

Mekanokimyasal Yaklaşımla Mullit/ ZrO_2 Seramik Fazın Sentezi ve Karakterizasyonu

Hediye AYDIN^{1*}, Benan ELMUSA¹

* Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya.
e-posta: hediye.aydin@dpu.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2164-6129>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 25.09.2019

Öz

Anahtar kelimeler

Mullit-zirkonya;
Kompozit;
Reaksiyon sinterleme;
Mekanik aktivasyon;
Kolemanit

Bu çalışmanın amacı, zirkon, alümina, kaolinit ve kolemanitten oluşan başlangıç toz karışımının mekanik aktivasyonu ve ardından reaksiyon sinterlemesi ile mullit-zirkonya seramik fazı üretmektir. Katkısız ve kolemanit katkılı başlangıç toz karışımlarının 6, 8 ve 24 saate kadar olan mekanik aktivasyonu sonrasında ortalama tane boyutundaki değişimlerin haricinde belirgin bir yapısal değişim gözlemlenmemiştir. Kolemanit katkısı, 1400 °C sıcaklıkta 2 saat sinterleme sonrasında katkısız başlangıç toz karışımıyla kıyaslandığında zirkonun parçalanması yönünde katkı sağlarken az da olsa mullit oluşumuna katkı sağlamıştır. 1400 °C olan sinterleme sıcaklığı, söz konusu toz karışımının reaksiyon sinterlenmesinde genellikle kullanılan sıcaklıklardan yaklaşık 150-200 °C daha düşüktür. Yoğunluk ölçümleri sonucunda reaksiyon sinterlemesinden sonra kompozitlerin göreceli yoğunlukları mekanik aktivasyon sürelerine bağlı olarak % 90'ın üzerindeki değerlere yükselmiştir.

Synthesis and characterization of Mullite/ ZrO_2 Ceramic Phase by Mechanochemical Approach

Abstract

Keywords

Mullite-zirconia;
Composite;
Reaction sintering;
Mechanical activation;
Colemanite

The objective of present study was to produce mullite-zirconia ceramic phase by mechanical activation of zircon, alumina, kaolinite and colemanite starting powder mixture followed by reaction sintering. No significant structural changes were observed, except for changes in the average grain size after mechanical activation of the initial powder mixtures with and without colemanite up to 6, 8 and 24 hours. The colemanite additive contributed to the formation of mullite at least and decomposition of the zircon, when compared to the mixture without additive after 2 hours of sintering at 1400 °C. This temperature is about 150-200 °C lower than the temperatures commonly used in the reaction sintering of powder mixture. As a result of the density measurements, the relative densities of the composites after reaction sintering increased to values above 90 % depending on the mechanical activation times.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Doğada alümino-silikat minerallerinin yüksek sıcaklık altında etkileşime girmeleri sonucu oluşan mullit çok nadirdir. Fakat kaolinit ve halloysit gibi kil minerallerinin basit bir ısıl işlemi ile düşük maliyetli mullit ve mullit bazlı ileri teknoloji seramikler kolayca üretilebilmektedir (Raghdı *et al.*

2017). Genellikle gelişmiş özelliklere sahip kompozitler üretmek için mullite ikinci faz olarak zirkonya eklenmektedir (Sahnoune *et al.* 2011). Mullitin sahip olduğu düşük yoğunluk, düşük ısı iletkenliği, düşük dielektrik sabiti, düşük termal genleşme, mükemmel sürünme direnci ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi özellikler nedeniyle ileri teknoloji seramik uygulama alanlarında oldukça geniş ölçüde yer almaktadır. Fakat mullitin düşük

kırılma tokluğu ve oda sıcaklığındaki düşük tokluğu, uygulama alanlarını sınırlamaktadır (Duran and Tür 2005). Mullitin mekanik özelliklerini ve oda sıcaklığındaki tokluğunu artırmak amacıyla zirkonya partiküller ile kompozit hale getirme uygulamaları çok yaygındır (Aydın ve Gören 2013). Bu sayede mullit-zirkonya kompozitleri cam sanayi, elektrik üretimi motorlarında, çelik endüstrisi ve yanma fırınlarında kullanılan ısıya dayanıklı malzemeler olarak ve çelik döküm proseslerinde kullanılan yüksek sıcaklık oksijen sensörlerinde kullanılmaktadır (Carvalho *et al.* 2014). Kaolen ve alumina karışımından zirkonya takviyeli mullit kompozit sentezine yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Sahnoune *et al.* 2011, Aydın and Gören 2016, Aydın vd. 2017, Schneider *et al.* 2008, Caligariis *et al.* 1999, Chen *et al.* 2004, Schneider *et al.* 1990, Conville *et al.* 1998). Mekanik aktivasyon nanoyapılı malzemelerin üretiminde kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Bu tekniğin en önemli özelliği, gerçekleşecek olan reaksiyonun yüksek ısı enerjisinden ziyade mekanik olarak aktif hale getirilmiş olmasıdır. Bu işlemde partikül boyutunun yoğun bir şekilde azalması ile reaktanlar arasındaki temas yüzey alanı artmaktadır (Tavangarian and Li 2014, Shiri *et al.* 2014).

