

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ  
MALZEME BİL. VE MÜH. BÖLÜMÜ  
2019-2020 BAHAR YARIYILI**

**MBM 301 SERAMİKLER  
DERS NOTLARI**

**KAYSERİ-2016**

**Dr. Öğrt. Üyesi Esen DAĞAŞAN BULUCU**

*"...Demir olsam çürürdüm, toprak oldum dayandım...  
Toprak, toprak, toprak oldum da dayandım..."*

**İnce Memed /Yaşar KEMAL**

## İÇİNDEKİLER

1. SERAMİKLER VE SERAMİKLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	1
1.1. Seramiklerin Genel Sınıflandırılmaları.....	1
2. SERAMİK MALZEMELERDE GÖRÜLEN KİMYASAL BAĞ YAPILARI.....	1
2.1. İyonik Bağ.....	2
2.2. Kovalent Bağ.....	2
3. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ İÇİN HAMMADDE ÜRETİMİ.....	3
3.1. Seramik Tozları.....	3
3.1.1. Geleneksel Toz Üretim Yöntemleri.....	3
3.1.2. Modern Toz Üretim Yöntemleri.....	5
3.2. Seramik Whiskerlar (İğnecikler).....	11
3.2.1. Buhar Faz Tepkimeleri ile Seramik İğnecik Üretimi.....	12
3.2.2. Buhar-Sıvı-Katı Yöntemi.....	13
3.2.3. Ergimiş Çözeltilerden Büyütme.....	14
3.2.4. Jelden Büyütme.....	14
3.2.5. Hidrotermal Büyütme.....	14
3.3. Tekil Kristaller.....	14
3.3.1. Verneuil (Alevle Ergitme) Yöntemi.....	15
3.3.2. Czochralski Yöntemi.....	15
3.3.3. Bridgman-Stockbarger Yöntemi.....	15
3.3.4. Yüzer Bölge (Bölgesel Ergitme) Yöntemi.....	16
3.3.5. Film Beslemeli Büyütme Yöntemi.....	16
3.3.6. Eşanjör Yöntemi.....	17
3.4. Seramik Fiberler.....	17
3.4.1. Karbür Fiberler.....	17
3.4.2. Nitrür Fiberler.....	17
3.4.3. Oksit Fiberler.....	18
3.4.4. Cam Fiberler.....	18
4. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ İÇİN ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ.....	20
4.1. Yoğunlaştırma Öncesi İşlemler.....	20
4.1.1. Öğütme ve Sınıflandırma.....	20
4.1.2. Tozların Kurutulması ve Taneleştirilmesi.....	21
4.2. Ön Biçimlendirme.....	21
4.2.1. Katkı Maddeleri.....	21
4.2.2. Ön Biçimlendirme Yöntemleri.....	22
4.3. Sinterleme.....	27

4.3.1. Modern Sinterleme Teknikleri .....	28
5. BAZI ÖNEMLİ İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ.....	30
5.1. Alümina ( $Al_2O_3$ ) .....	30
5.2. Magnezya ( $MgO$ ).....	31
5.3. Zirkonya ( $ZrO_2$ ).....	31
5.4. Alüminyum Titanat Seramikler.....	32
6. ALÜMİNA KAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	33
6.1. Plazma Püskürtme Yöntemi İle Kaplama .....	33
6.2. Yüksek Hızlı Oksijen Yakıt Püskürtme Yöntemi İle Kaplama .....	33
6.3. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi İle Kaplama.....	34
6.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi İle Kaplama .....	34
6.5. Seramik Çamuru Yöntemi İle Kaplama .....	34
6.6. Sol-Gel Yöntemi İle Kaplama .....	35
6.7. Anodlaştırma Yöntemi İle Kaplama.....	36
7. BİLEŞENLERİNE GÖRE BAŞLICA SERAMİK TÜRLERİ .....	37
7.1. Karbür Seramikleri.....	37
7.2. Nitrür Seramikleri .....	39
7.3. Silikat Seramikleri .....	41
7.4. Oksit Seramikleri.....	42
8. SERAMİK İŞLEME YÖNTEMLERİ .....	44
8.1. Sinterleme Öncesi Şekil Verme .....	44
8.2. Seramik Taşlama .....	44
8.3. Ultrasonik (US) Şekil Verme .....	45
8.4. Döner US Şekil Verme .....	45
8.5. Lazerle Kesme .....	45
8.6. Lazer Yöntemi ile Şekil Verme.....	45
9. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİNİN YAYGIN UYGULAMALARI .....	46
9.1. Seramik Rulmanlar.....	46
9.2. Seramik Eklem Protezleri.....	47
10. SERAMİK TRIBOLOJİSİ.....	51
10.1. Seramik Mikro Yapının Tribolojik Özellik Üzerine Etkisi .....	51
11. ÜRETİM AŞAMALARININ SERAMİK MİKROYAPI ÜZERİNE ETKİSİ .....	52
11.1. Toz Hazırlama.....	52
11.2. Sıkıştırma.....	52
11.3. Sinterleme.....	52
12. SERAMİK YÜZEY KARAKTERİSTİKLERİNİN TRIBOLOJİK ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİ .....	53
12.1. Yüze Özellikleri .....	53
13. SERAMİK MALZEME YÜZEY DEĞİŞTİRME YÖNTEMLERİ .....	54
13.1. Plazma Oksidasyon: .....	54
13.2. Nitrüleme ve Karbürleme:.....	54
13.3. İyon Bombardmanı: .....	54
13.4. Lazerle Yoğunlaştırma:.....	54

13.5. Elektron Demeti ile Yoğunlaştırma: .....	54
13.6. Kimyasal Dağlama: .....	54
13.7. Plazma Dağlama:.....	54
14. YAĞLAMANIN SERAMİK TRIBOLOJİSİ ÜZERİNE ETKİSİ .....	54
14.1. Sıvı Yağlar.....	55
14.2. Katı Yağlar.....	55
14.3. Gaz Yağlayıcılar.....	55

## 1. SERAMİKLER VE SERAMİKLERİN SINIFLANDIRILMASI

Seramik sözcüğü kil, toprak ya da pişirilmiş eşya anlamındaki latince "keramikos/keramos"tan gelmektedir. Seramikler, en genel anlamda bir veya birden fazla metalin, metal olmayan elementler ile birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu oluşan inorganik bileşikler olarak tanımlanabilir. Seramik malzemeler değişik bileşimlerde kristal ve cam yapılı fazlar ile belirli miktarlarda gözenek (porozite) içermektedir. Seramik yapıdaki bu bileşenlerin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin; yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirebilir.

Seramik endüstrisi birçok diğer endüstrinin temel taşı olması nedeniyle malzeme bilimi açısından önem taşımaktadır. Örneğin refrakter <sup>1</sup> seramikler, metallurji endüstrisinin; aşındırıcılar, makina-takım endüstrisinin; cam ise inşaat, elektronik ve oto endüstrisinin temelini oluşturur. Ayrıca son yıllarda geliştirilen özel seramik ileri teknoloji seramikleri bilgisayar, elektronik, havacılık ve uzay endüstrilerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Seramiklerin kimyasal bileşimleri, basit bileşiklerden karmaşık fazlara kadar geniş bir aralıkta değişir. Bileşimlerinde doğada bol olarak bulunan metal oksitler, silikatlar, karbürler, nitrürler, borürler ve camlar bulunabilir. Bu nedenle kristal yapıları karmaşıktır. Seramiklerde amorf yapılar gözlenebileceği gibi amorf/kristalin karma yapılar da ortaya çıkabilir. Seramiklerin özellikleri kimyasal bağ yapıları ile yakından ilgilidir. Seramik malzemelerin genel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık,
- Düşük tokluk ve süneklik,
- Elektriksel ve ısı yalıtkanlık,
- Yüksek kimyasal kararlılık ve oksidasyon direnci,
- Yüksek sertlik,
- Düşük yoğunluk (Özellikle metallere oranla yaklaşık % 40 'a varan hafiflik)
- Hammadde kaynaklarının bol olması,
- Pahalı ve stratejik metallere duyulan ihtiyacı azaltması,
- Sürtünme katsayılarının düşük olması,
- Basma dayanımlarının yüksek olması.

Seramiklerin en önemli dezavantajı gevrek olmalarıdır. Yapılarındaki gözenekler nedeniyle çekme dayanımları düşük, basma dayanımları ise yüksektir.

### 1.1. Seramiklerin Genel Sınıflandırılmaları

Seramikler en genel anlamda iki temel sınıfa ayrılırlar;

---

<sup>1</sup> **Refrakter Malzemeler:** Ateşe dayanıklı malzemeler olarak tanımlanır. Refrakter malzemeler 538 °C (811 K; 1000 °F) üzerindeki sıcaklıklarda uzun süre kullanılabilir. Başta endüstrinin temel izolasyon malzemesi olan ateş tuğlaları olmak üzere, camlar, mutfak eşyaları gibi büyük bir malzeme grubunu oluşturur. Bunlar metalik malzemelerin pahalı olduğu veya kullanılmadığı yerlerde tercih edilir.

## **1. Geleneksel Seramik Malzemeler:**

Tuğla, fayans, porselen, çanak-çömlek, kiremit, refrakterler, camlar, çimento, elektrik yalıtım malzemeleri gibi malzemeler geleneksel seramiklere örnektir. Doğadaki hammaddelerden hazırlanırlar ve üç temel bileşen içerirler. Bu bileşenler; kil (kaolen:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), silika (saf kum,  $SiO_2$ ) ve feldispat ( $K_2O$  ya da  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ).

Kil, az ya da çok safsızlık içeren hidratize alüminyum silikattır. Yeteri kadar incelikte ve yaş iken plastik, kuru olduğunda serttir. Uygun sıcaklıkta sertleşir. Doğada bol miktarda bulunan kil ve killi topraklar çok eski çağlardan beri çanak, çömlek ve benzeri eşyanın yapımında kullanılmaktadır. Killer özsulu alüminyum silikatlar ( $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ) olup, bileşiminde küçük miktarlarda  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ , ve  $K_2O$  gibi başka tip oksitleri de içerir. Saf kil olan kaolen ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) kimyasal bileşimine sahiptir. Silika (flint,  $SiO_2$ ), feldispat ( $K_2O$  ya da  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) ve diğer minerallerin (boraks [ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ], borik asit [ $H_3BO_3$ ], sodyum nitrat [ $NaNO_3$ ], potasyum karbonat [ $K_2CO_3$ ], flospar [ $CaF_2$ ], kriyolit [ $Na_3AlF_6$ ], demir ve kurşun oksitler) kombinasyonu ile değişik seramik ürünler elde edilir. Bu tür karışımlarda, silis pekleştirici (seramik yapıların ateşe direncini sağlar), feldispat ise eritici rolü oynar.

Geleneksel seramikler karmaşık mikroyapıya sahiptir ve içerdikleri fazlar bölgeden bölgeye farklılık gösterebilir. Bu nedenle geleneksel seramiklerin özellikleri de değişkenlik gösterir.

## **2. Mühendislik (veya İleri Teknoloji) Seramik Malzemeleri:**

İleri teknoloji seramikleri geleneksel seramiklere göre daha yüksek saflık değerlerine ve daha denetimli bileşime sahiptirler. Modern seramikler, ince seramikler, teknik seramikler, yüksek teknoloji seramikleri gibi farklı şekillerde de adlandırılabilirler. İleri teknoloji seramikleri için kullanılan hammaddeler genellikle yapay olarak veya doğal hammaddelerin saflaştırılmasıyla elde edilirler. Saf ya da safa çok yakın alüminyum oksit (alümina,  $Al_2O_3$ ), zirkonya ( $ZrO_2$ ), magnezya ( $MgO$ ), berilya ( $BeO$ ), silisyum karbür ( $SiC$ ) ve silisyum nitrür ( $Si_3N_4$ ) gibi bileşenlerden (karbürler, nitrürler, oksitler ve borürler) oluşur.

Mühendislik seramiklerini geleneksel seramiklerden ayıran en önemli özellik mühendislik seramikleri tek ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Si_3N_4$ ) veya iki fazdan ( $MgO-Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3-ZrO_2$ ,  $Na_2O \cdot 5Al_2O_3$ ) oluşurken geleneksel seramiklerin çoğu zaman birçok fazdan oluşmasıdır. Bu farklılık yukarıda da bahsedildiği gibi bu seramiklerin hammaddelerinden kaynaklanmaktadır. Bir ileri teknoloji seramiğinin;

- Kristal yapısı genellikle basittir,
- Ortalama tane boyutu geleneksel seramiklere göre küçüktür,
- Yabancı madde oranı düşüktür (yüksek saflıktadır)
- Özellikleri daha iyi denetlenebilir.

Teknik seramikler temel olarak, alüminyum, silisyum ya da titanyum oksitleri, nitrürleri ya da karbürleri gibi basit maddelerin ikili bileşimleri kullanılır; tüm bu hammaddeler yer kabuğunda son derece yaygın olarak bulunmaktadır. Çıkarılması, işlenmesi ve temini oldukça kolay maddelerdir. Buna karşın söz konusu maddelerin toz ya da lif haline getirilmesi ve sınai ölçekte biçimlendirilmesi ağır araç ve tesisler gerektirmektedir. Tablo 1' de bazı ileri teknoloji seramiklerinin özellikleri verilmiştir.

**Tablo 1.** Bazı İleri Teknoloji Seramiklerinin Özellikleri.

	<b>ATOMİK BAĞ TÜRÜ</b>	<b>ÖRNEKLER</b>	<b>ÖZELLİKLER</b>
<b><u>OKSİTLER</u></b>	İyonik	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>MgO</b> <b>ZrO<sub>2</sub></b> <b>LiAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub></b>	Sert, Aşındırıcı Sürünme özellikleri iyi Çok sert
<b><u>KARBÜRLER</u></b>	Az iyonik Yer alan bileşikler	<b>ZrC</b> <b>TiC</b> <b>VC</b> <b>NbC</b>	Elastiklik modülü yüksek
	Kovalent	<b>B<sub>4</sub>C</b> <b>SiC</b> <b>WC</b>	Yüksek sıcaklıklarda kararlı Sürünme özellikleri kötü Kesici takımlarda, aşındırıcılarda ve kalıplarda kullanılır.
<b><u>NİTRÜRLER</u></b>	Kovalent	<b>BN</b> <b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b> <b>AlN</b> <b>SiAlON</b> <b>TiN</b>	Düşük yoğunluk Yüksek sıcaklıklarda kararlı Çok sert Sürünme direnci iyi Kesici takımlarda, gaz türbinlerinde, nozul ve potalarda kullanılır.
<b><u>BORÜRLER</u></b>	Kovalent	<b>LaB<sub>6</sub></b> <b>ZrB<sub>2</sub></b>	Çok iyi iletken Sürünme özellikleri iyi Elektron mikroskobunda filaman olarak kullanılır.

İleri teknoloji seramikleri yapısal ve fonksiyonel olmak üzere iki grup altında incelenirler.

#### **A. Yapısal İleri Teknoloji Seramikleri:**

Seramik malzemelerin kırılma dayanımı ve aşınma direnci gibi mikroyapıdan etkilenen özellikleri ile sertlik, yoğunluk, ısıl dayanım, yüksek elastiklik modülü gibi kristal ve atomlar arası bağ yapılarından etkilenen özelliklerinin önem kazandığı durumlarda kullanılan seramik türlerinde denir. Yapıları "fonksiyonel seramiklere" göre daha karmaşıktır. Bu grupta özellikle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, B<sub>4</sub>C, cBN, TiC, TiB<sub>2</sub>, TiN, AlN gibi bileşiklerin ikili, üçlü ya da çoklu karışımlarından/tepkenlerinden yararlanılır.

Tekstil makinalarında aşınmaya dayanıklı yapay iplik kılavuzları, yüksek hızlı torna tezgâhlarında kullanılan kesici uçlar, hafif balistik yelek ve zırhlı araç koruyucu katmanları, spor malzemeleri, nozullar, ortopedik protezler, özel lambalar, bilyalar, potalar, kimya sanayi parçaları gibi uygulama alanları vardır. Alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), önceleri yüksek sıcaklıkta kullanılan boru ve yüksek saflıkta pota üretimi için tercih edilirken, bugün buji yalıtkanı gibi elektriksel yalıtkanlık ve yüksek özdirenç istenen elektrik uygulamalarında önemli yer tutar. Silisyum nitür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), yeterli dayanım ve kırılma tokluğu özelliklerinin istendiği uygulamalarda aranan bir türdür. 1800 °C üzerinde ayrıştığından, sinterlenemez. Yapısına % 1-5 oranında MgO ve/veya Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katılırsa sinterleme işlemi kolaylaşır. Çünkü yüksek sıcaklıklara dayanıklı oksinitür oluşur. Kesme takım malzemeleri, bilya yatakları ve oto motorlarında kullanılmaktadır.



Silisyum karbür (SiC) ise üstün yüksek sıcaklık yükseltgenme direncine sahip, çok sert, kimyasal dayanımı yüksek, aşınmaya dirençli bir karbüdür. Ancak, nispeten gevrek ve düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Bu nedenle, ince taneli yoğun seramik parça üretimine uygun değildir. Kimyasal dayanım açısından, contalar, valfler, ve tel çekme kalıpları en çok kullanıldığı yerlerdir. Aşınma ve erozyon özellikleri açısından, destek yatakları, bilyalı yataklar, pompa pervaneleri belli başlı kullanım alanlarıdır. Isı ve sürtünme direnci özelliği, roket memesi boğazında, ısı değiştirici tüplerinde, yayılım fırınlarında kullanımında etkili olmuştur. Son yıllarda, fiber takviyeli kompozit malzemelerde kullanımı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Zirkonya ( $ZrO_2$ ), çok yapıya sahip olan saf zirkonya, 1170 °C de hacim genişlemesiyle tetragonalden monoklinik yapıya dönüşür. Bu nedenle kolay çatlar. Yapısına CaO, MgO,  $Y_2O_3$  gibi diğer oksitler katıldığında kübik yapı oda sıcaklığında kararlı hale getirilebilir.

## **B. Fonksiyonel İleri Teknoloji Seramikleri:**

Malzemelerin dielektrik, elektriksel ve ısı yalıtıcılık, manyetik ve iletkenlik gibi, elektronik, elektromekanik, optik, opto-elektronik veya manyetik fonksiyonlarını belirleyen elektronik yapısının ortaya koyduğu özelliklerin kritik olduğu uygulamalar için geliştirilen seramiklerdir. Ana bileşeni  $Fe_2O_3$  (ferrit) olan yapı, algıladığı sinyalleri elektronik yapılarında ortaya çıkabilecek değişikliklerle ortaya koyarlar. Bu değişikliklerin saptanması ve anında ölçümü bize seramiklerin fonksiyonel görevini verir.

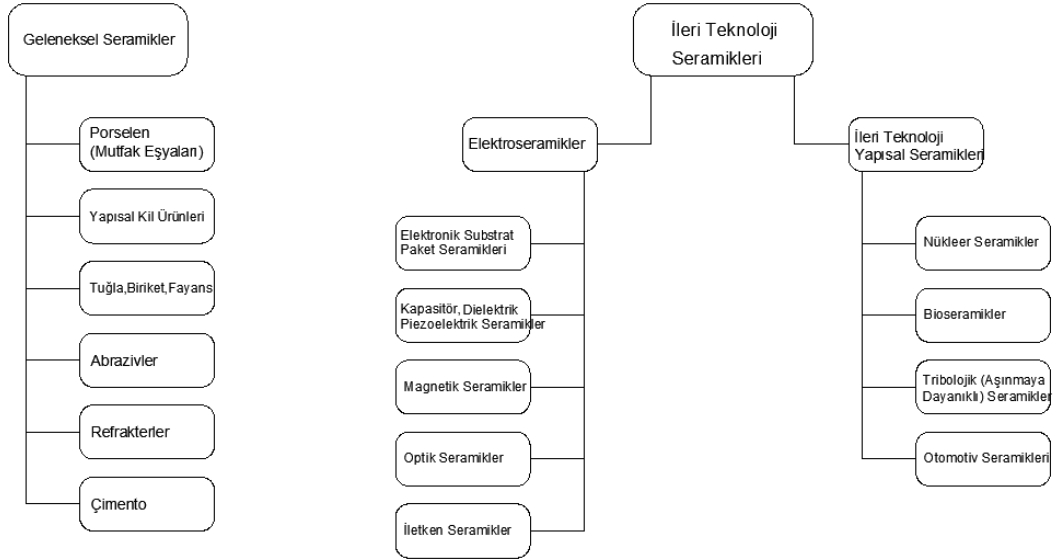
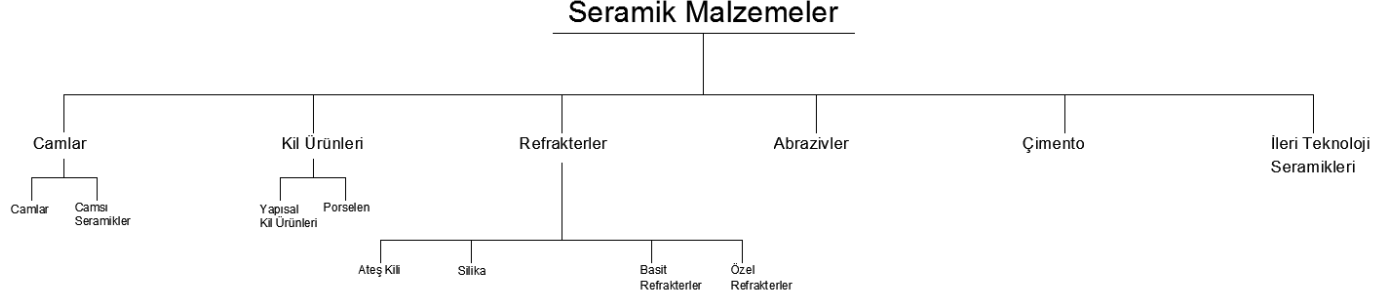
**Tablo 2.** Geleneksel ve İleri Teknoloji seramiklerinin karşılaştırılması.

