

**GELENEKSEL VE TEKNİK
SERAMİKLERİN
KIRILMA TOKLUĞUNUN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

C. BETÜL ABİ

**METAL EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
OCAK 2009**

T.C.
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GELENEKSEL VE TEKNİK
SERAMİKLERİN
KIRILMA TOKLUĞUNUN İNCELENMESİ

C. Betül ABİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Galip SAİD

DOKTORA TEZİ
Metal Eğitimi
Anabilim Dalı

AFYONKARAHİSAR

2009

ONAY SAYFASI

Prof.Dr. Galip SAID danışmanlığında,
C.Betül ABL tarafından hazırlanan
"Geleneksel ve Teknik Seramiklerin Kırılma Tokluğunun İncelenmesi"
başlıklı bu çalışma lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca
2 / 1 / 2009
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Metal Eğitimi Anabilim Dalında
Doktora tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, SOYADI

İmza

Başkan Prof. Dr. Cuma BINDAL

Üye Prof. Dr. Galip SAID

Üye Prof. Dr. İskender İŞİK

Üye Prof. Dr. Sakin ZEYTİN

Üye Doç. Dr. Şükrü TAKTAK

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
22.../01.../2009 tarih ve
2009/01.../32 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Alümina	3
2.1.1. Alümina Esaslı Seramiklerin Kullanım Alanları	4
2.1.2. Alümina'nın Yapısı ve Minerolojik Özellikleri	6
2.1.3. Alümina'nın Mekanik Özellikleri	8
2.1.4. Bayer Prosesine Alümina Göre Üretimi	9
2.1.4.1. Hammadde Hazırlama Bölümü	9
2.1.4.2. Otoklav ve Kırmızı Çamur Hazırlama Bölümü	9
2.1.4.3. Ayrışma ve Hidrat Filtrasyonu Bölümü	10
2.1.4.4. Buharlaştırma Bölümü	10
2.1.4.5. Kalsinasyon Bölümü	10
2.1.5. Alümina'nın Sinterlenmesi	12
2.1.5.1. Alümina'nın Sinterlenmesinde Kullanılan Katkılar	13
2.2. Zirkonya	15
2.2.1. Mineral Kaynakları	16
2.2.2. Kısmen veya Tamamen Stabilize Edilmiş Zirkonya	17
2.2.3. Zirkonya'nın Kristal Yapısı	19
2.2.3.1. Monoklinik ZrO ₂	20
2.2.3.2. Tetragonal ZrO ₂	21
2.2.3.3. Kübik ZrO ₂	22
2.2.4. Zirkonya'nın Stabilizasyonu	23
2.2.5. Monoklinik-Tetragonal Dönüşümü	24
2.2.6. Zirkonya'nın Diğer Oksit Sistemleri ile Yaptığı İkili Faz Diyagramları	26
2.2.6.1. ZrO ₂ - MgO Faz Diyagramı	27
2.2.6.2. ZrO ₂ - Y ₂ O ₃ Faz Diyagramı	28
2.2.6.3. ZrO ₂ -CaO Faz Diyagramı	30

2.2.7. Zirkonya İle Toklaştırılmış Alümina	32
2.3. Seramik Karolar	35
2.4. Kırılma Mekanîği İle İlgili Temel Bilgiler	37
2.4.1. Lineer Elastik Kırılma Mekanîği	38
2.4.2. Griffith Gevrek Kırılma Teorisi	39
2.4.3. Griffith Enerji Dengesi Yaklaşımı	40
2.4.4. Gerilim Konsantrasyon Faktörü ve Gerilim Yoğunluk Faktörü	41
2.5. Seramiklerde Kırılma Tokluğunu Belirleme Yöntemleri	44
2.5.1. ASTM E399 Standardı	44
2.5.2. İndentasyon Tekniği	50
2.6. Seramiklerde Toklaştırma Yöntemleri	53
2.6.1. Takviye Yolu İle Toklaştırma	53
2.6.2. Mikroçatlak Oluşumu	54
2.6.3. Dönüşüm Toklaştırması	56
2.6.4. Gerilme Kaynaklı Dönüşüm Toklaşması	56
2.7. Konu ile İlgili Bugüne Kadar Yapılan Çalışmalar	57
3. MATERYAL VE METOD	63
3.1. Amaç	63
3.2. Deney Programı	63
3.3. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	64
3.3.1. Alümina	64
3.3.2. Zirkon	66
3.3.3. Zirkonya	66
3.3.4. Magnezyum Oksit	67
3.3.5. Kalsiyum oksit	67
3.4. Tetragonal Zirkonya Üretim Çalışmaları	67
3.5. Deney Numunelerinin Hazırlanması	67
3.5.1. Alümina	68
3.5.1.1. Katkısız Alümina	68
3.5.1.2. Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina	68
3.5.1.3. Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina	68
3.5.1.4. Zirkon Katkılı Alümina	69
3.5.2. Zirkon	69
3.5.3. Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit	69
3.5.4. Yer ve Duvar Karosu	70
3.6. Şekillendirme	70