Mekanokimyasal yönteminin ucuz bir yöntem olması, oluşan sıvı fazlar nedeniyle daha yüksek yoğunluklara ulaşılabilmesi ve homojen ZrO₂ tane dağılımının elde edilebilmesi en önemli avantajlarından (Aydın ve Tokataş 2018). ZrSiO₄ ve Al₂O₃'nin reaksiyon sinterlemesi sırasında sıcaklığın zirkonun parçalanması ve mullit oluşumu üzerindeki etkisi hakkında son on yılda bazı çalışmalar yapılmıştır. (Emadi *et al.* 2015, Ewais 2007, Zhao *et al.* 2003, Aydın ve Gören 2018).

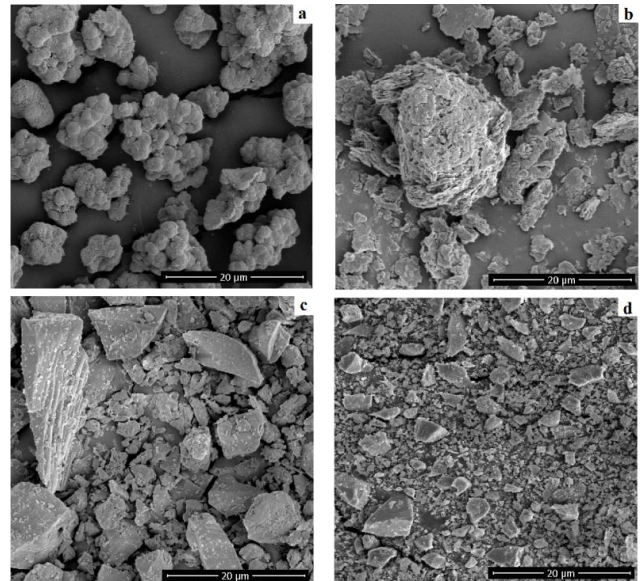
Reaksiyon sinterleme süreci esnasında reaksiyonların hızlandırılması ve düşük sıcaklıklara çekilmesi amacıyla kullanılan kolemanit katkısının etkisi daha önce yapılmış olan çalışmalarda araştırılmıştır (Aydın and Gören 2016). Yapılmış olan çalışmaların sonucunda benzer çalışmalara göre daha yoğun, daha iyi mekanik özelliklere sahip ve daha düşük sıcaklıklarda mullit zirkonya sentezi gerçekleştirilmiştir. Sunulan bu çalışmada ise ZrSiO₄

ve Al₂O₃'nin reaksiyon sinterlemesinde mekanik aktivasyon zamanının zirkonun parçalanması ve mullit oluşumu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Dolayısıyla sunulan çalışmanın amacı mekanik aktivasyon ve ardından reaksiyon sinterleme ile daha düşük sıcaklık ve yüksek yoğunlukta mullit-zirkonya kompozit elde etmektir (Aydın 2013).

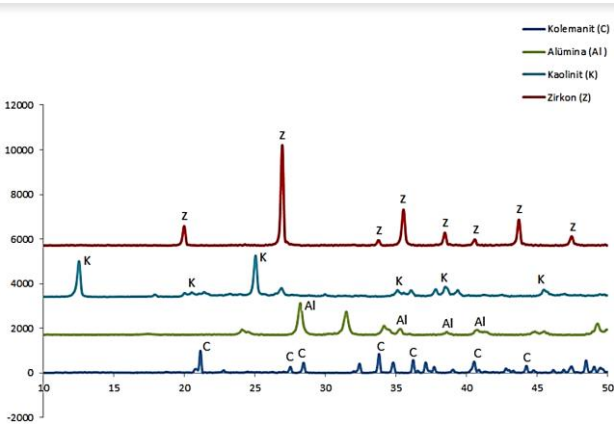
2. Materyal ve Metot

2.1 Kullanılan Hammaddeler

Başlangıç hammaddeleri olarak kullanılan zirkon (ZrSiO₄, 2.8 µm, > % 98 saflıkta, Johnsen Matthey, Sereltaş), kaolinit (Kaolen, Al₂Si₂O₅(OH)₄, 10.2 µm, > % 90 saflıkta, Imerys), alümina (Al₂O₃, 1.62 µm, > % 99.5 saflıkta, Merck) ve kolemanit (Ca₂B₆O₁₁5H₂O, 14.05 µm, > % 94 saflıkta, Eti Maden) kullanılmıştır. Sinterlenmiş ürünlerin yoğunluk ölçümleri, Arşimet yöntemiyle; faz analizleri, Cu K_α radyasyon ve Ni filtre kullanılan X-ray difraktometre cihazıyla (Rigaku, MiniFlex) ve mikroyapı analizleri, Taramalı Elektron Mikroskopuyla (SEM, FEI Nova NanoSEM 650) yapılmıştır. Başlangıç hammaddelerine ait SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Buna göre Al₂O₃ tozu aglomera oluşturmuş vaziyette, ortalama 1.62 µm'a sahip küresel şekilli; diğer başlangıç tozların ise açısallı morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Başlangıç tozlarına ait XRD paternleri Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri (a)Alümina (b)Kaolen (c)Kolemanit (d)Zirkon.