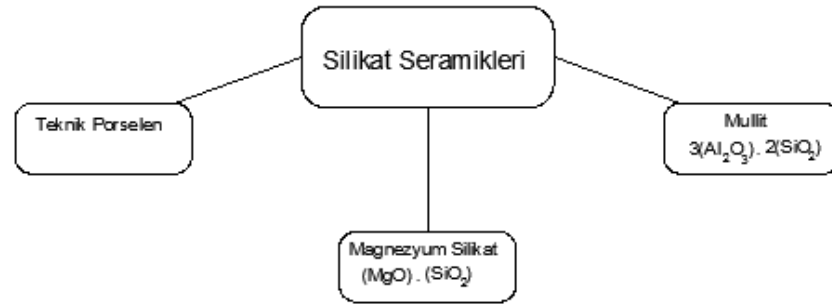
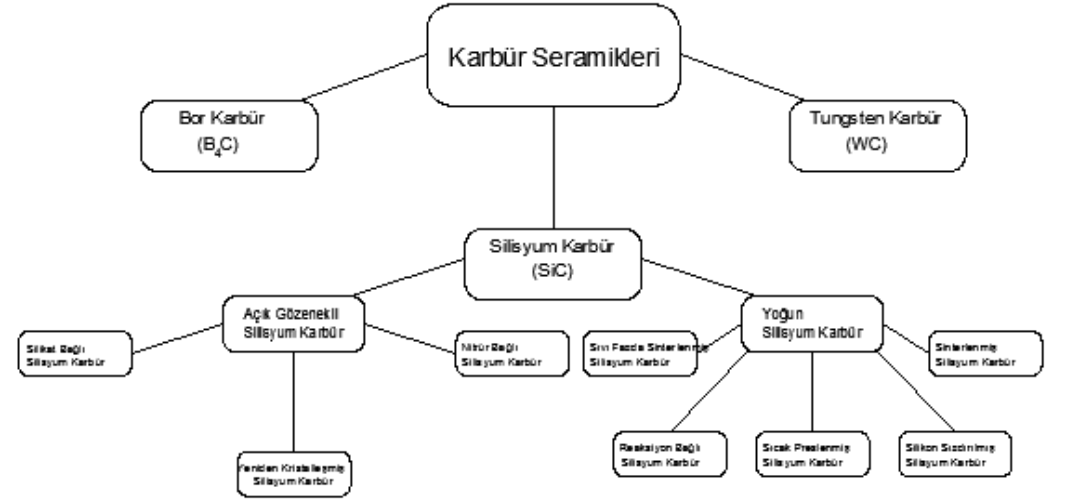
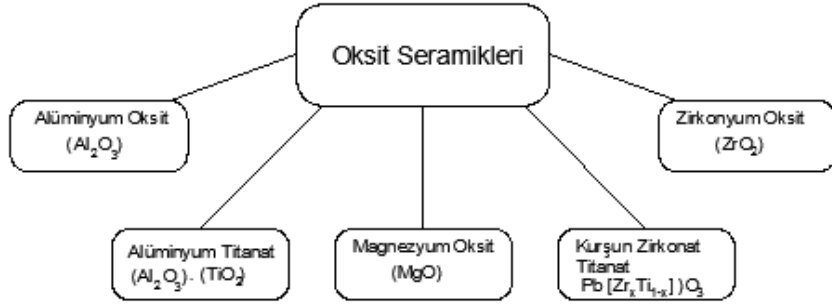
	<b><u>GELENEKSEL SERAMİKLER</u></b>	<b><u>İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ</u></b>
<b><u>HAMMADDE</u></b>	Doğal hammaddeler (Kil, Kuvars, Feldspat vb...)	Yapay Hammaddeler ( $Al_2O_3$ , SiC, $Si_3N_4$ , $B_4C$ , $ZrO_2$ vb...)
<b><u>ŞEKİLLENDİRME</u></b>	Slip Döküm	İzostatik Pres, Ekstrüzyon
<b><u>SİNERLEME</u></b>	Yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemi yapılır.	
<b><u>ÜRÜNLER</u></b>	Porselen eşya, Tuğla, Kiremit	Türbin kanadı, Nükleer yakıtlar
<b><u>MİKROYAPI</u></b>	Çok fazlı ve kaba taneli yapı Optik Mikroskopla inceleme	Tek veya iki fazlı ve ince taneli yapı SEM, TEM ile inceleme
<b><u>MALİYET</u></b>	Ucuz	Pahalı

ZnO ve SiC içeren malzemeler enerji nakil hatlarında sistemin aşırı voltajla yüklenmesi halinde bu yüksek voltajları absorbe ederek cihazları korurlar. Otomobillerde  $ZrO_2$  'den yapılmış algılayıcılar egzost gazı sıcaklığını kontrol ederek yakıt yanma oranını denetleyebilmektedir. Fiber optik kablolar silika camından üretilir. Bu kabloların boyutları küçük, aktarma kalitesi ve kapasitesi çok yüksektir. Optik telekomünikasyonda önemli olan lazer ışık kaynaklarında yarıiletken AlGaAs ya da InGaAsP türü seramiklerden yararlanılmaktadır. Hızlı soğutulmuş  $LiNbO_3$  ve  $PbTiO_3$  çok yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Basınç ölçümünde, seramiklerin piezo-elektrik ve manyetik özelliklerinden yararlanılır. Baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) ile  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  (PZT) bu tür yapılara birer örnektir. Elektronik sanayinde özel öneme

sahip seramik kapasitörler baryum titanatın çeşitli katkı maddeleri ile karıştırılması ve yapıda olan dönüşümlerin denetimi ile üretilmektedirler.

Seramik malzemeler için alternatif sınıflandırma ve gruplandırmalar ise şu şekildedir;





Seramiklerin işlem fonksiyonlarına göre sınıflandırılması ise Tablo 3' te verilmiştir.

**Tablo 3.** Seramiklerin İşlem Fonksiyonlarına Göre Sınıflandırılması.

<b>FONKSİYON</b>	<b>SINIF</b>	<b>BİLEŞİM</b>
<b>ELEKTRİKSEL</b>	Yalıtkan Ferroelektrik <sup>2</sup> Piezoelektrik <sup>3</sup> Hızlı İyon İletken Süper İletkenler	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,MgO, Porselen BaTiO <sub>3</sub> , SiTiO <sub>3</sub> PbZrO <sub>5</sub> ,TiO <sub>5</sub> .50 <sub>3</sub> β- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dop ZrO <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> YCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
<b>MANYETİK</b>	Yumuşak Ferritler Sert Ferritler	MnO.4ZnO.6Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> BaF <sub>12</sub> O <sub>19</sub> , Sr F <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
<b>NÜKLEER</b>	Yakıt Kaplama - Koruma	UO <sub>2</sub> .UO <sub>2</sub> .PuO <sub>2</sub> SiC, B <sub>4</sub> C
<b>OPTİK</b>	Geçirgen Zarf Işık Hafızaları Renkler	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dop PbZrO <sub>5</sub> .TiO <sub>5</sub> .50 <sub>3</sub> dop ZrSiO <sub>4</sub> , dop ZrO <sub>2</sub> dop Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>MEKANİK</b>	Yapısal Refrakter Aşınma Direnci  Kesme  Aşındırıcı İnşaat	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,MgO, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC Toklaştırılmış Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ,ZnO SiAlON Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,SiC, ZrO <sub>2</sub> CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
<b>ISIL</b>	Yalıtım Radyatör	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
<b>KİMYASAL</b>	Gaz Algılayıcılar Kataliz Taşıyıcı Elektrot Filtre Kaplamalar	ZnO, ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kordiyerit, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> , TiB <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , ZnO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> NaO, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>BİYOLOJİK</b>	Yapısal Protezler Çimento	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Porselen CaHPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O

## 2. SERAMİK MALZEMELERDE GÖRÜLEN KİMYASAL BAĞ YAPILARI

Seramik malzemeler metalik (Al, Mg, Na, Ti, W vb.) yarı-metalik (Si, B vb.) ve metal olmayan (O, N, C vb.) elementlerden oluşan metalik olmayan inorganik bileşiklerdir. Seramik malzemelerin çoğu iyonik ve kovalent bağ arasında çeşitli oranlarda karışık bağ yapılarına sahiptir. Birçok seramik değişik oranda

<sup>2</sup> **Ferroelektrik Malzemeler:** Bir cisme bir süreliğine uygulanan elektrik alan kaldırıldıktan sonra cismin elektrik alanı kalıyorsa o cisim ferroelektriktir.

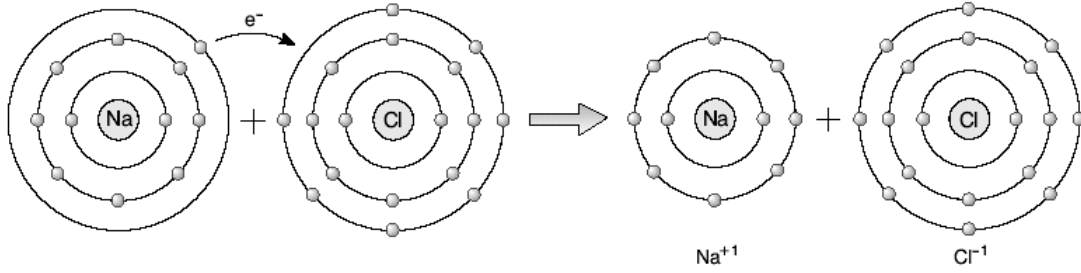
<sup>3</sup> **Piezoelektrik Malzemeler:** Mekanik enerjiyi elektrik enerjisine ya da tam tersi elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirebilen malzemelerdir.

iyonik veya kovalent bağ karışımından oluşmuştur. Bu oranı çoğunlukla karışımı oluşturan elementlerin elektronegativitesi belirler. Elektronegativite, bir atomun elektronlarının başka bir atomun elektronlarını çekme özelliğidir ve görelî birimsiz ünitesi Pauling ölçeği ile ölçülür. Metal olmayan (ametal) elementlerin güçlü elektronegatif özelliği vardır. Metalik elementlerin ise elektron kaybetme veya düşük elektronegatifliği yüksek elektropozitiflik özellikleri vardır.

## 2.1. İyonik Bağ

İyonik bağ, zıt yüklü iyonların elektrostatik çekimi ile ortaya çıkar. Genellikle elektronegativite farkı yüksek olan (metal ve ametal) iki element arasında düşük elektronegatifliğe sahip elementin serbest elektronlarının yüksek elektronegatifliğe sahip elemente transferi sonucu oluşur.

NaCl iyonik bağa en bilinen örnektir. Burada elektropozitif Na atomu dış yörüngesindeki serbest elektronu dış yörüngesindeki elektron sayısını 8'e tamamlaması için elektronegatif Cl atomuna verir. Elektron transferini sonucu olarak sodyum (Na) atomu, pozitif yüklü bir iyon (katyon) ve klor (Cl) atomu ise negatif yüklü bir iyon (anyon) olur. Bu iki iyon sonuçta birbirini Coulomb kuvveti ile çeken bir bileşik haline gelir (NaCl).



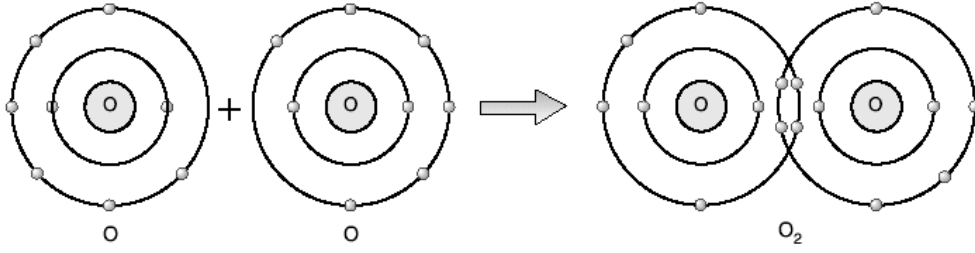
Şekil 1. Sodyum ve Klor Atomları Arasında İyonik Bağ Oluşumu

İyonik bileşiklerin bazı tipik özellikleri şöyledir;

- Yüksek ergime sıcaklığı,
- Yüksek sertlik ve dayanım,
- Oda sıcaklığında düşük elektrik iletkenliği gösterirken ergimiş halde iyon taşınımı yoluyla iletkenlik göstermeleri.

## 2.2. Kovalent Bağ

İki veya daha fazla atomun dış yörüngedeki elektronlarını paylaşarak dış yörüngelerini doldurmalarıyla ortaya çıkar. Genellikle benzer elektronegativite gösteren iki element arasında oluşur. Si, Ge, Se gibi ametal elementler kısmen kovalent kısmen metalik bağlara sahiptir. Bununla birlikte H, O ve N gibi elementler tamamen kovalent bağ oluşturur. Elektron paylaşımı esnasında ortaya çıkan atom yerleşimleri nedeniyle kovalent bağ yönelimlidir. Bağın yönelimli oluşu atomların sıkı örgüsünü engeller ve açık kafes yapılarının gözlenmesine neden olur. Bu yapının yoğunluk ve süneklik gibi birçok malzeme özelliğine ve difüzyon hızına büyük etkisi vardır.



**Şekil 2.** Oksijen Atomları Arasında Kovalent Bağ Oluşumu

Kovalent bağlı seramikler;

- Genellikle daha düşük yoğunluğa sahiptir,
- Isıl genleşme katsayıları genellikle iyonik seramiklere göre daha düşüktür,
- Büyük ölçüde kovalent bağ içeren ve oksit olmayan seramikler genellikle hem yüksek hem de düşük sıcaklıklarda yüksek sertlik, mekanik dayanım ve ergime noktasına ve düşük elektrik iletkenliğine sahiptirler.

### 3. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ İÇİN HAMMADDE ÜRETİMİ

İleri teknoloji seramiklerinin üretimi için kullanılan yöntemlerin birçoğu için kullanıma hazır seramik tozları gerekmektedir. Bununla birlikte seramik whisker (iğnecik) ve lifler endüstride özellikle mekanik dayanım ve tokluk için giderek daha yaygın şekilde kullanılmaktadır.

#### 3.1. Seramik Tozları

Seramik tozların üretimi büyük oranda geleneksel yöntemlerle gerçekleştirilir. Ancak daha yüksek saflıkta ve daha küçük tane boyutuna sahip tozların üretimi için yeni yöntemler geliştirilmektedir. Elektronik özellikler saflığa oldukça duyarlıdır bu nedenle yüksek saflık, özellikle elektronik seramiklerde önemlidir. Bununla birlikte ileri teknoloji seramiklerinin modern uygulamaları olan nano ve kompozit malzemeler açısından nano ölçekli toz üretimi gerekmektedir.

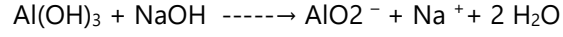
##### 3.1.1. Geleneksel Toz Üretim Yöntemleri

###### A) Alümina ( $Al_2O_3$ )

Alümina tozlarının üretimi büyük oranda Bayer Yöntemi ile gerçekleştirilir. Süreç boksit filizi ile başlar. Boksit filizi, hidrasyona uğramış (bünyesinde su tutan) alüminyum oksit, kaolin kili, hidrasyona uğramış demir oksit ve titanyum dioksit içerir.

Bayer yöntemi ile saf  $Al_2O_3$  üretim aşamaları aşağıdaki gibidir;

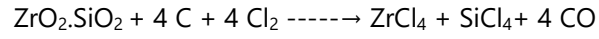
- i. Boksit filizi kurutulur ve ısıtılarak organik maddelerden arındırılır,
- ii. Tane boyutu küçültülerek ( $\approx 200 \mu m$ ) filiz zenginleştirme işlemi hızlandırılır,
- iii. Çözünebilir  $Na^+$  ve  $AlO_2^-$  iyonları oluşturmak için NaOH çözeltisinde faydalanılır.



- iv. Fe, Si ve Ti kaynaklı çözünmeyen kalıntılar çökeltilir ve süzülür,
- v. Çözeltiyeye  $\text{Al(OH)}_3$  eklenir ve çökmesi için soğutulur,
- vi.  $\text{Al(OH)}_3$  ve artan  $\text{NaOH}$ 'ın ayrıştırılması için bulamaç süzülür ve yıkanır,
- vii. 1100-1200 °C'de ısıtılardan geçirilerek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elde edilir.
- viii. İstenilen boyutlara getirmek için ürün öğütülür.

## B) Zirkonya ( $\text{ZrO}_2$ )

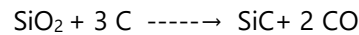
Zirkonya genellikle zirkon ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ) filizinden elde edilir.  $\text{ZrO}_2$  tozunun üretimi için kullanılan en yaygın geleneksel yöntem klorlama-ısıtılardır. Yöntemde zirkon bir elektrik ark fırınında karbon içeren bir ortamda genellikle öğütme ve sıkıştırma sonrasında doğrudan klorlanır.



800 – 1200 °C'de ısıtıldıktan sonra  $\text{ZrCl}_4$  damıtılarak ayrılır ve 150 – 180 °C'de yoğunlaştırılır.  $\text{SiCl}_4$  -10 °C'de yoğunlaştırılır. Daha sonra su ile hidroliz yoluyla zirkonyum oksiklorür çözeltisi elde edilir. Çözeltinin soğutulması ile elde edilen kristaller ayrılır ve 85 °C'de kurutulur. Bu kristallerin ısıtılması ile zirkonya ( $\text{ZrO}_2$ ) elde edilir.

## C) Silisyum Karbür ( $\text{SiC}$ )

SDH-SiC veya  $\alpha$ -SiC endüstride genellikle Acheson yöntemi ile üretilir. Bu yöntemde yüksek saflıkta silika kumu, düşük kükürt oranlı kok kömürü, tuz ve ahşap talaşı ile karıştırılır. Karışımdan büyük ve uzun bir küme oluşturularak kümenin iki ucuna yerleştirilen karbon elektrotlardan elektrik geçirilir. Böylece kok kömürünün ısıtılması elektrik direnci ile 2000-2500 °C'ye çıkarılır. Bu işlem 24-48 saat süreyle uygulanır. Bu sıcaklık değerlerinde  $\text{SiO}_2$ , kok kömürü ile tepkimeye girer ve SiC oluşur.



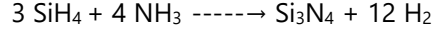
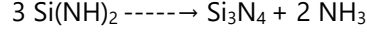
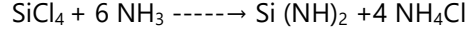
Bu tepkime endotermik olduğundan yüksek ölçüde enerji gerektirir.

## D) Silisyum Nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

Endüstriyel silisyum nitrür çoğunlukla doğrudan nitrürleme yöntemi ile üretilir. Bu yöntemde;

- i. Metalik silisyum tozu artırılır,
- ii. Silisyum tozu bağlayıcı ve hızlandırıcılarla karıştırılarak kalıba dökülür, kurutulur,
- iii. 1200-1400 C'de azotla tepkimeye sokulur,
- iv. Sonuçta büyük oranda  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  içeren ürün tozlaştırılır, sınıflandırılır ve son ürünü elde etmek için artırılır.

Yöntem basit olmakla birlikte tanecik şeklinin ve büyüklüğünün denetlenmesi zordur. Ürünün saflığı başlangıçtaki silisyum tozlarının başlangıçtaki saflığına bağlıdır.



Ürün, çok ince taneli ve camsı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapılı olup 1400 C'de ısı ile işlemle kristalleştirilir.

### 3.1.2. Modern Toz Üretim Yöntemleri

Daha yüksek saflık, küçük ve eşdağılımlı tane boyutu ve denetlenmiş toz şekli gibi nedenlerden dolayı yeni toz üretim yöntemlerine ihtiyaç duyulmuştur.

#### A) Çözelti Yöntemleri

İstenilen seramik ürünün bileşen çözeltilerinin kullanıldığı yöntemlerdir.

#### i. Çözelti Buharlaştırma

##### ***Doğrudan Buharlaştırma***

Yöntem bir çözeltinin ısıtılması ve çözücünün buharlaştırılması ilkesine dayanır. Kimyasal bileşenlerin işlem sırasında segregasyonu yöntemin en önemli kısıtlayıcısıdır.

##### ***Püskürtmeli Kurutma:***

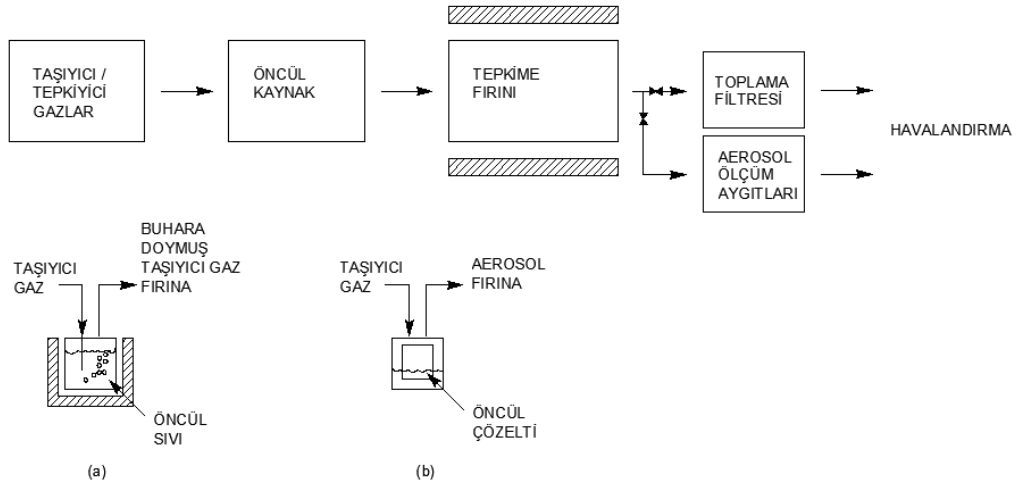
Yöntemde çözeltiler püskürtme yoluyla küçük damlacıklara ayrılarak hızla kurutuldukları sıcak hava akımına yönlendirilirler. Küçük damlacık çapı ve hızlı kurutma işlemleri nedeniyle segregasyon kısıtlıdır. Yüksek saflıkta  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve düşük sodyum içeren silikat tozları bu yöntemle üretilebilir.

##### ***Püskürtmeli Kavurma (Aerosol Bozundurma):***

Bu yöntemde taşıyıcı gaz, püskürtme tabancası gibi aerosol oluşturan bir düzenekten geçirilir. Böylece istenilen öncü çözeltiden hazırlanan bir aerosol elde edilerek fırına yönlendirilir. Toz oluşum aşamaları şöyle sıralanabilir;

- i. Öncül aerosolun oluşturulması,
- ii. Çözücünün buharlaştırılması (kurutma) ve çözünen maddenin çökeltilmesi
- iii. Çözünen maddenin tepkimesi/ısı ile bozunması ile seramik tozun elde edilmesi.





**Şekil 3.** Püskürtme Kavurma Yöntemiyle Toz Üretimi

MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Baryum kalsiyum titanat (Ba<sub>0,86</sub>Ca<sub>0,14</sub>TiO<sub>3</sub>) ve BN gibi seramik tozları bu yolla üretilebilir. Tozların kimyasal bileşiminin denetlenmesi ve topaklanmanın önüne geçilmesi yöntemin en önemli avantajıdır. Ancak toz şeklinin denetlenmesi en önemli dezavantajıdır.

#### **Emülsiyon<sup>4</sup> Kurutma:**

Segregasyonu önlemek için çözelti küçük damlacıklara ayrılır. Öncelikle sulu bir çözelti hazırlanır. Daha sonra bu sıvı çözelti, bir emülsiyon oluşturucu ve önceden ısıtılmış gazyağı veya 100 °C üzerinde sıvı halde bulunan organik bir madde (Toluen vb.) ile karıştırılır. Su hemen buharlaşır. Böylece organik sıvı içerisinde bir tuz karışımı dağılmış olarak kalır. Tuzlar süzülerek sudan ayrılır ve ısıtılarak oksit ürün elde edilir. Son zamanlarda sık tercih edilen bir yöntem olmasa da titanatlar, oksitler ve aşırı iletkenler gibi hem basit hem de karmaşık bileşenlerin hazırlanması için elverişlidir.

#### **Dondurarak Kurutma:**

Bu yöntemde sıvı bir çözelti küçük damlacıklara ayrılarak soğuk bir sıvıya (Hegzan vb.) püskürtülür. Böylece aniden dondurulur ve segregasyon engellenmiş olur. Basınç ve sıcaklık yavaşça artırılarak çözücü süblimleştirilir. Son olarak kristalleşmiş tuzların bozunmaları ve çok ince kristalcikler oluşturmaları için ısı işlem uygulanır. Yöntem; ince, dokulu seramik tozlarının üretiminde başarılı bir yöntemdir. Ancak yüksek yatırım tutarları ve enerji kullanımındaki verimsizlik nedeniyle kullanımı sınırlıdır. β- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iyon iletkenleri ve piezoelektrik seramikler bu yöntemlerle üretilmiştir.

#### **ii. Çözelti Buharlaştırma**

Çökeltme işlemini gerçekleştirmek için çözeltilere kimyasal bir çökeltici eklenir veya çözeltinin basınç veya sıcaklığı değişir. Seramik tozlarının üretimi için elverişli bir yöntemdir ve özellikle BaTiO<sub>3</sub> tozlarının üretiminde kullanılmaktadır. İşlemin önemli değişkenleri çözelti derişimi, pH, karıştırma hızı ve

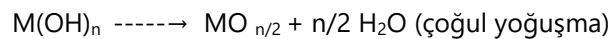
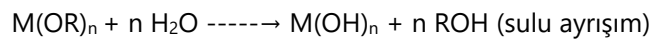
<sup>4</sup> **Emülsiyon:** Emülsiyon ya da Türkçe adıyla Sıvı Asıltı birbiri içinde çözünmeyen iki sıvının karışımıdır.

sıcaklıktır. Yöntemin havayla oksitlendirme, hidrotermal sentez ve ergimiş tuz çökeltme gibi özel uygulamaları vardır.