3.7. Kurutma	71
3.8. Ön Sinterleme ve Zımparalama	71
3.9. Sinterleme	71
3.10. Numunelere Uygulanan Testler	73
3.10.1. Su Emme	73
3.10.2. XRD Analizi	75
3.10.3. SEM+EDS Analizleri	75
3.10.4. Üç Nokta Eğme Testi	75
3.10.5. Kırılma Tokluğu	76
3.10.5.1. ASTM E399 Standartı'na Göre Kırılma Tokluğu Ölçümü	76
3.10.5.2. İndentasyon Yöntemi İle Kırılma Tokluğu Ölçümü	77
3.10.6. Sertlik	77
4. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	79
4.1. Tetragonal Zirkonya Üretim Çalışmalarının Sonuçları	79
4.2. Fiziksel Test Sonuçları	80
4.2.1. Alümina	80
4.2.1.1. Katkısız Alümina	80
4.2.1.2. Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina	82
4.2.1.3. Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina	84
4.2.1.4. Zirkon Katkılı Alümina	86
4.2.2. Zirkon	88
4.2.3. Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit	89
4.2.4. Yer ve Duvar Karosu	91
4.2.5. Fiziksel Testlerin Toplu Sonuçları	92
4.3. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Faz Analizi Sonuçları	95
4.3.1. m-Zirkonya Katkılı Alümina	95
4.3.1.1. 1400, 1500 ve 1600°C'lerde sinterlenmiş %2.5 m-Zirkonya Katkılı Alümina	95
4.3.1.2. 1400, 1500 ve 1600°C'lerde sinterlenmiş %5 m-Zirkonya Katkılı Alümina	96
4.3.1.3. 1400, 1500 ve 1600 °C'lerde sinterlenmiş %7.5 m-Zirkonya Katkılı Alümina	96
4.3.2. t-Zirkonya Katkılı Alümina	99
4.3.2.1. 1400, 1500 ve 1600 °C'lerde sinterlenmiş % 5 t-Zirkonya Katkılı Alümina	99
4.3.2.2. 1400, 1500 ve 1600°C'lerde sinterlenmiş %7.5 t-Zirkonya Katkılı Alümina	99

4.3.2.3. 1400, 1500 ve 1600°C’lerde sinterlenmiş %10 t-Zirkonya Katkılı Alümina	101
4.3.2.4. 1400, 1500 ve 1600°C’lerde sinterlenmiş %20 t-Zirkonya Katkılı Alümina	102
4.3.2.5. Yittria ile Stabilize Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina	104
4.3.3. Zirkon Katkılı Alümina	105
4.3.3.1. 1 Saat Süre İle Sinterlenen %5 ve %7.5 Zirkonya İçeren Zirkon Katkılı Alümina	105
4.3.3.2. 4 Saat Süre ile Sinterlenen %5 ve %7.5 Zirkonya İçeren Zirkon Katkılı Alümina	106
4.3.4. Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit	108
4.3.5. Yer ve Duvar Karosu	108
4.4. Kırılma Tokluğu Deney Sonuçları	109
4.4.1. ASTM E399 Standardına Göre Kırılma Tokluğu Deney Sonuçları	110
4.4.1.1. Katkısız Alümina	111
4.4.1.2. Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina	112
4.4.1.3. Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina	113
4.4.1.4. Zirkon Katkılı Alümina	115
4.4.1.5. Zirkon	116
4.4.1.6. Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit	117
4.4.1.7. Yer ve Duvar Karosu	118
4.4.2. İndentasyon Yöntemi ile Belirlenen Kırılma Tokluğu Sonuçları	119
4.5. Sertlik Ölçüm Sonuçları	121
4.6. SEM ve EDS Analiz Sonuçları	122
4.6.1. Katkısız Alümina	122
4.6.2. Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina	127
4.6.3. Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina	132
4.6.4. Zirkon Katkılı Alümina	136
4.6.5. Zirkon	144
4.6.6. Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit	146
4.6.7. Yer ve Duvar Karosu	148
5. SONUÇLAR	151
6. KAYNAKLAR	156
7. ÖZGEÇMİŞ	168