Şekil 2. Başlangıç tozlarının XRD analizi

2.2 Kompozisyon Hazırlama

Zirkon, kaolinit, alümina ve kolemanit başlangıç malzemelerinden katkısız (zirkon, kaolinit ve alümina) ve ağırlıkça %7 kolemanit içeren iki farklı karışım hazırlanmıştır. Tablo 1’ de belirtilen çalışma parametreleri kullanılarak, mekanokimyasal sentezleme açısından dönüşümler değerlendirilmiştir. Başlangıç malzemelerinin, mekanokimyasal işlem sonrası sentez nihai ürünlerinin ve sentezleme açısından reaksiyon başlangıç ve oluşumunun etkilerini tespit edebilmek için, XRD analizi çalışmaları yapılmıştır. Sentezleme işlemi sonrası elde edilen toz karışımlarının morfolojik ve özellikle topaklanma eğilimindeki tozların boyut dağılımlarının tespit edilebilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları yapılmıştır.

Tablo 1. Mekanokimyasal proses için seçilen öğütme parametreleri.

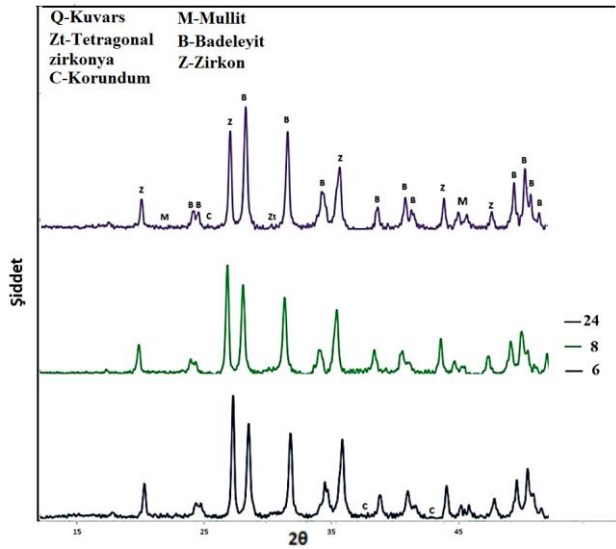
Pota dönme hızı (rpm)	500
Öğütme süreleri (saat)	6, 8, 24
Pota malzemesi	ZrO ₂ Zirkonya
Pota kapasitesi (ml)	125
Bilya malzemesi	ZrO ₂ Zirkonya
Bilya çapı (mm)	15
Bilya sayısı	30
Bilya toz oranı	10/1
Toz miktarı (g)	10

Sentezleme işlemi sonrası elde edilen toz karışımları ağırlıkça %3 PVA çözündürülmüş su ile yaklaşık ~ % 4–5 nemlendirilmiştir. Şekillendirme sürecinde tek eksenli olarak çalışan Calver marka pres cihazı kullanılmıştır. Peletler 20 mm çapında hazırlanmıştır. Presleme işlemi 2 ton basınçta 20 saniye tutularak gerçekleştirilmiştir. Peletler 5°C/dakika ısıtma hızıyla 1400 °C sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

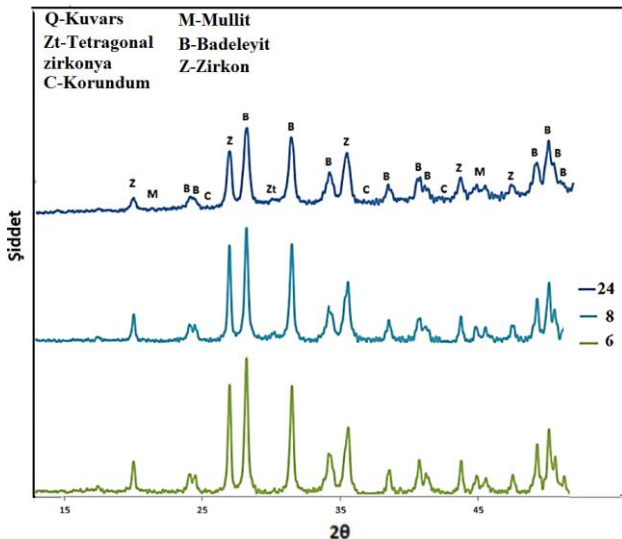
3.1. Mekanik aktivasyon esnasındaki yapısal değişimler