### **iii. Sol-Jel Yöntemi:**

Yöntem 1800'lü yıllarda geliştirilmiştir. Bir **sol**'ün (bir katı maddenin bir sıvı içerisindeki kolloid emülsiyonu) **jel**'e (bir katı maddenin bir sıvı içerisindeki yarı katı kolloid emülsiyonu) dönüşümünden yararlanır. Soller büyük moleküller veya kolloid parçacıklar içerir. Jellerin yapısı ise maddenin katı ile sıvı hali arasındadır. Camsı veya camsıya yakın yapıdadır. Genellikle kuru görünümündedir.

Sol-Jel yöntemlerinde genellikle sol veya jel olarak birden fazla eleman kullanılarak dokulu ve camsı bir katı elde edilir. Ancak Sol-Jel terimi iki farklı yöntem için kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden ilki kolloidal bir sıvı ile başlarken ikinci yöntem polimerleşmiş alkoksit veya nitratlarla başlar. İlk yöntemde kil gibi doğal kolloidal parçacıklar kullanılır. İkinci yöntemde ise fiziksel jeller yerine kimyasal jellerden faydalanılır. Burada temel amaç, metal/ametale alkoksitlerin veya metalo-organik ayraçların çoğunlukla alkol veya heksan çözeltilerinde sulu ayrışması veya çoklu yoğunlaşmasıyla polimerik bir yapı oluşturmalarıdır.



Bu denklemlerde  $M(OR)_n$  bir metal alkoksiti,  $M(OH)_n$  bir monomeri ve  $MO_{n/2}$  ise kimyasal jelin yapıtaşı olan polimeri göstermektedir.

Metal alkoksit oluşturmak için kullanılan yaygın bir yöntem bir metal ve alkolü tepkimeye sokmaktır. Elde edilen ürün uygun bir alkolde çözülür. Ortama su eklenerek sulu ayrışımına uğratılır. Çözeltinin pH'ı ayarlandıktan sonra malzeme polimerleşerek bir jel oluşturur. Seyrek bir maddeden ve su-alkol karışımından oluşan bu madde 200-500 °C arasında ısıtılır ve sıvı yavaşça giderilir. Kurutma sonrasında 0,003-0,1 µm tane boyutuna sahip tozlar elde edilir.

### **iv. Elektrokimyasal Bireştirme Yöntemi:**

Genellikle alt katmanlar üzerine bir redoks tepkimesi yardımıyla ince bir metal oksit veya hidroksit kaplama için kullanılır.

### **v. Tepkiyen Elektrotla Sıvı İçi Ark Yöntemi:**

Yeni bir yöntemdir. Metal nitrür, borür ve karbürler elde etmek için metal elektrotlar dielektrik bir sıvıya batırılır. Sıvı içerisinde iki elektrot arasında bir elektrik ark oluşur. Ark nedeniyle sıcaklık yükselir ve elektrot metalinin buharlaşmasına ve çevresindeki dielektrik sıvı ile tepkimeye girmesine neden olur.

---

<sup>5</sup> **Kolloid:** Bir maddenin kendisi için çözücü olmayan bir ortamda  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  cm boyutlarında dağılmasıyla oluşan çözeltiliye kolloidal çözelti denir. Gerçek çözelti ile heterojen karışımlar arasında yer alırlar.

Ark içeren bir kabarcık oluşur. Bu kabarcık içerisinde metal buharı ve dielektrik sıvının buharı tepkimeye girer. Seramik ürün, sıvı içerisinde mikron altı boyutta tanecikler halinde aniden soğur ve çevredeki sıvı içerisinde kolloidal olarak dağılır.

## **B) Buhar Fazda Tepkime Yöntemleri**

TiO<sub>2</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub> ve karbon siyahı<sup>6</sup> gibi seramik tozlarının üretiminde buhar fazı üretim yöntemlerinin önemli bir yeri vardır. Buhar fazda üretim yöntemlerinin avantajları şöyle sıralanabilir;

- Gazların yoğunluklarının düşük olmasından dolayı ince taneli parçacıklar elde edilebilir,
- Doğrudan parçacık oluşumu ısı işlem gereksinimini ortadan kaldırır,
- Sıvı faz üretim yöntemlerinin birçoğu oksijen içerir. Buhar fazda oksijen içeren gazlardan kaçınılarak yüksek saflıkta, oksit dışı tozların üretimi gerçekleştirilebilir,
- Bileşenlerin moleküler düzeyde karışımı sağlanabilir,
- Yüksek saflık ve boyutsal denetim sağlanabilir,
- Atık madde miktarı çok düşüktür.

Bununla birlikte buhar fazda tepkime yöntemlerinin en önemli dezavantajı yüksek sıcaklıktaki çok fazlı tepkimelerin denetlenmesindeki kısıtlamalardır.

### **i. Buharlaştırma – Yoğuşma:**

Mühendislik seramiklerinin birçoğunun yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olması nedeniyle buharlaştırılmaları zordur. Bu nedenle yöntem, günümüzde etkin olarak kullanılan bir yöntem değildir

### **ii. Buhar Bozundurma:**

Püskürtmeli kavurma yöntemine benzer bir yöntemdir. Öncül malzeme reaktöre buhar olarak iletilir. Buharın elde edilmesi için taşıyıcı bir gaz öncül çözelti içerisinde geçirilir. Elde edilen doygun buharlı taşıyıcı gaz, bir fırın veya plazma içerisinde iletilir ve burada ısı bozunma gerçekleşir. Örneğin 10-20 µm boyutlarındaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları uygun nitrat çözeltilerinden plazma bozundurma yöntemi ile elde edilirler. ZrO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> tozları benzer bir yolla üretildiğinde ZrO<sub>2</sub> tanecikleri SiO<sub>2</sub> tanecikleri ile kuşatılmıştır. Bu yapı özgün bir yapı olup özellikle ZrO<sub>2</sub>'in tokluk geliştirme özelliğinin gerekli olduğu bazı uygulamalarda avantaj sağlar.

### **iii. Buhar-Buhar Tepkimeleri:**

Seramik tozlarının iki buhar fazın lazer, plazma veya fırın gibi uygun bir ısı kaynağı ile tepkimesi ile üretilebilir.

---

<sup>6</sup> **Karbon Siyahı:** Geleneksel olarak tahta veya kemik gibi organik malzemeleri yakarak üretilen ve yaygın olarak kullanılan siyah pigmenttir. Tamamen karbondan oluşur ve görünür ışık bandında hiç ışık yaymadığından siyah gözükür.

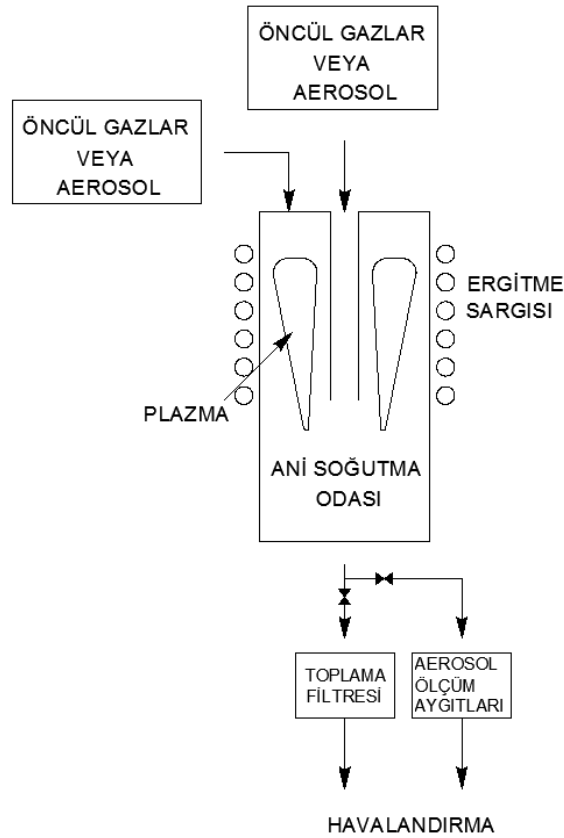
### **Geleneksel Isıtma:**

Bu yöntemde tepkimeyi sağlayacak olan gazlar, sıcak bir borudan veya alevli oksitlemede yüksek sıcaklıktaki bir borudan geçirilir ve ürün elde edilir. Düşük buharlaşma sıcaklıkları nedeniyle genellikle klorürler reaktif olarak tercih edilirler.

$\text{SiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$  ve  $\text{AlCl}_3$  yardımıyla  $\text{TiCl}_4$  'ün oksitlenmesi yoluyla  $\text{TiO}_2$  üretimi bu yöntemle örnek olarak gösterilebilir. Bununla birlikte  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozları da  $\text{SiH}_4$  ve  $\text{NH}_3$  gazlarından bu yöntemle üretilebilir.

### **Plazmalı Isıtma:**

Genellikle tek adımlı bir süreçtir. Tozlar; radyo frekansı, endüksiyon veya iki elektrot arasında oluşturulan yüksek sıcaklıktaki reaktif gazlardan elde edilir.



**Şekil 4.** Plazma Isıtma Yöntemiyle Seramik Tozlarının Elde Edilmesi

### **Lazerle Isıtma:**

Gaz moleküllerinin lazerle doğrudan ısıtılması diğer buhar fazı yöntemlerinde karşılaşılan yüksek enerji gereksinimi, düşük tekrarlanabilirlik ve sert topaklanmalar gibi dezavantajların üstesinden gelebilir. Yöntem, kısa tepkime süreli bir tepkime bölgesi içerdiğinden genellikle temiz bir yöntemdir. Yöntemin gerçekleştirilmesi için reaktif malzemelerden birinin lazer ışınımını soğurması gerekmektedir.

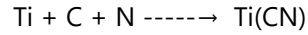
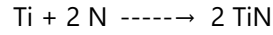
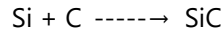
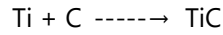
## C) Katı Fazda Tepkime Yöntemleri

### i. Toz Bozundurma:

Genellikle geleneksel toz üretiminin son basamağıdır. Çoğu çözelti yöntemi son aşama olarak toz bozundurma gerektirir.

### ii. Yanmalı Sentez:

Egzotermik tepkime gösteren toz karışımlarının ateşlenmesi ile adyabatik koşullarda 1000-3000 °C arasındaki sıcaklıklarda üretilen bir sentez yöntemidir. Yöntemle basit ikili bileşikler üretileceği gibi karmaşık bileşikler de kolaylıkla üretilir.



Yöntem vasıtasıyla oda sıcaklığındaki Si ve C tozlarının içerisinde doğrudan bir elektrik akımı geçirilmesi ile elde edilen ısıyla  $\beta$ -SiC tozlarının elde edilmesi mümkündür. Benzer şekilde Si ve C tozlarından oluşan tabletleri grafit kalıplarda 1200 °C'ye ısıtarak da  $\beta$ -SiC seramiklerinin elde edilmesi mümkündür.

Yöntem, basit olması ve yüksek saflıkta karma tozların üretimine imkan vermesi nedeniyle avantajlıdır.

### iii. Patlamalı Sentez:

Geleneksel yollarla üretilmeyen bazı yeni malzemeler ve yarı kararlı fazlar, çeşitli yollarla elde edilen (patlayıcılar, gaz tüfekleri vb...) dinamik basınçlar altında oluşturulabilir. Bu yöntemin kullanımına en çarpıcı örneklerden biri grafitin elmas tozuna dönüştürülmesidir. Elmas oluşturulurken ilk olarak metal bir levha diğerine bir patlama yardımıyla hızlandırılmış ve arada bulunan karbon elmasa dönüştürülmüştür. Daha sonra bu işlem için modern ve daha verimli yöntemler geliştirilmiştir.

Örneğin Du Pont firması tarafından geliştirilen patentli yöntemde iç içe geçmiş iki boru ve bu iki borunun etrafını çevreleyen bir patlayıcı yığını kullanılır. En içteki boru grafit tozları ile doldurulur ve dıştaki (itici) boru çevresindeki patlayıcı sayesinde iç boruya doğru hızlandırılır. Patlama, boru içerisinde 10-30 GPa seviyesinde basınç oluşturur. Elde edilen bu yüksek dinamik basınç sayesinde mikrokristal elmas tozları oluşur.

Kübik-BN (cBN)'ün yüksek dinamik basınçlar altında üretimi de amonya boran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) kullanılarak bu yöntemle gerçekleştirilebilir.

#### **iv. Karbür ve Silisitlerin Mekanik Sentezi:**

Bu yöntemde elementel karışımlar attritör, çalkalamalı veya bilyalı değirmenler gibi uygun öğütme araçları ile öğütülür. Genellikle dış ısıtma kullanılmaz. Çarpışma enerjisinin ısıya dönüşmesi nedeniyle değirmenlerdeki sıcaklık artar ancak genellikle 100 °C'yi geçmez. Genellikle oksitlenme gözlenirse de istenilen ürün ile aynı malzemeden üretilmediği sürece öğütücü hazne ve bilyalardan kaynaklanan kirlenme kaçınılmazdır. Oldukça basit bir yöntemdir ve yarı kararlı fazların üretilmesine imkan tanır.

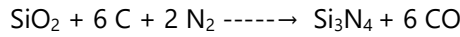
#### **v. Polimerde Isıl Bozundurma:**

Oldukça yeni bir yöntem olup yüksek saflık, molekül veya atom düzeyinde karışma ve nanometre düzeyinde üretim yapılabilmesi gibi avantajları vardır. Polimer öncüllerinin sentezi için alkol değişim tepkimeleri kullanılır. Metal alkoksitler tek veya çok hidrüllü alkoller 100-200 °C'de dietilen glikol metil eter içerisinde tepkimeye sokulur. Yan ürün olan alkolün ayrıştırılması sonucu M-O-C bağları içeren çözünmez bir polimer ince toz olarak ortaya çıkar. Bu polimerlerin ısıl işlemde geçirilmesi topak durumunda seramik oluşumuna neden olur.

Yöntemin azot içermeyen vinil polisilanın azot ortamında bozundurulması ile SiO<sub>2</sub> içeren nano boyutlu taneciklerin ve seramik öncülü polimerlerin uygun ortamda bozundurulması ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimi gibi uygulamaları vardır.

#### **D) Gaz-Katı Tepkime Yöntemleri**

Düşük yüzey alanına sahip, ince tozların üretiminde kullanılır. En yaygın örneği Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimi için silikanın (SiO<sub>2</sub>) karbonla azot veya amonyak ortamında indirgenmesidir.



Benzer şekilde AlN tozlarını da doğrudan nitrüleme yöntemi ile üretilebilmektedir. Küçük damlacıklara ayrılmış alüminyum metali ve azot gazı bir reaktör içerisinde ısıtılır. Böylece hızlı bir tepkime gerçekleştirilerek AlN tozu üretilir.

#### **3.2. Seramik Whiskerlar (İğnecikler)**

İğnecikler, çapları mikrometre düzeyinde olan ince, tekil kristallerdir. Tane sınırlarının olmayışı ve boyutlarının küçük olması nedeniyle yapılarındaki atom boşlukları, gözenekler veya ikizlenme<sup>7</sup> gibi kusurlar sınırlıdır. Bu nedenle seramik iğnecikler kullanılarak teorik sınırlara varan dayanımlar elde edilebilir. Yüksek dayanımlı, düşük yoğunluktaki seramik iğnecikler hem metal hem de seramik yapılar

---

<sup>7</sup> **İkizlenme:** Bir kristal yapı, sahip olduğu bir düzlemin iki tarafında simetrik iki farklı yönelim gösteriyorsa, bu duruma *kristal ikizlenme* denir. Bir kristal yapının ikizlendiğini söyleyebilmemiz için iki koşulun sağlanması gerekir. Öncelikle, kristalin farklı yönelime sahip iki tarafının, ortak kafes noktalarını paylaşmaları ve ikiz düzlemi adı verilen ortak bir düzlemde birleşmeleri gerekir. İkinci olarak da, bu ortak düzlemin iki tarafındaki atomların kusursuz bir simetri içinde düzenlenmeleri gerekir.

için ideal takviye elemanları olarak tercih edilirler. İğnecikler ayrıca ileri teknoloji seramiklerinde tokluğu artırmak amacıyla da kullanılabilirler.

### 3.2.1. Buhar Faz Tepkimeleri ile Seramik İğnecik Üretimi

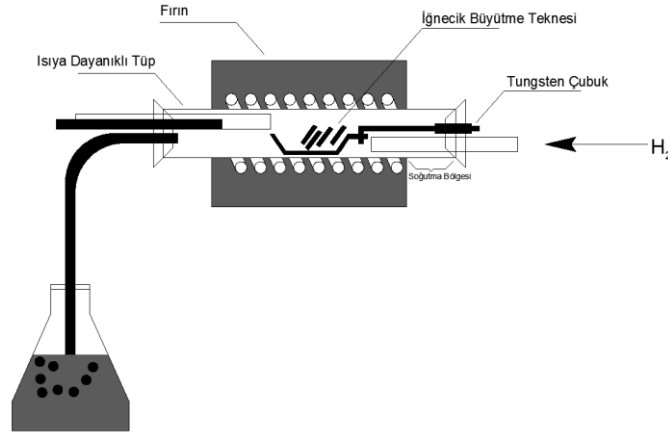
#### A) Buharlaştırma - Yoğuşturma

Bu yöntem metal iğneciklerin üretiminde yaygın olarak kullanılmasına rağmen yöntemin seramikler için kullanımı  $Al_2O_3$ , ZnO, ZnS, W-O ve CdS ile sınırlıdır. Örneğin CdS iğnecikleri Cd ve S buharı ile doymuş bir atmosferden <0001> ve <0001> yönlerinde büyütülerek elde edilir.

Bu yöntemde iğneciğin hammaddesi buharlaştırılır veya süblimleştirilir<sup>8</sup>. Böylece buhar fazda kütle taşınımı gerçekleşir. Kütle taşınımının ardından büyüme noktasında düşük aşırıdoymulukta yoğuşma<sup>9</sup> gerçekleşir.

Kullanılan düzenek basit olup büyüme odası, kaynak ve büyüme bölgesi arasında denetimli bir ısı değişim sağlayan borudan oluşur. Elde edilen iğnecikler küçük ve az sayıdadır ve iğneciklerin büyüme hızları düşüktür.

#### B) Kimyasal İndirgeme



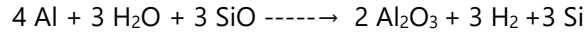
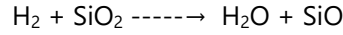
Şekil 5. Kimyasal İndirgeme Yöntemiyle İğnecik Elde Edilmesi

Hammaddenin bir gaz fazı ile tepkimeye sokularak uçucu bir maddenin elde edilmesi, elde edilen buharın büyüme bölgesine taşınması ve düşük aşırıdoymulukta yoğuşma aşamalarından oluşur. Şekilde gösterildiği gibi iğnecikler büyüme kabının yanlarında ve üzerinde büyürler.

<sup>8</sup> **Süblimleşme:** Katı maddelerin ısıtılınca, ara bir hal olan sıvı hale geçmeden doğrudan gaz hâle geçmesidir. Süblimleşme, endotermik bir faz değişimidir. Faz diyagramındaki üçlü noktanın altında gerçekleşir.

<sup>9</sup> **Yoğuşma:** Su buharının gaz halden sıvı ya da katı hale geçmesine verilen isimdir. Buharlaştırmanın tersine yoğuşma denir. Yani gaz halinden sıvı hale geçmeye denir. Camların buğu yapması sabah vakti yapraklarda oluşan su damlaları yoğuşmanın sonucudur. Biriken su buharı ya da halindeki su kütlesi su damlacıklarına dönüşür.

Oksit iğnecikler bu yöntemle üretilirken genellikle nemli hidrojen gazı kullanılır. Örneğin  $Al_2O_3$  iğnecikleri ergimiş Al veya  $TiAl_3$  üzerinden nemli hidrojen gazı geçirilerek üretilir.  $Al_2O_3$  üretilirken silika yönünden zengin, ısıya dayanıklı kaplar ve tepkime odaları kullanıldığında  $Al_2O_3$  aşağıdaki tepkimelerle oluşur.



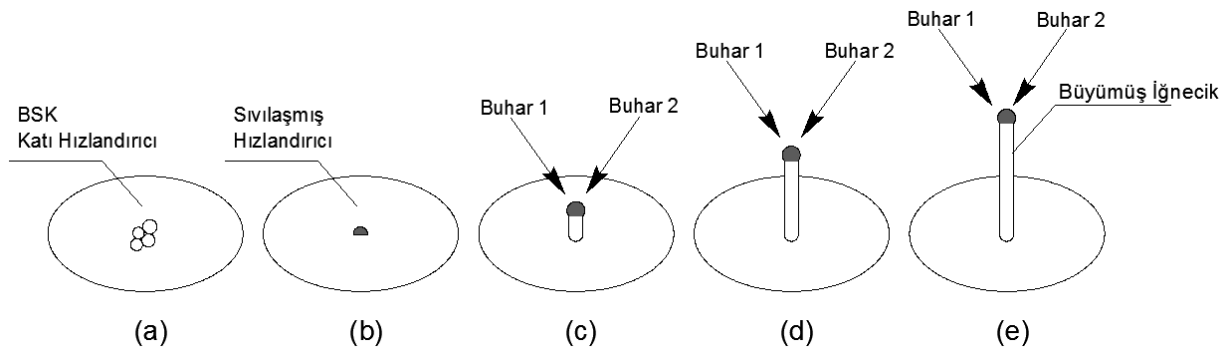
### C) Buhar – Buhar Tepkimeleri (Kimyasal Buhar Çökeltme-CVD)

Bu yöntemde iğnecikler, buhar fazındaki maddelerin tepkimesi ve oluşan bileşiğin bir alt katman halinde çökeltmesi ile oluşur. Tepkiyen gazların kısmi basınçları, sıcaklık, akış hızı ve çekirdeklerin boyutları süreçteki önemli parametrelerdir. Düşük aşırıdoymuluk<sup>10</sup> iğnecik oluşumunu kolaylaştırırken orta düzeyde aşırıdoymuluk levhacık oluşumunu sağlar. Yüksek aşırıdoymuluk durumunda ise genellikle tozlar üretilebilir.

#### 3.2.2. Buhar-Sıvı-Katı Yöntemi

Bu yöntemi diğer yöntemlerden ayıran en önemli özellik sıvı halde hızlandırıcı bir metalin bulunmasıdır. Başlangıçta bu hızlandırıcı uygun bir alt katman üzerine yayılır. Daha sonra bu alt katman uygun bir kapalı kaba konularak hızlandırıcının ergiyeceği uygun bir sıcaklığa ısıtılır. Isıtma işleminin ardından sisteme gerekli gazların girmesi sağlanır. Sıvı, gazların içerdiği elementler sayesinde aşırıdoymun hale geldiğinde sıvı/katı arayüzeyinde çökeltme başlar. Whiskerların büyümesi çekirdek üzerine çökeltmenin devam etmesi ile sağlanır.

SiC whiskerların bu yöntemlerle üretilmesi için gaz olarak  $SiO_2$  ve  $CH_4$ 'ten, metal olarak ise Fe veya Mn alaşımlarından faydalanılır.



**Şekil 6.** BSK Yöntemiyle İğnecik Büyütülmesi

<sup>10</sup> **Aşırı Doymuş:** Doymuş çözelti; sabit basınç ve sıcaklıkta çözebileceği en fazla maddeyi çözmüş çözeltilere verilen addır. Doymuş çözeltilere daha fazla madde çözdürebilmek için sıcaklığında değişiklikler yapmak gerekir. Böyle çözeltiler ise "aşırı doymuş çözelti" olarak adlandırılır.



