

Seydişehir alüminasının slip döküm parametrelerinin belirlenmesi

Turan TAMBAŞ*, **Serdar ÖZGEN**

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Ülkemizde alümina esaslı seramik malzemelerin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Yüksek alüminalı seramik malzemelerin üretiminde kullanılan alüminanın belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Seydişehir’de üretilen alüminanın metalurjik spesifikasyonlarından dolayı seramik malzeme olarak kullanımı kısıtlanmaktadır. Seydişehir alüminası düşük sıcaklıkta yapılan kalsinasyondan dolayı yüksek oranlarda geçiş faz alüminası içermekte, dolayısıyla kararlı alfa faz yüzdesi düşük seviyelerde kalmaktadır. Çözümlemede kullanılan sodyum hidroksitten dolayı yüksek oranlardaki Na_2O içeriği elektriksel özellikleri etkileyen temel faktör olmaktadır. Seramik değerli alumina özelliklerini etkileyen en önemli faktör ise Seydişehir alüminasının iri tanelerden oluşmasıdır. Bu çalışmada Seydişehir alüminasının slip döküm yöntemiyle şekillendirilebilmesi amacıyla karakterizasyonu, ıslahı, reolojik özellikleri, sinterlenmesi, fiziksel ve mekanik özellikleri çalışılmıştır. Faz analizi, kimyasal analiz, görünür yoğunluk ve tane boyut dağılımı tespit edildikten sonra yıkama, kalsinasyon ve öğütme işlemleri yapılmıştır. Daha sonra, ıslah edilen Seydişehir alüminasının reolojik özellikleri ve slip dökümü çalışılmıştır. Reolojik özellikler aşamasında zeta potansiyeli, elektrolit, viskozite, litre ağırlığı ve koloidal davranış, slip döküm aşamasında, kuruma küçülmesi ve yaş yoğunluk çalışılmıştır. Çalışmanın sonraki aşamasında sinterleme işlemine geçilmiştir. Sinterleme çalışmalarında $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar 5 farklı sıcaklıkta %1’den %3’e kadar Cr_2O_3 , TiO_2 ve Mg katkılarıyla sinterleme yapılmıştır. Daha sonra sinterlenen numunelerin fiziksel (yoğunluk, lineer çekme, porozite ve por boyut dağılımı) ve mekanik (eğme mukavemeti, serlik, kırılma tokluğu) özellikleri tespit edilmiş, mikroyapısal gelişimle beraber kırılma analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Seydişehir, alümina, slip döküm.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Turan TAMBAŞ, turantambas@yahoo.com; Tel: (216) 307 43 40.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Programı’nda tamamlanmış olan "Seydişehir Alüminasının slip döküm parametrelerinin belirlenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 15.06.2006 tarihinde dergiye ulaşılmış, 03.07.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Determination of slip casting properties of Seydisehir alumina

Extended abstract

In Turkey the ceramic industry has been growing rapidly. Especially, the applications of electrical ceramics, textile ceramics, traditional ceramics and refractories are important and large quantities of aluminas are being imported. In Seydişehir, the purpose of Bayer process is production of the metallurgical grade alumina. Owing to the nature of this of process $Al(OH)_3$ is calcined at 1000 °C for dehydration of aluminum trihydroxide resulting that Seydişehir alumina powders have metastable transition phases. Also, Bayer-processed Seydişehir alumina powders have coarse particle sizes and high Na_2O contamination. As a result, these properties make it non-ceramic grade.

The first step of the process is characterization of Seydişehir aluminas. This step involves analyses of particle size, SEM, chemical composition, and XRD. Particle size and SEM analysis show that Bayer-processed Seydişehir alumina powders have broad range of particle size distribution from sub-micron to higher than 125 μm . Chemical analysis shows that these aluminas have high soda contamination of about 0.3 percent. Also XRD analysis shows that Bayer-processed Seydişehir alumina powders contain both transition and alpha phases.

The second step of the study is improvement of properties of these aluminas. For this purpose following operations are used: calcination, washing, grinding (with different techniques). With calcination, the XRD results show that all of the transition phases are converted to corundum at 1200 °C. By the help of washing, Na_2O content of Bayer-processed Seydişehir alumina powders is reduced. Chemical analysis shows that Na_2O content of aluminas washed in cold water is 0.11 percent. The last operation is grinding which is done by the help of attritory, planetary ball mill and vibratory grinding in dry and wet conditions before and after calcination. Particle size and SEM analysis show that grinding after calcination is the most effective one. It is observed that 4 hours of grinding after the calcination is enough for obtaining smaller particles than 10 μm .

The third step of the process is slip casting of Seydisehir aluminas. This step involves investigation of reological properties (viscosity, colloidal behaviour, etc...), molding properties and shrinkages. Viscosity of slurry, tixotropy, zeta potentials, and weight per liter of slurry are studied as rheological properties.

Following the slip casting phase, sintering of the specimens were performed at five different temperatures between 1500 - 1750 °C with various sintering aid additives. Effects of Cr_2O_3 and MgO additions did not show any significant increase both for sintered density and strength, however TiO_2 addition has increased the density and strength values up to 1650 °C. Further increase in the sintering temperature after this level has led to decrease in the strength values. The reason behind the decrease is determined as abnormal grain growth by microstructures studies. In the case of addition of 1 % TiO_2 density of Seydişehir alumina has reached the value of 3.73 gr/cm^3 after sintering at 1750 °C, and also 160 MPa flexural strength value was obtained after sintering at 1650 °C.

Observation of the lower flexural strength values in comparison with the literature were mainly related to two reasons; one is abnormal grain growth in comparison to the samples without additives and second is retained bubbles during the slip casting process which are the main source of porosity. Actually, the elimination of this kind of porosity during sintering proved to be difficult. After the flexural strength measurements of the sintered samples at 1750 °C fracture toughness values were determined by indentation technique. Similar behavior was observed during fracture toughness measurements related to flexural strength measurements. The addition of 1 % TiO_2 has decreased the fracture toughness value from 1.78 $MPam^{1/2}$ (no additives) to 1.40 $MPam^{1/2}$. Behavior of crack propagation of the Seydisehir alumina samples sintered at 1750 °C was investigated via SEM supported studies and crack propagation routes were observed along the porosities, the grain boundaries and the grains.

Keywords: Seydisehir, alumina, slip casting.

Giriş

Korund, α - Al_2O_3 , alüminyum oksitin tek kararlı formudur (Hart ve Lense, 1990). Üstün termal, mekanik ve dielektrik özellikleri alüminayı en önemli seramik hammaddelerinden biri yapmaktadır.

Bayer prosesiyle üretilen alümina 1150 °C'nin altında kalsine edilecek olursa α - Al_2O_3 'e doğru dönüşüm tamamlanmamakta ve geçiş fazları (gamma, delta, theta, kappa, chi, eta, rho) oluşmaktadır (Engineered Materials Handbook, 1987; Gitzen, 1970). Bu geçiş fazlarının sinterlenebilirliği ve öğütülebilirliği oldukça kötüdür. Bu fazlar ayrıca sinterlenme esnasında laminasyona ve çarpılmalara neden olmaktadır (Onoda ve Hench, 1978).