Mekanokimyasal sentezleme çalışmalarında gezegensel değirmende gerçekleştirilen 6, 8 ve 24 saat mekanik aktivasyon sonrası kolemanit katkılı ve katkısız toz karışımına ait nihai ürünün XRD analiz sonucu sırasıyla Şekil 3 ve 4’ de gösterilmiştir. Şekil 3 ve şekil 4’ de gösterilen XRD analizi sonuçlarına göre, yalnızca oluşması muhtemel sentez ürünlerine (ZrO₂ ve Mullit) ait pikler tespit edilememiştir. 24 saat sentezlenen kolemanit katkılı toz karışımının, başlangıç toz kompozisyonu ile pik değerleri kıyaslandığında (Şekil 2) zirkona (ZrSiO₄) ait pik şiddetinin bir miktar azalmasına rağmen hala zirkona ait piklerin yer aldığı ve reaksiyonun oluşumunun başlamadığı görülmektedir. Buna göre katkısız başlangıç toz karışımında (Şekil 3) 24 saate kadar olan öğütme sürelerinde herhangi bir yeni faz difraksiyon paterni gözlemlenmemiştir. Ancak 24 saatlik mekanik aktivasyon sonrası zirkon piklerinin şiddetinde bir miktar azalma, monoklinik zirkonya (m-ZrO₂) fazına ait piklerin şiddetinde de buna bağlı olarak az miktarda artış gözlemlenmiştir. Bununla birlikte korunduma (α-Al₂O₃) ait piklerin şiddetinde herhangi bir belirgin değişim gözlemlenmemesi bu fazın uzun süren mekanik aktivasyondan sonra bile hala kristalin formda olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla katkısız başlangıç toz karışımının 6, 8 ve 24 saat süren mekanik aktivasyonu sonrasında tespit edilen pik şiddetleri incelendiğinde, 24 saat sonrasında az miktarda tespit edilen mullit fazın oluşumu dışında söz konusu faza ait önemli bir dönüşümün gerçekleşmediği görülmektedir.



Şekil 3. Katkısız kompozisyonun 6, 8 ve 24 saat sentezlenen toz karışımının XRD analizi.

Kolemanit katkılı başlangıç toz karışımında (Şekil 4) 24 saatlik mekanik aktivasyon sonrası zirkon piklerinin şiddetindeki belirgin olmamakla birlikte bir miktar azalma ve buna bağlı olarak monoklinik zirkonya (m-ZrO₂) ve iz miktarda da olsa tetragonal zirkonya (t-ZrO₂) fazına ait piklerin şiddetindeki artış daha belirgindir. Söz konusu durum değerlendirildiğinde, kolemanit katkısının reaksiyonları hızlandırmasıyla birlikte uzun süreli mekanik aktivasyonun da zirkonu amorf hale getirdiği söylenilebilir.

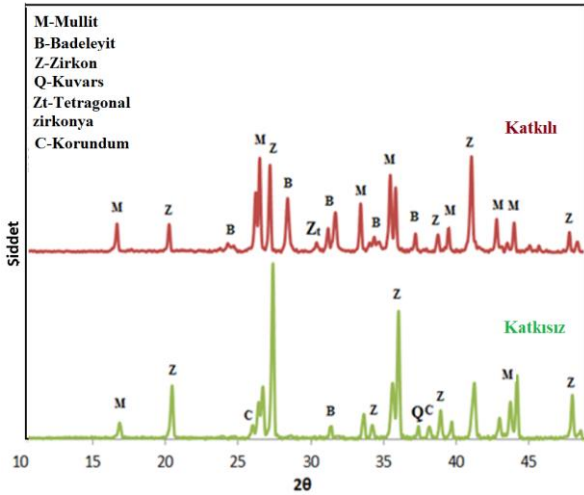


Şekil 4. Katkılı kompozisyonun 6, 8 ve 24 saat sentezlenen toz karışımının XRD analizi.

24 saat öğütme sonunda elde edilen katkısız ve katkılı tozların 1400 °C' de hava atmosferinde 2 saat süre ile sinterlenen bulk ürünlerine ait XRD

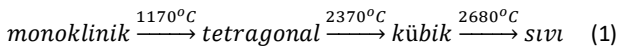
paternleri Şekil 5'de görülmektedir. Katkısız örneğin 1400 °C' de 2 saat sinterleme sonrasında zirkonun parçalanmaya başladığını ancak mullit oluşumu için söz konusu sıcaklık ya da bu sıcaklıktaki bekleme süresinin yeterli gelmediği düşünülmektedir. Aynı zamanda iz miktardaki SiO₂ piki amorf silikanın varlığına işaret etmektedir. Zirkon parçalandığında kristalin ZrO₂ (parçalanma sıcaklığında tetragonal) ve amorf silika fazlar şeklinde parçalanmaktadır. Alüminyum iyonlarının amorf silika faz içerisindeki difüzyonu çok yavaş olduğundan, hem mullit kristallerin oluşumu hem alümina varlığı gecikmektedir (Aydın, H., 2013; Bradecki and Jonas, 2010). Şekil 5'de görüldüğü gibi her iki örnekte de dönüşümlerin tam olarak tamamlanmadığı, ancak; kolemanit katkılı numunede zirkona ait piklerin şiddetinde bir miktar azalma, mullit ve t-ZrO₂ ve m-ZrO₂'ya ait piklerin şiddetinde benzer şekilde bir miktar artış gözlemlenmiştir.

