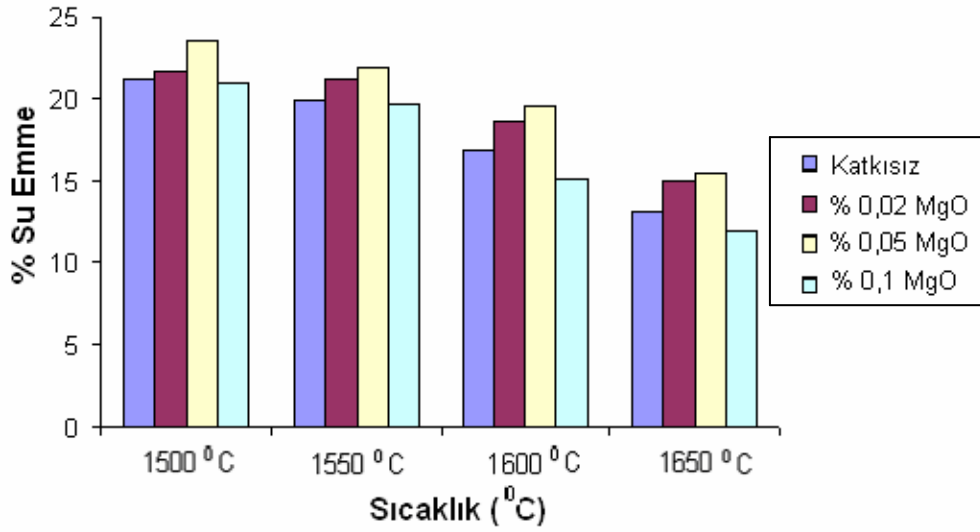
Şekil 4.7 Katkısız ve Farklı Miktarlarda TiO₂ İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değerleri

Şekil 4.7 'de görülen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme değerlerinde beklenildiği gibi azalış meydana gelmiştir. Tüm katkılı numunelerin su emme değerleri katkısız numunelere göre çok daha düşük olmuştur.

Katkı miktarı arttıkça da su emme yüzdelерinde azalma meydana gelmiştir. Katkısız numunede 1650 °C'de % 13.14 olan su emme %'si % 6 mol titan oksit katkılı numunede % 4.22 'ye düşmüştür.

4.2.4. Magnezyum Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Su Emme Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş magnezyum oksit katkılı numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % su emme değerleri değişimi grafiği Şekil 4.8 'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Katkısız ve MgO Katkılı Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Su Emme Değerleri

Şekil 4.8 'de görülen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme değerlerinde beklenildiği gibi bir azalma görülmektedir. Ağırlıkça % 0.02 ve 0.05 gr MgO içeren numuneler katkısız numuneye göre daha yüksek su emme değeri gösterirken % 0.1 MgO katkılı numunelerde daha düşük su emme değerleri görülmektedir. % 0.1 MgO katkılı numunelerin pişme küçülmesi değerleri MgO katkılı numuneler içerisinde en yüksek değerlere sahip numuneler yani toplam gözenek oranı en düşük olan numunelerdir. Bu numunelerin % su emme değerlerinin katkısız numunelerden daha az olduğu dikkate alınırsa, açık gözeneklerin büyük bir bölümünün kapalı gözeneğe dönüştüğü söylenebilir.

4.3. GÖRÜNÜR GÖZENEK

Numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak görünür gözenek (%) değerleri değişimi Çizelge 4.3 'de verilmiştir.

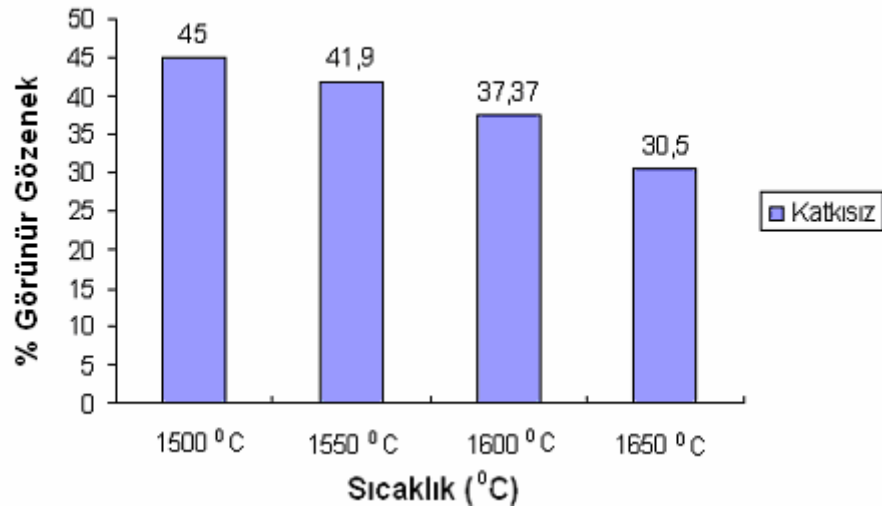
Çizelge 4.3 Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranına Bağlı Olarak Numunelerin % Görünür Gözenek Değerleri (%)

Katkı Miktarı	Sıcaklık (° C)			
	1500 ° C	1550 ° C	1600 ° C	1650 ° C
Katkısız Al ₂ O ₃	45.00	41.90	37.37	30.50
0,1 gr Cr ₂ O ₃	47.61	43.52	38.00	33.37
0,3 gr Cr ₂ O ₃	46.64	42.35	37.50	32
0,5 gr Cr ₂ O ₃	43.06	40.36	34.87	29.62
2 mol TiO ₂	26.00	25.91	19.85	19.12
4 mol TiO ₂	21.87	21.02	19.25	15.12
6 mol TiO ₂	18.89	18.10	17.12	12.37
0,02 gr MgO	45.86	43.20	41.25	34.40
0,05 gr MgO	46.00	45.17	42.00	35.70
0,1 gr MgO	42.39	41.32	36.20	29.66

Çizelge 4.3 'de verilen değerler incelendiğinde artan sinterleme sıcaklığına paralel olarak görünür gözenek değerlerinde bir azalma meydana geldiği görülmektedir. En düşük görünür gözenek değerleri TiO₂ katkılı numunelerde elde edilmiştir.

4.3.1. Katkısız Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ile Görünür Gözenek Değerleri Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş katkısız numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak görünür gözenek değerleri değişimi grafiği Şekil 4.9 'da verilmiştir.



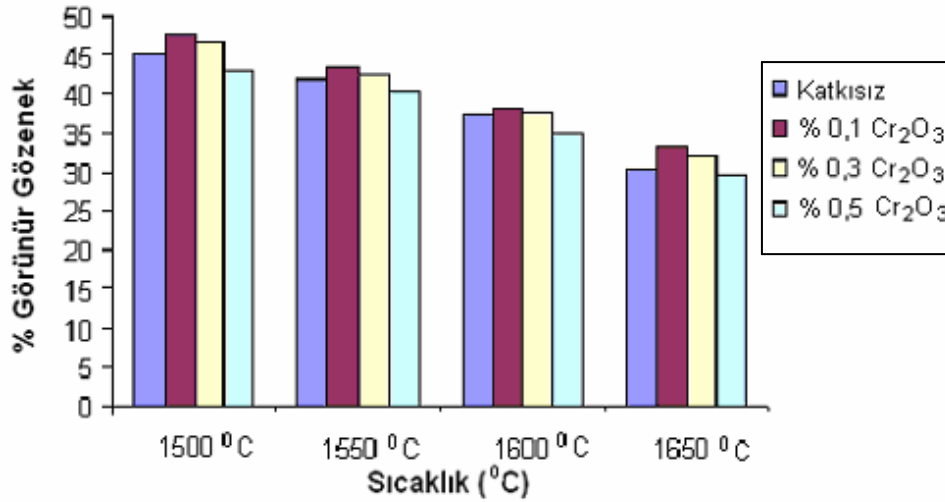
Şekil 4.9. Katkısız Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Görünür Gözenek Değerleri

Şekil 4.9 'da verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça % görünür gözenek değerlerinin azaldığı görülmektedir. 1500 °C de % 45.00 olan görünür gözenek %'si 1650 °C'de % 30.5'e düşmüştür.