ÖZET

Doktora Tezi

GELENEKSEL VE TEKNİK SERAMİKLERİN KIRILMA TOKLUĞUNUN İNCELENMESİ

C.Betül ABİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metal Eğitimi Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Galip SAİD

Seramikler, yüksek ergime sıcaklığı, korozyon direnci, yüksek mukavemet özelliklerine sahip olup elektrik ve ısıyı iyi yalıtır. Bununla birlikte seramikler çok kırılmandır ve bu nedenle kullanımları sınırlanmaktadır. Uzun yıllardır seramik malzemelerin kırılma tokluğunun artırılması üzerine çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada bazı geleneksel ve teknik seramiklerin kırılma tokluğu ASTM E399 Standardına göre belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır; birinci aşamada tetragonal zirkonya tozu üretilmiş daha sonra farklı miktarlarda tetragonal, monoklinik zirkonya ve zirkon içeren alümina karışımlar hazırlanmıştır. Zirkon, zirkonya ile toklaştırılmış müllit, duvar ve yer karosu reçetelerine ait toz karışımları da hazırlanmıştır. İkinci aşamada, bu toz karışımları slip döküm tekniği ile ASTM E399 Standardına uygun ebatlarda şekillendirilmiş ve değişik sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Üçüncü aşamada, numunelerin su emme, sertlik, üç nokta eğme dayanımı testleri ile XRD ve SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Numunelerin kırılma tokluğu sinterleme sıcaklığının artması ile artmıştır. Alümina'ya monoklinik ve tetragonal zirkonya katkısı kırılma tokluğunu artırmıştır. 1600°C'de sinterlenen katkısız, %5 m-ZrO₂ ve %20 t-ZrO₂ içeren alümina numunelerin kırılma tokluğu sırası ile 5.9, 7.0 ve 11.5 MPa√m olmuştur. Zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin kırılma tokluğu alüminadan daha düşüktür. Yer ve duvar karolarının kırılma toklukları sırası ile 2.7 ve 0.9 MPa√m olarak bulunmuştur.

2009, 172 Sayfa

Anahtar kelimeler: Alümina, Zirkonya, Kırılma Tokluğu, ASTM E399 Standart.

ABSTRACT

Ph.D Thesis

AN INVESTIGATION ON FRACTURE TOUGHNESS OF TRADITIONAL AND TECHNICAL CERAMICS

C.Betül ABİ

Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metal Education Department

Supervisor: Prof. Dr. Galip SAİD

Ceramics have very high melting point, corrosion resistance, strength and they insulate electric and heat. However, ceramics are very brittle and this property limits their use. Intensified studies have been performed for years regarding enhancing the fracture toughness of ceramic materials. In this study the fracture toughness of some traditional and technical ceramics were determined by ASTM E399 Standard. Experimental studies consists of three steps; in the first step t-ZrO₂ was produced and then alumina powder mixtures were prepared containing different amount of tetragonal, monoclinic zirconia and zircon. Zircon and zirconia toughened mullite, floor and wall tile recipes were also prepared. In the second step, these powder mixtures were shaped by slip casting technique according to the dimensions of ASTM E399 Standard and then sintered at different temperatures. In the third step; water absorption, hardness, three point bending strength tests, XRD and SEM-EDX analysis were applied to the sintered samples. Fracture toughness increased with the increasing sintering temperature. Monoclinic and tetragonal zirconia addition increased the fracture toughness of alumina. Fracture toughness of alumina samples containing 0 %, 5 % m-ZrO₂ and 20 % t-ZrO₂ and sintered at 1600 °C were determined as 5.9, 7.0 and 11.5 MPa√m respectively. Fracture toughness of zirconia toughened mullite was found lower than alumina. Fracture toughness of the floor and wall tiles was found as 2.7 and 0.9 MPa√m respectively.