Tane boyut dağılımı alümina sinterlenmesindeki en önemli parametrelerden birisidir. Ortalama tane boyutu 0.4 μm olan alüminayla yapılan sinterleme çalışmalarında yoğunluk %99.5'in üzerine çıkarılabilmektedir (Yeh ve Sacks, 1990). Sinterlemedeki bir diğer önemli faktör ise paketlenme karakteristikleridir. Partiküller küresel, eşeksenli, iğnesel veya tabaka şeklinde olabilmektedir. Gelişigüzel bir tane boyut dağılımında en yüksek paketlenme küresel partiküllerle sağlanabilmektedir (Mutsuddy ve Ford, 1995).

Seramik hammadde olarak alüminanın kullanımını kısıtlayan bir diğer parametre ise Na_2O içeriğidir. Buji ve yüksek gerilim izolatörleri gibi yalıtkanlık özelliklerinin çok önemli olduğu durumlarda sodyum oksit içeriği %0.1'in altında olması gerekirken, mekanik özelliklerin ön planda olduğu uygulamalarda bu seviye %0.5'e kadar çıkabilmektedir.

Bayer prosesiyle çözümlendirme, çöktürme ve kalsinasyon işlemleri sonrası üretilen Seydişehir alüminasının, metalurjik spesifikasyonlarından dolayı seramik malzeme olarak kullanımını kısıtlanmaktadır. Seydişehir alüminası, düşük sıcaklıkta yapılan kalsinasyondan dolayı yüksek oranlarda geçiş faz alüminaları içermektedir. Çözümlendirmede kullanılan sodyum hidroksitten dolayı Na_2O içeriği yüksektir. Seramik değerli alümina özelliklerini etkileyen en önemli faktör ise

Seydişehir alüminasının iri tanelerden oluşmasıdır.

Deneysel çalışmalar

Seydişehir alüminasındaki empürite içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğiyle belirlenmiştir. Faz içeriği Philips marka X-Ray Difraksiyon (XRD) cihazında 1.79 Å dalga boyuna sahip kobalt tüp kullanılarak 20°-100° aralığında saptanmıştır. Partikül boyut dağılımı lazer ışını algılaması prensipli Malvern-Mastersizer 2000S markalı cihazda, yoğunluk ise sıvı piknometre tekniğiyle ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskopisi çalışmaları JEOL JSM T330 markalı elektron mikroskobunda, kalsinasyon işlemleri Naber HT 16/17 marka, Euroterm kontrollü fırında yapılmıştır. Öğütmeler, Union Process Szegvari Attritor System 01 HT attritör, Akal vibrasyonlu öğütücü ve Siemens invertör kontrollü bilyalı değirmende, zeta potansiyeli ölçümleri de Zeta-Meter System 3.0+ zeta potansiyel ölçüm cihazıyla yapılmıştır. Sinterleme çalışmaları 1500, 1550, 1600, 1650 °C sıcaklıklarda Carbolite HTF 1700 markalı fırında, 1750 °C'de ise argon atmosferi altında Linn HT1800 M Vac Graphite markalı fırında 10 °C/dk. ısıtma hızıyla yapılmıştır. Eğme deneyleri MFL Pruf und Mess Systeme universal test markalı cihazıyla yapılmıştır. Sertlik değerleri Schimadzu mikrosertlik cihazında ve kırılma tokluğu değeri, Zwickuh derinlik hassasiyetli sertlik cihazında yapılmıştır. Optik mikroskop resimleri %25'lik HF ile 4 dk. boyunca dağlanan numunelerden çekilmiş, Clemex Vision PE 4.0 kantitatif metalografi programı kullanılarak ASTM E 112-96 standardına göre ortalama partikül boyutları hesaplanmıştır.

Hammadde karakterizasyon ve ıslah çalışmaları

Yoğunluğu 2.66 g/cm³ olarak bulunan orjinal haldeki Seydişehir alüminasının yapılan karakterizasyonu sonucunda, kirlilik olarak bulunan ve elektriksel özellikleri etkileyen Na_2O 'nun yıkılarak uzaklaştırılmasına, sinterleme esnasında değişecek yüzey alanıyla bünyede çatlama gibi problemlere neden olabilecek olan geçiş fazlarının literatürde belirtilen (Hart ve Lense, 1990) 1150 °C'nin üzerindeki bir sıcaklık olan 1200

°C’de 1 saat boyunca kalsinasyonuna ve iri tane boyutunun da sinterlenebilirlik, şekillendirilebilirlik gibi özelliklerin iyileştirilebilmesi için öğütülerek inceltilmesine karar verilmiştir.

Seydişehir alüminasına saf suyla 1 saat boyunca oda sıcaklığında yapılan yıkama öncesinde ve sonrasında elde edilen kimyasal analiz, Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Seydişehir alüminası empürite içerikleri

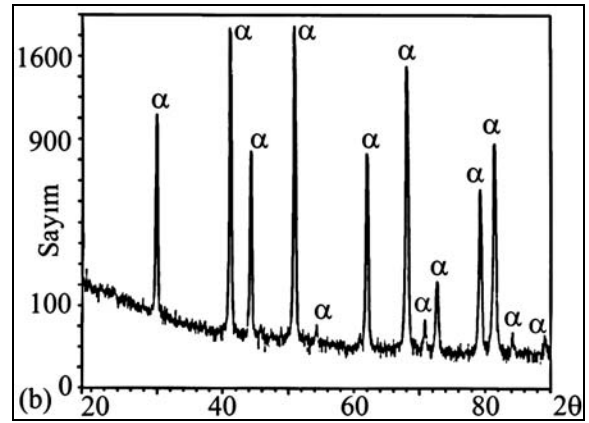
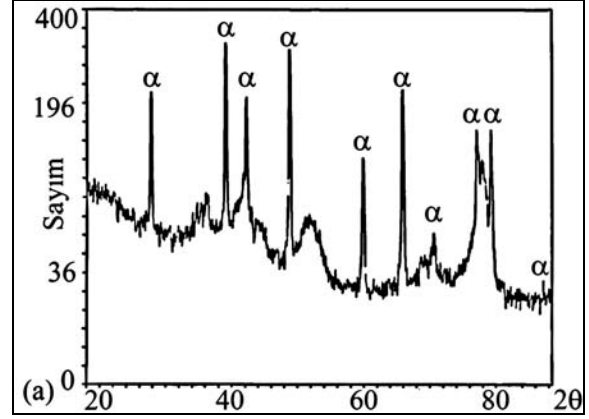
Empürite	% Ağırlık	
	Yıkama Öncesi	Yıkama Sonrası
C	0.07	0.06
S	0.46	0.01
Na ₂ O	0.32	0.11
MgO	0.30	0.30
CaO	<0.001	<0.001
SiO ₂	0.58	0.50
Fe ₂ O ₃	0.17	0.14

Seydişehir alüminası %1.9 oranında empürite içermektedir. Yapılan yıkama sonrasında da Na₂O içeriği reaksiyon 1 gereği % 0.32 seviyesinden 0.11 seviyesine düşmüştür. Karıştırma süresinin arttırılmasıyla bu miktarın daha da azaltılabileceği düşünülebilir.