Bu sonuçlar sinterleme sıcaklığı artışına paralel olarak numunelerde açık gözenek miktarının azaldığını göstermektedir.

4.3.2. Krom Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Görünür Gözenek Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş krom oksit katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak % görünür gözenek değerleri değişimi grafiği Şekil 4.10 'da verilmiştir.

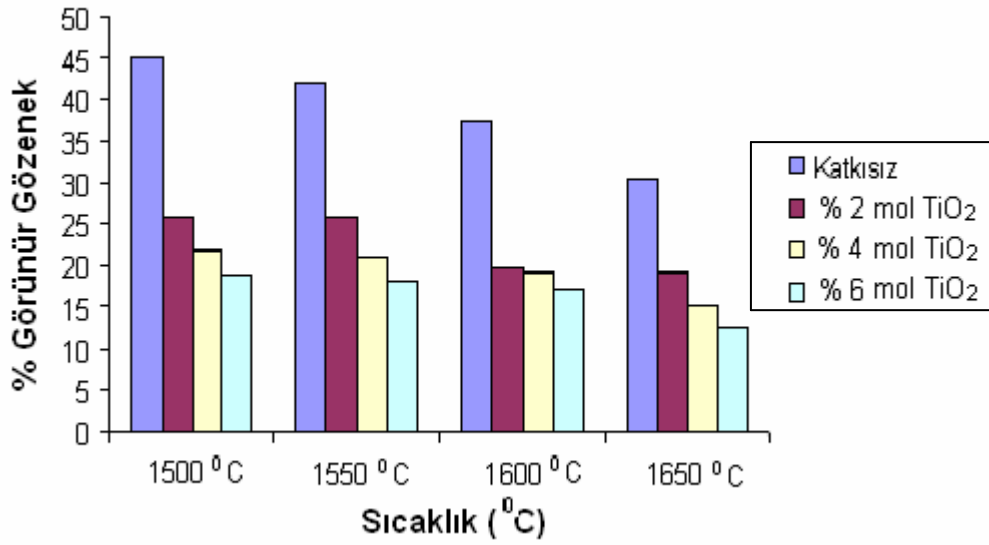


Şekil 4.10 Katkısız ve Cr₂O₃ Katkılı Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Görünür Gözenek Değerleri

Şekil 4.10 'da görülen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür gözenek değerlerinde beklenildiği gibi azalış meydana gelmiştir. Ağırlıkça % 0,1 ve % 0,3 Cr₂O₃ katkılı numunelerin görünür gözenek değerlerinin katkısız numunelere göre daha yüksek, % 0,5 Cr₂O₃ katkılı numunelerin görünür gözenek değerlerinin ise katkısız ve katkılı diğer numunelerden daha düşük olduğu görülmektedir. Çizelge 4.1 'de görüldüğü gibi bu numuneler krom oksit katkılı numuneler içerisinde pişme küçülmeleri en fazla yani toplam gözenek miktarları en düşük olan numunelerdir.

4.3.3. Titan Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Görünür Gözenek Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş titan oksit katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak % görünür gözenek değerleri değişimi grafiği Şekil 4.11 'de verilmiştir.



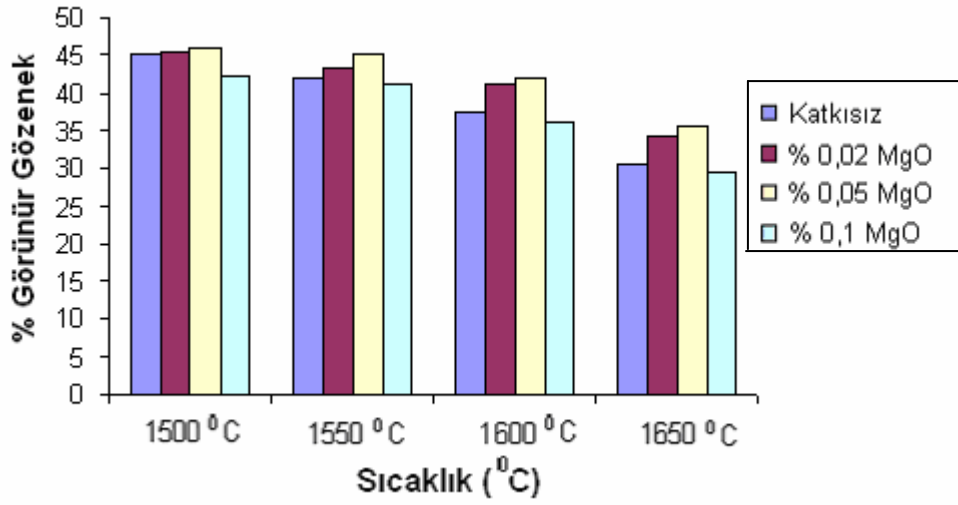
Şekil 4.11. Katkısız ve Farklı Oranlarda TiO₂ İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Görünür Gözenek Değerleri

Şekil 4.11 'de görülen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür gözenek değerlerinde beklenildiği gibi azalış meydana gelmiştir. Tüm katkılı numunelerin görünür gözenek değerleri katkısız numunelere göre çok daha düşük olmuştur.

Katkı miktarı arttıkça da görünür gözenek yüzdelerinde azalma meydana gelmiştir. Katkısız numunede 1650 °C'de % 30.50 olan görünür gözenek %'si 6 mol titan oksit katkılı numunede % 12.37 'ye düşmüştür.

4.3.4. Magnezyum Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Görünür Gözenek Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş magnezyum oksit katkılı numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % görünür gözenek değerleri değişimi grafiği Şekil 4.12 'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Katkısız ve MgO Katkılı Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı % Görünür Gözenek Değerleri

Şekil 4.12 'de görülen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür gözenek değerlerinde azalış görülmektedir. Ağırlıkça % 0.02 ve 0.05 MgO içeren numuneler katkısız numuneye göre daha yüksek görünür gözenek değeri gösterirken % 0.1 katkılı numunelerde daha düşük görünür gözenek değerleri görülmektedir. % 0.1 MgO katkılı numunelerin pişme küçülmesi MgO katkılı numuneler içerisinde en yüksek değerlere sahip numuneler yani toplam gözenek oranı en düşük olan numunelerdir. Fakat katkısız numunelerle karşılaştırıldığında daha fazla görünür gözenek değerine sahip olması beklenmektedir. Bu durumun olmayışı açık gözeneklerin bir bölümünün kapalı gözeneğe dönüştüğünü göstermektedir.