2009, 172 Pages

Keywords: Alumina, Zirconia, Fracture Toughness, ASTM E399 Standard.

TEŞEKKÜR

Bu konuda tez yapmamı sağlayan ve çalışmamın her aşamasında engin bilgi ve tecrübesi ile beni yönlendiren Danışmanım Sayın Prof. Dr. Galip SAİD'e teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, bu konuda çalışmam için fikir veren, ve çalışmamın her aşamasında yardımını esirgemeyen Babam Sayın Prof. Dr. Ö.Faruk EMRULLAHOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince değerli tavsiyelerini aldığım Sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a, SEM Analizlerindeki yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Sakin ZEYTİN'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Mediha İPEK'e ayrıca Sayın Doç. Dr. Şükrü TAKTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi, manevi desteğini esirgemeyen Annem'e ve tez çalışmamın her aşamasında büyük bir sabırla bana yardımcı olan eşim Erdinç'e teşekkür ederim.

C. Betül ABİ

AFYONKARAHİSAR, Ocak, 2009

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

μm	Mikrometre
nm	Nanometre
Atm	Atmosfer
MPa	Mega paskal
GPa	Giga paskal
T	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
t'	Dönüşmeyen tetragonal faz
K_I, K_{II}, K_{III}	Mod I, Mod II, Mod III gerilme yoğunluk faktörleri
K_Q	Şartlı K_{IC}
K_{IC}	Düzlem şekil değiştirme kırılma tokluğu
σ_{max}	Maksimum gerilme
σ_0	Ortalama gerilme
σ_f	Kırılma gerilmesi
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	x, y, z yönlerindeki gerilmeler
ρ	Çentik ucu yarıçapı
Θ	Çatlak ucundaki bir noktanın çatlak düzlemi ile yaptığı açı
E	Elastisite Modülü
γ_e	Elastik yüzey enerjisi
U_a	Bir levhada çatlağın oluşmasıyla elastik yüzey enerjisindeki değişim
U_γ	Çatlak yüzeylerinin oluşmasıyla elastik yüzey enerjisindeki değişim
U_0	Çatlak içermeyen yüklenmiş bir levhanın elastik enerjisi
P_Q	Uygulanan yük (kırılma tokluğu hesaplarında kullanılan yük)
P	Yük
c	Çatlak uzunluğunun yarısı
a	Sertlik diagonal uzunluğunun yarısı