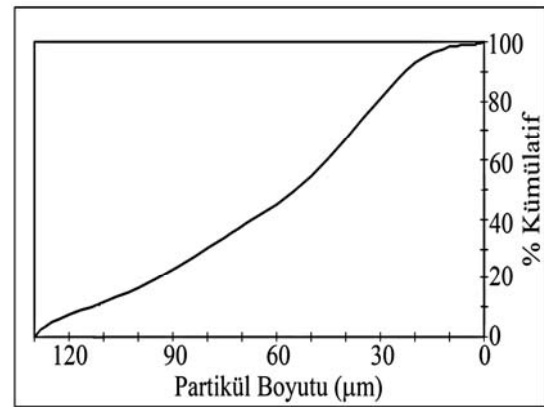
Kalsinasyon öncesinde yapılan XRD analiziyle Seydişehir alüminasının tamamıyla α -Al₂O₃’dan oluşmadığı görülmüştür. Şekil 1(a)’daki α -Al₂O₃ dışındaki pikler geçiş alüminaların piklerini vermektedir. Bu piklere ait 2 θ değerlerinin birbirlerine girişim yapacak derecede çok yakın olmasından dolayı bunları birbirinden ayırmak oldukça güçtür. Yıkama sonrasında 1200 °C’de 1 saat boyunca yapılan kalsinasyon işlemiyle Seydişehir alüminasındaki geçiş fazlarının α -Al₂O₃’ya dönüştüğü görülmüştür (Şekil 1(b)).

Şekil 3’te, kalsinasyon sonrasında farklı öğütme türleriyle elde edilen, 5 μ m altı partikül yüzdeleri verilmiştir. En etkili öğütmenin gezegen bilyalı değirmen ve atritör olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, çarpışma sayısının ve hızının vibrasyonla öğütme yöntemine göre daha çok olmasıdır.



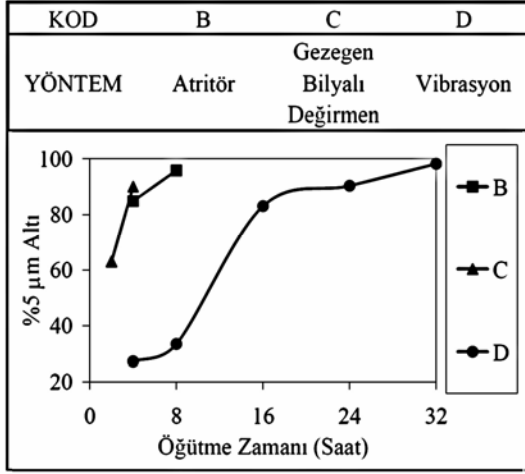
Şekil 1. Seydişehir alüminası XRD paterni (a) orjinal, (b) 1200 °C kalsinasyon sonrası

Orijinal Seydişehir alüminasının partikül boyut dağılımı Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Orijinal Seydişehir alüminasının partikül boyut analizi

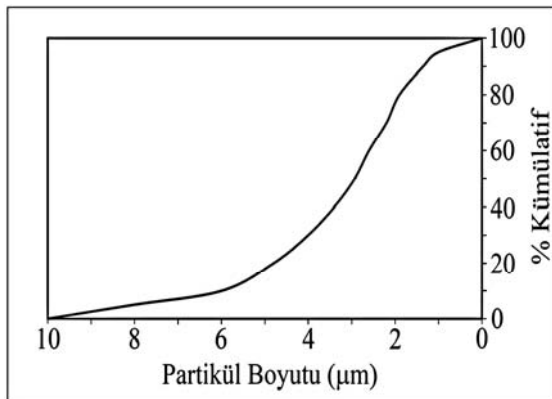
Yapılan öğütmeler sonrasında, slip döküme, ulaşılan tane boyutu, enerji maliyeti ve işletme kolaylığı açısından en optimum sonucun alındığı,



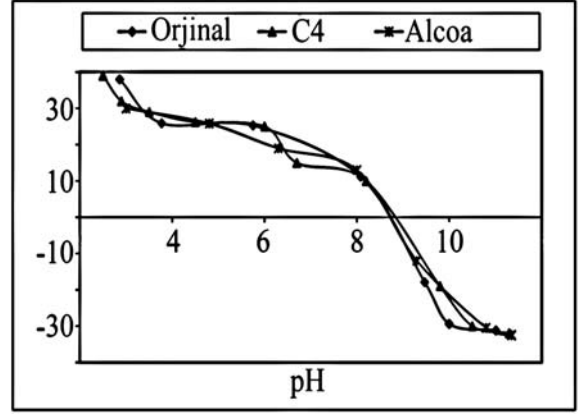
Şekil 3. Farklı öğütme yöntemlerinin kıyaslanması

90'ı 5 µm altı olan gezegen bilyalı değirmende 4 saat boyunca öğütülen tozla (C4 tozu) devam edilmesi uygun görülmüş olup bu tozun detaylı tane boyut analizi Şekil 4'te, orjinal Seydişehir alüminasının, C4 tozunun ve Alcoa firmasının seramik malzemelerde hammadde olarak kullanılan CT3000SG alüminasının, elektrokinetik davranışlarının değişimi Şekil 5'te verilmiştir.

Bu sonuçlara göre, C4 tozunun ortalama partikül boyutunun yaklaşık 3 µm olduğu, Seydişehir alüminasının yüzey yüklerinin pH 8.5-9 seviyesinde sıfırlandığı, C öğütmesinin zeta potansiyeli değerlerini etkilemediği ve Seydişehir alüminasıyla, Alcoa alüminasının zeta potansiyeli değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu ölçülmüştür.