### 3.2.3. Ergimiş Çözeltilerden Büyütme

Bu yöntemde ergimiş whisker kaynak maddelerini çözebilen ve buradan kristalleşen bir çözücü gereklidir. Çözücü maddenin uçuculuğu, vizkozitesi ve zehirliliği düşük olmalıdır, pota ile tepkimeye girmemelidir. Ayrıca yüksek saflıkta olmalıdır. Yöntemde genellikle çözücünün ergime sıcaklığının üzerinde bir çözelti hazırlanır ve 1-10 °C/Saat arasındaki yavaş soğutma hızlarında soğutulur. Böylelikle kendiliğinden çekirdeklenme ve kristal büyümesi gerçekleşir. Kristal oluşumunun ardından çözücü hızla soğutulur ve temizlenir.

Ergimiş çözeltilerden büyütme yöntemi ile CaF<sub>2</sub> whiskerlar alkali halojenürler kullanılarak elde edilebilir. Benzer şekilde titanyum bileşiklerinin 600 °C'de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi oksiasit tuz ergiyikleri ile oluşturduğu bir çözeltiden TiO<sub>2</sub> ve bir Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kap içerisindeki silikon ergiyiğinden β- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskerlar elde edilmiştir.

### 3.2.4. Jelden Büyütme

Diğer yöntemlerle elde edilmesi mümkün olmayan whiskerlar jelden büyütme yöntemi ile elde edilebilir. Jel oluşan kristalden düzenli büyümeye imkan sağlar. Whisker bileşimindeki elementler jel içerisine beslenir ve elementlerin jel içerisinde yayılması sağlanır.

Örneğin Ca(IO)<sub>3</sub> whiskerlar NaIO<sub>3</sub> çözeltisinin SiO<sub>2</sub> jel içerisine enjekte edilmesi ve CaCl<sub>2</sub> çözeltisi ile beslenmesi ile üretilmiştir. Benzer şekilde TII whiskerlar NaI ve TINO<sub>3</sub> çözeltisinin SiO<sub>2</sub> sulu jeli içerisinde yayılması ile büyütülmüştür.

### 3.2.5. Hidrotermal Büyütme

Whiskerlar sulu veya asitli çözeltilerde hidrotermal sentez yoluyla büyütülebilir. Sıvının kaynama noktası altında çözünürlüğü olmayan birçok madde kaynama noktasının üzerinde belirli bir sıcaklıkta çözünür duruma geçer. Bu sıcaklıkları elde etmek için genellikle basınçlı kaplar içerisinde basınç uygulanır ve sıvı içerisinde kristalleşme gerçekleşir.

Yöntemin önemli avantajları yüksek kristal kusursuzluk ve uygulanan sıcaklıkların düşük olmasıdır. Bununla birlikte yöntemin elde edilen kristallerin boyutlarının küçük olması ve maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajları vardır.

## 3.3. Tekil Kristaller

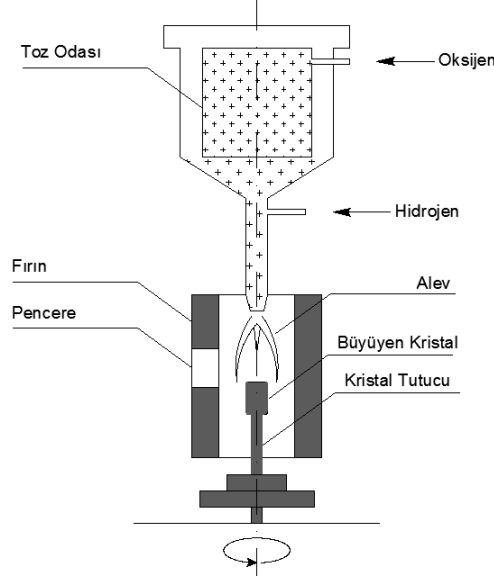
Tekil kristaller levha veya lif şeklinde üretilebileceği gibi whiskerlar şeklinde de üretilebilirler. Uygulamalarına örnek olarak osilatörler <sup>11</sup>, zamanlama devreleri için kuvars kristalleri, transistör ve diğer yarı iletken ürünler için silikon ve germanyum metalleri ve manyetik bellekler için tekil kristaller gösterilebilir.

---

<sup>11</sup> **Osilatör:** Osilatör, özellikle elektronik devrelerde kare, üçgen ve testere gibi sinyalleri üreten bir elektronik düzenektir. Salıngaç adıyla da bilinir ve bir diğer tanımla elektrik salınımları üretir.

### 3.3.1. Verneuil (Alevle Ergitme) Yöntemi

Toz şeklindeki hammadde bir borunun üzerinden sisteme beslenir ve düşüşü esnasında bir oksihidrojen alevi ile ergitilir. Ergitilmiş malzeme, kristal bir tutucuya düşer ve yukarıya doğru büyür.



Şekil 7. Tekil Kristallerin Verneuil Yöntemiyle Büyütülmesi

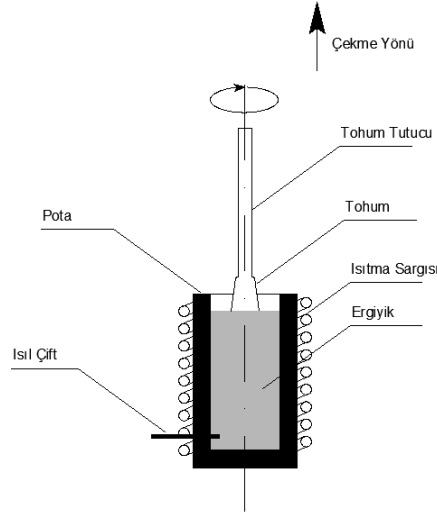
Yöntemin en önemli avantajı, büyütme kabının olmaması nedeniyle kap malzemesi ve sıvı-kap arayüzeyi arasındaki etkileşimden kaynaklanan herhangi bir kirlilik ihtimalinin bulunmayışıdır. Ancak alevden kaynaklanan sıcaklığın kristalde oluşturduğu kalıcı gerilmeler önemli bir dezavantajdır.

### 3.3.2. Czochralski Yöntemi

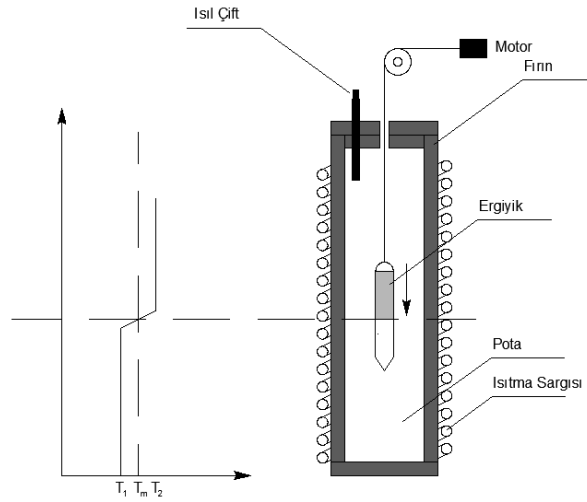
Büyük boyutlarda, kalıntı gerilme içermeyen tekil kristal üretiminde oldukça başarılı bir yöntemdir. Hammadde ergime sıcaklığının biraz üzerine ısıtılır. Bir tohum kristali ergiyiğe batırılır ve batırılan uç ergimeye başlar. Tohum tutucu yavaş yavaş döndürülerek kristal büyümesine eşlik edecek bir hızda ergiyikten çekilerek çıkarılır. Döndürme işleminin amacı katı-sıvı arayüzeyindeki çözünen madde bakımından zengin katman kalınlığını düşürmektir. Potadan kaynaklanan kirlenmeyi önlemek için gerekli tedbirler alınmalıdır.  $Fe_3O_4$  kristalleri bu yöntemle üretilir.

### 3.3.3. Bridgman-Stockbarger Yöntemi

Yöntemde tekil kristaller  $30-60^\circ$  tepe açısına sahip olan konik tabanlı Pt veya benzer potalarda büyütülür. Pota, denetimli atmosfer altında bulunan bir tüp fırın içerisine yavaşça indirilir. Konik taban sayesinde çekirdek oluşumu tek bir noktaya odaklanmış olur. Kristalleşme pota tabanında başlar ve yukarı doğru devam eder. Pota aşağıya doğru hareket ettirilerek kristal büyümesi için gerekli aşamalı sıcaklık farklılığı sağlanır. İtriyum orto ferrit ( $YFeO_3$ ) ve magnetit ( $Fe_3O_4$ ) tekil kristalleri bu yöntemle üretilmiştir.



**Şekil 8.** Tekil Kristallerin Czochralski Yöntemiyle Büyütülmesi



**Şekil 9.** Bridgman-Stockbarger Yönteminde Sıcaklık Profili ve Tekil Kristallerin Büyütülmesi

### 3.3.4. Yüzer Bölge (Bölgesel Ergitme) Yöntemi

Czochralski yöntemine benzer bir yöntemdir. Bu yöntemden farkı hem tohum kristalin hem de hammaddenin yüzeylerinin ergitilmesi ve sonra bu yüzeylerin birleştirilip birbirine zıt yönde çekilmesidir. Tek kristalli  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$  lifleri bu yöntemle üretilebilir.

### 3.3.5. Film Beslemeli Büyütme Yöntemi

Bu yöntemle tekil kristallerin lifleri ergimiş maddeyi tutan, bir potada ısınan ve kendi kendilerine beslenen kılcal borular yardımıyla ayrı ayrı büyütülür.

### 3.3.6. Eşanjör <sup>12</sup> Yöntemi

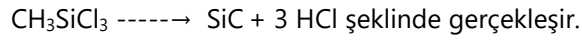
Bu yöntem için kullanılan özel fırınlar, içerisinde sıcaklık değişimi bulunmayan bir izotermal bölge bulundurulur. İzotermal bölgenin tabanına bir eşanjör yerleştirilir ve bu eşanjöre ısı girişi ve çıkışı bağımsız olarak denetlenir. Bu özellik yardımıyla katılma sürecinin denetimi sağlanır ve katılmış tekil kristalin tavlmasını sağlar.

Yöntemde bir tohum kristali potanın merkezine yerleştirilir. Bir yandan helyum gazı eşanjör içerisinden akarak ısı çıkışını denetlerken diğer taraftan fırın ısı artışını belirler. Böylelikle kristal büyütme sırasında katı ve sıvı bölgeler arasındaki sıcaklık farkı denetlenebilir. Katılma sürecinde pota, ısı bölgesi veya kristal hareket ettirilmez.

### 3.4. Seramik Fiberler

#### 3.4.1. Karbür Fiberler

SiC fiber üretiminin geleneksel yolu PVD yöntemi kullanılarak ısıtılmış ince W tel veya C fiber üzerine kalın bir SiC tabakasının kaplanmasıdır. SiC elde etmek için genellikle bir alkilsilan ve H<sub>2</sub> karışımı kullanılır. Örneğin metilklorosilan kullanılan bir kimyasal tepkime ile SiC eldesi,



SiC fiber üretiminde kullanılan diğer bir yöntem ise konak dönüşümü adı verilmiştir. Yöntemde başlangıç (konak) fiber bir gazla tepkimeye girerek ürün fiberi oluşturur. B<sub>4</sub>C veya SiC fiberleri rayon kaynaklı C fiberlerin BCl veya SiCl ile tepkimeye girmesi ile üretilebilir.

Bu yöntemlere ek olarak sürekli SiC fiberleri üretmek için polimerlerde ısı bozundurma yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem, polikarbosilanın ergitilerek eğilmesi yoluyla fibere dönüştürülmesi esasına dayanır. İşlem, polimerlerin yoğunlaşması, hidrojen ve metil gibi yan zincirlerin ayrışması ve β-SiC'ün çekirdeklenmesi gibi 3 temel adımda gerçekleşir. Başlangıçta polidimetilsilanın ısı bozunması ile polikarbosilan elde edilir. Polikarbolsilan havada oksitlenme yoluyla çapraz bağlanır.

#### 3.4.2. Nitrür Fiberler

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> gibi nitrür fiberlerin üretiminde de polimerlerde ısı bozundurma yöntemi kullanılır. Polikarbosilan fiberleri elektron ışınımı veya oksitlenme yoluyla çapraz bağlanır. Bu fiberler daha sonra akan NH<sub>3</sub> gazı altında ısı işlem görür. Elektron ışınımı ile çapraz bağlanan fiberler sonuçta Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, oksitlenme yoluyla çapraz bağlanan fiberler ise Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> fiberlerine dönüşür.

---

<sup>12</sup> **Eşanjör:** Değişik sıcaklıklardaki iki ya da daha çok akışkanın, ısılarını, birbirine karışmadan (temas etmeden) birinden diğerine aktarmasını sağlayan cihazlardır. Genelde akışkanlar birbirlerinden bir ısı transfer yüzeyi ile ayrılırlar ve birbirlerine karışmaları bu sayede önlenir.

Nicalon olarak adlandırılan Si-C-O bileşimindeki fiberlerin üretilmesinde polikarbosilanın ergitilip eğrilerek çapraz bağlanması esnasından faydalanılır. Daha sonra etkisiz gaz ortamlarında ve yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem görür.

Ayrıca BN fiberlerin üretiminde de konak dönüşümü yöntemi kullanılmaktadır.

### 3.4.3. Oksit Fiberler

Oksit fiberlerin üretiminde genellikle bulamaç yöntemi kullanılır. Yöntem, oksit tozlarından bir bulamaç oluşturulması, bulamacın ekstrüze edilmesi, yanıcı veya organik bileşenlerin ısıl işlemle temizlenmesi ve pişirme süreçlerinden oluşur. DuPont firmasına ait Fiber FP olarak adlandırılan  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  fiberler bu yöntemle üretilir. Oksit fiberlerin üretimi için tercih edilen bir başka yöntem de kalıntı yöntemidir ve şu aşamalardan oluşur;

- i. Organik bir iplikçik inorganik bir tuz çözeltisinde bekletilir ve kurutulur,
- ii. Elde edilen fiber öncül oluşturması için ısıl bozunmadan geçirilir.

Yöntem, özellikle  $ZrO_2$  fiberlerin üretilmesinde kullanılmaktadır.

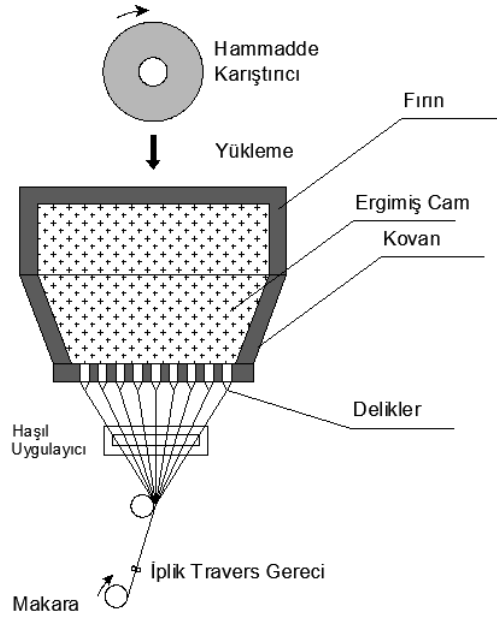
Çözelti yöntemi viskozitesi yüksek çözeltilerin eğrilmesi ile fiber üretimini sağlar. Metal oksit elde etmek için çözünen öncül maddelerden sulu bir çözelti hazırlanır. Yüksek viskoziteli çözelti genellikle hava içinde ve basınç altında bir gözden iplikçikler olarak çekilir, kurutulur ve yanıcı maddelerin temizlenmesi için ısıtılır.

Çözelti yönteminin benzeri olan sol-jel yönteminde ise oksit sol içeren sulu faz ve organik bir polimer kullanılır. Sol, çökelme özelliği olan bir ortama basınç altında fışkırtılır ve jelleşme olur. Bu aşamada fiber biçimi dondurulur. Sol-Jel yöntemiyle elde edilen bir silisyum alkoksit polimerinin eğrilmesi ile yüksek saflıkta  $SiO_2$  fiberler üretilebilir.

### 3.4.4. Cam Fiberler

Cam fiber üretiminin geleneksel yöntemi hammadde hazırlanmasından sonra ergitme, yüksek hızda eğirme ile fiberlerin oluşturulması, hızlı soğutma, kaplama ve fiberlerin demetler halinde toplanması gibi adımları içerir. Tablo 4'te verilen hammaddeler uygun oranlarda karıştırılarak istenilen cam çeşidi elde edilir. Elde edilen cam, bilya şekline getirilerek daha sonra kullanılmak üzere depolanabilir ya da doğrudan fiber şekline getirilebilir. Ergimiş cam elektrikle ısıtılan ve refrakter malzemelerden (Pt-% 10 Rh, Pt-% 20 Rh veya SiC) üretilmiş potalardan geçirilir. Ergimiş cam, pota tabanındaki yaklaşık 200 delikten geçirilir ve diğer tarafta bir mandrel yardımıyla çekilir. Tekil fiberler su püskürtme yoluyla soğutulur ve koruyucu bir katmanla (haşıl) kaplanır. Kaplanan fiberler makarada toplanır.

Cam fiberler son yıllarda Sol-Jel yöntemiyle de üretilmektedir. Metal alkoksitlerden hazırlanan uygun bir çözelti sol yapısına dönüştürülür, jelleştirilerek viskozitesi yüksek bir emülsiyon durumuna getirilir ve cam elde etmek için ısıl işlemden geçirilir. Bu yöntemle cam fiber elde etmek için gereken sıcaklık değerleri geleneksel yöntemlere göre daha düşüktür.



**Şekil 10.** Sürekli Cam Lifi Üretim Yöntemi

**Tablo 4.** Bazı Camlar ve Kimyasal Bileşimleri.

<b>İçerik</b>	<b>A Camı (% Ağı.)</b>	<b>C Camı (% Ağı.)</b>	<b>E Camı (% Ağı.)</b>	<b>S Camı (% Ağı.)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	72,4	66,9	52-56	64,2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,6	4,1	12-16	24,8
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	4,0	5-10	0,01
<b>MgO</b>	4,5	2,7	0-5	10,27
<b>CaO</b>	7,5	6,5	16-25	0,01
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	-	0-2	0,27
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-	-	0-2	-
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,1	0,2	0-0,8	0,21
<b>F<sub>2</sub></b>	-	-	0-1	-
<b>R<sub>2</sub>O</b>	13,2	11,4	-	-
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	-	0,6	-	-
<b>ZnO</b>	-	3,5	-	-
<b>BaO</b>	-	-	-	0,2

## 4. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ İÇİN ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ

### 4.1. Yoğunlaştırma Öncesi İşlemler

İleri teknoloji seramikleri genellikle toz hammaddelerden üretilirler. Bu nedenle yapıdaki olası gözenekler seramik özelliklerini olumsuz etkiler. Yoğunlaştırma, seramiklerde mümkün olan en iyi özellikleri elde etmek için gözeneksiz yapı elde etmek için yapılan bir işlemdir. Üretilen seramik parça ister tek fazlı isterse çok fazlı olsun kullanılan üretim yöntemlerinin birçoğu yoğunlaştırma öncesi hazırlık işlemleri gerektirmektedir.

#### 4.1.1. Öğütme ve Sınıflandırma

Çoğu üretim yöntemi için hem seramik tozlarının tane boyutu küçük ve tozların tane boyutu dağılım aralığı da dar olmalıdır. Seramik tozlarından istenilen bu özellikleri elde etmek için;

- Öğütme
- Eleme
- Ayırma
- Santrifüjle ayırma yöntemleri kullanılır.

Öğütme, basit olarak kaba tanelerin yüzeylerinden malzeme eksiltmesi ve tanelerin kırılarak ufalması sürecidir. Bu işlem için bilyalı veya çalkalamalı değirmenler ile attritörler gibi birçok farklı cihazdan faydalanılabilir. Öğütme işlemi kullanılan tozun özelliklerine bağlı olarak hem kuru hem de yaş şekilde gerçekleştirilebilir.

Eleme ise tozların standart ölçüde aralıkları olan eleklerle ayrılması işlemidir. Diskli elek gibi bir düzenele yapılan sürekli eleme, görece kaba tozların ayrıştırılmasında kullanılır. Daha ince yapılı tozlar çökme hızlarına göre sınıflandırma yöntemiyle ayrılır.



Şekil 11. Elek Sistemi

Ayırma ve santrifüjle ayırıştırma yöntemleri endüstride genellikle mikron düzeyinde ayırıştırma için kullanılır.

#### **4.1.2. Tozların Kurutulması ve Taneleştirilmesi**

Toz/Sıvı karışımlarının kurutulması toz veya tane oluşturulması tek eksenli veya izostatik presleme gibi kuru biçimlendirme yöntemleri için gereklidir. Bir çamurun sıvıdan arındırılması için en basit yöntem tavada kurutmadır. Yöntem, tek fazlı seramikler için kabul edilebilir bir yöntem olmakla birlikte tozlar kuruma sırasında topaklaşma veya levhalaşma eğiliminde olabilirler.

Bunun dışında, presleme, ekstrüzyon ve püskürtme yöntemleri ile de tanecikler oluşturulabilir. Homojen kurutma ve ince taneli yapı elde etmek için en uygun yöntem püskürtmeli kurutma yöntemidir.

#### **4.2. Ön Biçimlendirme**

Yoğunlaştırma öncesinde seramik tozlarına son ürüne yakın bir biçim verme işlemine ön biçimlendirme denir. Ön biçimlendirme işlemleri öncesinde seramik tozlarına çeşitli katkı maddeleri ilave edilebilir.

##### **4.2.1. Katkı Maddeleri**

###### **i. Katkı Maddelerinin Çeşitleri ve Görevleri**

Ön biçimlendirme işlemleri için gerekli olan katkı maddeleri birkaç başlık altında incelenebilir. Bağlayıcılar, seramik tozlarını bir arada tutup ön biçimlendirme için gerekli olan esneklik ve dayanıklılığı sağlar. Bağlayıcı içermeyen ön biçimlendirilmiş gövdeler genellikle sonraki işlemler için kırılabilir olurlar. Ön biçimlendirme işleminin içeriğine göre kullanılan bağlayıcı oranı ağırlıkça % 3-20 arasında değişebilir. PVA (Polivinil alkol), PVB (Polivinil bütiral) ve selülozik eterler seramiklerle sıkça kullanılan bağlayıcı polimerlerdir.

Seramik tozları bağlayıcı ile kaplandığında basınç altında hareket etmeleri zorlaşır. Bu nedenle en yüksek yoğunluğu elde edebilmek için kayganlaştırıcı (yağlayıcı) katkı maddeleri gerekir. Stearatlar, stearik asit, oleik asit, grafit ve altıgen BN yaygın olarak kullanılan yağlayıcılardır.

Dağıtıcılar ise katı-sıvı karışımlarında kümeleşmeyi önlemek amacıyla kullanılırlar. Yaygın olarak kullanılan dağıtıcılar arasında sodyum karbonat, sodyum silikat, sodyum borat gibi polielektrolitler bulunur.

###### **ii. Organik Katkı Maddelerinin Uzaklaştırılması**

Organik katkı maddelerinin uzaklaştırılması seramik yapısı için kritik bir süreçtir. Katkı maddelerinin yakılarak uzaklaştırılması işleminin özensiz yapılması seramik yapıda çarpılma ve çatlama gibi hasarlara neden olabilir. Ayrıca yapıda, malzeme özelliklerine olumsuz etki edebilecek karbon kalıntılarının da kalma ihtimali vardır. Bu nedenle katkı maddelerinin ısıtılarak uçurulması için 3 süreç belirlenmiştir,

i. Sıvı fazda kılcal göç,



- ii. Gaz fazında sızma,
- iii. Gaz fazında difüzyon.

Sıvı fazda kılcal göç genellikle ısıtma işleminin başlangıç aşamasında ortaya çıkar. Kılcal kuvvetler sıvı bağlayıcının büyük gözeneklerden daha küçüklerine yavaş yavaş hareket etmesine neden olur. Yayınma ve sızma ise ısıtma işleminin sonraki aşamalarında ortaya çıkan gaz hareket biçimleridir. Bu aşamalarda sıvı bağlayıcı buharlaşmaya devam eder veya uçucu maddelere dönüşür.