6, 8 ve 24 saat süren mekanik aktivasyonu sonrasında tespit edilen pik şiddetlerine bakıldığında mullit oluşumuna ait yeni oluşan piklerin benzer çalışmalar da (Ashrafi et. al. 2015; Emadi et.al. 2015) incelendiğinde mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak oluştuğu söylenebilir. 1400 °C sıcaklıkta 2 saat sinterleme işleminden sonra ise bilhassa aktivasyon süresinin yanında Ca, B vb. safsızlık içeren bor esaslı bir katkı olan kolemanitin zirkonun parçalanma sıcaklığını düşürme ve amorf silika fazın reaksiyon yeteneğini artırma yönünde etkileri olacağı düşünülmektedir. Zirkonun parçalanması sonucu oluşan ZrO₂, amorf silika matris içinde dağılır. Parçalanma ürünü silika faz sadece amorf değil, aynı zamanda akıcı (yüksek reaktif) özelliğe sahiptir. Sinterleme sırasında işlem sıcaklığının yükselmesiyle de amorf SiO₂ ile Al₂O₃'nın reaksiyonuyla birlikte mullit oluşumu gerçekleşmektedir (Aydın, H., 2013).



Şekil 5. 24 saat öğütme sonunda elde edilen katkısız ve katkılı kompozisyonun 1400 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiş örneklerinin XRD paternleri.

Aşağıda belirtilen reaksiyonda da görüldüğü üzere zirkonya farklı sıcaklık aralıklarında farklı kristal yapılarına sahip olan allotropik bir seramiktir. Basıncı 1 atmosferde sabit tutmak kaydıyla, zirkonya yaklaşık 1170°C sıcaklığa kadar monoklinik yapısını korur. Ancak 24 saat boyunca öğütülmüş ve 1400 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiş örneklerinin XRD paternleri incelendiğinde hem t-ZrO₂ hem de m-ZrO₂'ya ait pikler görülmektedir. 1400 °C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonla zirkon parçalandığında ilk olarak oluşan faz tetragonal zirkonya (t-ZrO₂)'dır. Ancak soğuma sırasında t-ZrO₂, m-ZrO₂'ya dönüşmüştür. Yapılan diğer benzer çalışmalarda, ortamdaki SiO₂'nin varlığının söz konusu dönüşümü engellediğinden söz edilmektedir (Zhao 2003, Aydın and Gören 2016).



Tüm bu sonuçları dikkate alarak 24 saat boyunca mekanik olarak aktive edilmiş ve 1400 °C'de 2 saat sinterlenmiş katkılı örnekte zirkonun (ZrSiO₄) parçalanmasıyla t-ZrO₂ ve amorf silikanın oluşmasına sebep olmuştur. Amorf silika matrisin içerisinde gömülü tetragonal zirkonya partikülleri oda sıcaklığına soğuma esnasında yarı kararlı t-ZrO₂ olarak kalmaktadır. Ancak, uzun süre mekanik olarak aktive olmuş örneklerde amorf silika mullit oluşturmak için tüketildiği için stabilize t-ZrO₂'nin yapıdaki varlığı azalmaktadır. Bu yüzden söz konusu örneklerdeki mevcut zirkonya m-ZrO₂'dir.

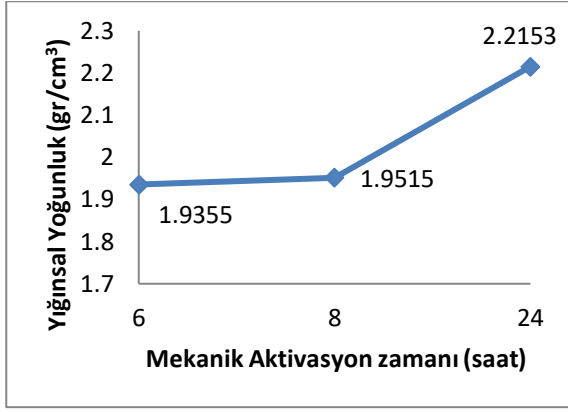
Diğer yandan saf zirkonya tozun boyutu dönüşüm için önemli bir faktördür. Tozların boyutu küçüldükçe yüzey enerjileri ve entropileri daha da artar. Yüzeylerindeki enerji ve entropi artışları nedeniyle, faz dönüşümleri tozların yüzeylerinde ve normal dönüşüm sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda başlar (Aydın 2013). Aynı zamanda sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğuma sırasında büyük ZrO₂ partikülleri monoklinik faza dönüşürken; küçük boyutlu olanları tetragonal fazda kalırlar (Ashrafi et. al. 2015). Dolayısıyla 1400 °C'deki t-ZrO₂'ya ait pikin şiddetinin katkılı örnekte düşük olmasının sebebi söz konusu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.2. Yoğunluk

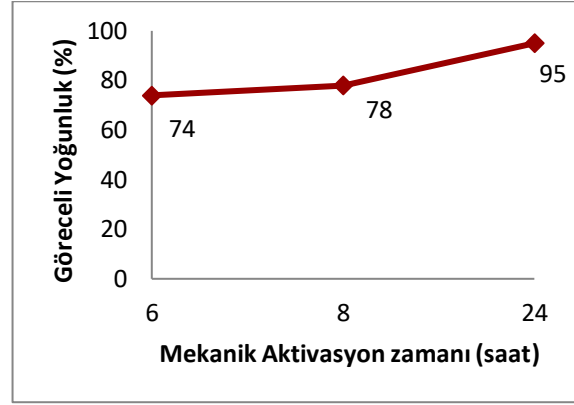
Katkısız ve kolemanit katkılı karışımların 1400 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiş örneklerinin mekanik aktivasyon zamanına bağlı olarak yığınsal yoğunluk değerleri Şekil 6-9'da verilmiştir. Reaksiyon sinterlenmiş örneklerin göreceli yoğunluğu (ρ_{Rel}) aşağıda yazan eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\rho_{Rel} = \frac{\rho_{Hesaplanan}}{\rho_{Teorik}}$$