Şekil 4. Kalsinasyon sonrası gezegen bilyalı değirmende 4 saat öğütülen Seydişehir alüminasının (C4) partikül boyut analizi



Şekil 5. Seydişehir alüminasının ve Alcoa alüminasının elektrokinetik davranışı

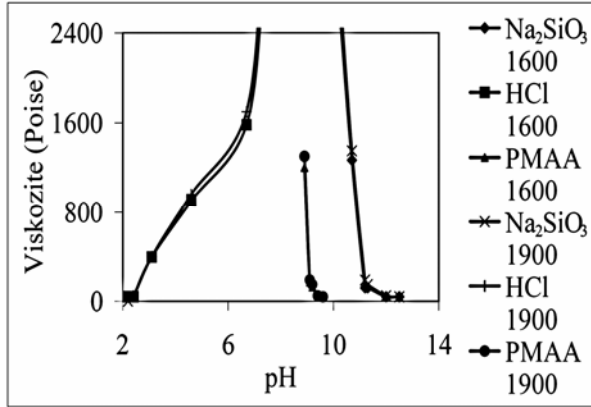
Slip (sıyırma) döküm parametrelerinin belirlenmesi

Alçı kalıba döküm için koloidal ortamın reolojik özellikleri saptanmıştır. Bu işlemlerde, C4 tozu kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda elektrolit olarak Na_2SiO_3 , HCl ve PMAA (Darvan 7) kullanılmıştır. Yapılan ön deneylerde, 1600 g/lit ağırlığının, alümina-su sisteminin viskozitesinin akamayacak kadar yüksek olduğu noktanın başlangıcı olduğu tespit edilmiş ve bu noktadan itibaren az miktarlarda katılan elektrolitlerle sistemin akışkan hale getirilebildiği görülmüştür. 1900 g/lit ağırlığının üzerinde ise sisteme elektrolit ilave edilse dahi viskozitenin fazla düşürülemediği saptanmıştır. Dolayısıyla, bu elektrolitlerle yapılan çalışmalar, su- Al_2O_3 sisteminin 1600 ve 1900 g/lit olduğu durumlarda gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6'da verilen pH-viskozite ilişkisine göre Na_2SiO_3 ve PMAA ilavelerinde, OH^- iyonu konsantrasyonundaki artıştan dolayı slipin bazik davrandığı, partiküller üzerinde elektriksel çift tabaka oluşumuyla itme potansiyelinin ortaya çıktığı ve viskozitenin düştüğü söylenebilir. HCl ilavesinde ise asidik duruma geçiş ve viskozitedeki düşüş, aynı prensipler doğrultusunda bu sefer H^+ iyon konsantrasyonundaki artış ile gerçekleşmektedir.

1600 ve 1900 g/lit'lik slip durumları ayrı ayrı incelendiğinde gerek viskozite, gerekse de pH'ları arasında her iki litre ağırlıklarındaki bu değerlerin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu du-

rum göz önüne alındığında sisteme yapılan katı yüklemesinin daha fazla olmasından dolayı bu aşamadan sonra 1900 g/l'tik sliple çalışılmaya karar verilmiştir.

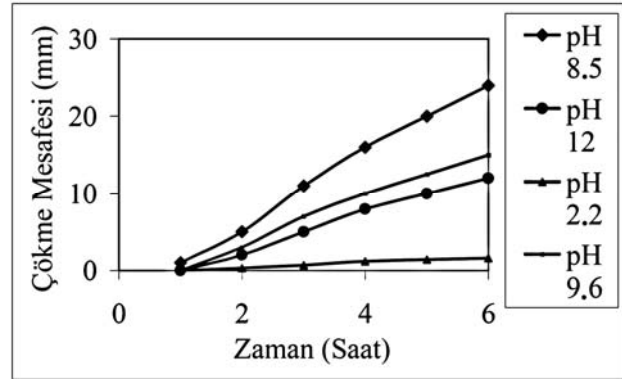


Şekil 6. Farklı elektrolit türleri için viskozitenin pH ile değişimi

Şekil 7'de C4 tozunun 1900 g/l'tik slip içinde askıda kalabilme kabiliyetleri incelenmiştir. Bu çalışma, HCl, PMAA ve Na₂SiO₃ için Şekil 6'da da gösterilen minimum viskozitelerin elde edildiği pH 2.2, 9.6, 12.0 ve Şekil 5'e göre yüzey yüklerinin nötrlendiği pH 8.5 noktalarında yapılmıştır. Slip dökümde süspansiyonun kararlılığı, alçı kalıp yüzeyindeki kalınlık oluşumunun zamana bağlı olmasından ötürü çok önemlidir. Süspansiyondaki partiküller çökerse, homojen et kalınlığı oluşmayacak bu da çatlak oluşumundan düzensiz çekmelere kadar bir çok probleme sebep olacaktır. Bu nedenlerden ötürü, Şekil 7 slip döküm parametrelerini belirleyen en önemli sonuçlardan birisidir. Şekil 7'ye göre en kararlı durumun HCl ilavesiyle düşülen pH 2.2 seviyesi olduğu görülmektedir.

Bu aşamadan sonra yapılan çalışmalarda, C4 tozuyla oluşturulan 1900 g/l'tik slipe %2 HCl ilavesiyle viskozite 50 poise'e, pH ise 2.2'ye düşürülmüş ve alçı kalıba döküm işlemine başlanmıştır. Alçı kalıba dökülecek olan litre ağırlığı, viskozitesi ve pH'ı belirlenmiş Tablo 2'de bileşimi verilen çamur, homojen karışım için gezen bilyalı değirmende bilyalarla beraber düşük devirde 5 dk. karıştırılmış, ardından cam bir kaba alınarak 30 dk. karıştırıldıktan sonra, 6x8x85 mm ölçüsünde numune çıkacak şekilde hazırlanan

alçı kalıba dökülmüştür. Hazırlanan numunelerin ASTM C 326-82'ye göre lineer kuruma küçülmeleri ve yaş yoğunlukları ölçülmüştür. Bu ölçümler her bileşim için 5'er adet numunedan yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda kuruma küçülmesi ve yaş yoğunluğun sisteme katılan sinterleme katkılarından etkilenmediği gözlenmiştir. Sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir



Şekil 7. Çeşitli pH'larda sedimentasyon hızı

Slip döküm yöntemiyle şekillendirilen numuneler, 1550-1650 °C aralığında sinterlenmiş, 1650 °C'de bulunan en iyi iki sonuçla 1750 °C'de sinterlemeye devam edilmiştir. Şekil 8'de sıcaklık - % relatif yoğunluk ilişkisi verilmiştir.

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Seydişehir alüminası harmanları

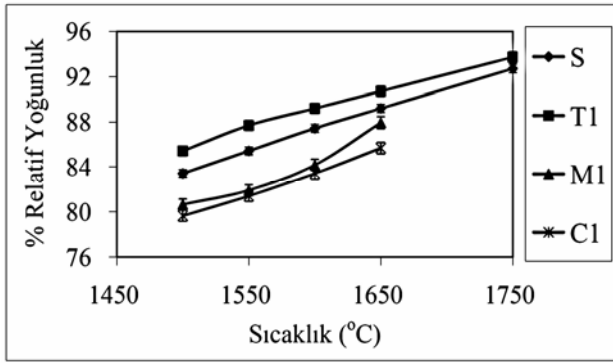
Harman Kodu	% Miktar (Ağırlıkça)			
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO
S	100	-	-	-
T1	99	1	-	-
C1	99	-	1	-
M1	99	-	-	1

Tablo 3. Slip döküm sonrası yaş yoğunluk ve kuruma küçülmesi

Lineer Kuruma Küçülmesi	% 1.80 ± 0.03
Hacimsel Kuruma Küçülmesi	% 5.4 ± 0.6
Yaş Yoğunluk	2.05 g/cm ³

Şekil 8 incelenecek olursa, MgO ve Cr₂O₃'ün Seydişehir alüminasının sinterlenme kinetiği üze-

rine olumsuz etki yaptığı görülmektedir. Cr_2O_3 'ün alüminaya ilavesinde Cr içeren partiküllerin buharlaşması sinterlemeyi olumsuz yönde etkilemektedir (Riu vd., 2000). MgO ise tane büyümesini engellemekte, düşük sıcaklıklarda alüminanın sinterlenmesi üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. TiO_2 katkısıyla Seydişehir alüminası en yüksek yoğunluk değerine ulaşmıştır. Bunun nedeni, Ti atomlarının Al atomlarının yerini alarak alümina içinde çözünmesidir. Böylece, latis yayılımını artarak sinterleme ve tane büyümesi artmaktadır.