2. Kısaltmalar

H	Sertlik
HV	Vickers sertliği
HK	Knoop sertliği
S.E.	Su emme
SENB	Tek tarafı çentikli çubuk
SEVNB	Tek tarafı V çentikli çubuk
PSZ	Kısmen stabilize zirkonya
T	Tetragonal
M	Monoklinik
SS	Katı çözeltili
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
ATZ (ADZ)	Alümina disperse zirkonya
ZTA	Zirkonya ile toklaştırılmış alümina
Y-TZP	Yittria stabilize tetragonal zirkonya polikristalleri
XRD	X Işınları difraksiyonu
YK	Yer karosu
DK	Duvar karosu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Alüminyum hidroksitlerin termal ve hidrotermal değişimleri	6
Şekil 2.2. Alüminanın tane yapısı	8
Şekil 2.3. Alüminanın hegzagonal kristal yapısı ve kayma düzlemleri	8
Şekil 2.4. Bayer prosesi akım şeması	11
Şekil 2.5. Ticari olarak bulunan ince öğütülmüş karışık oksit tozu	17
Şekil 2.6. (a) 1200°C’de sinterlenmiş kısmen stabilize zirkonya ve (b) aynı malzeme solüsyonunun oksitleri homojenize etmek için 1650°C’de ısı işleme tabi tutulmuş halinin kıyaslandığı SEM mikrografları	18
Şekil 2.7. Toz üretim akım şeması	19
Şekil 2.8. Oksijen iyonlarının Zr^{4+} iyonları ile koordinasyonu	21
Şekil 2.9. İdeal ZrO_7 polihedronu	21
Şekil 2.10. (110) t- ZrO_2 kristal yapısında ZrO_2 gruplarının bir tabakası	22
Şekil 2.11. Kübik zirkonya yapısında ZrO_8 gruplarının bir katmanı	22
Şekil 2.12. Martensitik tetragonal-monoklinik faz dönüşümü için ısı işleme uğramış Baddeleyit’in SEM mikrografı	23
Şekil 2.13. ZrO_2 partiküllerinin alümina matriste dönüşümü ile oluşan martensitik ikizlenmeler (a) aydınlık alan görüntüsü (b) karanlık alan görüntüsü	25
Şekil 2.14. ZrO_2 -MgO faz diyagramının ZrO_2 ’ce zengin kesiti	27
Şekil 2.15. ZrO_2 - Y_2O_3 faz diyagramının düşük yittria bölümü	29
Şekil 2.16. ZrO_2 -CaO sistemine ait faz diyagramı	31
Şekil 2.17 Al_2O_3 - ZrO_2 ikili denge diyagramı	33
Şekil 2.18. Yer, duvar karosu ve sırlı granit akım ve atık kaynaklarının genel şeması	36
Şekil 2.19. Kırılma modları	38
Şekil 2.20. Bir çentik ve çatlak ucundaki gerilme yığılması	39

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.21. Dış etkiler tarafından bir iş yapılmadığı durumda sonsuz boyuttaki bir levhada çatlakın enerji dengesi	41
Şekil 2.22. (a) Eliptik çatlak tipindeki gerilim konsantrasyonu, (b) Romb çatlak tipindeki gerilim konsantrasyonu	42
Şekil 2.23. (a) Düzlemsel gerilim durumu, (b) Düzlemsel gerilim durumu, (c) Her iki durumun da gerçekleşmesi	43
Şekil 2.24. Dinamometrenin montaj metodu ve klips ölçüleri	45
Şekil 2.25. 3 tip kuvvet-çatlak açılma (P - V) grafiği	45
Şekil 2.26. K_{IC} 'nin saptanması için gerekli eğme numunesi	46
Şekil 2.27. ASTM Standardına göre I. Tip numune şekli	47
Şekil 2.28. ASTM Standardına göre II. Tip numune şekli	48
Şekil 2.29. ASTM Standardına göre III. Tip numune şekli	48
Şekil 2.30. ASTM Standardına göre IV. Tip numune şekli	49
Şekil 2.31.(a)Vickers,(b)Knoop sertlik ölçümünde kullanılan uç ve izleri	51
Şekil 2.32. Vickers sertlik testi ile oluşturulan sertlik izi ve çatlakları	52
Şekil 2.33. Fiber takviyeli seramik kompozitlerde çatlak köprüleşmesi	53
Şekil 2.34. ZrO_2 'de oluşan martensitik dönüşüm	54
Şekil 2.35. Al_2O_3 - ZrO_2 'ye ait TEM görüntüsü	54
Şekil 2.36. Yarı kararlı ZrO_2 partiküllerinin bir çatlakın elastik gerilim alanında gerilim kaynaklı dönüşümü	57
Şekil 3.1. Alcoa alüminasının XRD paterni	64
Şekil 3.2. Ukrayna DVS m- ZrO_2 'nin XRD paterni	66
Şekil 3.3. Tosoh TZ3Y t- ZrO_2 'nin XRD paterni	66
Şekil 3.4. ASTM E399 Standardına göre hazırlanacak numune	70
Şekil 3.5. Numunelere 10 kg yük uygulanarak elde edilen sertlik izleri ve çatlak uzunluk görüntüleri	78