4.4. BİRİM HACİM AĞIRLIĞI

Sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak numunelerin değişen birim hacim ağırlığı değerleri Çizelge 4.4 'de verilmiştir.

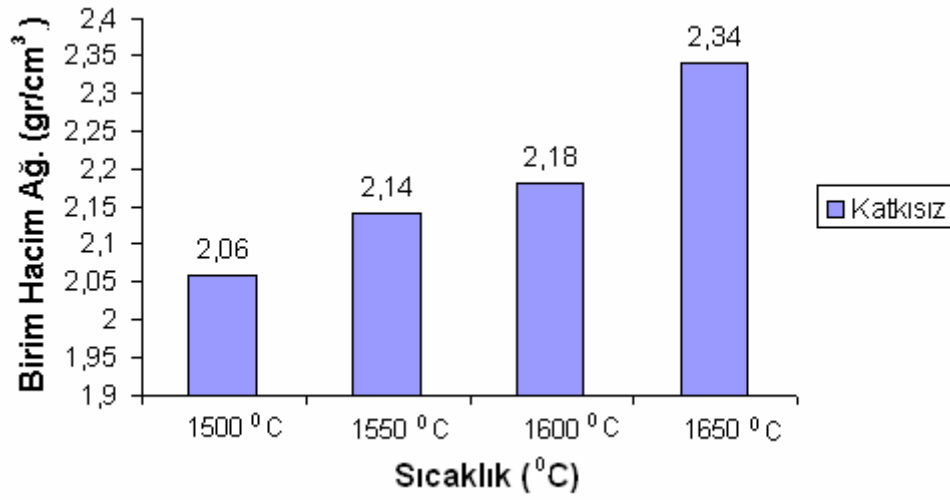
Çizelge 4.4 Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranına Bağlı Olarak Numunelerin Birim Hacim Ağırlığı Değerleri (gr/cm³)

Katkı Miktarı	Sıcaklık (° C)			
	1500 ° C	1550 ° C	1600 ° C	1650 ° C
Katkısız Al ₂ O ₃	2.06	2.14	2.18	2.34
0,1 gr Cr ₂ O ₃	1.90	2.03	2.12	2.29
0,3 gr Cr ₂ O ₃	1.96	2.04	2.15	2.31
0,5 gr Cr ₂ O ₃	2.09	2.15	2.40	2.50
2 mol TiO ₂	2.73	2.80	2.81	2.86
4 mol TiO ₂	2.89	2.94	2.84	2.98
6 mol TiO ₂	2.98	2.96	2.9	3.03
0,02 gr MgO	2.04	2.1	2.16	2.32
0,05 gr MgO	1.92	2.02	2.13	2.30
0,1 gr MgO	1.98	2.16	2.2	2.53

Çizelge 4.4 'de verilen değerler incelendiğinde artan sinterleme sıcaklığına paralel olarak birim hacim ağırlık değerlerinde bir artma meydana geldiği görülmektedir. En yüksek birim hacim ağırlığı değerleri TiO₂ katkılı numunelerde elde edilmiştir.

4.4.1. Katkısız Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ile % Birim Hacim Ağırlığı Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş katkısız numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak birim hacim ağırlığı değerleri değişimi grafiği Şekil 4.13 'de verilmiştir.

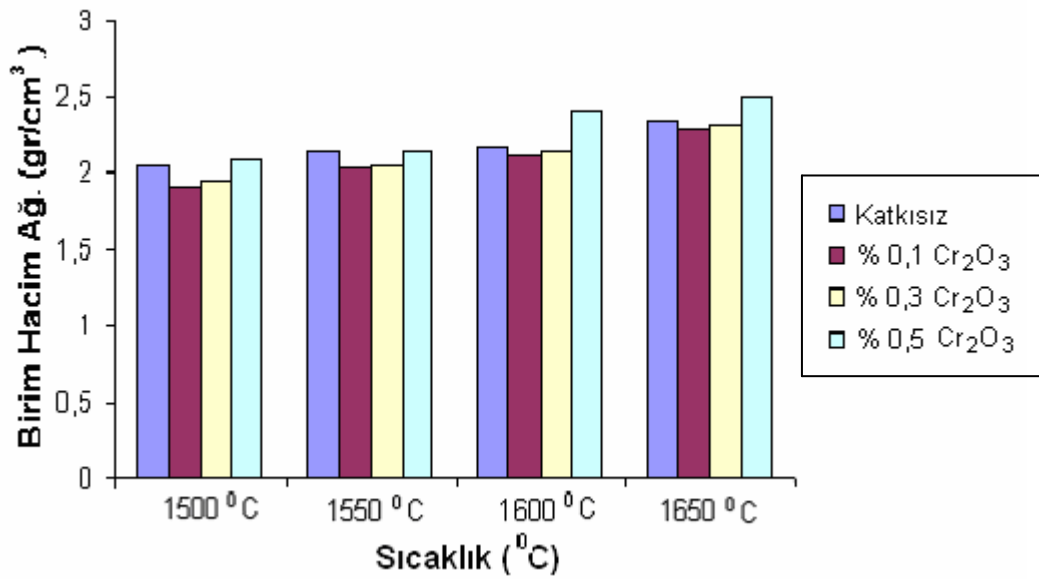


Şekil 4.13. Katkısız Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Birim Hacim Ağırlığı Değerleri Değişimi

Şekil 4.13 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça birim hacim ağırlığı değerlerinin arttığı görülmektedir. 1500 °C de 2.06 gr/cm³ olan birim hacim ağırlığı 1650 °C'de 2.34'e yükselmiştir.

4.4.2. Krom Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Birim Hacim Ağırlığı Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş krom oksit katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak birim hacim ağırlığı değerleri değişimi grafiği Şekil 4.14 'de verilmiştir.



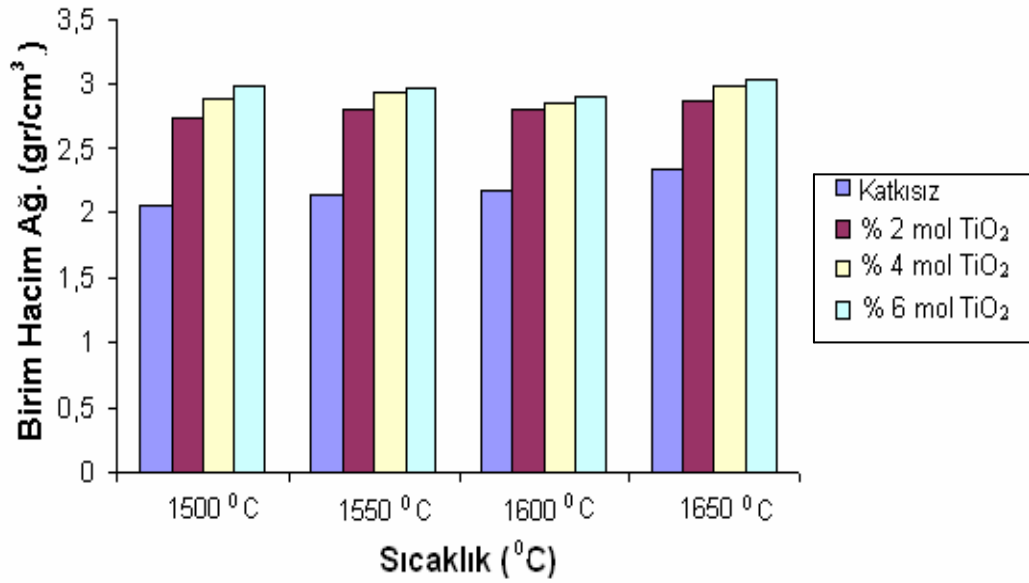
Şekil 4.14. Katkısız ve Farklı Miktarlarda Cr₂O₃ İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Birim Hacim Ağırlığı Değerleri Değişimi

Şekil 4.14 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça birim hacim ağırlığı değerlerinin arttığı görülmektedir.