Şekil 8. Seydişehir alüminasının sıcaklığa karşı yoğunlaşma davranışı

Sinterlenen bileşimlerin sertliklerinin verildiği Tablo 4 incelenecek olursa tüm bileşimler için artan sıcaklıkla beraber sertliklerin arttığı görülmektedir.

Tablo 5'te sinterlenen bileşimlerin suda kaynatma yöntemiyle bulunan % poroziteleri verilmiştir. S ve T1 bileşimlerinin 1750 °C'de sinterlenen numunelerine civalı porozimetrede civa emdirilmeye çalışılmış fakat cihazın uygulayabildiği maksimum basınç olan 33000 psi'da numunelere, civa penetre edilememiştir. Bu sonuç, porozitelerin kapalı porlar olduğu ihtimalini güçlendirmektedir.

Tablo 5'e göre 1750 °C'de porozitelerin kaybolmadığı görülmektedir. Bu porların şekillendirme yönteminden kaynaklandığı düşünülmekte olup, böyle bir porozitenin SEM fotoğrafı, Şekil 9'da verilmiştir.

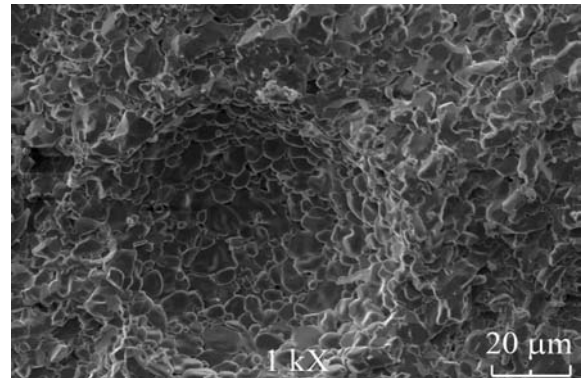
Tablo 4. Sinterlenen bileşimlerin vickers sertlik değerleri

SICAKLIK (°C)	SERTLİK			
	S	T1	M1	C1
1500	8.30	10.50	8.40	8.90
1550	10.40	12.50	9.80	10.60
1600	13.10	14.20	11.50	11.90
1650	15.90	16.70	13.70	12.30
1750	17.60	18.90		

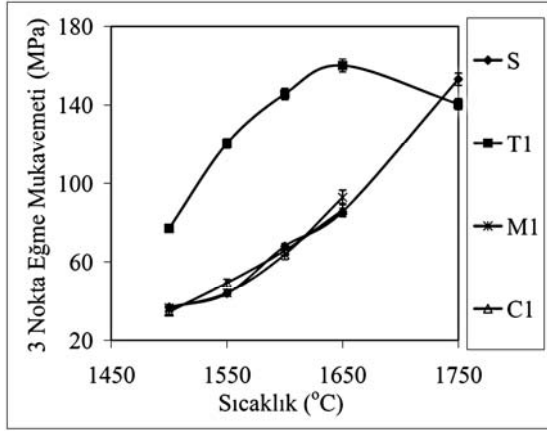
Tablo 5. Sinterlenen bileşimlerin % poroziteleri

SICAKLIK (°C)	% POROZİTE			
	S	T1	M1	C1
1500	16.58	14.57	19.35	20.35
1550	14.57	12.31	18.09	18.59
1600	12.56	10.80	15.83	16.58
1650	10.80	9.30	12.06	14.32
1750	7.29	6.28		

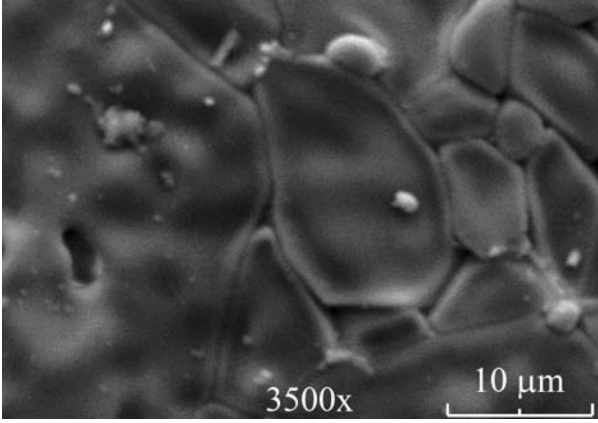
Sinterlenen bileşimlerin 3 nokta eğme deneyi sonuçlarının verildiği Şekil 10 incelenecek olursa, M1 ve C1 bileşimlerinin mukavemetlerinin T1 bileşimine göre düşük kaldığı görülür. Bunun nedeni, Şekil 8'de de nedenleriyle açıklandığı üzere tanelerin yeterli derecede birbirine bağlanmadığı ve yoğunlaşmadığıdır. TiO_2 , mukavemeti 1650 °C'ye kadar artırmış, bu noktadan sonra düşürmüştür. Benzer sonuçlar, daha önce yapılan çalışmalarda da (Sathiyakumar ve Gnanam, 2001) bulunmuştur. TiO_2 ilavesiyle 1750 °C'de sinterleme sonrası mukavemetin düşmesinin nedeni, düzensiz ve aşırı tane büyümesidir. Bu durum, Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 9. Şekillendirme yönteminden kaynaklanan parça içinde kalmış porozite



Şekil 10. Sinterlenen bileşimlerin 3 nokta eğme mukavemetleri



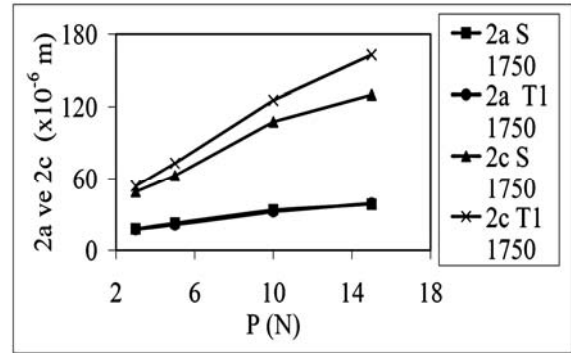
Şekil 11. 1750°C'de sinterlenen T1 bileşiminin aşırı ve düzensiz tane büyümesi

Şekil 10 incelenecek olursa, Seydişehir alüminasının eğme mukavemetinin en yüksek değerinin yaklaşık 160 MPa olduğu görülecektir. Bu değer alumina seramikler için oldukça düşük bir mukavemettir. Alümina seramikler için eğme mukavemetinin, 250 – 450 MPa arası olduğu bilinmektedir (Mukhupadhyay vd., 1999). Seydişehir alüminasının eğme mukavemetinin bu kadar düşük olmasının aşırı tane büyümesinin yanısıra önemli bir nedeninin de şekillendirme yönteminden kaynaklanan büyük poroziteler (çamur içinde kalan hava kabarcıkları) olduğu düşünülmektedir.