Hızlı ısıtma çatlamalara neden olabileceği için yavaş ısıtma tercih edilir.

#### **4.2.2. Ön Biçimlendirme Yöntemleri**

Seramik tozları katkı maddeleri ile (bağlayıcılar, plastikleştiriciler, yağlayıcılar, defloküle ediciler ve su) karıştırıldıktan sonra toz numune hazırlama sonrası ön biçimlendirme işlemlerine geçilir.

Başlıca seramik ön biçimlendirme yöntemleri şunlardır:

- Tek eksenli presleme
- İzostatik presleme
- Enjeksiyon
- Ekstrüzyon
- Sıyırma döküm
- Jel döküm
- Şerit döküm

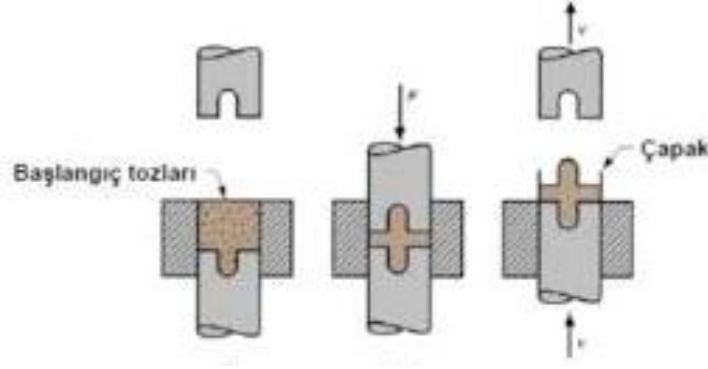
#### **A) Tek Eksenli Kuru Presleme**

İki rijit plaka arasında kalıp içerisine yerleştirilmiş tozun tek eksenli bir basınç altında sıkıştırılması yöntemidir. Tek eksenli kalıp sıkıştırma, kolay ve ekonomik bir yöntem olup kesme uçları, aşındırma ve kesme diskleri gibi basit şekilli parçaların seri üretimi için uygundur.

Yöntemin aşamaları,

- i. Tanelerin kayması ve yeniden yerleşmesi,
- ii. Ufalanma,
- iii. Boşlukların ortadan kaldırılmasıdır.

Kuru presleme işlemi genellikle 10-100 MPa seviyesindeki basınçlarda gerçekleştirilir.



**Şekil 12.** Tek Eksenli Kuru Presleme

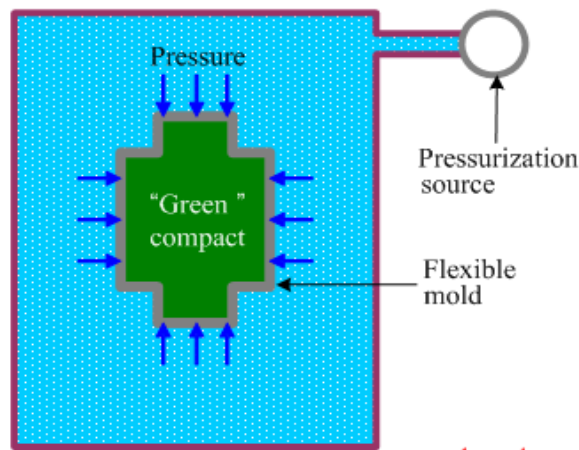
Presleme işlemi aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır:

**Kalıbı doldurma** : Belirli miktarda toz kalıp boşluğu içerisine beslenir.

**Sıkıştırma** : Üst plaka aşağı doğru hareket ederek tozu belirli miktarda bir basınç ile basar. Basınç 120.000 psi 10,000 psi (69 Mpa-830 MPa) arası değişebilir.

**Sıkıştırılmış parçanın kalıptan uzaklaştırılması** : Parça geometrisine, pres cinsine, ve toz doldurma özelliklerine bağlı olarak presleme saatte 400-5000 defa tekrarlanabilir. Toz kalıp presi olarak 750 ton basma gücüne sahip hidrolik ve mekanik presler kullanılır. Oda sıcaklığında yapılırsa soğuk presleme, eğer daha yüksek sıcaklıklarda yapılırsa sıcak presleme adını alır. Örnek olarak 2000 °C üzerinde gerçekleştirilen SiC sıcak presleme verilebilir. Sıcak presleme de daha iyi sıkıştırma, daha yüksek ham gövde (green compact) yoğunluğu elde edilebilir. Kalıp presleme yalıtım malzeme parçaları, magnetik seramikler, ve kapasitör üretiminde uygulanır.

## B. İzostatik Presleme (IP)



**Şekil 13.** İzostatik Presleme

Soğuk izostatik presleme (CIP) sıkıştırılmış parçayı çevreleyen bir sıvı ya da gaz ortam içinde birden fazla yönden gelen basınç uygulayarak elde edilen bir toz sıkıştırma yöntemidir. Soğuk (CIP) izostatik

presleme oda sıcaklığında gerçekleştirilmektedir. Fleksibil bir poliüretan kalıbın basınçlı bir akışkan ortam içerisine daldırılması ile elde edilir.

CIP nin ıslak ve kuru torba olmak üzere iki tipi vardır.

Islak torba yönteminde, kalıp her bir basınç aşamasında uzaklaştırılır ve yeniden doldurulur. Bu yöntem özellikle büyük ve karmaşık parçaların preslenmesinde uygundur.

Kuru torba yönteminde ise kalıp basınç ünitesinin sabit bir parçasıdır. Bu yöntem ise daha basit ve küçük parçaların preslenmesi için uygundur.

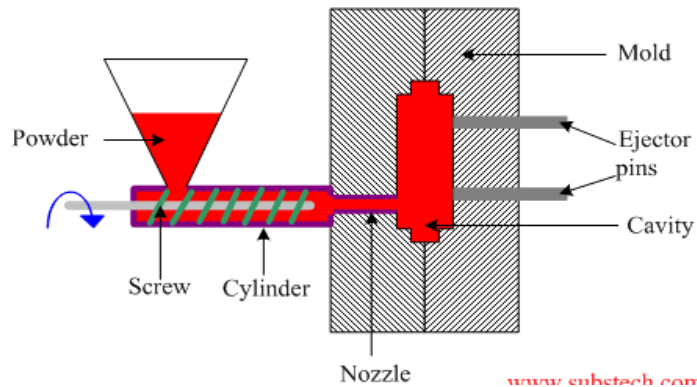
(CIP) presleme metodu soğuk izostatik kalıp presleme yöntemine göre aşağıdaki avantajlara sahiptir:

- Sıkıştırma daha üniform,
- Daha karmaşık şekiller (örneğin uzun ince duvarlı tüpler için) de bile sıkıştırma gerçekleştirilebilir.

Sıcak izostatik (HIP) presleme ise yüksek sıcaklıklarda yapılır. Basınç ortamı olarak, bir gaz (Azot veya argon) kullanılır. Sıcak izostatik presleme yönteminde uygulanan çalışma basınçları, 44,000 psi (100 Mpa 300 MPa) 15.000 psi arasında değişmektedir.

HIP yönteminde presleme ve sinterleme birlikte gerçekleştiği için toz parçacıkların gözenek ve boşluklarının iyileşmesine neden olur. Çelikten yapılmış kutular yine bu yöntemle üretilmektedir. Yöntem kalıp olmaksızın da uygulanabilir. Bu durumda parça önce CIP yöntemi ile sıkıştırılır ve daha sonra boşlukların kapanması için sinterlenir. Sinterlenmiş fakat halen gözenekli yapıdaki parça daha sonra yüksek basınçta izostatik olarak ve kalıp kullanmaksızın preslenir.

### C. Enjeksiyon Kalıplama



**Şekil 14.** Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama silindir içinde dönen bir vida vasıtası ile beslenen tozun kalıp boşluğu içerisine enjekte edilmesi ile elde edilen bir kompaktlaştırma yöntemidir. Yöntem plastik enjeksiyon sistemi ile de benzerdir.

Üretim teknolojisi aşağıdaki aşamaları içermektedir:

1. Karıştırma: Seramik tozun %30-40 oranında bir düşük ergime derecesine sahip polimer ile karıştırılmasıdır.
2. Enjeksiyon: Sıcak toz ve erimiş bağlayıcının bir vida sistemi vasıtası ile kalıp içerisine basılması.
3. Soğuma sonrası parçanın kalıptan uzaklaştırılması
4. Bağlayıcının gövdeden uzaklaştırılması:

Bunun için iki yöntem uygulanmaktadır.

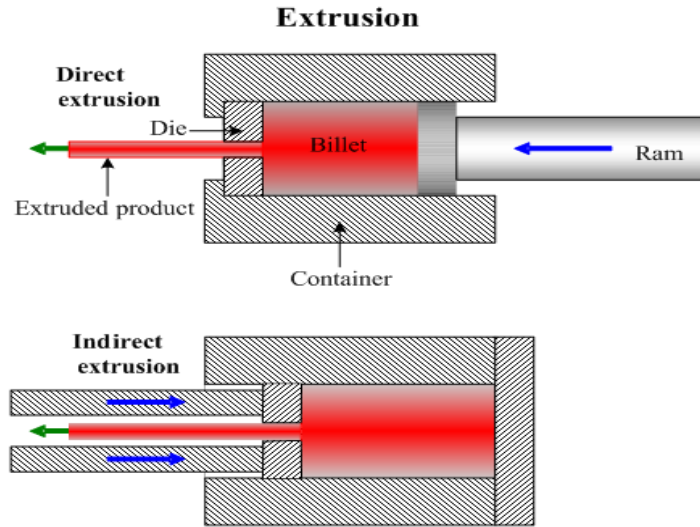
Solvent yöntemi : Bağlayıcı bir solvent veya su vasıtası ile uzaklaştırılır.

Isıl yöntem :Bağlayıcı buharlaşma sıcaklığı üzerine ısıtılarak uzaklaştırılır.

5. **Sinterleme:** Yeşil kompakt.

Enjeksiyon kalıplama yöntemi özellikle küçük ve kompleks şekilli parçaların imalatı için uygundur. Enjeksiyon kalıplamadaki döngü zamanı (cycle) yaklaşık 10 saniyedir ki bu alternatif yöntemle kalıplama döngü zamanı olan 10-20 dk. çok kısadır. Yöntem ayrıca sabit parça büzülme oranı ile toleransı yüksektir. Parça büzülmesi kalıp dizaynı sırasında hesaba alınmıştır.

#### D. Ekstrüzyon (Kalıptan İtme)

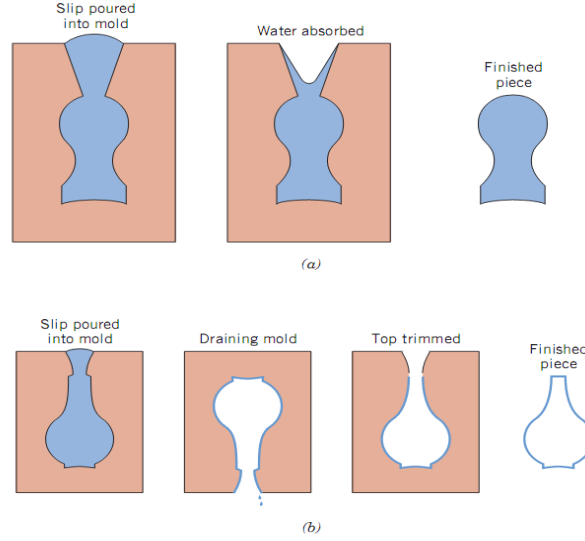


**Şekil 15.** Ekstrüzyon ile Şekillendirme

Ekstrüzyon şaftı (ram) seramik pastayı bir kalıp içerisine basması ile elde edilir. Bu nedenle bu yöntem daha uzun boya boru çubuk üretimi için daha elverişlidir (daha sonra elde edilen ürünler kesilir). Ekstrüzyon yöntemi imalat fırınları, tüpler, termokupl bileşenleri, ısı değiştirici boru üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

## E. Sıyırma Döküm

Sıyırma döküm, içerisinde stabil seramik tozları ve %20-35 oranında sıvı karışımı (su+solvent) içeren çamura şekil vermek amacı uygulanan bir yöntemdir. Seramik çamuru (slurry) çamur içerisindeki sıvıyı emme kapasitesine sahip mikro gözenekli bir kalıp (ör gipsit  $\text{CaSO}_4$ ) üzerine dökülerek elde edilir. Sıyırma döküm porselen, lavabo gibi sıhhi tesisat yapımında sıklıkla uygulanır.



Şekil 16. Sıyırma Döküm

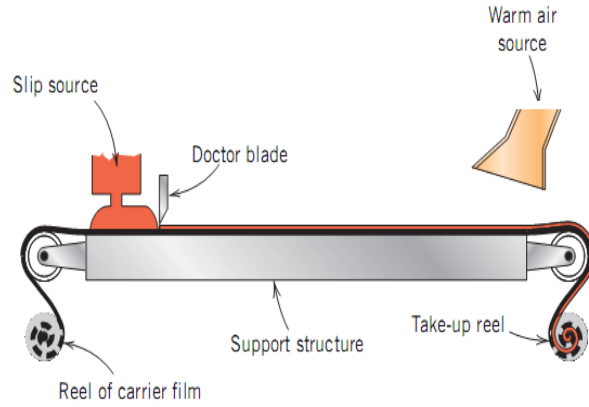
## F. Jel Döküm

Jel döküm yöntemi organik bir monomer çözeltisi ile karıştırılmış seramik toz çamura şekil verme yöntemidir. Çamur kalıp üzerine dökülür ve monomer toz parçacıklarını birbirine güçlü bir şekilde bağlayarak polimerize olur. Bu yöntemde parçalar pişirme öncesi de işlenebilir. Yöntem oldukça ekonomik olup türbin motorları gibi büyük karmaşık parçaların üretimine elverişlidir.

## G. Şerit Döküm

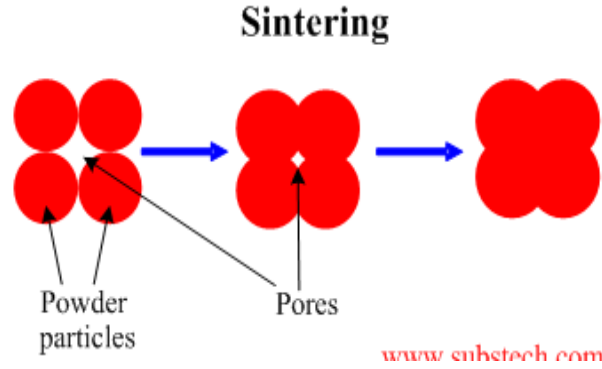
Şerit Döküm seramik çamurun düz bir yüzey üzerine yayılması ile elde edilen bir şekil verme yöntemidir. Süspansiyon film kalınlığı yüzey üzerinde hareket eden bir bıçak vasıtası ile temin edilir. Döküm sonrası çamur içerisindeki solvent buharlaşarak ince bir seramik tabaka oluşur ve bu tabaka daha sonra yüzeyden sıyırılır. Şerit döküm özellikle tabakalı kapasitör ve dielektrik yalıtkan malzeme üretim amacı ile yaygın olarak uygulanır. Bilhassa mikro elektronik alanında ihtiyaç duyulan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  gibi oksitlerden yapılmış çoğu kez üst üste yerleştirilen devre taşıyıcı olarak kullanılan çok ince seramik tabakaların şekillendirilmesi şerit (folio) döküm yöntemiyle gerçekleştirilmektedir.

"Doctor-blade-process" olarak ifade edilen bu teknik kunstsoff işleminden başlayarak fotoğraf filmi eldesinde uygulanmakta ve 1970li yıllardan beri de seramikte yer almaktadır. Bir seramik süspansiyonunun hareket eden ve yapışma özeliği olmayan bir bantın üzerine, duran bir sıyırıcı yardımıyla aynı kalınlıkta dağıtılması ve akabinde dispersiyon sıvısının kontrollü bir şekilde buharlaştırılması ile oluşan katlanabilir tabakanın "seramik-folio" daha sonra işlenmek üzere bir makaraya sarılması veya hemen işleme tabi tutulması, yöntemin temel prensibini oluşturmaktadır.



Şekil 17. Şerit Döküm

#### 4.3. Sinterleme



Şekil 18. Sinterleme Esnasında Parçacıkların Durumu

Sinterleme işlemi bitişik toz partiküllerinin green kompakt malzeme ergime sıcaklığı altında ısıtılarak partiküllerin birbirine difüze olması sonucu oluşan bir sıkıştırma pekleştirme yöntemidir. Sinterleme işlemini yöneten en önemli faktör tanecikler arasındaki gaz katı arayüzeyinin yüzey enerjisinin azalmasıdır. Difüzyon işlemi sırasında green kompakt içerisinde mevcut gözenekler azalarak ve bazen de tamamen yok olarak malzeme de yoğunlaşmaya ve sonucunda da mekanik dayanımının artmasına neden olur.

Sinterleme işlemi sırasında meydana gelen gözenek azalması green kompakttaki ilk gözeneklilik oranı sinterleme sıcaklığı ve zamana göre belirlenir. Sinterleme sırasında sıvı fazın oluşması sinterleme verimini artırır. Saf oksit seramiklerin sinterlenmesinde difüzyonun katı halde oluşması nedeni ile uzun zaman ve yüksek ısı gerekir. Basınç uygulanması ile sinterleme zamanı ve gözeneklilik azalır.

Tünel ve periyodik fırınlar sinterlemede en çok kullanılan fırınlardır. Periyodik fırınlarda sinterleme ısıtma ve soğutma aşamaları önceden belirlenmiş bir reçete doğrultusunda yapılır. Tünel fırınlarda ise sinterlenecek parçalar fırın içerisinde farklı zonlardan geçirilir.

Üç tip tünel fırın zonu vardır.

Ön Isıtma Zonu : Burada yağlayıcılar ve diğer organikler uzaklaştırılır.

Sinterleme Zonu : Difüzyonun olduğu bölgedir.

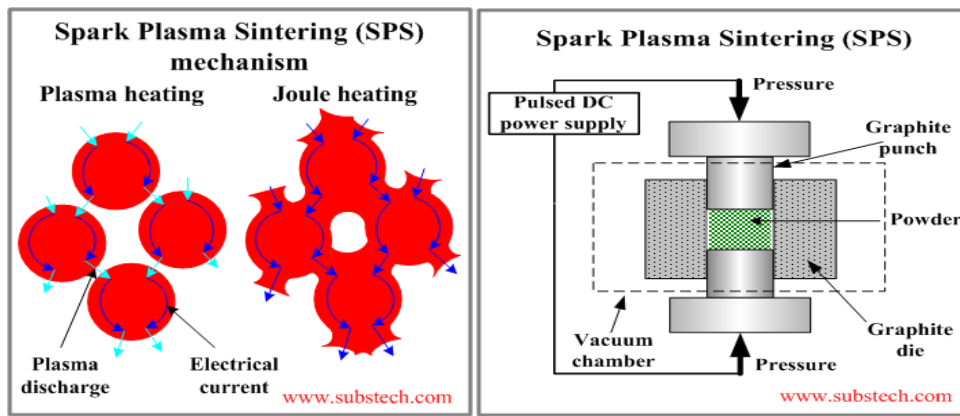
Soğutma Zonu

Sinterleme işlemi inert gaz gibi farklı atmosferlerde de uygulanabilir. Sıcak presleme yönteminde sinterleme ve presleme aynı anda gerçekleşir.

#### 4.3.1. Modern Sinterleme Teknikleri

##### A) Plazma Ark Sinterleme

Ark plazma sinterleme veya değişken akımlı (on/off) elektrik sinterleme yöntemi, düşük basınç altında ve seramik toz partiküllerin hızlı bir şekilde konsolidasyonunda uygulanan tek akslı bir sinterleme yöntemidir.



Şekil 19. Plazma Ark Sinterleme

Ark plazma sinterleme yöntemi için en kabul gören mekanizma komşu partiküller arasında ki boşlukta oluşan mikro arkın partiküllerin sinterlenmesinde etkin olduğu görüşüdür.

##### Plazma ısıtma:

Plazma ark sonucunda komşu partiküller arasında birkaç bin °C ye varan bölgesel ısılar açığa çıkar. Mikroplazma arkının tüm hacim boyunca üniform olması nedeni ile açığa çıkan ısı da üniformdur. Bu sayede partikül yüzeylerindeki organik kontaminasyonlarda buharlaşarak yüzeylerin temizlenmesi sağlanır. Saflaşmış ve temizlenmiş partikül yüzeyleri bu sayede daha kolay eriyip biribiri içerisine difüze olur ve partiküller arasında standard boyun oluşumuna imkan verir.

##### Joule ısınma:

Bu aşamada DC akımı (pulsed on-off) bir partikülden diğerine boyun vasıtası ile geçer. Bu aşamada geçen elektrik akımı joule ısınması na neden olur. Oluşan joule ısınması atom ve moleküllerin boyun bölgesindeki difüzyon hızını artırarak tanelerin büyümesine neden olur. Bölgesel ısının karakteri ve

üniform olması nedeni ile hızlı ısınma ve soğuma birlikte gerçekleşir. Bunun sonucu olarak tane sınırlarının aşırı büyümesi engellenmiştir.

### **Plastik deformasyon:**

Isınan malzeme daha sonra yumuşar ve tek akslı kuvvet altında plastik deformasyona uğrar. Plastik deformasyon ve difüzyon neticesinde bu yöntemde teorik olarak %99 üzerinde bir yoğunluk elde edilebilir.

Plazma ark sinterleme yöntemi grafit bir kalıp içerisinde gerçekleştirilir. Mekanik olarak tek akslı presleme yöntemi de benzerdir. Yük (15.000 psi/100 MPa) genel olarak toz gövdeye üst presleme plakası tarafından aktarılır. DC akım üst ve alt plakalara/elektrodlara monte edilmiştir.

Plazma ark presleme yöntemi bazı parametreleri:

Gerilim: birkaç volt

Akım: birkaç bin amper

DC darbe süresi: ms onlarca

DC duraklama süresi: ms onlarca

İşlemi düşük basınç (vakum) veya inert gaz atmosferi altında gerçekleştirilmektedir. Spark Plazma sinterleme işlemi hızlıdır ve toplam üretim süresi genellikle 5-20 dakikadır. Bu yöntemde toz parçacıklarının sadece yüzey tabakaları kıvılcım plazma sinterleme sürecinde ısıtıldığından kompakt ortalama (izlenen) sıcaklığı nispeten düşüktür. geleneksel sinterleme sürecinde birkaç yüz ° C derece daha düşüktür.

Yöntemin Avantajları;

- Hızlı sinterleme işlemi
- Düzgün sinterleme
- Düşük tane büyümesi (nano-tahıl malzemeler hazırlanmış olabilir)
- Sıkıştırma ve sinterleme tek bir işlemle birleştirilir
- Bağlayıcılar gerekli değildir
- daha iyi temizleme ve toz parçacıkları yüzeylerin aktivasyonu
- Farklı malzemeler (Metal, seramik, kompozit]] işlenebilir
- Yüksek enerji verimliliği
- Kolay kullanım.

Yöntemin Dezavantajları;

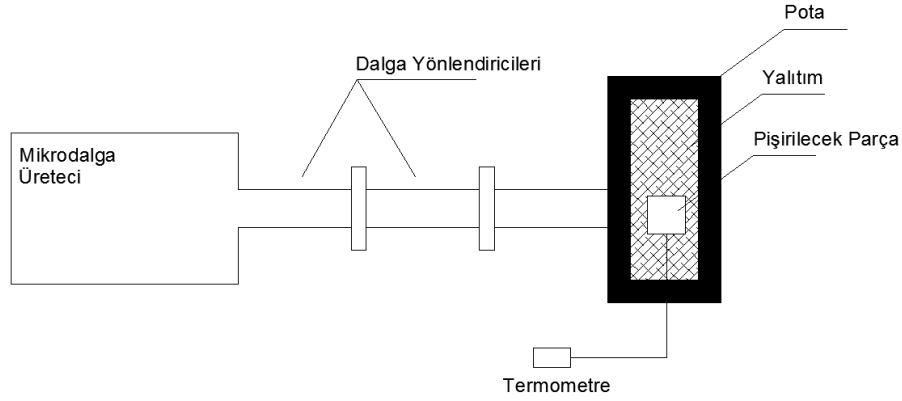
- Sadece basit şekilli parçalar
- Pahalıdır, darbeli DC üretici gereklidir.