Ağırlıkça % 0.1 ve 0.3 oranında krom oksit içeren numunelerin birim hacim ağırlığı değerleri katkısız numunelerden daha küçük iken 0.5 krom oksit katkılı numunede daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç % 0.5 krom oksit katkılı numunelerin katkısız, % 0.1 ve % 0.3 katkılı numunelere göre daha az toplam gözenek içerdiğini göstermektedir.

4.4.3. Titan Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Birim Hacim Ağırlığı Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş titan oksit katkılı numunelerin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak birim hacim ağırlığı değerleri değişimi grafiği Şekil 4.15 'de verilmiştir.



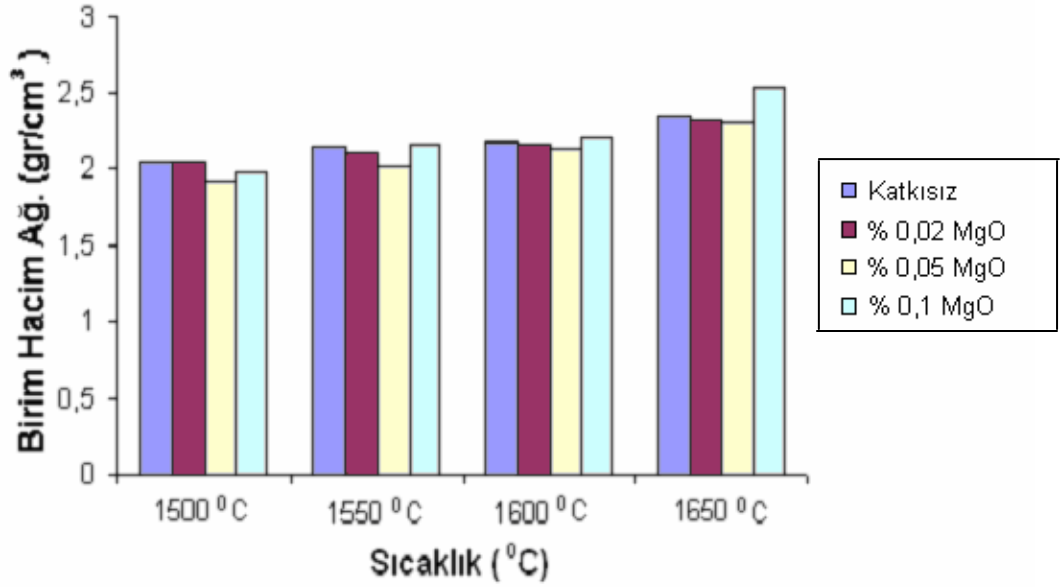
Şekil 4.15. Katkısız ve Farklı Miktarlarda TiO₂ İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Birim Hacim Ağırlığı Değerleri

Şekil 4.15 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça birim hacim ağırlığı değerlerinin arttığı görülmektedir. Artışlar katkısız numunelerden daha fazla olmuştur. Bu sonuçlar titan oksit katkılı numunelerin katkısız numunelere göre çok daha az toplam gözenek içerdiğini göstermektedir.

Katkı miktarı arttıkça birim hacim ağırlığı değerlerinde yükselme görülmüştür.

4.4.4. Magnezyum Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Birim Hacim Ağırlığı Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş magnezyum oksit katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına göre birim hacim ağırlığı değerleri değişimi grafiği Şekil 4.16 'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Katkısız ve Farklı Miktarlarda MgO İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Birim Hacim Ağırlığı Değerleri

Şekil 4.16 'da verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça birim hacim ağırlığı değerlerinin arttığı görülmektedir.

Katkı miktarı arttıkça birim hacim ağırlığı değerlerinde önce azalma sonra artma meydana gelmiştir. % 0.1 MgO katkılı numunelerin birim hacim ağırlığı değerleri katkısız, % 0.02 ve % 0.05 MgO katkılı numunelere göre daha yüksek değer vermiştir.

4.5. ÜÇ NOKTA EĞME DAYANIMI

Numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak üç nokta eğme dayanımı değerleri değişimi Çizelge 4.5 'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranına Bağlı Olarak Numunelerin Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerleri (MPa)

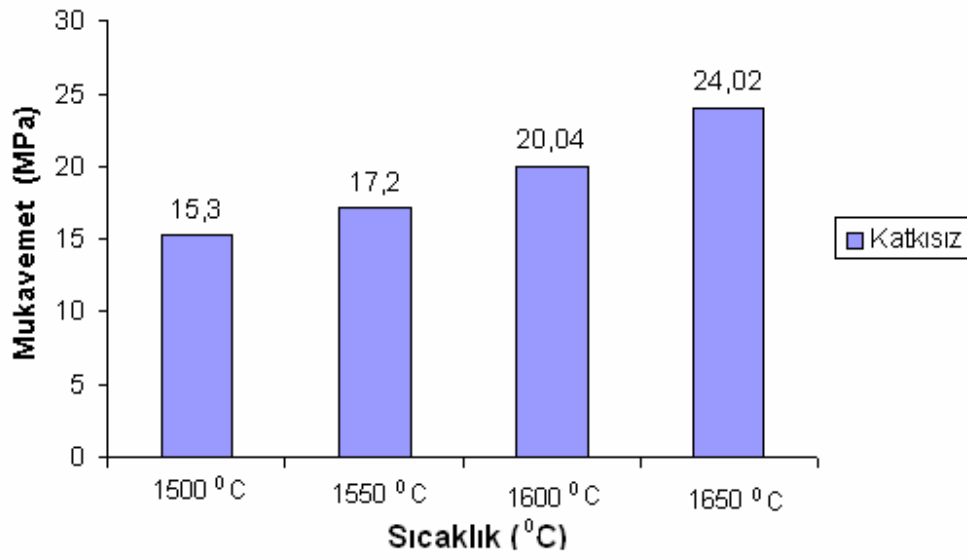
Katkı Miktarı	Sıcaklık (° C)			
	1500 ° C	1550 ° C	1600 ° C	1650 ° C
Katkısız Al ₂ O ₃	11.35	16.01	20.04	24.02
0,1 gr Cr ₂ O ₃	12.00	14.10	19.21	22.90
0,3 gr Cr ₂ O ₃	10.80	13.07	16.14	19.83
0,5 gr Cr ₂ O ₃	14.52	16.82	23.90	25.46
2 mol TiO ₂	32.00	33.34	33.80	36.80
4 mol TiO ₂	35.38	36.36	37.10	37.17
6 mol TiO ₂	31.32	31.41	33.30	35.20
0,02 gr MgO	14.80	16.36	19.80	23.13
0,05 gr MgO	14.00	16,01	19.61	22.90
0,1 gr MgO	15.60	19.00	23.30	23.69

Çizelge 4.5 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça üç nokta eğme dayanımı değerlerinde artışlar meydana gelmiştir.