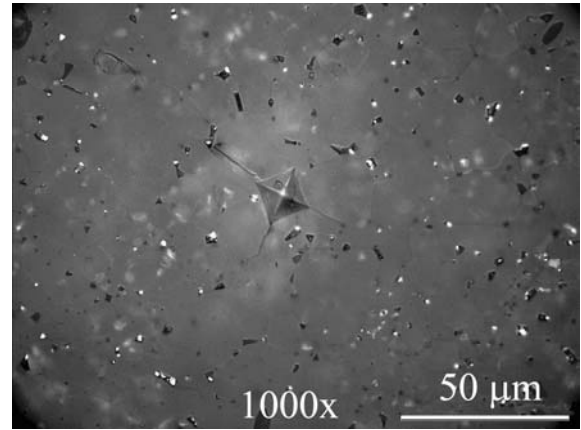
İndentasyon yöntemiyle kırılma tokluğunun hesaplanabilmesi için ön koşul, yeterli boyutta oluşmuş ($c \gg a$) bir çatlaktır (Çimenoglu ve Kayalı, 1987). Şekil 12'de 3, 5, 10 ve 15 N'da olu-

şan 2c ve 2a ile indentasyon yükü arasındaki ilişki verilmiştir. Burada, 2c ve 2a, sırasıyla çatlak ve diagonal uzunluğudur.

Şekil 12'de grafiği verilen 2a ve 2c'nin 1750°C'de sinterlenen S bileşimiyle 3N'da yapılan indentasyon sonrasında optik mikroskopta çekilen görüntüsü Şekil 13'de verilmiştir. Kırılma tokluğunun sadece S ve T1 numuneleriyle yapılmasının sebebi, diğer numunelerle yapılan çalışmalarda tutarlı çatlak uzunluğu ve iz büyüklüklerinin alınamamasıdır.



Şekil 12. İndentasyon izi ve çatlak boyu ile indentasyon yükü ilişkisi



Şekil 13. 1750°C'de sinterlenen S bileşiminin 3N indentasyon sonrası optik mikroskop resmi

Şekil 12 ve 13 incelenecek olursa, diagonal boyunun çatlak boyunun iki katından küçük olduğu, indentasyon yükü arttıkça çatlak uzunluğunun arttığı görülür. Bu veriler ışığında $P/c^{3/2}$ oranının da indentasyon yükünden bağımsız bir sabit olduğu ispat edilebilirse (Çimenoglu ve Kayalı, 1987), bu malzeme için, indentasyon yöntemiyle

elde edilen veriler ile kırılma tokluğunun Formül 1 yardımıyla hesaplanabileceği doğrulanır. Şekil 14’de $P/c^{3/2}$ ile indentasyon yükü arasındaki ilişki verilmiştir.

$$K_c = X_f(P/c_o^{3/2}) = S(E/H)^{1/2}(P/c_o^{3/2}) \quad (1)$$

Burada, E malzemenin elastisite modülü, H malzemenin sertliği, S ise Vickers sertlik ucu ile oluşan radyal çatlaklar için malzemeden bağımsız bir sabit olup, $S = 0.016 \pm 0.004$ değerine eşittir. P batma yükü, c ise çatlak uzunluğudur. Formül 1’i kullanabilmek için kullanılacak numunenin elastisite modülünü tanımlamak gerekir. %100 alümina içeren polikristalin numuneler için elastisite modülü Formül 2’de (Gitzen, 1970), vickers yöntemiyle bulunan sertlik değerinin formülü ise Formül 3’de (Atar, 2004) verilmiştir.

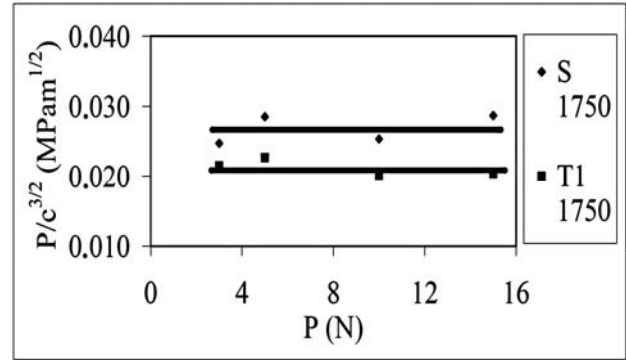
$$E = 410.165 \times e^{-3.95P} \text{ GPa} \quad (2)$$

$$H_v = 1.8544(P/d^2) \quad (3)$$

Burada, P oransal por hacmi, d ise diagonal uzunluğudur.

Şekil 14’e göre $P/c^{3/2}$ oranının indentasyon yükünden bağımsız bir sabit olduğu anlaşılmaktadır. Bu veriler ışığında, Formül 1, Formül 2 ve

Formül 3 yardımıyla Seydişehir alüminasının 1750 °C’de sinterlenen S ve T1 harmanları için kırılma tokluğu değeri (K_{ic}) hesaplanmıştır. Hesaplama için kullanılan veriler ve sonuçlar Tablo 6’da verilmiştir. Tablo 6 incelenecek olursa, slip döküm yöntemiyle şekillendirilip 1750 °C’de sinterlenen saf Seydişehir alüminasının kırılma tokluğu değerinin $1.78 \text{ MPam}^{1/2}$, %1 TiO₂ katkılı Seydişehir alüminasının ise $1.40 \text{ MPam}^{1/2}$ olduğu görülür. TiO₂ katkısının alüminanın tokluk değerini eğme mukavemetinde de olduğu gibi düşürdüğü görülmektedir. Bu durumun sebebi olarak, TiO₂’nin neden olduğu aşırı tane büyümesi gösterilebilir. Nitekim, Muhctar ve Limf’in (Muhctar ve Limf, 1998) indentasyon yöntemiyle yaptıkları çalışmada, 1 µm altındaki alumina için