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.1. Zirkonya ve zirkon katkılı alüminaya ait XRD paterni	79
Şekil 4.2. Monoklinik zirkonya, MgO ve CaO katkılı zirkonyalara ait XRD paterni	79
Şekil 4.3. Katkısız Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	81
Şekil 4.4. Monoklinik zirkonya katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	83
Şekil 4.5. Tetragonal zirkonya katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	85
Şekil 4.6. Zirkon katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	87
Şekil 4.7. Zirkon numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	88
Şekil 4.8. Zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	90
Şekil 4.9. Yer ve duvar karosu numunelerinin fiziksel özellikleri	91
Şekil 4.10. 1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 2.5 m-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni	95
Şekil 4.11. 1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 5 m-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni	96
Şekil 4.12. % 7.5 m-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni	97
Şekil 4.13. 1400°C’de sinterlenmiş m-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni	97
Şekil 4.14. 1500°C’de sinterlenmiş m-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni	98
Şekil 4.15. 1600°C’de sinterlenmiş m-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni	98
Şekil 4.16. % 5 t-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni	99
Şekil 4.17. % 7.5 t-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni	100

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.18. 1400°C’de sinterlenmiş %5-%7.5 t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni	100
Şekil 4.19. 1500°C’de sinterlenmiş %5-%7.5 t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni	101
Şekil 4.20. 1600°C’de sinterlenmiş %5-%7.5 t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni	101
Şekil 4.21. % 10 t-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni	102
Şekil 4.22. % 20 t-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni	102
Şekil 4.23. 1400°C’de sinterlenmiş %10-%20 t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni	103
Şekil 4.24. 1500°C’de sinterlenmiş %10-%20 t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni	103
Şekil 4.25. 1600°C’de sinterlenmiş %10-%20 t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni	104
Şekil 4.26. 1400-1500-1600°C’lerde sinterlenmiş %7.5 yittria stabilize t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni	104
Şekil 4.27. 1 saat süre ile sinterlenen %5 ve %7.5 zirkonya içeren zirkon katkılı numunelerin XRD paterni	105
Şekil 4.28. 4 saat süre ile sinterlenen %5 ve %7.5 zirkonya içeren zirkon katkılı alümina numunelerin XRD paterni	106
Şekil 4.29. 1 ve 4 saat süre ile sinterlenen % 5 zirkonya içeren zirkon katkılı alümina numunelerin XRD paterni	107
Şekil 4.30. 1 ve 4 saat süre ile sinterlenen %7.5 zirkonya içeren zirkon katkılı numunelerin XRD paterni	107
Şekil 4.31. 1600°C’de 1 ve 4 saat süre ile sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin XRD paterni	108
Şekil 4.32. Yer ve duvar karosu numunelerinin XRD paterni	109

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.33. Katkısız alümina numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi	112
Şekil 4.34. Monoklinik zirkonya katkılı alümina numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri	113
Şekil 4.35. Tetragonal zirkonya katkılı alümina numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri	114
Şekil 4.36. Zirkon katkılı alümina numunelerinin artan sinterleme süresi ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi	115
Şekil 4.37. Zirkon numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi	116
Şekil 4.38. Zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin artan sinterleme süresine bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi	117
Şekil 4.39. Yer ve duvar karosu numunelerinin kırılma tokluğu	118
Şekil 4.40. 1400°C'de sinterlenen katkısız alümina numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüsü	122
Şekil 4.41. 1500°C'de sinterlenen katkısız alümina numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüsü	123
Şekil 4.42. 1600°C'de sinterlenen katkısız alümina numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüsü	123
Şekil 4.43. 1400°C'de sinterlenen katkısız alümina numunesinin noktasal analiz sonuçları	124
Şekil 4.44. 1500°C'de sinterlenen katkısız alümina numunesinin noktasal analiz sonuçları	125
Şekil 4.45. 1600°C'de sinterlenen katkısız alümina numunesinin SEM görüntüsü	126
Şekil 4.46. 1600°C'de sinterlenen katkısız alümina numunesinin SEM görüntüsü	126
Şekil 4.47. 1600°C'de sinterlenen (a ve b) %2.5, (c ve d) % 5 ve (e ve f) % 7.5 m-ZrO ₂ katkılı alümina numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri	127