En yüksek üç nokta eğme dayanımı değerlere titan dioksit katkılı numunelerde ulaşılırken, % 0.5 krom oksit ve bazı MgO katkılı numuneler de katkısız numuneden daha yüksek dayanım göstermiştir.

4.5.1. Katkısız Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ile Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş katkısız numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak üç nokta eğme dayanımı değerleri değişimi grafiği Şekil 4.17 'de verilmiştir.

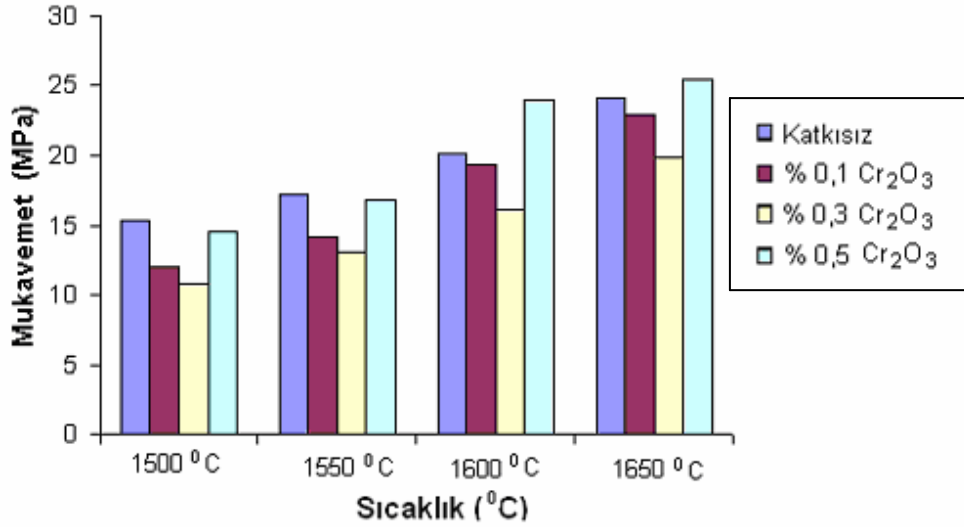


Şekil 4.17. Katkısız Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerleri Değişimi

Şekil 4.17 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça üç nokta eğme dayanımı değerlerinin arttığı görülmektedir. 1500 °C de 15.30 MPa olan üç nokta eğme dayanımı 1650 °C'de 24.02 MPa'a yükselmiştir.

4.5.2. Krom Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş krom oksit katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak üç nokta eğme dayanımı değerleri değişimi grafiği Şekil 4.18 'de verilmiştir.



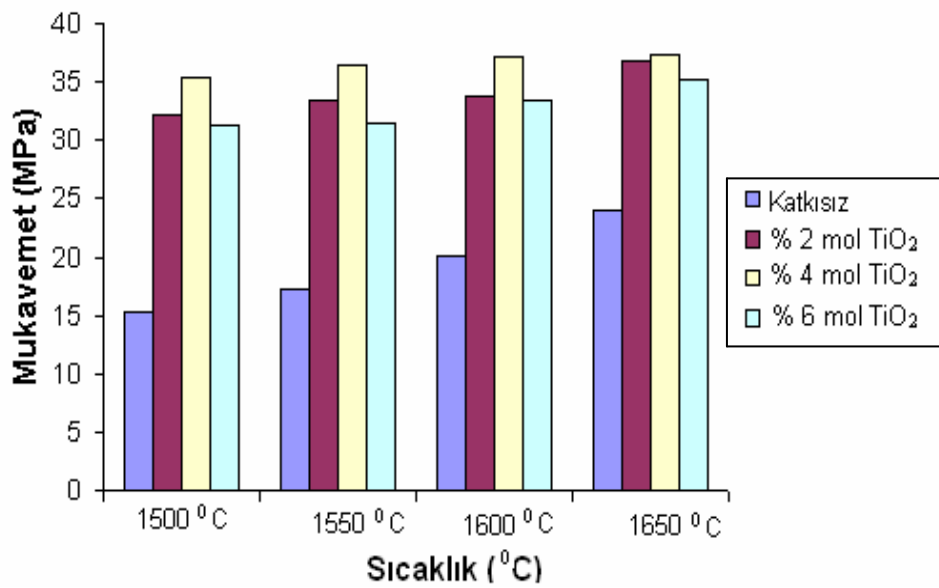
Şekil 4.18. Katkısız ve Farklı Miktarlarda Cr₂O₃ İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerleri Değişimi

Şekil 4.18 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça üç nokta eğme dayanımı değerlerinin arttığı görülmektedir.

Ağırlıkça % 0.1 ve 0.3 oranında krom oksit içeren numunelerin üç nokta eğme dayanımı değerleri katkısız numunelerden daha küçük iken 0.5 krom oksit katkılı numunede 1600 ve 1650 °C'de sinterlenmiş numuneler daha yüksek çıkmıştır.

4.5.3. Titan Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş titan oksit katkılı numunelerin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak üç nokta eğme dayanımı değerleri değişimi grafiği Şekil 4.19 'da verilmiştir.



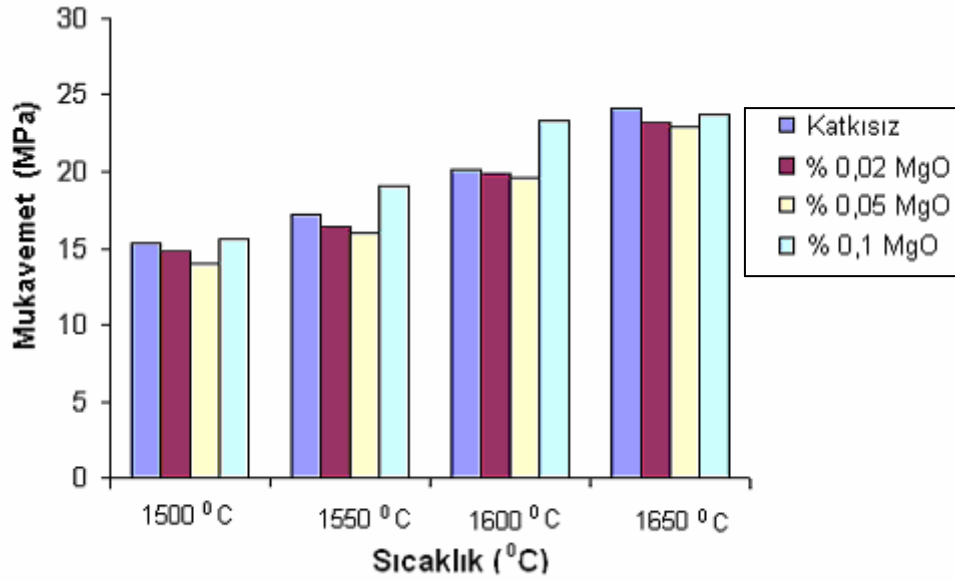
Şekil 4.19. Katkısız ve Farklı Miktarlarda TiO₂ İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerleri

Şekil 4.19 'da verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça üç nokta eğme dayanımı değerlerinin arttığı görülmektedir. Artışlar katkılı numunelerde katkısız numunelerden çok daha fazla olmuştur.

Optimum üç nokta eğme dayanımı sonuçları 4 mol titan oksit katkılı numunelerde elde edilmiştir.