### **B) Mikrodalga Sinterleme**

Mikrodalga sinterleme genellikle geleneksel sinterlemenin aksine büyük oranda homojen ısıtma ve yüksek ısıtma hızları sağlar. Ayrıca seramik parçaların içerden başlayarak ısınmasını sağlar. Bu nedenle



özellikle homojen mikroyapı ve özelliklere sahip olması gereken büyük seramik parçaların sinterlenmesine imkân tanır. Ancak bölgesel ısıtma nedeniyle çatlama ve ergime gibi riskler yöntemin dezavantajlarıdır.



**Şekil 20.** Mikrodalga Sinterleme

Mikrodalgalar, mikroyapıdaki farklı bileşenlerin farklı mikrodalga soğurma özellikleri nedeniyle bunları seçici olarak ısıtabilir. Bu nedenle kompozit malzemelerin yapısında bulunan iğnecik, lif veya tanecik gibi ikincil fazların ana fazdan farklı olarak ısıtılmasını sağlar.

## 5. BAZI ÖNEMLİ İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ

### 5.1. Alümina ( $Al_2O_3$ )

En fazla kullanılan düşük maliyetli seramiklerdendir. Teknik alümina seramikleri en az %80 oranında  $Al_2O_3$  içerir. Alümina seramiklerine az miktarda silika ( $SiO_2$ ), magnezya ( $MgO$ ), ve zirkonya ( $ZrO_2$ ) ilave edilebilir. Alümina seramiklerine zirkonya ilavesi bu seramiklerin malzeme kırılma tokluğunu önemli oranda artırır. Alümina, malzemenin özelliklerini belirleyen güçlü bir iyonik bağ yapısına sahiptir. Bunlar;

- ✓ Yüksek mekanik mukavemet (eğilme dayanımı) ve sertlik
- ✓ Yüksek aşınma direnci
- ✓ Yüksek kimyasal dayanım
- ✓ Mükemmel yalıtkan özellikleri
- ✓ Düşük ısı genleşme katsayısı
- ✓ İyi kırılma tokluğu
- ✓ İyi termal iletkenlik
- ✓ İyi biyouyumluluk.

Alüminyum seramik parçaları tek eksenli (kalıp) presleme, izostatik presleme, enjeksiyon, ekstrüzyon ve döküm yöntemleri ile üretilmektedir. Parçalar sinterleme öncesi green compact (ham gövde) durumda işlenebilir. Alüminyum seramikler yaygın olarak elektrik ve elektronik mühendisliği, metalurji süreçleri, kimya teknolojileri, medikal teknolojiler, makine mühendisliği, askeri teçhizatlarda kullanılmaktadır. Alüminyum seramikler elektrik izolatörler, kapasitörler, dirençler, fırın tüpleri, refrakter parçaları,

termokupl koruma tüpleri, kesme aletleri ve parlatma / taşlama tozları, balistik zırh, laboratuvar ekipmanları, ortopedik biyo-seramik parçaları ve diş cerrahisi, ve rulman üretiminde kullanılmaktadır.

## 5.2. Magnezya (MgO)

Magnezya en az % 90 oranında MgO içeren bir seramik malzemedir. Magnezyum Oksit manyezit (magnezyum karbonat,  $MgCO_3$ ) ve magnezyum klorür ( $MgCl_2$ ) içeren zengin tuzlu su ve deniz suyu gibi doğal minerallerden üretilir.

Magnezya yüksek erime sıcaklığı (2800 °C) ve yüksek ısı ve kimyasal kararlılığı nedeniyle refrakter uygulamalarda kullanılır. Magnezya seramikleri oksitleyici atmosferlerde 2300 °C ve redükleyici atmosferlerde 1700 °C kadar kararlıdır. Magnezya seramik malzemeler % 30' a varan gözeneklilikten %1'den az gözenekliliğe kadar yüksek yoğunlukta üretilebilir. Sinterleme sırasında sinter oluşumuna yardımcı olması için az miktarda yitrium oksit ( $Y_2O_3$ ) katılabilir. Karbon ilavesi ile magnezya seramiklerin çelik üretiminde kullanılan potalara (curuf potaları) karşı kimyasal direnci artar.

Magnezya seramik aşağıdaki genel özelliklere sahiptir:

- Yüksek termal kararlılık
- Erimiş metaller (demir, çelik, alüminyum), cüruf ve yarı iletken bileşiklere yüksek direnç
- Yüksek sıcaklıklarda bile iyi korozyon dayanımı
- Elektriksel yalıtkanlık
- İyi termal iletkenlik
- Kızılötesi şeffaflık

İnce taneli yoğun magnezya seramiklerin en büyük dezavantajı düşük termal şok direncine sahip olmasıdır. Magnezya seramik yüksek sıcaklık potaları, termokupl borular, ısıtma elemanları, erimiş metal seramik köpük filtreler, insulatörler, çelik refrakter imalatında kullanılır.

## 5.3. Zirkonya ( $ZrO_2$ )

Seramik zirkonya en az % 90 oranında ( $ZrO_2$ ) içeren bir seramik malzemedir. Zirkonyum Oksit bedelit (zirkonyum oksit) veya zirkonyum silikat kum gibi doğal minerallerden üretilir. Saf zirkonyum sıcaklığına bağlı olarak kristal yapısını değiştirir: 1170 °C altındaki sıcaklıklarda zirkonyum monoklinik şeklindedir. 1170 °C de ise monoklinik yapı 2370 °C kadar stabil olan tetragonal yapı formuna dönüşür. Tetragonal kristal yapısı ise 2370 °C'de kübik yapıya dönüşür. Yapı dönüşümleri sırasında, eğer ısıtma/soğutma ani ise çatlamlar ve hacim değişimleri oluşur. Saf zirkonyuma bazı oksitlerin ilavesi ile ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ) kristal yapı dönüşümlerini bastırarak herhangi bir sıcaklıkta stabil kübik veya tetragonal yapıların oluşumuna müsaade eder. Zirkonyum içerisine eşit ve homojen şekilde % 5.15'e kadar karıştırılan yitrium oksit stabilizasyon için en fazla tercih edilen katkı maddesidir.

Sinterleme sıcaklığı ve diğer işleme parametrelerine bağlı olarak, stabilize edilmiş zirkonya oluşumları şu şekildedir:

1. Tam kübik kristal yapıya sahip olan tam stabilize (FSZ) zirkonya

2. Kısmen karma yapısı (kübik + tetragonal) stabilize zirkonyum (PSZ)

3. Düşük sıcaklıkta sinterlenmiş, çok ince zirkon taneli metastabil tetragonal ve polikristal tetragonal zirkonya (TZP).

Aşağıdaki özellikler zirkonya seramik için tipiktir;

- Yüksek yoğunluk ( $6.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ),
- Düşük ısı iletkenliği - alümina seramiğin % 10' u kadar,
- Yüksek kırılma tokluğu,
- Çok yüksek eğilme dayanımı ve sertlik,
- Yüksek maksimum hizmet sıcaklığı 2400 °C,
- Dökme demir benzeri termal genişleme katsayısı,
- Çelik benzeri elastiklik modülü,
- Yüksek kimyasal direnç,
- Erimiş metallere yüksek direnç,
- İyi aşınma direnci,
- Düşük sürtünme katsayısı,
- Oksijen iyon iletkenliği (oksijen sensörleri ve yüksek sıcaklık yakıt hücreleri için kullanılır).

Zirkonyum seramik üretimi ekstrüzyon kalıpları ve toz presleme şeklinde yapılmaktadır. Kesici araçlar, motor parçaları, oksijen sensörleri, yakıt hücrelerinin membranları, yüksek sıcaklık ısıtıcılar, elektrikli fırınlar, yataklar (örneğin, dalgıç pompaları için rulmanlar) bazı kullanım alanlarıdır.

#### 5.4. Alüminyum Titanat Seramikler

Alüminyum titanat, alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve titanyum ( $\text{TiO}_2$ ) bileşenlerinin stokiometrik oranda katı solüsyon oluşturan bir karışımından oluşan bir seramik materyali olan  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  veya  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 'tir. Alüminyum titanat, alümina ve titanyum oksit karışımının 1350 °C üzerinde ısıtılması ile hazırlanır. Elde edilen toz daha sonra atmosfer ortamında 1400-1600 °C aralığında sinterlenir. Saf Alüminyum Titanat 750 °C üzeri sıcaklıklarda istikrarsızdır ve katı solüsyonu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{TiO}_2$  olarak iki ayrı faza ayrılır. Alüminyum Titanat seramik katı çözelti yapısını stabilize etmek için MgO,  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  ile karıştırılır. Alüminyum titanat seramiklerin en ayırt edici özelliği ısı iletkenliği çok düşük olması sonucu oluşan yüksek termal şok direncidir.

Alüminyum Titanat Seramiklerinin tipik özellikleri şunlardır;

- Düşük ısı iletkenlik katsayısı,
- Düşük elastiklik modülü,
- Yüksek ısı şok direnci,
- Düşük ısı iletkenlik,
- Erimiş demir dışı metaller de düşük ıslanabilirlik,
- İyi kimyasal direnç,
- İyi aşınma direnci.

Alüminyum Titanat seramiklerin en belirgin dezavantajı, kristal kafesinin üç ana ekseninde boyunca oluşan ısı genleşmesinin anizotropik olması sonucu oluşan mikro çatlakların seramik mekanik dayanımını azaltması gösterilebilir. Alüminyum Titanat seramik malzemeler seramik üretim potansiyelleri, basınçlı dökme ağızları ve demir dışı metalurjik termokaplıları, ve otomotiv motor, cam endüstrisinde ana kalıpları, katalitik konvertör, mesafe halkaları silindirik iç kaplamalarında kullanılır.

## 6. ALÜMİNA KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Aşınma, izafi olarak hareket eden yüzeylerden sürtünme etkisi ile malzeme kaybıdır ve mekanik sistemler için önemli bir sorundur. Metal, polimer ve seramik yüzeylerde meydana gelen aşınma bu yüzeylerin aşınmaya karşı dirençli kaplamalar ile kaplanması ile önlenir. Alümina, atomları arasındaki güçlü iyonik bağ sonucu oluşan yüksek mukavemet ve sertlik nedeniyle aşınmaya karşı oldukça dirençlidir. Alumina aşınma direnci yanı sıra kaplanan yüzeylerin korozyona karşı direncini de artırır.

Aşınmaya dayanıklı alümina kaplamalar için aşağıdaki yöntemler kullanılır;

- Plazma püskürtme yöntemi ile kaplama
- Yüksek hızlı oksijen yakıt püskürtme yöntemi ile kaplama
- Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi ile kaplama
- Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile kaplama
- Seramik çamuru yöntemi ile kaplama
- Sol-Gel yöntemi ile kaplama
- Anodlaştırma yöntemi ile kaplama

### 6.1. Plazma Püskürtme Yöntemi İle Kaplama

Plazma püskürtme yöntemi ile kaplama en fazla uygulanan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde ark bölgesine verilen inert bir gazın iyonize olması sonucu iki elektrod arasında oluşan DC arkı kaplanacak yüzeye püskürtülür. İyonize olan gaz (veya plazma) alumina malzemeyi ısıtır, eritir ve toz halde yüzeye plazma alevi şeklinde püskürtür. Bu yöntemle yapılan kaplamanın aşınma direnci ve diğer özellikleri oluşan kaplamanın gözenek oranı ve alumina tane sınırları ile belirlenir. Bu yöntemde mikron altı ve bilhassa nanometre kalınlığında ince kaplamalar üretmek mümkündür. Plazma püskürtme parametrelerine bağlı olarak % 20 gözenekten % 1 gözeneğe çok daha yoğun kaplamalar üretmek mümkündür. Alümina kaplama özellikleri (aşınma direnci, sürtünme katsayısı, kırılma tokluğu) alümina matris içine diğer seramik parçacıkların ilavesi ile daha da geliştirilebilir. Alümina matris içerisine SiC ilavesi ile kaplamanın sürtünme katsayısı azaltılabilir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> karışımı örneğin saf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' dan daha iyi aşınma direnci gösterir.

### 6.2. Yüksek Hızlı Oksijen Yakıt Püskürtme Yöntemi İle Kaplama

Bazı yakıtların propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) veya asetilen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) gibi O<sub>2</sub> ile karıştırılarak yakılması ve oluşan alev yüksek hızlarda (süpersonik) yüzeye püskürtülmesi ile elde edilen kaplamalardır. Toz alümina kaplama malzemesi püskürtme tabancasına beslenerek burada basınçlı hava ile atomize edilir eritilir ve kaplanacak yüzeye püskürtülür.

Oksijen yakıt püskürtme yönteminin plazma püskürtme yöntemine göre şu avantajları vardır:

- Yüksek parçacık hızı (5 Mach üzeri) daha yüksek yapıştırıcı ve birleştirici gücü ile yoğun bir kaplama oluşturur
- Düşük yüzey pürüzlülüğü
- Daha düşük ısı kullanılması nedeniyle malzeme hatalarında azalma

Bunun yanı sıra OYP yöntemde üretilen kaplamaların alümina parçacıklarının tam erimemesi nedeni ile yoğunluğu düşüktür.

### **6.3. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi İle Kaplama**

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi kaplanacak malzemenin vakum içerisinde buharlaştırılıp bu buharın hedef malzeme yüzeyine taşınması ve yüzeyde yoğunlaşması sonucu oluşur. Püskürtme ve Elektron Demeti Fiziksel Buhar Biriktirme (EB-PVD) yöntemi olarak iki PVD yöntemi mevcuttur.

**a) Püskürtme:** Katoda bağlı hedefin argon gazı ile bombardımanı sonucu yüksek enerjili iyonların malzeme yüzeyine püskürtülmesidir.

**b) EB-PVD:** Yönteminde ise anod hedef bir tungsten filaman tarafından oluşturulan bir elektron ışın demeti ile yüksek vakumda bombardıman edilir. EB yöntemi püskürtme yöntemine göre çok daha hızlıdır. Örneğin püskürtme yönteminde 6-8 mikron kalınlıkta bir malzeme 50 saate kaplanırken EB bu sadece 20 dakikada üretilmektedir. EB PVD yöntemi ile üretilmiş alümina kaplamaların yapısı sütun şeklindedir. Yoğun ince taneli ve çatlaksız PVD alümina kaplamaların genelde kaplama sonrası parlatma gerektirmez ve düşük aşınma özelliği gösterirler.

### **6.4. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi İle Kaplama**

CVD yönteminde kaplama, ısıtılmış hedef malzeme üzerinde ve vakum ortamında bazı gaz karışımlarının kimyasal reaksiyonu ve bozunması sonucu oluşur. CVD alümina tabakalı kaplamaları özellikle kesici aletlerin kaplanmasında uygulanır. Alümina malzemenin mükemmel oksidasyon dayanımı nedeniyle özellikle yüksek hızlı kesici ve delici aletlerde kullanımı yaygındır. CVD yöntemi ile üretilen alümina malzemelerin en yaygın kristalleri stabil alfa alümina ve metastabil kapa alüminadır. Alfa alüminanın tane şekli genelde büyüme yönünde sütunsal ve dislokasyon boyutları ve yoğunlukları büyük ve boşluklar genelde tane sınırları bölgesindedir. Kapa alümina ise genelde ince taneli ve dislokasyondan arınmıştır.

### **6.5. Seramik Çamuru Yöntemi İle Kaplama**

Seramik bulamaç çamuru alümina tozlarının % 20-% 35 oranında sıvı karışımlarından (solvent ve su) oluşur. Bu çamur kaplanacak yüzey üzerine püskürtülür ve daha sonra 121-482 °C pişirilir. Alümina çamur kaplamalar özellikle termal gaz türbin yüzeylerinin kaplanmasında uygulama alanı bulmuştur.

## 6.6. Sol-Gel Yöntemi İle Kaplama

Sol-Jel alkoksi tabanlı bir sıvı içerisinde askıda bulunan mikron altı boyutta partiküllerin (sol) daha sonra 3 boyutlu polimerik ağıllı makromoleküler yapılara dönüşerek (gel) oksit seramiklerin sentezlendiği bir işlemdir. Kolay ve ucuz olması nedeni ile alümina kaplamalarda yaygın olarak uygulanmaktadır.

Sol Jel yönteminin uygulama alanları şunlardır;

- Isı yalıtımı.
- Ses yalıtımı.
- Koruyucu optik kaplama.
- Hafif malzemeler.
- Sert seramik.
- Membranlar ve mikrofiltre.
- Nükleer atık depolama.
- Ultra ince toz aşındırıcılar.
- Kontrollü ilaç salım için biyomoleküllerin kapsülleme.

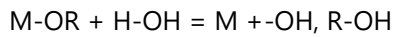
Sol-Jel sürecinin aşamaları ise;

- Hidroliz (sol oluşumu)
- Polikondenzasyon (gelataion)
- Yaşlanma
- Kurutma
- Kalsinasyon

### Hidroliz:

Prekürsör bir metal alkoksit sulu çözeltisidir. M-OR, burada R alkil grubu (Örn. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)'dir.

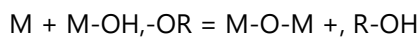
Metal alkoksit kendisini çevreleyen su ile reaksiyona girer ve hidroliz reaksiyonu için uygun metal hidroksit M-OH ve kolloidal süspansiyon (sol) oluşturur:



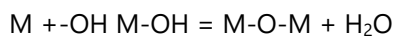
### Polikondenzasyon (Gelation):

Hidrolize olmuş prekürsör polikondenzasyonu şu şekilde oluşur:

Hidrolize olmayan metal alkoksit ile reaksiyona M-veya alkol oluşumu ile sonuçlanarak, R-OH:



Hidrolize metal alkoksit M-OH H<sub>2</sub>O su oluşumu ile sonuçlanarak ile reaksiyona:



Gel bir oluşumun içinde Polikondenzasyon aşama sonuçları - polimer moleküllerin inşa ve solvent ile çevrili bir katı 3-D ağı.

PH asitik çözeltiler elde jel yapısı <6 (asit katalizörlü) üniform ve zayıf bir şekilde çapraz bağlanmış olup.

PH> 6 (baz katalizörlü) ile temel ya da nötr çözeltiler elde jel yapısı ayrı bir küme içermektedir.

### **Yaşlanma:**

Yaşlandırma aşamasında polikondenzasyon reaksiyonları devam ederek jel oluşumu tamamlanır. Jel yapısı çapraz bağlarla gelişerek jelin daralmasını ve sonuçta daralan gözeneklerden solusyonun atılmasına neden olur.

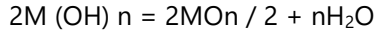
### **Kurutma:**

Jel yapısı içerisinde sıkışmış su ve diğer sıvılar bu aşamada uzaklaştırılır. Kurutma ~ 200 °C üzeri sıcaklıklarda gerçekleşir. Kurutma sonrasında Jel monolit mikro gözenekli Xeorojel denilen bir yapıya dönüşür. Jel ağlarının kapanmasını engellemek amacı ile süper kritik şartlarda yapılan kurutma sonrasında makro gözenekli düşük yoğunlukta Aerojel denilen yapılar oluşur.

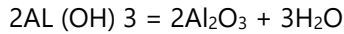
### **Kalsinasyon:**

Kalsinasyon 400-800 ° C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir.

Kalsinasyon aşamasında kuru bir jel yapısı reaksiyona uygun olarak suyunu kaybederek kuru jel oluşur.



Örnek:



Uçucu organik de bu aşamada yapıdan uzaklaştırılır.

## **6.7. Anodlaştırma Yöntemi İle Kaplama**

Anodlama, bir asidik çözelti içinde anoda bağlanmış bir metalin oksidasyonu sonucunda yüzeyde bir oksit tabakası oluşturulan elektrokimyasal bir işlemdir. Alüminyum ve alüminyum alaşımları havaya maruz kaldığında yüzeyde bir alümina film tabakası oluştururlar. Bu oluşan oksit film son derece ince ve alüminyum yüzeyine yapışması oldukça zayıftır. Bu nedenle aşınmaya karşı koruma amacı ile kullanılamazlar.

Diğer taraftan anodlama yöntemi ile hazırlanan anodik oksit alüminyumun yüzeye yapışma (adhezyon) özelliği mükemmeldir. Anodic alüminyum oksit kaplamalarının sertliklerinin yüksek olması nedeni ile aşınma dayanımları yüksektir. Bu kaplamaların kolon şeklindeki gözenekli yapısı yağları bünyelerinde iyi tutarak sürtünme katsayısının düşmesine neden olur.

## 7. BİLEŞENLERİNE GÖRE BAŞLICA SERAMİK TÜRLERİ

### 7.1. Karbür Seramikleri

#### A) Silisyum Karbür

Silisyum karbür seramikleri üretim teknolojisine bağlı olarak ya gözenekli ya da yoğun olarak iki şekilde üretilirler.

##### i. Açık Gözenekli Silisyum Karbür

###### **Silikat Bağlı SiC:**

İri boyuttaki SiC a %5-15 oranında oksit bağlayıcı (alüminasilikat) ilave edilir. Silikat bağlı SiC üretim yöntemi ucuzdur. Fakat yapıdaki oksitlerin varlığı korozyon ve yüksek sıcaklık dayanımlarının azaltır.

###### **Kristal SiC:**

Kristal SiC seramikleri saf SiC tozlarından elde edilir. Bağlayıcı katkı maddesi ilave edilmediği için üretim sinterleme sıcaklıkları yüksektir (2300-2500oC). Bu nedenle bu seramikler 1650 oC sıcaklıklara kadar kullanılabilirler. Kristal SiC seramikler bünyelerinde var olan %10-15 açık gözeneklilik nedeni ile yüksek ısı şok dayanımına sahiptirler. Fakat bünye gözenekliliği nedeni ile mekanik dayanım ve korozyon dirençleri yoğun SiC seramiklere göre daha düşüktür.

###### **Nitrür Bağlı SiC:**

Nitrür bağlı SiC seramikleri önce azot gazı daha sonra da oksitleyici gaz ortamında sinterlenmiş SiC ve silisyum tozlarının karışımından elde edilir. Elde edilen seramik malzeme %5 e varan oranda küçük gözenekler içerir. Nitrür bağlı SiC seramikleri kristal SiC seramiklere göre daha yüksek mekanik dayanım ve korozyon direnci sergilerler. Fakat çalışma (servis) sıcaklıkları daha düşüktür (1500 oC). Bir diğer özellikleri de nitrür bağlı SiC seramiklerinin demir dışı ergimiş metaller tarafından ısıtılması çok zordur.

##### ii. Yoğun SiC

###### **Sıvı Fazda Sinterlenmiş SiC:**

Sıvı fazda sinterlenmiş SiC seramikleri 2000 °C üzerinde ve 30 MPa üzeri yüksek basınçta sinterlenmiş toz SiC ve oksit karışımından üretilirler. İnce tane ve gözeneksiz yapı nedeni ile yüksek mekanik dayanım ve kopma/kırılma dayanımı gösterirler.

###### **Reaksiyon Bağlı Silisyum Sızdırılmış SiC:**

RBSSSiC ergimiş haldeki silisyumun, Silisyum karbür ile reaksiyona girerek SiC tane sınırları arasında bağ oluşturur. Bu şekilde elde edilen SiC seramikleri 1380 oC altında yüksek mekanik dayanım, korozyon direnci, aşınma, ve termal şok dayanımı gösterirler.