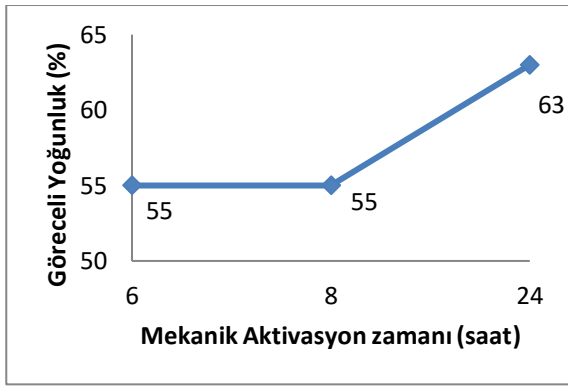
Sinterlenen örneklerin teorik yoğunlukları, her bir fazın yoğunluğu ile hacimsel yüzde bölüntüsünün (fraksiyon) çarpımlarının toplamından hesaplanabilmektedir. Zirkonun parçalanması ve mullit oluşumlarının artışıyla birlikte göreceli yoğunluk değerlerinde artış olduğu söylenebilir. En yüksek göreceli yoğunluk değeri 24 saat süre boyunca mekanik aktivasyon sonrası sinterlenen mullit-zirkonya kompozit oluşumunun çoğunlukla tamamlandığı kolemanit katkılı örnek için elde edilmiştir.



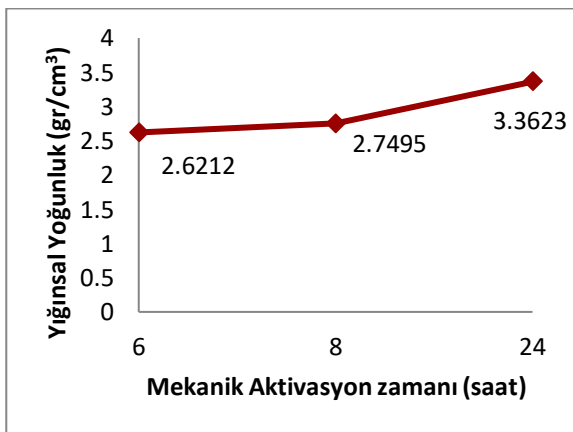
Şekil 6. Mekanik aktivasyon zamanının bir fonksiyonu olarak katkısız kompozisyona ait yığinsal yoğunluk değerleri (gr/cm³).



Şekil 9. Mekanik aktivasyon zamanının bir fonksiyonu olarak katkılı kompozisyona ait göreceli yoğunluklar (%).



Şekil 7. Mekanik aktivasyon zamanının bir fonksiyonu olarak katkısız kompozisyona ait göreceli yoğunluklar (%).

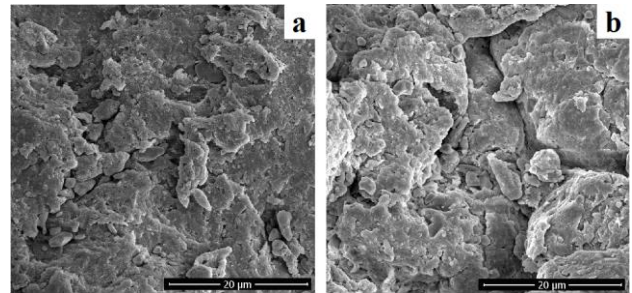


Şekil 8. Mekanik aktivasyon zamanının bir fonksiyonu olarak katkılı kompozisyona ait yığinsal yoğunluk değerleri (gr/cm³).

3.3. Mikroyapı Analizi

24 saat mekanik aktivasyon sonrası sentez Mullit-ZrO₂ kompozitin hava atmosferinde 2 saat süre ile 1400 °C' de sinterlenen katkısız ve katkılı numunelerin yüzeyinden alınan ikincil elektron görüntüsü şekil 10'da verilmiştir. Buna göre, her iki kompozisyon için de mikroyapı görüntüleri olarak belirgin bir farklılık göze çarpmamasının yanı sıra sinterlemeye bağlı olarak her iki örnek için de tanelerin büyüme gösterdiğini söylemek mümkündür.