4.5.4. Magnezyum Oksit Katkılı Numunelerin Artan Sinterleme Sıcaklığı ve Katkı Oranı ile Üç Nokta Eğme Dayanımını Değerlerinin Değişimi

1500, 1550, 1600 ve 1650 °C 'lerde sinterlenmiş magnezyum oksit katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına göre üç nokta eğme dayanımı değerleri değişimi grafiği Şekil 4.20 'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Katkısız ve Farklı Miktarlarda MgO İçeren Alümina Numunelerinin Sıcaklığa Bağlı Üç Nokta Eğme Dayanımı Değerleri

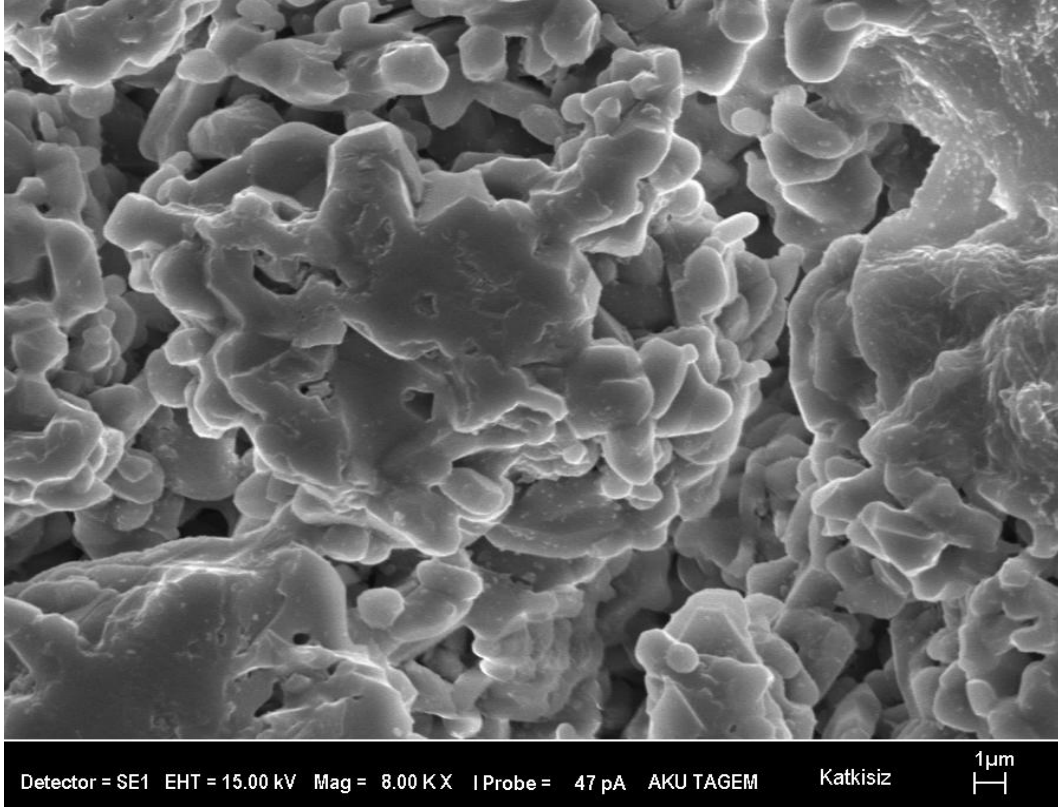
Şekil 4.20 'de verilen değerler incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça üç nokta eğme dayanımı değerlerinin arttığı görülmektedir.

Katkı miktarı arttıkça numunelerin üç nokta eğme dayanımı değerlerinde önce azalma sonra artma olurken 1500, 1550 ve 1600 °C 'lerde sinterlenmiş ağırlıkça %0.1 MgO katkılı numunelerin üç okta eğme dayanımı değerleri katkısız numunelere göre daha yüksek değer vermiştir.

4.6. SEM İLE MİKROYAPI ANALİZİ

4.6.1. Katkısız Numunenin SEM Analizi

1600 °C’ de sinterlenen katkısız alüminaya ait mikroyapı Şekil 4.21’ de verilmiştir.

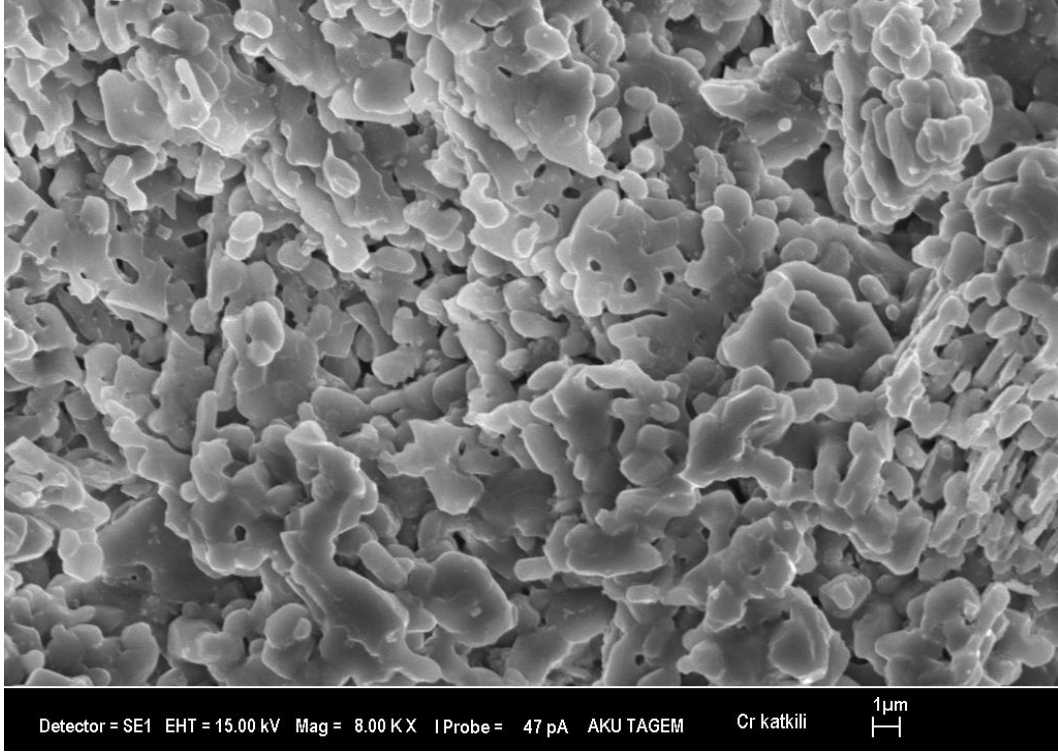


Şekil 4.21 1600 °C’ de Sinterlenen Katkısız Alüminanın Mikroyapısı

Şekil 4.21 incelendiğinde çok geniş tane boyut dağılımının olduğu görülmektedir (1-20μm). Kısacası numunede tane büyümesi meydana gelmiştir. Bazı bölgelerde homojen olmayan bir yapı söz konusudur. Taneler arasındaki porlar çok az ve oldukça küçüktür. Ayrıca yapıda taneler arası (intergranüler) bir kırılma vardır.

4.6.2 Krom Oksit Katkılı Numunenin SEM Analizi

1600 °C’ de sinterlenen ve % 0,5 gr Cr₂O₃ içeren alümina numunesinin SEM görüntüsü Şekil 4.22 ‘de verilmiştir.