### **Sıcak Preslenmiş SiC:**

Sıcak preslenmiş ve sıcak izostatik preslenmiş SiC 2000 atm üzerinde bir basınçla preslenirler ve yüksek çok yüksek mekanik dayanım sergilerler.

### **Sinterlenmiş SiC:**

Silisyum karbür seramikler inert gaz atmosferinde ve doğal basınç altında geleneksel sinterleme yöntemiyle ve 2000-2200 °C sıcaklıklarda üretilmektedir. Malzeme 1600 °C' ye kadar yüksek korozyon direnci yüksek sertlik ve mekanik dayanıma sahiptir.

SiC seramiklerinin tipik özellikleri;

- Düşük yoğunluk
- Yüksek mekanik mukavemet ve sertlik
- İyi yüksek sıcaklık dayanımı
- İyi oksidasyon ve yüksek sıcaklıklarda bile korozyon direnci
- Mükemmel termal şok direnci
- İyi aşınma direnci
- Düşük ısıl genleşme katsayısı
- Yüksek termal iletkenlik
- Yarı-iletken özellikleri.

Silisyum karbür, seramik eritme potaları, fırın mobilya, eşanjör, brülör memeleri, yüksek sıcaklıkta ve agresif medya alanında çalışan pompa ve diğer parçaları için sızdırmazlık halkaları, freze topları, aşınma plakaları, ısıtma elemanları üretimi için kullanılmaktadır.

### **B) Bor Karbür (B<sub>4</sub>C)**

Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, düşük yoğunluk, yüksek kimyasal direnç gibi önemli avantajları nedeniyle B<sub>4</sub>C, ileri teknoloji seramiklerinin önemli bir türüdür. Özellikle nükleer reaktörlerde, balistik uygulamalarda (hafif zırh üretiminde) ve yüksek sıcaklık uygulamalarında sıklıkla tercih edilir.

B<sub>4</sub>C laboratuvarlarda toz, ince film ve fiber şeklinde üretilebilir. BCl<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>+H karışımında hidrojen-argon plazması kullanılarak 20-30 nm boyutlarına kadar küresel şekilli B<sub>4</sub>C tozlarının üretimi mümkündür.

Ayrıca CVD yöntemi ile farklı tabanlar üzerine 1000-1800 °C sıcaklıklarda ince film halinde B<sub>4</sub>C üretilebilir. Bor karbür fiberler genellikle karbon fiberler üzerine CVD yöntemi ile borla kaplanarak elde edilir.

B<sub>4</sub>C' ün önemli kullanım alanları;

- Yüksek sertlik değerleri nedeniyle aşındırıcı olarak
- Aşınmaya dayanıklı makine elemanlarının üretiminde
- Hafif zırh malzemesi olarak balistik uygulamalarda

- Nükleer reaktörlerde

B<sub>4</sub>C seramiklerinin şekillendirilmesinde iki farklı yöntemden yararlanılmaktadır. Bunlar; Sıcak İzostatik Presleme (HIP) ve basınçsız sinterlemedir. Sıcak preslemede 10 µm tane boyutuna kadar B<sub>4</sub>C tozları kullanılabilirken sinterlemede ise sub-mikron boyutta tozlar gereklidir. Sinterleme 1800-2400 °C' de koruyucu atmosfer altında gerçekleşir ve sinterleme işlemi sonrası yoğunluk teorik yoğunluğun % 96-98' i kadardır. Tamamen yoğun yapı ancak HIP yöntemi ile sağlanır.

## 7.2. Nitrür Seramikleri

Nitrür seramikleri şu şekilde sınıflandırılabilir;

- Silisyum Nitrür
- Gaz Basıncı Sinterlenmiş Silisyum nitrür
- Düşük Basınç Sinterlenmiş Silisyum nitrür
- Sıcak Sıkıştırılmış Silisyum nitrür
- Reaksiyon Bağlı Silisyum nitrür
- Alüminyum Nitrür
- Silisyum Alüminyum oksinitrür (SiAlON)

### A) Silisyum Nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Silisyum nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) en önemli nitrür seramiğidir. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramikleri mikron altı boyuttaki toz Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve bağlayıcı (oksit) karışımından elde edilir. Toz önce sıkıştırılır ve daha sonra 1870 °C sinterlenir.

### B) Gaz Basıncı Sinterlenmiş Silisyum Nitrür

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>bozuşmasını engellemek için sinterleme azot gazı ortamında ve 100 atm ye kadar basınç altında gerçekleştirilir.

### C) Düşük Basınç Sinterlenmiş Silisyum Nitrür

Şayet sinterleme normal azot basıncı altında gerçekleştirilirse bir kısım Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bozunarak metalik Silisyum meydana getirir. Bu proses gaz basıncı sinterlenmiş Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretiminden daha basit ve ucuzdur. Fakat seramik mekaniksel özellikleri daha düşüktür.

### D) Sıcak Sıkıştırılmış Silisyum Nitrür

2000 atm basınca kadar tek eksenli (kalıp) presleme veya izostatik presleme teknikleri ile yoğun ve yüksek dayanımlı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretmek mümkündür. Fakat üretim maliyetinin yüksek olması nedeni ile uygulama alanı sınırlıdır.

## E) Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür

Reaksiyon bağlı  $Si_3N_4$  seramikler 1400 °C sıcaklıkta ve azot gaz ortamında metalik silisyum (Si) tozlarının sinterlenmesi ile elde edilir.  $Si_3N_4$  metalik Si ve azot gazı arasındaki kimyasal reaksiyon neticesinde oluşur. Elde edilen seramik, sahip olduğu yüksek açık gözeneklilik nedeni ile düşük oksidasyon direnci ile karakterize edilir. Yöntemin en önemli avantajı, sinter parçaların düşük hacim değişikliğine (düşük büzülme) sahip olmasıdır.

Aşağıdaki özellikler  $Si_3N_4$  Seramikler için tipiktir;

- Yüksek kırılma/kopma tokluğu
- Yüksek mekanik dayanım ve yüksek sıcaklıklarda bile sertlik
- İyi sürünme direnci
- Yüksek termal şok direnci
- Yüksek aşınma direnci
- Düşük ısıl genişleme katsayısı
- İyi kimyasal ve oksidasyon direnci
- Erimiş metallerde düşük ıslanabilirlik.

Silisyum nitrür seramikleri kesici aletler, türbin kanatları, fırın aksamları vanalar ve kızdırma bujileri, erimiş metal araçları, eritme potaları, termokupl koruma tüplerinde kullanılır.

## F) Alüminyum Nitrür (AlN)

Alüminyum nitrür (AlN) yüksek termal iletkenliğe ve iyi dielektrik özelliklere sahiptir. 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kolayca okside olurlar. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilmezler. Alüminyum nitrür seramik uygulamaları genel olarak elektronik ve elektrik mühendisliği alanlarındadır.

Aşağıdaki özellikler AlN Seramikler için tipiktir;

- Çok yüksek ısıl iletkenlik
- Silikon benzeri ısıl genişleme
- İyi dielektrik özellikleri
- İyi korozyon dayanımı
- Yarıiletken işleme atmosferlerde kararlılık.

AlN seramikler yarı iletkenler, ısı alıcıları, güç transistörleri, IC paketleri, mikrodalga cihaz paketlerinde kullanılır.

## G) Silisyum Alüminyum Oksinitrat (SiAlON)

SiAlON seramikler silisyum nitrür ( $Si_3N_4$ ) ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) toz karışımından üretilir. Malzeme özellikleri bakımından saf  $Si_3N_4$ 'e benzemekle birlikte sinterleme sıcaklıkları daha düşüktür. SiAlON

seramikler demir dışı erimiş metallere karşı düşük ıslanabilirliğe sahip olduğu için metalurjik amaçlarla kullanılırlar. Yüksek toklukları nedeni ile kesici alet yapımında da tercih edilirler.

### **H) Bor Nitrür (BN)**

BN, polimorfik bir bileşik olup farklı kristal yapılarda olabilir. Hegzagonal yapıya sahip BN, grafit gibi tabakalı bir yapı oluşturur ve grafit gibi katı bir yağlayıcıdır. Kübik yapıya sahip BN ise yapısal olarak elmasa benzer ve elmastan sonra gelen en sert malzemedir. Isıya karşı mükemmel direnç gösterir. Bu nedenle genellikle abraziv olarak kullanılır. Ayrıca yüksek ısı direnci nedeniyle pota olarak ve sert çelik ve nikel esaslı alaşımlar için kesici takım olarak da kullanılmaktadır.

Hegzagonal BN ( $\alpha$ -BN) yüksek sıcaklıklarda kolayca oksitlenir.

### **7.3. Silikat Seramikleri**

Silikatlar genelde silisyum ve oksijen içeren seramik malzemelerdir.

Silikat seramikleri genelde üç şekilde sınıflandırılırlar:

- Teknik Porselen
- Magnezyum Silikat
- Mullit Seramik

#### **A) Teknik Porselen**

Teknik porselen genellikle silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve aluminadan ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oluşur. Bunlara ilaveten doğal katkı maddeleri arasında kuvars, feldispat, sabuntaşı ve kil (kaolin) vardır. Malzeme bileşimindeki silika ve kuvars miktarına bağlı olarak yine kuvars porselen ve alumina porselen olarak ikiye ayrılır. Alümina porselenleri yüksek miktarda daha pahalı alümina içerikleri ile mekanik dayanımları silica porselenden daha iyidir.

Aşağıdaki özellikler Teknik porselen için tipiktir;

- Yüksek mekanik mukavemet
- Mükemmel dielektrik özellikleri
- Yüksek kimyasal direnç.

Teknik porselen genellikle iyi bir yalıtkan olarak elektrik mühendisliği alanında kullanılır.

#### **B) Magnezyum Silikat ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )**

Magnezyum Silikat (steatit ve kordiorit) silika ( $\text{SiO}_2$ ), magnezyum ( $\text{MgO}$ ) ve biraz da alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) karışımlarından oluşur. Doğal karışımlar ise sırası ile magnezyum silikat, sabuntaşı (talk), kil, korendon ve müllit dir.

Steatit seramik hazırlama işlemleri:

- Talk alkali bir bileşen olarak en az % 10 oranında kil + flaks (flux) yapıcı Baryum karbonat, BaO, CaO + kil içerir. Ayrıca daha iyi pişirme için de az miktarda silika (SiO<sub>2</sub>) eklenebilir.
- Daha sonra oluşturulan toz ürün ıslak öğütülerek çamur elde edilir. Çamur daha sonra püskürtme ile veya ekstrüder ile granül hale getirilip kurutulur ve preste sıkıştırılır.
- Pişirme sıcaklığı 1350-1360 °C 'dir. Hassas sıcaklık kontrolü önemlidir.

Aşağıdaki özelliklere steatit için tipiktir;

- Yüksek mekanik mukavemet
- İyi dielektrik özellikleri
- Çok düşük kayıp (loss factor)faktörü.

Steatit; prizler, kumanda gövdesi, boncuk yalıtım, alçak gerilim elektrik sigortaları ve taban plakaları için ısı mühendisliği ve elektrik mühendisliğinde kullanılır.

Aşağıdaki özellikler ise Kordiyerit için tipiktir;

- Düşük ısıl genleşme katsayısı
- Yüksek termal şok direnci
- İyi mekanik dayanım.

Kordiyerit, imalat ısıtma elemanları, su ısıtıcıları parçaları, gaz ısıtıcı ekleri, kıvılcım koruyucuları ve otomobillerde katalizör taşıyıcı destekler ile genel ısı mühendisliği alanlarında kullanılır.

## 7.4. Oksit Seramikleri

### A) Alüminyum Oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Ergime sıcaklığı yaklaşık 2000 °C olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> düşük sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden biridir. Kullanımı ile ilgili en önemli sınırlama diğer seramiklere göre nispeten düşük olan ergime sıcaklığıdır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bozunma dayanımı nedeniyle en yaygın kullanılan seramiklerdendir. İnorganik ve organik asitlere, ergimiş ve çözünmüş tuzlara, zayıf alkali çözeltilere ve serbest molekül durumundaki hidrojen gibi maddelere karşı bozunma dayanımı yüksektir.

Doğal alümina korundum olarak bilinen halde feldspat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte bulunur. Alümina aynı zamanda boksit, diaspor, kriyolit, silimanit, kyanit, nefelit gibi birçok mineralin bileşiminde de yer almaktadır. Saf alümina düşük sıcaklıklarda birkaç farklı formda bulunabilir. Ancak bu formların hepsi zaman, kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak 750-1200 °C arasında α-alüminaya dönüşür. Alümina ürünler slip dökümü, ekstrüzyonla, injeksiyon kalıplama ile, sıcak ve soğuk presleme ile şekillendirilebilir. Şekillendirilmede polivinil alkol, latkes, doğal reçine gibi organik bağlayıcılar ve yağlayıcılar kullanılabilir. Çok ince tane boyutuna sahip tamamen saf alümina ise soljel yöntemi ile üretilmektedir.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'ün kullanım alanları şöyle sıralanabilir;

- Yüksek sıcaklık fırınlarında
- Kesici takımlarda
- Yatak malzemesi olarak
- Tekstil endüstrisinde iplik kılavuzu olarak
- İmplant ve protezlerde.

## **B) Zirkonyum Oksit (ZrO<sub>2</sub>)**

Zirkonya olarak da bilinen ZrO<sub>2</sub> 'in başlıca özellikleri şunlardır,

- Ergime sıcaklığının yüksek olması,
- Kimyasal direncinin yüksek olması,
- Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması,
- Düşük termal genleşme katsayısına sahip olması,
- Kırılma indisinin yüksek olması
- Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması

Zirkonya doğada baddeleyit (ZrO<sub>2</sub>) veya zirkon (ZrSiO<sub>4</sub>) olarak başlıca iki mineral formda bulunur. Baddeleyit filizi genellikle düşük oranda hafniyum oksit içerir. Zirkonya genellikle doğada yaygın olarak bulunan ve bir zirkonya-silika bileşik oksiti olan zirkondan elde edilir.

*ZrO<sub>2</sub> 'nin kullanım alanları şöyle sıralanabilir;*

- Refrakter malzeme olarak
- Isıtıcı eleman olarak
- İzolasyon malzemesi olarak
- Abraziv olarak kesici takımların üretilmesinde
- Ekstrüzyon kalıplarında
- Aşınmaya dayanıklı makine elemanlarının üretilmesinde
- Seramik filtre üretiminde
- Yakıt hücrelerinde
- Piezoelektrik devrelerde
- Dizel motorlarda, türbin kanatlarında

ZrO<sub>2</sub> çift etkili bir oksittir. Kuvvetli bazlarla asit gibi, kuvvetli mineral asitlerle ise baz gibi davranır.

## **C) Magnezyum Oksit (MgO)**

Ergime noktası yaklaşık olarak 2800 °C olup refrakter oksitlerin içerisinde en çok bulunanıdır. Termal genleşmesi çok yüksektir. Alüminaya göre daha pahalıdır ve oksitleyici atmosferde alüminadan daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Ayrıca pek çok metale karşı alüminadan daha az kararlıdır.

Magnezya olarak da bilinen MgO kısmen baz özelliklidir. Bu nedenle alkalilere ve alkali karbonatlara karşı kimyasal direnci yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda mineral asitlerine, asit gazlara ve neme karşı

direnci yüksektir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda nötr tuzlara karşı dirençleri de yüksektir. 1800 °C 'nin üzerinde karbon ve karbürler ile hızlı reaksiyona girer.

## **D) İttriyum Oksit (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Yitriya olarak da bilinen ergime ittriyum oksitin ergime noktası 2410 °C olup oldukça karardır. Karbondioksiti absorbe eder ve asitlerde çözünür. Zirkonyaya ilave edildiğinde yapısını kübik yapıda kararlı kılar. Ateşe oldukça dayanıklı olması ve ve birçok atmosferde kimyasal olarak kararlı olması nedeniyle döküm işlemlerinde pota olarak kullanımı yaygındır.

## **8. SERAMİK İŞLEME YÖNTEMLERİ**

Seramik şekil verme/işleme yöntemleri farklı boyut ve şekildeki parçaların uygun maliyette üretilmesine imkan tanır. Fakat bununla birlikte seramik şekil verme işlemi toplam maliyetin %50-90'ını oluşturan pahalı bir süreçtir. Şekil verme işlemlerinin verimliliğini ölçen en önemli parametre malzeme aşınma oranı (MRR) denilen parça yüzeyinden 1dk. da uzaklaştırılan malzeme hacmidir.

Seramik şekil verme yöntemlerinden başlıcaları:

- Sinterleme öncesi şekil verme
- Seramik öğütme (grinding)
- Ultrasonik şekil verme
- Döner ultrasonik şekil verme
- Lazer yardımı ile şekil verme
- Lazerle şekil verme

### **8.1. Sinterleme Öncesi Şekil Verme**

Sinterlenmiş seramik çok serttir dolayısıyla şekil verme işlemi zordur, zaman alır ve maliyeti yüksektir. Bu nedenle seramik parçaları sinterleme öncesi ya green kompakt halde veya sinterleme öncesi bisk halde şekil verilebilir. Konvensiyonel imalat yöntemleri (delme gibi) sinterleme öncesi parçalara uygulanabilir. TiN kaplı yüksek hızlı çelik aletler, tungsten karbür aletler, polikristal elmas aletleri bu aşamada şekil verilebilir. Bisk aşamasında elde edilen malzeme aşındırma oranları 10000 mm<sup>3</sup>/dk değerlerine ulaşabilir. Bu değer kalıp ve alet çeliklerinde görülen aşındırma oranları ile aynı veya daha yüksektir. Bununla birlikte seramik parçalarda sinterleme öncesi görülen daralma (shrinkage) ve çarpılmalar (warping) yüksek parça toleransına ve yüzey parlatma kalitesine ulaşılmasını engeller. Fakat bisk seramiklerin bu yöntemle üretimi maliyetleri düşürür.

### **8.2. Seramik Taşlama**

Taşlama sinterlenmiş seramikte en fazla uygulanan üretim yöntemidir. Taşlama işlemi aşındırıcı döner bir diskin üzerinde hareket eden yüzeyden malzeme uzaklaştırma prensibine dayanır. Aşındırma zonu sıvı bir soğutucu tarafından sürekli yıkanarak hem parçanın soğutulması, arayüzeyin yağlanması ve aşındırılmış parçaçıkların arayüzeyden uzaklaştırılması sağlanır. Polimer reçine matris içerisine

gömülmüş farklı boyuttaki sentetik ve doğal elmas aşındırıcı taneleri öğütme amacı için sıklıkla kullanılır. Bu yöntemde MRR 10 mm<sup>3</sup>/dk değerlerine ulaşabilir.

### **8.3. Ultrasonik (US) Şekil Verme**

Ultrasonik şekil verme işleminde aşındırıcı partikülleri içeren sıvı süspansiyonların ultrasonik hızla titreşen bir uçtan yüksek hızla aşındırılacak seramik malzeme üzerine uygulanması yöntemidir. Ultrasonik titreşim hızı 19-25 KHz civarındadır. İşlem sırasında ultrasonik uç malzeme üzerine sabit bir yükte bastırılır. Cihaz titreştikçe süspansiyon içerisinde dağıtılmış aşındırıcı partiküller malzeme yüzeyinden seramik parçacıkları kopararak aşınmasına neden olur. Konvensiyonel UŞV genelde 50 mm<sup>3</sup>/dk gibi çok düşük MRR değerleri ile karakterize edilir. UŞV diğer dezavantajları ise düşük hassasiyet ve yüksek US uç aşınma oranına sahip olmasıdır.

### **8.4. Döner US Şekil Verme**

Döner US şekil verme hem öğütme ve hem de US şekil verme işlemlerini birlikte içerir. Cihaz hem aşındırma kafası dönerken aynı zamanda da US titreşime maruz kalır. Cihaza aşındırıcı partiküller beslenirken aynı zamanda sabit bir yükte seramik parça üzerine bastırılır (dönme+titreşim). Döner US cihazlar konvensiyonel US cihazlardan çok daha verimlidir ve MRR değerleri US cihazlardan daha iyidir. (500 mm<sup>3</sup>/dk).

### **8.5. Lazerle Kesme**

Bu yöntemde lazer ışık demeti geleneksel kesici cihazının önündeki seramik parçaya doğrultulur. Lazer ışık demeti seramik yüzeyi kesme öncesi ısıtarak yumuşatır. Bunun sonucunda kesilecek yüzey daha sünek bir hale gelerek malzemenin lazersiz yöntemlerden daha hızlı bir şekilde yüzeylerden aşındırılmasını sağlar. Bu yöntemde MRR değerleri 1000 mm<sup>3</sup>/dk değerlerine ulaşabilir. Genelde TiN kaplanmış cihazların kullanımı tercih edilir. Lazer yönteminde delik delme gibi konvensiyonel şekil verme yöntemleri de uygulanabilir.

### **8.6. Lazer Yöntemi ile Şekil Verme**

Lazer yöntemi ile şekil verme işleminde seramik yüzeyler çok daha yüksek güçte lazer ışığı ile ergitilir. Ergitme sonrasında ise malzeme süpersonik bir gaz jet yardımı ile yüzeylerden uzaklaştırılır. Örneğin alümina seramiğini ergitmek için 750 J/cm<sup>2</sup> ila 1000 J/cm<sup>2</sup> arasında bir lazer enerji yoğunluğuna ihtiyaç vardır. Bunun yanı sıra lazer yönteminde kesme, delme ve markalama/etiketleme işlemleri de aynı anda gerçekleştirilebilir.

Bu yöntemde ergimiş malzemenin katılaşması sırasında oluşan büzülme sonucu malzeme köşelerinde ve yüzeyinde artık stresler ve mikro çatlaklar oluşabilir. Bunu yanı sıra ısı gradyanını ve ısıl stresleri azaltmak için yapılan 1400 °C lik bir ön ısıtma ile mikro çatlakların önüne geçilebilir.



## 9. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİNİN YAYGIN UYGULAMALARI

### 9.1. Seramik Rulmanlar

Seramik rulmanlar ikiye ayrılır;

- Hibrid seramik rulmanlar
- Tam seramik rulmanlar

Seramik rulmanların özellikleri;

- Düşük ağırlık (çelik rulmanın yaklaşık 0,4 ü),
- Yüksek korozyon direnci,
- Yüksek dönme hızı ve ivmesi (düşük ağırlıkları nedeniyle merkezkaç kuvvetleri düşük),
- Yüksek ısı direnci. Maksimum çalışma sıcaklığı (982 °C),
- Mükemmel aşınma direnci,
- Uzun hizmet ömrü,
- Mükemmel izolasyon özellikleri,
- Yüksek boyutsal kararlılık (ısı genleşme katsayısı çeliğin yaklaşık 0.25),
- Yüksek sertlik (1500 HV hakkında),
- Yüksek esneklik modülü sayesinde Yüksek sertlik (elastik deformasyona karşı direnç),
- Manyetik özellik göstermez,
- İyi yüzey kalitesi nedeniyle sürtünme katsayısı düşük.

#### A) Hibrid Seramik Rulmanlar

Hibrid seramik rulmanlar, bilye ve silindir rulman kısmı seramik ve geriye kalan kafes ve korumalıkları çelikten ibaret rulmanlardır.

Bilyalar / silindirleri aşağıdaki seramik imal edilebilir:

- ✓ Silisyum nitrür ( $Si_3N_4$ )
- ✓ Zirkonya seramik ( $ZrO_2$ )
- ✓ Alümina seramik ( $Al_2O_3$ )

Çelik parçalar krom çelik (örneğin AISI 52100) veya paslanmaz çelik AISI 316 ile imal edilir. Hibrid seramik yatakların esas olarak yüksek hız ve yalıtma uygulamalarda kullanılır.

#### B) Tam Seramik Rulmanlar

Tam seramik rulmanlar sadece seramik (çelik parça içermez) malzeme ile imal edilir.