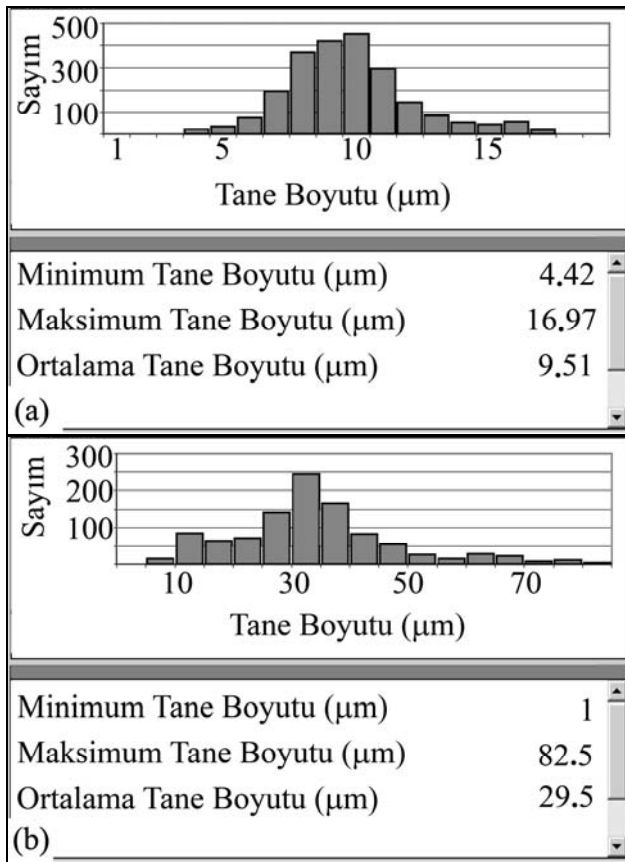
Şekil 14. $P/c^{3/2}$ – İndentasyon yükü diyagramı

Tablo 6. 1750 °C’de sinterlenen S ve T1 bileşimleri için K_{ic} sonuçları

Numune	Yük P (N)	Diagonal 2a (µm)	Çatlak Boyu c (µm)	E (GPa) $E=410.165 \times e^{-395P}$	Sertlik Hv (GPa)	Tokluk K_{ic} (MPa ^{1/2})
S 1750 °C	3	17.85 (+0.4 -0.3)	24.51 (+0.4 -0.3)	307.40 (+9.88 -4.80)	17.46 (+0.4 -0.7)	1.66 (+0.02 -0.02)
	5	22.72 (+0.2 -0.3)	31.34 (+0.4 -0.2)		17.96 (+0.4 -0.3)	1.88 (+0.02 -0.03)
	10	33.82 (+0.4 -0.2)	53.78 (+0.6 -0.3)		16.21 (+0.1 -0.3)	1.76 (+0.03 -0.02)
	15	38.45 (+0.5 -0.3)	64.93 (+0.6 -0.7)		18.81 (+0.3 -0.4)	1.85 (+0.03 -0.01)
	T1 1750 °C	3	17.22 (+0.4 -0.3)		26.90 (+0.3 -0.5)	18.77 (+0.6 -0.8)
5	21.12 (+0.5 -0.3)	36.52 (+0.5 -0.4)	319.80 (+14.20 -5.01)	20.79 (+1.2 -0.9)	1.42 (+0.04 -0.03)	
10	32.10 (+0.4 -0.2)	62.69 (+0.7 -0.4)	18.00 (+0.2 -0.4)	1.36 (+0.02 -0.01)		
15	39.40 (+0.5 -0.7)	81.46 (+1.4 -0.8)	17.92 (+0.6 -0.4)	1.38 (+0.01 -0.02)		

K1c değerini $3.8 \text{ MPam}^{1/2}$ bulurken, $5 \mu\text{m}$ tane boyutuna sahip alumina için $3.1 \text{ MPam}^{1/2}$ bulmuştur. Mukhopdhyay ve diğerleri (1999) ise farklı alüminalarla yaptığı yaptığı çalışmada, kırılma tokluklarını $1.75 - 4.5 \text{ MPam}^{1/2}$ arasında bulmuştur.

Şekil 15(a)'da S, Şekil 15(b)'de ise T1 harmanlarının $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenip parlatılarak dağlandıktan sonra optik mikroskopta çekilen fotoğraflarının ortalama tane boyutları gösterilmiştir. Şekil 15(a) ve (b) incelenirse TiO_2 katkısıyla partikül boyutunun, saf alüminaya kıyasla yaklaşık üç misli daha fazla büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 15. $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen (a) S harmanının, (b) T1 harmanının ortalama partikül boyutu

Şekil 16'da C1 ve M1 bileşimlerinin $1650 \text{ }^\circ\text{C}$, S ve T1 bileşimlerinin ise $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmesi sonrasında, eğme mukavemeti testi ile elde edilen kırık yüzeylerinin SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 16 incelenecek olursa, C1 ve M1 bileşimlerinde (a ve b resimleri), $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de partiküller arası birleşmelerin henüz başlamış olduğu

görülmektedir. Boşluklu bir yapının bulunması da dikkate alınarak partikül morfolojilerine bakıldığında, kırılma tarzının poroziteler ve tane sınırları boyunca olduğu ihtimali güçlenmektedir. S ve T1 bileşimlerine bakılacak olursa (c ve d resimleri), sinterlemenin son aşamasında olduğu partikül birleşmelerinden ve izole porlardan anlaşılmaktadır. Kırılma tarzının ise poroziteler ve tane sınırlarının yanında, bazı partiküllerde taneler boyunca olduğu, partikül morfolojilerine bakılarak anlaşılmaktadır.

Sonuçlar ve irdelemeler

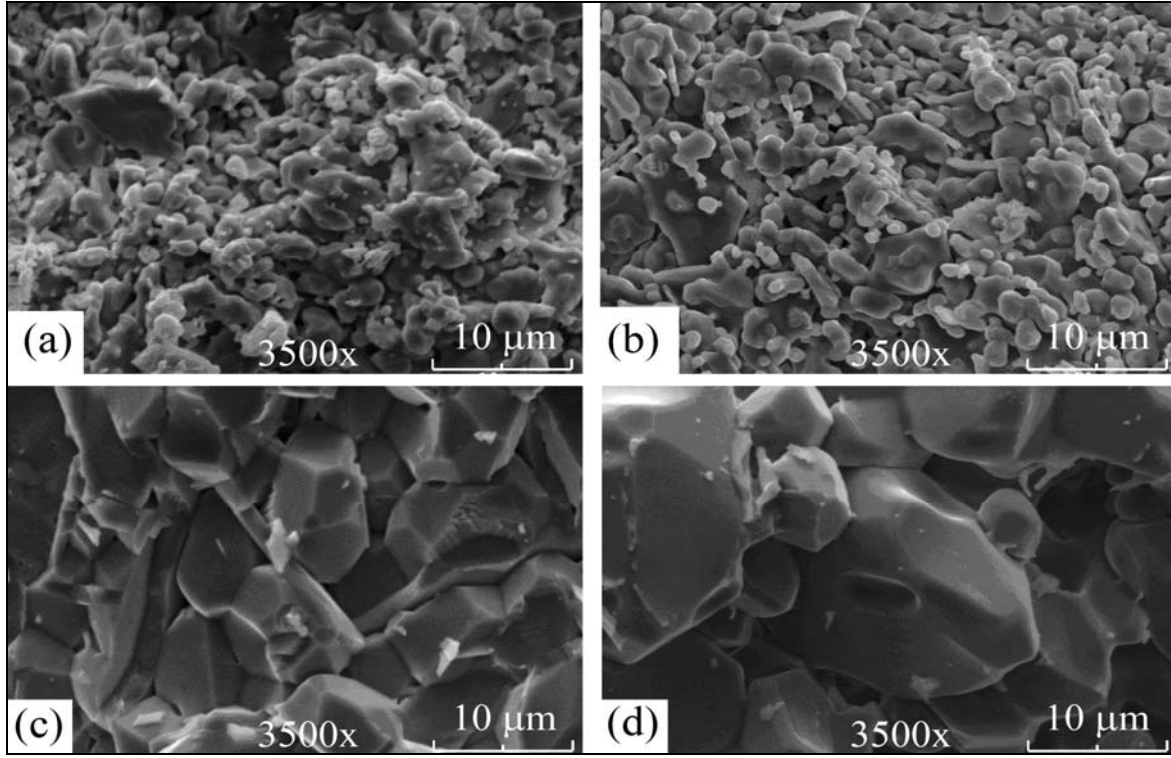
Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda orijinal Seydişehir alüminasının seramik değerli hammadde özellikleri taşımadığı saptanmıştır.