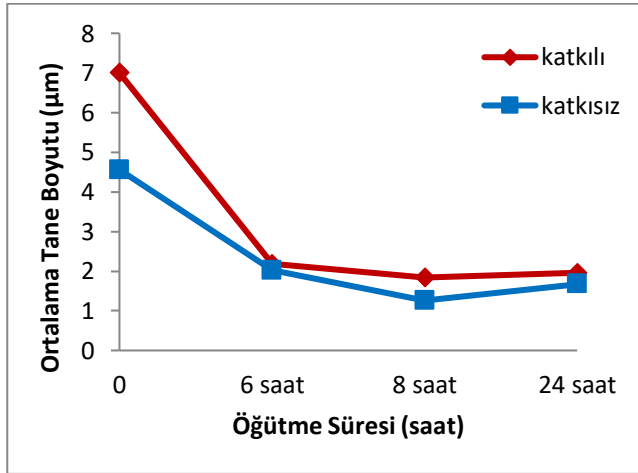
Aynı zamanda, sahip olduğu yüksek yüzey alanları sebebiyle söz konusu sahip oldukları yüksek yüzey enerjilerini minimize etmek amacıyla mekanik aktivasyon sonrası küçük boyutlu tanelerin birlikte soğuk kaynak oluşturdıkları görülmektedir (Şekil 10).



Şekil 10. 24 saatlik mekanik aktivasyon sonrası sentez Mullit-ZrO₂ kompozitin hava atmosferinde 2 saat süre ile 1400 °C' de sinterlenen (a)katkısız (b)katkılı örneklere ait mikroyapı görüntüleri.

3.4. Tane Boyutu

Ortalama tane boyutunun zamana bağlı olarak değişimi Şekil 11' de verilmiştir. 6 – 8 saatler arasında ortalama tane boyutunda lineer bir düşmenin ardından 24 saat mekanik aktivasyon sonrasında artma eğilimi gösterdiği görülmüştür. Mekanik aktivasyon partiküller arası soğuk kaynakların oluşumu ve tekrarlanan kırılmalarını içeren bir süreçtir. Öğütme prosesi sırasında elde edilen nihai tüm bu gerçekleşen olayların göreceli oranları ile belirlenmektedir (Ashrafi et. al. 2015). Öğütmenin başlarında toz partikülleri toz-bilya-toz çarpışmaları ve daha iri boyutlu toz partiküllerinin kırılmasından dolayı daha ince hale gelmiştir. 24 saate kadar süren mekanik aktivasyon partikül boyutunda artışa neden olmuştur. Söz konusu durum ince boyutlu partiküllerin yüksek yüzey alanı ve enerjisine sahip olmaları ve bu enerjiyi düşürmek adına yeniden soğuk kaynak oluşumuna yönelmesinden kaynaklanmaktadır (Ashrafi et. al. 2015, Suryanarayana 2004).



Şekil 11. Öğütme sürelerine göre ortalama tane boyutları (µm).

4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan çalışmaya dayalı olarak, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Yapılan çalışmada yüksek ergime noktası, yüksek sertlik ve mukavemet, yüksek ısıl şok direnç ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip olan mullit-ZrO₂ seramik fazı, gezegensel değirmen kullanarak mekanokimyasal süreçler yardımı ile

sentezlenmiştir. Zirkonun ZrO₂ ve SiO₂ şeklinde parçalanması ve ardından reaksiyon sinterlemesi esasına dayanan mullit-zirkonya kompozit sentezi için zirkon, Al₂O₃ ve kaolenden oluşan başlangıç katkısız toz karışımı ile buna ilaveten bor içerikli katkı olarak kolemanit içeren katkılı toz karışımı kullanılmıştır.

- Katkısız ve kolemanit katkılı her iki başlangıç toz karışımlarının 6, 8 ve 24 saate kadar olan mekanik aktivasyonu sonrasında ortalama tane boyutundaki değişimlerin haricinde belirgin bir yapısal değişim gözlemlenmemiştir.
- XRD analizlerinden anlaşılmaktadır ki, uzun süreli mekanik aktivasyonun yanı sıra kolemanit katkısı da zirkonun parçalanma sıcaklığını önemli derecede etkilemektedir. Kolemanit katkısı, 1400 °C sıcaklıkta 2 saat sinterleme sonrasında zirkonun katkısız başlangıç toz karışımıyla kıyaslandığında parçalanması yönünde katkı sağlarken aynı zamanda az da olsa mullit oluşumunu da sağlamaktadır. Kolemanit (Ca₂B₆O₁₁5H₂O) yaklaşık olarak %20 oranında CaO içeren bir bor mineralidir. Dolayısıyla sinterleme esnasında bazik oksit içeriğine bağlı olarak viskozitesi azalan camsı fazın yüksek erozif etkiye sahip oluşu zirkon fazın parçalanma kinetiğini artırmaktadır. Bu yüzden, katkı içeren karışımların 1400 °C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerin XRD paternleri incelendiğinde zirkon fazına ait pik şiddetleri katkı içermeyen karışımla kıyaslandığında biraz daha düşüktür.
- Reaksiyon sinterlemeden sonra elde edilen kompozitlerin göreceli yoğunluk değerleri mekanik aktivasyon zamanına bağlı olarak lineer olarak artış göstermiştir.
- Mekanik aktivasyon sonrası zamana bağlı olarak ortalama tane boyutu 1.26 µm'a kadar düşmüştür.
- Gerçekleştirilen çalışma ile mullit-ZrO₂ kompozit mekanokimyasal yöntem sayesinde diğer üretim yöntemleri ile kıyaslandığında daha düşük

sıcaklıklarda sentezlenebileceği düşünülmektedir. Böylelikle bu ve buna benzer ileri teknoloji malzemeleri maliyet açısından da daha ucuz üretilebilecektir. Aynı zamanda söz konusu yöntem ile üretilen malzemelerin presleme ve sinterleme süreçlerinden sonra yüksek yoğunluklu yapı oluşturma imkânı sağladığı görülmüştür.