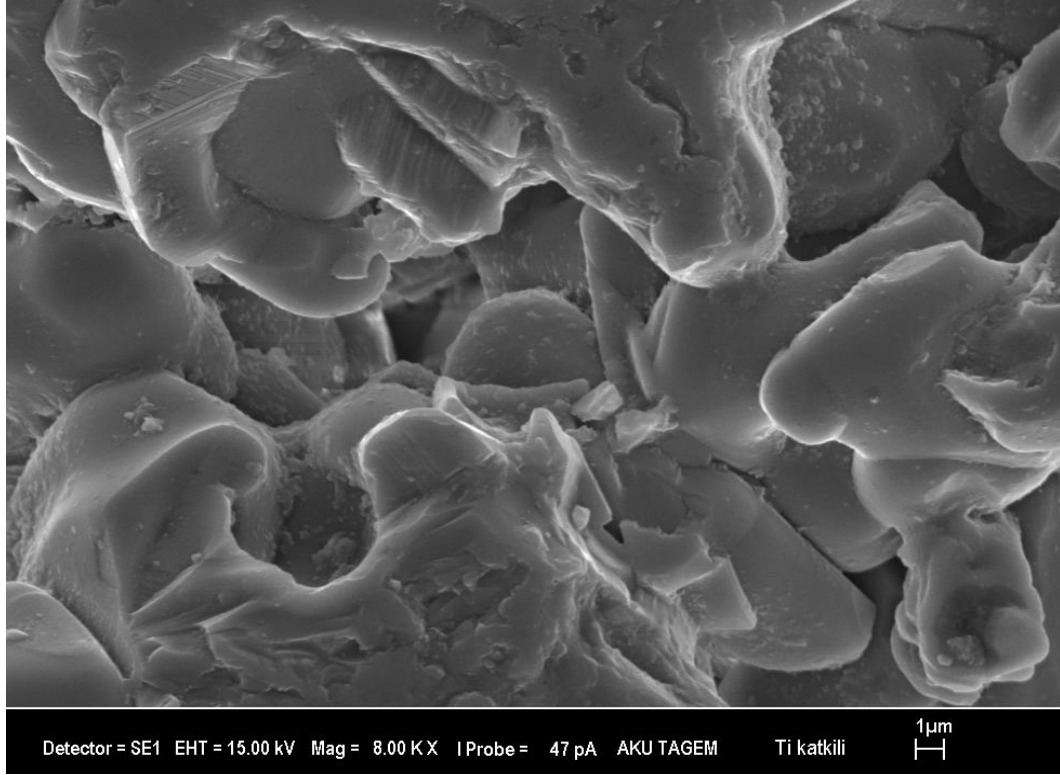


Şekil 4.22 1600 °C’ de Sinterlenen ve %0,5 gr Cr₂O₃ Katkılı Alüminanın Mikroyapısı

Şekil 4.22’de görüldüğü gibi yapı homojendir. Dar ve homojen tane boyut dağılımına (1-3µm) sahip mikroyapı bunun bir kanıtıdır. Tane büyümesi yoktur. Bu nedenle elde edilen mikroyapı, bölüm 2.6’ da bahsedilen ve önceden yapılmış çalışmalarla uyum içerisindedir. Buna göre Cr₂O₃ katkısının alümina ile katı eriyik yaparak tane büyümesini engellediğini ve Cr₂O₃ katkısının bu konuda etkili olduğunu söyleyebiliriz. Taneler arası ve taneler içinde mevcut bulunan az sayıdaki porlar yoğunluğun beklenenden az olmasına neden olabilir.

4.6.3 Titan Oksit Katkılı Numunenin SEM Analizi

1600 °C’ de sinterlenen, ağırlıkça % 6 mol TiO₂ içeren alümina numunesinin SEM görüntüsü Şekil 4.23’ de verilmiştir.

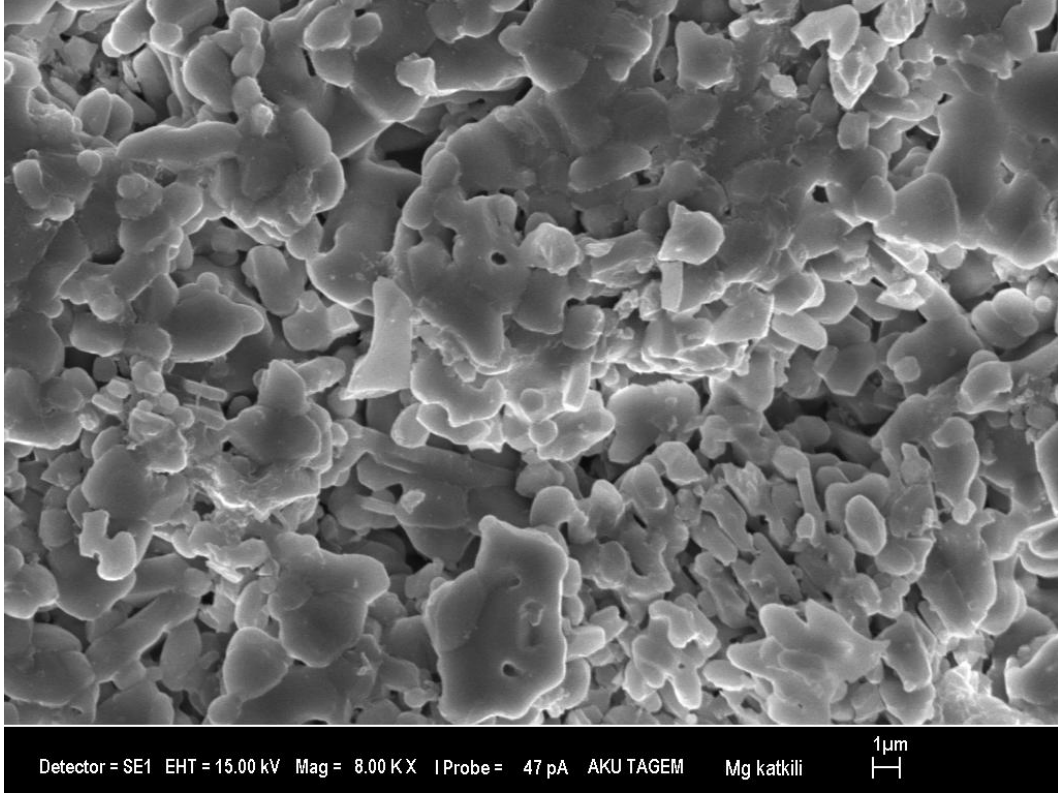


Şekil 4.23 1600 °C’ de Sinterlenen ve % 6 mol TiO₂ Katkılı Alüminanın Mikroyapısı

Şekil 4.23 ‘de 1600 °C’ de sinterlenen, ağırlıkça % 6 mol TiO₂ içeren alümina numunesinin mikroyapısı katkısızla karşılaştırıldığında yüksek oranda tane büyümesinin gerçekleştiği görülmektedir. Yapıda geniş bir tane boyut dağılımı (>15µm)söz konusudur. Diğer mikroyapılardan farklı olarak bu yapıdaki kırılmalar transgranüledir yani kırılma direk çatlaklarda meydana gelmiştir. Bu durum mukavemetin diğer katkılara oranla neden daha fazla olduğunu ispatlamaktadır. TiO₂ katkısının tane büyümesini ilerletmesi özelliği, diğer çalışmalarda (bölüm 2.6) olduğu gibi bu çalışmada da geçerliliğini korumuştur.