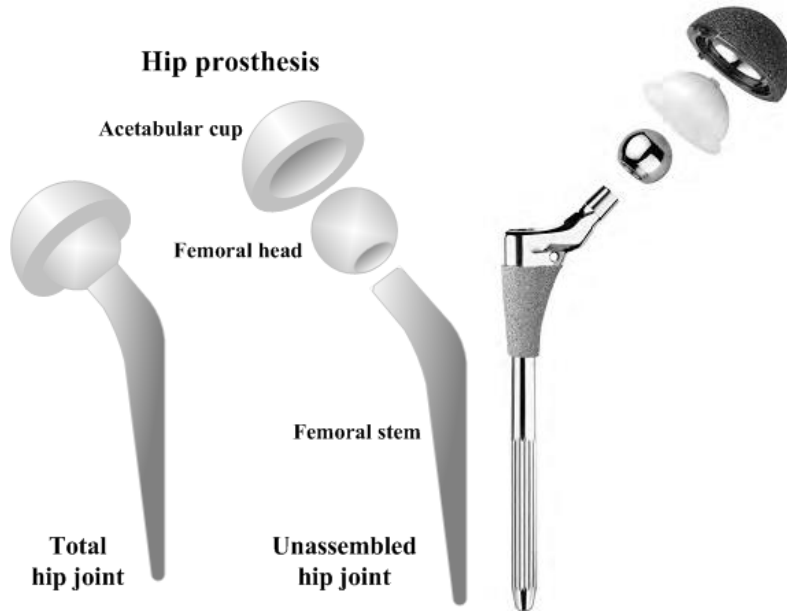
Tam seramik rulmanlar çok ağır ortamlarda (kimyasallar, vakum, yüksek sıcaklık, radyasyon) kullanılmaktadır.

## Seramik Rulman Uygulamaları

- Sıcak su sirkulatörler, bulaşık ve çamaşır makineleri için pompalar,
- Endüstriyel pompalar,
- Akvaryumlar ve bahçe havuzları için dalgıç pompalar,
- Otomotiv su pompaları,
- Uçak vanalar, şanzıman ve dişli kutusu,
- Gaz türbin ana mil,
- Yarıiletkenler işleme ekipmanları,
- Gıda işleme ekipmanları,
- Yüksek hızlı karıştırıcılar,
- Elektrokaplama ekipmanları,
- Kimyasal işleme ekipmanları,
- Isıl işlem için fırınlar,
- Uçak motorları,
- Vakum cihazları.

## 9.2. Seramik Eklem Protezleri

Eklem protezleri 1950'lerden beri ortopedik tedavi uygulamalarında kullanılmaktadır. Başlıca protez malzemeleri, metaller ve polimerler, alümina seramikleri ve zirkonya seramikleridir.



Şekil 21. Kalça Protezinin Görünümü

## Metaller ve Polimerler

Eklem metal protezleri ya metal üzeri metal veya metal üzeri polietilen şeklinde uygulanır (metal femoral head and PE acetabular cup). Metal üzeri metal eklem uygulamaları eklem çevresindeki metallerin aşınması sonucu açığa çıkan partiküllerinden zehirli metal iyonlarının (kobalt, krom)

yayınması nedeni ile sınırlıdır. Açığa çıkan metal partiküller metalin metal üzerine sürtünmesi sonucu oluşan aşınma sonucudur. PE üzeri metal uygulamalarında bu tipte aşınmış metal parçacıkları oluşmaz fakat PE yüzeylerin aşınması fazladır. Aşınma ve tokluğu düşürmek amacı ile daha fazla çapraz bağlı PE polimerlerin kullanımı yaygındır.

Metaller eklem protezleri için kullanılan ilk malzeme türlerindedir.

Aşağıdaki alaşımları bu uygulama için kullanılmıştır;

- Paslanmaz çelikler
- Titanyum alaşımları (Ti6Al4V)
- Kobalt-krom-molibden alaşımları (örneğin,% 62.2 Co,% 28,7 Cr,% 6.3 Mo,% 0.87 Si,% 0.71 Ni,% 0.59 Mn,% 0.53 Fe, C 0.057%)

Kobalt-krom-molibden alaşımları eklem değiştirilmesinde kullanılan en yaygın metalik malzemelerdir. Alaşımlarının özellikleri büyük ölçüde son on yıl içinde geliştirilmiştir. Homojen mikro yapısı (ince tane yapısı ve karbürler tekdüze dağılım) elde edilmiştir.

Kobalt-krom alaşımlarının avantajları;

- Diğer metalik malzemeler ile karşılaştırıldığında iyi korozyon dayanımı
- Yüksek tokluk, seramiklere göre
- Diğer metalik malzemeler ve polimerlere göre daha yüksek aşınma direnci
- Diğer metalik malzemeler ve polimerler ile karşılaştırıldığında • Yüksek sertliği (HV = 350)

## Alümina Seramikler

Bu seramikler çoğunlukla kalça protezi ve bazen de diz kapağı protezi yapımında kullanılırlar. PE üzeri metal uygulamalarındaki femur kafa nın alümina üzeri metal şeklinde değiştirilmesi ile PE aşınmasının önüne geçilmiş olur. Bununla birlikte PE üzeri alümina protezlerinde de oluşan PE parçacıklarının oluşturduğu osteosis hastalıklarının önüne geçilememiştir.

**Tablo 5.** Farklı eklem protezi malzemelerinin aşınma oranı ve sürtünme katsayısı değerleri:

Malzeme	Aşınma Oranı (mm /yıl)	Sürtünme katsayısı
PE üzeri metal	0.25	0.07
Metal üzeri metal	0.025	0.25
PE üzeri Alümina	0.075	0,002-0,07
Alümina üzeri alümina	0.0025	0,02-0,07

Alümina üzeri alümina protezleri ile diğer taraftan hem metal ve hem de PE parçacıklarının açığa çıkması engellenmiştir. Yeni nesil alümina eklem protezleri sıcak izostatik presleme yöntemi ile

üretilmektedir. Bu seramikler yüksek yoğunluk ( $4 \text{ g/cm}^3$ ), yüksek saflık, ve ince tanelidir (1.8 mikron). Bu ince taneli yapı nedeni ile parlatma sonrası düşük aşınma ve düşük sürtünme katsayısının da belirleyici olan düşük yüzey pürüzlülüğü ( $R_a > 0.05$  mikron) elde edilebilmektedir.

Alümina üzeri alümina kalça protezi avantajları;

- Düşük aşınma oranı;
- Yüksek sertliği ( $HV = 2200$ )
- Yüksek çizilme direnci (düşük uç gövde aşınma)
- Düşük sürtünme katsayısı
- Mükemmel yüzey
- İyon çözülmesi yok
- Yüksek dayanımlı
- Yüksek yorulma dayanımı
- Vucut sıvısını iyi ıslatma
- Biyouyumluluk

Kalça protezlerin de kullanılan alümina seramik malzemelerin en büyük dezavantajı düşük kırılma tokluğu ve dayanımdır. Bununla birlikte alümina halen yapay kalça üretimi için uygun bir malzeme değildir. Bir diğer dezavantajda hastanın normal hareketi sırasında eklem yerlerinden sürtünmeye bağlı olarak duyulabilir seslerin (gıcırdama) gelmesidir.

### **Zirkonyum Seramikleri**

Zirkonya seramikleri 1985 den beri ortopedik uygulamalarında kullanılmaktadır. Bununla birlikte saf tetragonal zirkonya stabil değildir. Isı ve stres altında zirkonyum monolitik şekle dönüşebilir. Bunun sonucunda oluşan hacim değişimi sonucu seramik tokluğu ve dayanımı azalır. Tetragonal zirkonyum da oluşacak bu değişimi azaltmak için %5.15 oranında yitrium ile takviye edilir. Bu seramikler yüksek aşınma ve tokluk problemi oluşturduğu anlaşıldığı 2001 yılına kadar kullanılmıştır. Çok miktarda eklem kırılmasına neden olduğu da yine rapor edilmiştir. Bu nedenle kullanımları azalmıştır.

### **9.3. Yanmalı Motorlarda Seramiklerin Kullanımı**

Seramiklerin metallere göre avantajları

Yanmalı motorlarda seramik uygulamaları: Teorik bilgiler

Yanmalı motorlarda seramik mevcut ve potansiyel uygulamaları

#### **Seramiklerin Metallere Göre Avantajları**

- Yüksek dayanım
- Refrakterlik (yüksek maksimum servis sıcaklığı). Seramik yüksek sıcaklıklarda özelliklerini (güç ve sertlik dahil) korurlar.
- Düşük yoğunluk
- Yüksek aşınma direnci
- Düşük sürtünme katsayısı

## **Yanmalı Motorlarda Seramik Uygulama Teorik**

### Termodinamik açıdan

Bir ısı motorunun maksimum verimliliği (Carnott):

$$\eta_{\max} = 1 - T_c / T_h$$

Burada;

$T_c$  – soğutma ortamı sıcaklığı, K

$T_h$  - Sıcak kaynağının sıcaklığı (yanma odası), K.

Carnott verimliliği değerine göre yüksek yanma ısı motorun teorik daha verimli çalışmasını sağlar. Ayrıca yüksek ısı yakıtın daha iyi yanmasını ve dolayısı ile verimini artırır. Motor metal yanma odası en fazla 730 °C de çalışır. Şayet yanma odası seramik malzemeden yapılmış olursa bu taktirde yanma ısı 2730°C ye çıkartılabilir. Carnott a göre yüksek yanma ısı yüksek verimlilik oranı anlamına gelmektedir.

### Dinamik açıdan;

Tüm yanmalı motorların hızlandırıcı parçaları (pistonlu ve / veya döner) mevcuttur. Yanma enerjisinin belirli bir bölümü bu parçaları sürüşü için tüketilmektedir. Hareketli parçalar tarafından geliştirilen atalet kuvvetleri kendi ağırlıkları ile orantılıdır. Bu nedenle motor verimliliği bu parçaların ağırlıklarının azalması ile artacaktır. Seramikler metallere göre daha düşük yoğunluk ve yüksek spesifik mukavemete sahiptir. Dolayısı ile seramikler malzemelerin kullanımı ile daha yüksek motor verimleri elde edilebilir.

### Tribolojik açıdan;

Ince tane yapısına sahip seramikler yüksek yüzey kalitesinde parlatılabilirler. Bu nedenle sürtünme katsayıları düşüktür. Seramiklerin en önemli dezavantajları ise aşınma oranını artırabilecek düşük kopma dayanımına (fracture toughness) sahip olmasıdır. Tokluğu artırılmış homojen ince tane yapı seramikler ise daha düşük aşınma oranına sahiptir. Çalışma sıcaklığına bağlı olarak motor seramik parçaların yağlanması sıvı, ve katı yağlar kullanılabilir.

Yanmalı motorlarda seramik malzemelerinin güncel ve potansiyel uygulamalar:

Yanmalı motorlarda mevcut uygulamaları;

Pistonlu Motorlar

- Valf klavuzları
- Kam takipçisi silindirleri
- Termal bariyer kaplamalar (örneğin, egzoz boruları)
- Turbocharger rotorları
- Rulmanlar

- Pompa jontaları
- Buji izolatörleri

#### Türbin Motorları

- Memeler
- Buji ceketleri
- Türbin kanatları

#### Yanmalı motorlarda seramik Potansiyel uygulamalar:

##### **i.pistonlu motorlar;**

yanma odalarının seramik gömlekleri

pistonlar

segmanlar

Silindir kafaları

Valfler ve valf kılavuzları

##### **ii.Wankel motorlar;**

Üç köşeli rotor

yanma odası

yan kapaklar

##### **iii.Türbin motorları;**

Rotorlar

Egzoz bileşenleri

## **10. SERAMİK TRIBOLOJİSİ**

Seramik malzemelerin karakteristik sürtünme ve aşınma özellikleri seramiklerin gövde mikro yapısı yüzey durumu ve çevresel etkenler (ısı, atm basıncı vs) bazı parametreler tarafından belirlenir.

### **10.1. Seramik Mikro Yapının Tribolojik Özellik Üzerine Etkisi**

#### **a) Tane Boyutu:**

Seramik malzemelerin metal ve polimerlerle mukayese edildiğinde en belli başlı dezavantajları düşük kopma tokluğuna sahip olmasıdır. Tokluk malzemenin (bulk) gövde yapı özelliği ile ilgili olmasına rağmen çatlakların neden olduğu aşınmaya bağlı seramik malzeme aşınma direnci ile uyumludur.

İnce taneli yapılarda yüksek tokluk ve daha iyi aşınma davranışı görülür. Tane boyutu yine yüzey parlatma ve taşlama kalitesini de belirler. İnce tane yapısı yüzey parlatma/taşlama işlemleri sonucu yüzey pürüzlülüğünü azaltarak daha düşük sürtünme katsayısı verir.

## **b) Kritik Kusur Boyutu (hızlı kırılmaya neden olan hata boyutu)**

Bir seramik malzemenin kusur büyüklüğünün kırılma mukavemeti üzerinde etkisi Griffith denklem ile ifade edilir:

$$\sigma_c = K_{IC} / (Y (\pi a)^{1/2})$$

burada:

K<sub>IC</sub> - stres-şiddet faktörü, MPa olarak ölçülen \* m<sup>1/2</sup>;

a - hata boyutu;

Y - geometri faktörü.

Bu eşitliğe göre küçük kusur boyutları artan malzeme tokluğu ve aşınma direnci değerleri ile sonuçlanır. Kusur boyutu genellikle tane boyutu ile orantılıdır.

## **c) Homojenlik**

Matris partikül ve gözenek boyutunun homojen dağılımı ve matris partiküller arasına dağılmış ikincil faz partikülleri tane sınırlarındaki fazların oluşmasına yardımcı olur. Bunun sonucu olarak hatalar azalır ve kopma ve aşınma dayanımı (direnci) artar.

Mikroyapıdaki homejenlik düşük kusurlu, küçük ve homojen yüzey yapısı oluşturur. Yüksek kalite yüzeylerde düşük sürtünme katsayısı ile sonuçlanır.

# **11. ÜRETİM AŞAMALARININ SERAMİK MİKROYAPI ÜZERİNE ETKİSİ**

## **11.1. Toz Hazırlama**

Partikül şekli (yuvarlak köşeli vs) ortalama partikül boyutu ve partikül dağılımı seramik malzeme tane boyutunu ve gözenek boyutu ve miktarını belirler.

## **11.2. Sıkıştırma**

Basınç miktarı ve şekli (tek akslı, izostatik, Enjeksiyon, ekstrüzyon) ve bağlayıcı ve katkı maddeleri (plastikleştiriciler, yağlayıcılar, defloküle ediciler ve su) yine gözenek boyutu ve içsel artık stresleri belirler.

## **11.3. Sinterleme**

Sinterleme işlemi sırasında oluşan difüzyon nedeni ile boşlukların küçülmesi ve hatta kapanması sonucu seramik malzemede bir yoğunluk artışı gözlenir. Bağlayıcılar ve diğer ikincil fazlar ana seramik taneleri arasına dağılmıştır. Matris taneleri sinterleme işlemi sırasında büyüyebilir. Bu nedenle sinterleme işlemi nihai tanelerin ve boşlukların boyutunu ve fiziksel kimyasal homojenliği belirler.

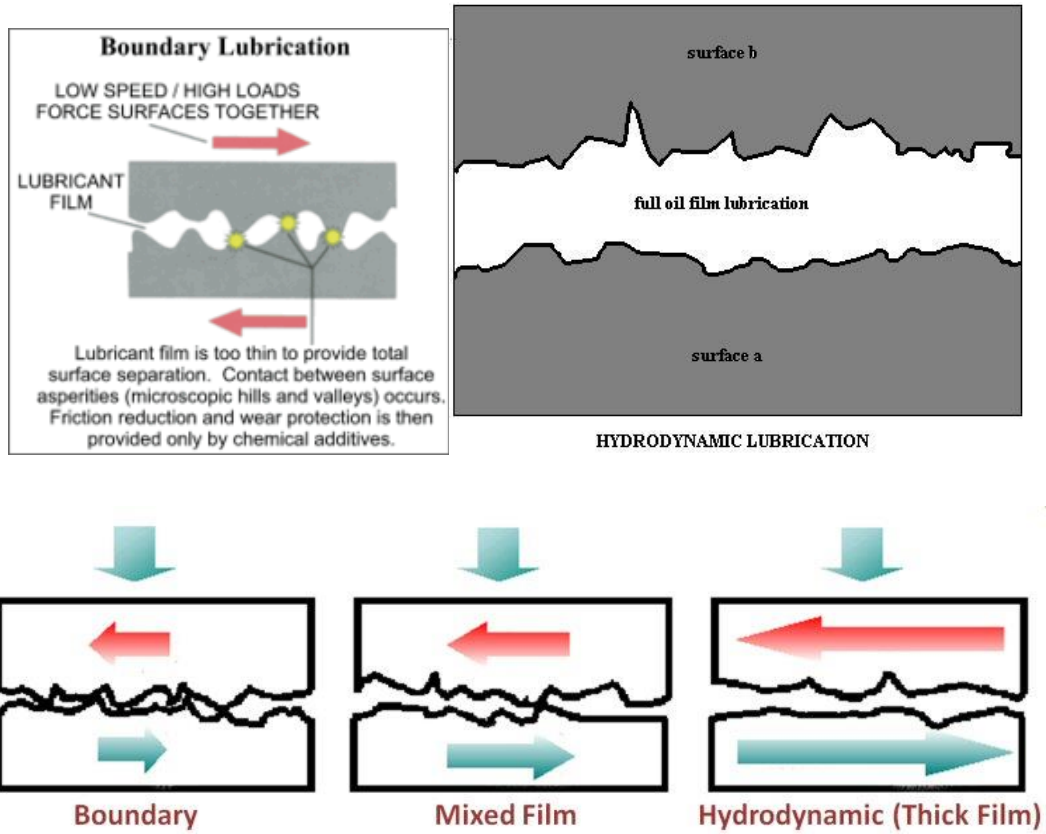
## 12. SERAMİK YÜZEY KARAKTERİSTİKLERİNİN TRİBOLOJİK ÖZELLİKLER ÜZERİNE ETKİSİ

### 12.1. Yüzey Özellikleri

#### A) Yüzey topoğrafyası

Sürtünme özellikleri (sürtünme katsayısı, aşınma) kuvvetle yağlama rejimin türüne (sınır yağlama, karışık yağlama, hidrodinamik yağlama) bağlıdır. Yağlama rejimi yağlayıcı tabaka kalınlığının yüzey pürüzlülüğüne olan oranı ile belirlenir.

Pürüzlü seramik yüzeylerde direk yüzey ve pürüzlülük arasındaki temas nedeni ile yüksek oranda sürtünme katsayısı ve aşınma oranları ile sonuçlanır. Seramikler kırılğan oldukları için aşınma mekanizması başlıca kopma şeklindedir. Yani aşınmalar yüzeyde oluşan çatlakların kopması şeklindedir. Bu nedenle aşınma aynı zamanda seramik yüzeylerin pürüzlülüğünün artması ile sonuçlanır.



Şekil 22. Yağlama Yöntemleri

#### B) Yüzey Hataları

Sinterleme hataları, yüzey şekillendirme ve sürtünme sırasındaki darbeler ve açığa çıkan partiküllerin yeniden yüzeylere gömülmesi sonucu çatlak kopmaları ve aşınmalar artar.



## C) Yüzey Kompozisyonu ve Tribokimyasal Reaksiyonlar

Dış ortam gaz ve sıvı molekülleri seramik yüzey üzerine adsorbe (adsorption) olabilir. Bu süreçle değişikliğe uğramış seramik yüzeyler farklı sürtünme katsayısı gösterebilir. Vakum ortamında ölçülen malzeme sürtünme katsayıları atm. ortamda ölçülen sürtünme katsayılarından daha yüksektir. Hidrate olmuş silisyum nitrür ve silisyum karbür yüzeylerin aşınma oranı (MRR) azalır.

Hidrate olmuş alümina ve zirkonya seramiklerin aşınma oranları ise ara yüzeydeki kimyasal kırılmalar nedeni ile artar. Oksit olmayan seramiklerin yüzeyleri oksijen varlığında oksitlenir. Yine oksidasyon artan ısılarda daha da artar. Oksit olmayan seramik malzeme yüzeyindeki oluşan bu oksit tabakası katı bir yağ tabakası gibi davranarak sürtünme katsayısını düşürür.

## 13. SERAMİK MALZEME YÜZEY DEĞİŞTİRME YÖNTEMLERİ

**13.1. Plazma Oksidasyon:** Bu yöntemde plazma vasıtası ile yüzeye ulaşan elementel oksijen yüzeyleri oksitler.

**13.2. Nitrüleme ve Karbürleme:** Yine plazma vasıtası ile azot ve karbon atomları yüzeyleri nitrür ve karbür tabakası ile kaplar (glow discharge)

**13.3. İyon Bombardmanı:** Elektrostatik yolla hızlandırılmış iyonların yüzeylere yüksek hızla çarptırılması ile elde edilir.

**13.4. Lazerle Yoğunlaştırma:** Seramik yüzeyinin güçlü lazer ışığı ile ısıtılması sonucu seramik toz partiküller arasındaki boşluklar kapanır.

**13.5. Elektron Demeti ile Yoğunlaştırma:** Seramik yüzeyleri elektron demeti ile ısıtılması sonucu seramik toz partiküller arasındaki boşluklar kapanır.

**13.6. Kimyasal Dağlama:** Seramik yüzeylerin asitlerle temizlenmesidir.

**13.7. Plazma Dağlama:** Seramik yüzeylerin hızlandırılmış plazma iyonları ile bombardmanı sonucu yüzey moleküllerinin buharlaştırılması işlemidir.

## 14. YAĞLAMANIN SERAMİK TRIBOLOJİSİ ÜZERİNE ETKİSİ

Yağlar sürtünme katsayısı azalarak sürtünen parçaların aşınmasını engeller. .Yine yağlar sürtünme sonuç açığa çıkan ısıyı uzaklaştırır. Bu fonksiyonları özellikle seramikler için çok önemlidir çünkü seramikler düşük ısıl geçirgenliğe sahiptir ve göreceli yüksek sürtünme katsayıları nedeni ile daha fazla ısı üretirler.

Yağlar aynı zamanda aşınma sonucu ara yüzeyde açığa çıkan partikülleri de uzaklaştırır. Yağlama sonucu yine seramik yüzeyler dış ortam şartlarına karşı da korunur.

### **14.1. Sıvı Yağlar**

Sıvı hidrokarbon yağlar ancak 200°C ye kadar düşük sıcaklıklarda kullanılabilir. Silikon yağları diğer taraftan 300°C ye kadar kullanılabilir.

### **14.2. Katı Yağlar**

Katı yağlar seramik yüzeyleri yağlamak amacı ile değişik şekillerde uygulanmaktadır. Bunlar sıvı yağlar içerisine süspansiyon, kuru tozlar, gas dispersiyonu ve kaplamalar şeklindedir. Katı yağlar için gerekli şartlar: Seramik yüzeye iyi adhezyon (yapışma), sürtünme doğrultusunda düşük kesme mukavemeti (yük yönünde) ve yük yönünde yüksek sıkıştırma (compression) mukavemeti (aşınan yüzeye dik). Katı yağ olarak kullanılan bileşikler grafit, molibden disülfür, boron nitrat, Ca<sub>2</sub>F, PTFE, BaF. Bazı katı yağların max. servis sıcaklıkları düşüktür (PTFE 200°C). Diğer Ca<sub>2</sub>F ve BaF gibi yağlar ise 820°C ye kadar dayanabilir.

### **14.3. Gaz Yağlayıcılar**

Bazı organik bileşiklerin buharı seramik yüzeylerin yağlanması için kullanılabilir. Buhar bileşikleri seramik yüzeylerle reaksiyona girerek sürtünme katsayısı çok düşük bir ince film oluşturur (monolayer).