Teşekkür

Tane boyutu ve mikroyapı karakterizasyonlarının gerçekleşmesinde destek olan KDPÜ İleri Teknolojiler Tasarım, Araştırma-Geliştirme ve Uygulama Merkezi'ne teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- Raghdi, A., Heraiz, M., Sahnoune, M. and Saheb, N., 2017. Mullite-zirconia composites prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia. *Applied Clay Science*, 146, 70-80.
- Sahnoune, F., Belhouchet, H., Saheb, N., Heraiz, M., Chegaar, M. and P. Goeuriot, 2011. Phase transformation and sintering behaviour of mullite and mullite-zirconia composite materials. *Advances in Applied Ceramics*, 110, 3, 175-180.
- Duran, C. and Tür, Y.K., 2015. Templated grain growth of textured mullite/zirconia composites. *Materials Letters*, 59, 2, 245-249.
- Aydın, H and Gören, R., 2013. Geleneksel mullit/zirkonya kompozit sentezine kolemanit ve tinkal'in etkisi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31, 1302 – 3055.
- Carvalho, R.G., Oliveira, F.J., Silva, R.F., and Costa, F.M., 2014. Mechanical behaviour of zirconia-mullite directionally solidified. *Materials and Design*, 61, 211–216.
- Aydın, H. and Gören, R., 2016. Effect of colemanite on properties of traditional mullite zirconia composite. *Journal Cogent Engineering*, 3, 1, 1-10.
- Aydın, H., Ceylantekin, R., Tokataş G., 2017. The effect of colemanite addition on the properties of mullite-zirconia composites prepared by slip casting. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 80, 1, 5-10.
- Schneider, H., Schreuer, J. And Hildmann, B., 2008. Structure and properties of mullite-a review. *Journal of The European Ceramic Society*, 28, 2, 329-344.
- Caligariis, M., Quaranta, N. and Caligaris, R., 1999. Mullite synthesis from alkoxide-derived aluminosilicate powders. *Interceram*, 48, 301-304.
- Chen, Y.F., Wang, M.C. and Hon, M.H., 2004. Kinetics of secondary mullite formation in kaolin-Al₂O₃ ceramics. *Scripta Materialia*, 51, 3, 231-235.
- Schneider, H., Okada, K. And Pask, J.A., 1990. Mullite and mullite ceramics. *John Wiley and Sons, new york, usa*.
- Conville, C.J., Lee, W.E. and Sharp, J.H., 1998. Microstructural evolution in fired kaolinite. *British Ceramic Transactions*, 97, 162-168.
- Tavangarian, F. and Li, G., 2014. Mechanical activation assisted synthesis of nanostructure MgAl₂O₄ from gibbsite and lansfordite. *powder Technology*, 267, 333–338.
- Shiri, S., Abbasi, M.H., Monshi, A. and Karimzadeh, F., 2014. Synthesis of the CaAl₂O₄ nanoceramic compound using high-energy ball milling with subsequent annealing. *Advanced Powder Technology*, 25, 1, 338-341.
- Aydın, H. and Tokataş, G. 2018. Characterization and production of slip casts mullite-zirconia composites. *Journal Of Ceramic Processing Research*, 20, 3, 250-258.
- Emadi, R., Ashrafi, H., and Foroushani, R.Z., 2015. Effect of temperature on the reaction sintering of mechanically activated ZrSiO₄-Al₂O₃ mixture. *Ceramics International*, 41, 10, 14400-14405.
- Ewais, E.M.M., 2007. Sintering response of in situ zirconia/mullite ceramic composite. *American Ceramic Society Bulletin*, 86, 12, 9101-9110.
- Zhao, S.K., Huang, Y., Wang, C.A., Huang, X.X. and Guo, J.K., 2003. Mullite formation from reaction sintering of ZrSiO₄/A-Al₂O₃ mixtures. *Materials Letters*, 57, 11, 1716-1722.
- Aydın, H. and Gören R., 2018. Çeşitli katkı ilavelerinin zirkonya ile toklaştırılmış mullitin sinterlenme davranışlarına etkisi. *International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies*, 2, 2, 18-24.

Aydın, H., 2013. Bor mineralleri katkı mullit/zirkonya kompozit üretimi, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 117.

Bradecki, A., Jonas, S., 2010. Investigation of high-temperature reactions within the ZrSiO₄-Al₂O₃ system, *Ceramic International*, 36, 211-214.

Ashrafi, H., Emadi, R., Foroushani, R.Z., 2015. Synthesis and characterization of mullite–zirconia nanostructured composite by combined mechanical activation and reaction sintering. *Advanced Powder Technology*, 26, 5, 1452-1457.

Suryanarayana, C., 2004. Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker, usa, 1-455.