Orjinal Seydişehir alüminasına seramik değerli hammadde nitelikleri oda sıcaklığında saf su ortamında yıkama, $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreli kalsinasyon ve gezegen bilyalı değirmende 4 saat boyunca yaş öğütme ile kazandırılmıştır.

Yapılan çalışmalarda, optimum slip koşullarının 1900 g/l ağırlığında % 2 HCl ilavesiyle düşülen pH 2.2 noktası olduğu ve bu noktadaki viskozitenin de 50 poise olduğu belirlenmiştir.

Sinterleme çalışmalarında Seydişehir alüminasının artan sıcaklıkla yoğunluğunun arttığı, MgO ve Cr_2O_3 'ün yoğunlaşma kinetiği üzerine olumsuz etki yaptığı görülmüştür. Bu durumun nedeni olarak, Cr_2O_3 ilavesinde Cr içeren partiküllerin buharlaşması, MgO ilavesinde ise tane büyümesinin engellenmiş olduğu düşünülmektedir. TiO_2 katkısıyla da en yüksek yoğunluk seviyesine ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak, TiO_2 'nin, sinterleme esnasında latis yayınımlarını artırdığı düşünülmektedir. Sertlik ve porozite sonuçları da yoğunluk değerleriyle uyumludur

Yapılan eğme deneylerinde, $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar bulunan sonuçlar, yoğunluk ölçümleriyle paralellik göstermektedir. $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen numunelere yapılan eğme testinde ise TiO_2 katkısının eğme mukavemetini katkısız Seydişehir alüminasına göre düşürdüğü ölçülmüştür. Bunun nedeni olarak, TiO_2 'nin sinterleme esnasında aşırı



Şekil 16. Kırık yüzey SEM fotoğrafları. (a) C1 1650 °C, (b) M1 1650 °C, (c) S 1750 °C, (d) T1 1750 °C

ve düzensiz tane büyümesine neden olduğu düşünülmüş ve bu durum, yapılan mikroskop çalışmalarıyla ve nihai tane boyutu ölçümleriyle de teyid edilmiştir.

Eğme mukavemeti değerlerinin, literatürde yapılan çalışmalara göre daha düşük seviyede kaldığı gözlenmiştir. Bu durumun nedeni olarak ise, yüze çıkamayan parça içerisinde kalan hava kabarcıklarının olduğu ve sinterlemeyle yok edilmesi çok zor olan bu porozitelerin mukavemeti düşürdüğü düşünülmekte olup bu durum yapılan SEM çalışmasıyla da teyid edilmiştir.

İndentasyon yöntemiyle bulunan kırılma tokluğu değerlerinin ise literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. TiO₂ katkısının Seydişehir alüminasının kırılma tokluğunu düşürdüğü ölçülmüştür. Bu durumun nedeninin, eğme mukavemeti ölçümlerinde de olduğu gibi aşırı tane büyümesi olduğu düşünülmektedir.

Kırılma analizlerinde kırılma türünün, düşük yoğunluklarda, poroziteler ve tane sınırları boyunca olduğu düşünülürken 1650 °C'nin üzerinde

sinterlenen saf ve TiO₂ katkılı Seydişehir alüminasında ise, bu iki kırılma türünün yanında, taneler boyunca kırılmanın da olduğu düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalarda görülmüştür ki Seydişehir alüminası, uygun koşullar altında üretildiği takdirde seramik sektöründe kendine ciddi bir yer edinmenin yanısıra gerek refrakter, gerekse de yüksek teknoloji seramikleri üretim ve ihracatında ulusal ekonomiye önemli katkılar sağlayabilecektir.

Yukarıdaki çalışmalar ışığında, Seydişehir alüminyum tesislerinde yapılacak olan gerekli yıkama, kalsinasyon ve öğütme yatırımlarıyla, söz konusu özellikler elde edilebilecektir.

Kaynaklar

- Atar, E., (2004). Zirkonyum Hafniyum Nitrid Kaplamaların Mekanik ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çimenoglu, H., Kayalı, E.S., (1987). Camların Kırılma Tokluğunun İndentasyon Yöntemi ile Ölçümü, *İkinci Ulusal Kırılma Konferansı*, 99-108, Trabzon.

- Engineered Materials Handbook*, (1987). Ceramics And Glasses, 1. ASM International. Handbook Committee, Metals Park, Ohio.
- Gitzen, W.H., (1970). *Alumina as a Ceramic Material*, The American Ceramic Society Inc, Wiley Press, New York.
- Hart, L.D., Lense, E., (1990). *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*, The American Ceramic Society Inc, Wiley Press, New York.
- Muchtar, A., Limf, L. C., (1998). Indentation Fracture Toughness of High Purity Submicron Alumina, *Acta Materialia*, **46**, 1683-1690.
- Mukhupadhyay, A. K., Datta, S. K., Chakraborty, D., (1999). Fracture Toughness of Structural Ceramics, *Ceramics International* **25**, 447-454.
- Mutsuddy, B.C., Ford, R.G., (1995). *Ceramic Injection Molding*, Chapman and Hall Press, UK.
- Onoda, G.Y., Hench, L.L., (1978). *Ceramic Processing Before Firing*, Department of Materials Science and Engineering University of Florida, Wiley Press, New York.
- Riu, D. H., Kong, Y. M., Kim, H. E., (2000). Effect of Cr₂O₃ addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al₂O₃, *Journal of the European Ceramic Society*, **72**, 1475-1481.
- Sathiyakumar, M., Gnanam, F.D., (2001). Influence of MnO and TiO₂ additives on density, microstructure and mechanical properties of Al₂O₃, *Ceramics International*, **28**, 195-200.
- Yeh, T., Sacks, M.D., (1990). Effect of Green Microstructure on Sintering of Alumina, *Ceramic Transactions*, **7**, 309-331.