4.6.4 Magnezyum Oksit Katkılı Numunenin SEM Analizi

1600 °C’ de sinterlenen, ağırlıkça % 0.05 MgO içeren alümina numunesinin SEM görüntüsü Şekil 4.24’ de verilmiştir.



Şekil 4.24 1600 °C’ de Sinterlenen ve %0,05 gr MgO Katkılı Alüminanın Mikroyapısı

Şekil 4.24’ de verilen 1600 °C’ de sinterlenen, % 0,05 gr MgO içeren alümina numunesinin mikroyapısı incelendiğinde yapı dar tane boyut dağılımlıdır (1-5µm) ve Cr₂O₃ katkılı numuneyle karşılaştırıldığında onun kadar homojen bir yapıya sahip değildir. Çok düşük oranda bir tane büyümesi söz konusudur. Aşırı tane büyümesinin olmamasından dolayı MgO katkısının kısmide olsa bu çalışmada tane büyümesini engellediği söylenebilir. Sinterleme sıcaklığının arttırılması ile daha yoğun bir yapı elde edilebilir (Ayas 2006).

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Katkısız alüminanın tüm sinterleme sıcaklıklarında yapılan incelemelerinde herhangi bir olumsuz sonuçla karşılaşılmamış, uygulanan testlerden elde edilen verilerin birbiri ile uyum içinde olduğu saptanmıştır. Sadece incelenen mikroyapıda tane büyümesine rastlanılmıştır.

Cr₂O₃ katkı miktarları arasında en iyi sonuçların genellikle %0,5 gr'lık katkıyla sağlandığı tespit edilmiştir.

Mikroyapı incelemeleri sonucunda en iyi homojen yapı ve sinterlenme Cr₂O₃ katkılı numuneden elde edilmiştir.

TiO₂ katkılı numunelere uygulanan testler artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak beklenen sonuçları vermiştir.

Pişme küçülmesi ve birim hacim ağırlık değerlerinin katkısız numunelerden daha fazla olması, katkısız numunelere oranla daha az toplam gözenek içerdiğini göstermektedir.

Katkı miktarları arasında optimum üç nokta eğme dayanımı sonuçları % 4 mol TiO₂ katkılı numunelerden elde edilmiştir.

MgO katkı miktarları arasında ise en iyi sonuçlar genellikle %0,1 gr'lık katkılarda görülmüştür.

MgO katkısında çok düşük seviyede heterojen tane büyümesine rastlanılmıştır. Fakat artan sinterleme sıcaklığı ile daha homojen yapı elde edilmesi mümkündür. Çalışmada MgO katkısının tane büyümesini engellediği söylenebilir.

Birim hacim ağırlık hesaplamaları sonucunda katkılı numunelerden elde edilen sonuçlar porozitenin yani gözenekliliğin azalması sonucu yoğunluk artışını doğrulamaktadır.

İncelenen tüm özellikler sonucunda genellikle en iyi sonuçlar 1650 °C’de sinterlenen ürünlerde elde edilmiştir.

.

KAYNAKLAR

- Geçkinli, A.E., 1991, “İleri Teknoloji Malzemeleri”, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü
- Erkalpa, H., Mısırlı, Z. ve Baykara , T., 1994, “Cr₂O₃ ve MnO₂ Katkısının Alüminanın Özelliklerine Etkisi ”, TÜBİTAK MAM, Gebze-KOCAELİ
- Palacı, Y., 2001, “Alüminanın Özelliklerine, Şekillendirme Yönteminin, Katkılarının ve Sinterleme Sıcaklığının Etkisi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, sayfa 3-49
- Emrulloğlu, B., 2002, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Katı Hal Fiziği Dersi “Alümina” Konulu Ders Notları
- Akgün, E., 2003, “Seydişehir Alüminyum Fabrika Atığı Kırmızı Çamurda Hareketle Üretilen Pigmentlerin Seramik Sektöründe Kullanım Kapasitesinin Araştırılması”, Anadolu Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Yüksek Lisans Tezi
- Anderson, E.M., 1995, “Developments in Powder Processing Methods” Ceramic Industry/33, January
- Türkiye Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi Şubat 1998, cilt 22 sayı 112
- Skorniakov, I.U., 2002, “İşte Seydişehir Alüminyum Gerçeği”, AÜ. HD 3888.5 i877
- Emrulloğlu, Ö.F., 2004, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans “Alümina” Ders Notları
- Kurt, A., 1999, “Seydişehir Alüminasının Mikronaltı İncelikte Öğütülmesi” Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü Bitirme Tezi
- Maczura G., Goodboy K.P., Koenig J.J., 1981 “Aluminium Compounds”, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 2 page 227
- Kirk, J.A., 1974 “Sem and Microprobe Investigation of High Speed Sliding Wear of Aluminium Oxide”, page367-381

www.turkcadcam.net/rapor/sinterleme

Burke, J.E. ve Rosolowski, J.H., 2000 “Sintering” J. Eur. Ceram. Soc. 08, 758-769

Coble, R. ve Burke J.E., 1963, Seramiklerde Sinterleme, Seramik Biliminde Gelişim, Vol. 3, Pergaman Yayıncılık, New York

Hirata, T., Akiyama, K. ve Yamamoto, H., 2000, “Sintering Behavior of Cr_2O_3 – Al_2O_3 Ceramics” Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 195-199

Riu, D., Kong, Y. ve Kim, H., 2000, “Effect of Cr_2O_3 Addition on Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Al_2O_3 ” Journal European Ceramic Society 20 (2000) 1475-1481

Erkalfa, H., Mısırlı, Z. ve Baykara, T., 1998, “The Effect of TiO_2 and MnO_2 on Densification and Microstructural Development of Alumina” Ceramics International 24, p. 81-90

Evcin, A., 2000, Seramik Hammaddeleri Analiz Yöntemleri Deney Föyü

Ayas, E. (Kişisel Görüşme) 2006, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ö.Faruk EMRULLAHOĞLU' na, maddi ve manevi yönden bana her zaman destek olan Ailem'e, okulda bulunduğum sürece bana yardımcı olan arkadaşım Arş. Gör. Bedriye HIDIROĞLU' na, bilgilerini benimle paylaşan Anadolu Üniv. Malzeme ve Bilimi Müh. Bölümü'ndeki Sayın Arş. Gör. Erhan AYAS' a teşekkürlerimi birer borç bilirim.

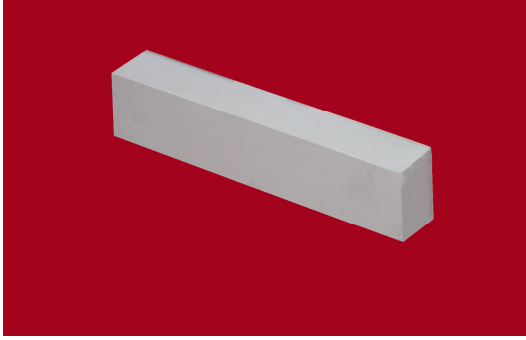
Sezen ÖRENCİK

Haziran 2006

EKLER



1600 °C’de Sinterlenen Katkısız Alümina Numunesi



1600 °C’de Sinterlenen %0,5 gr Cr₂O₃ ve %0,05 gr MgO Katkılı Numuneler



1600 °C’de Sinterlenen %6 mol TiO₂ Katkılı Numune