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.48. 1600°C'de sinterlenen % 2.5 m-ZrO ₂ katkılı alümina numunesinin noktasal analiz sonuçları	128
Şekil 4.49. 1600°C'de sinterlenen % 5 m-ZrO ₂ katkılı alümina numunesinin noktasal analiz sonuçları	130
Şekil 4.50. 1600°C'de sinterlenen % 7.5 m-ZrO ₂ katkılı alümina numunesinin noktasal analiz sonuçları	131
Şekil 4.51. 1600°C'de sinterlenen (a ve b) %5, (c ve d) % 7.5 t-ZrO ₂ ve (e ve f) %7.5 ys t-ZrO ₂ katkılı alümina numunesi kırık yüzey SEM görüntüleri	132
Şekil 4.52. 1600°C'de sinterlenen (a, b ve c) %10 t-ZrO ₂ ve % 20 t-ZrO ₂ (d, e ve f) katkılı alümina numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri	133
Şekil 4.53. 1600 °C 'de sinterlenen % 5 t-ZrO ₂ katkılı alüminanın noktasal analiz sonuçları	134
Şekil 4.54. 1500 °C 'de sinterlenen % 20 t-ZrO ₂ katkılı alüminanın noktasal analiz sonuçları	135
Şekil 4.55. 1600°C'de, (a ve b) ½ , (c ve d) 1 (e) 2 ve (f) 4 saat süre ile sinterlenen zirkon katkılı alümina numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri	137
Şekil 4.56. 1600°C'de 2 saat süre ile sinterlenen (a ve b) %5, (c ve d) %7.5 zirkon katkılı alümina numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri	138
Şekil 4.57. 1600°C 'de ½ saat sinterlenen % 2.5 zirkon katkılı alümina numunelerinin noktasal analiz sonuçları	139
Şekil 4.58. 1600°C'de 1 saat sinterlenen % 2.5 zirkon katkılı alümina numunelerinin noktasal analiz sonuçları	140
Şekil 4.59. 1600°C'de 2 saat sinterlenen % 2.5 zirkon katkılı alümina numunelerin noktasal analizleri	141
Şekil 4.60. 1600°C'de 2 saat sinterlenen % 5 zirkon katkılı alümina numunelerinin noktasal analiz sonuçları	142
Şekil 4.61. 1600°C'de 2 saat sinterlenen % 7.5 zirkon katkılı alümina numunelerinin noktasal analiz sonuçları	143

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.62. 1500 °C’de sinterlenen zirkonun değişik büyütmelelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri.	144
Şekil 4.63. 1600 °C’de 2 saat süre ile sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunesinin kırık yüzey SEM görüntüleri	146
Şekil 4.64. 1600°C’de 2 saat sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin EDS analizleri	147
Şekil 4.65. Yer karosu numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri	149
Şekil 4.66. Duvar karosu numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri	150

RESİMLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Resim 3.1. Üç nokta eğme dayanımı test düzeneği	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1 Alümina seramiklerin kullanımı ve özellikleri	5
Çizelge 2.2 Alüminyum hidroksitlerin değişim koşulları	7
Çizelge 2.3 Zirkon ve zirkonya üretimi için hammaddeler	16
Çizelge 2.4 Zirkonya polimorflarına ait latis parametreleri	20
Çizelge 2.5 Alümina, Y-TZP ve ZTA'nın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri	33
Çizelge 2.6 Zirkonya ile toklaştırılmış alüminanın (% 85 Al ₂ O ₃ + % 15 ZrO ₂) bazı fiziksel ve mekanik özellikleri	34
Çizelge 2.7. Seramik karoların ISO 13006'ya göre gruplandırılması	36
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin özellikleri	65
Çizelge 3.2. Numunelerin kodları, bileşimleri, sinterleme sıcaklık ve süreleri	72
Çizelge 4.1. Katkısız Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları	80
Çizelge 4.2. Monoklinik zirkonya katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları	82
Çizelge 4.3. Tetragonal zirkonya katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	84
Çizelge 4.4 Zirkon katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	86
Çizelge 4.5 Zirkon numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	89
Çizelge 4.6. 1600 °C'de sinterlenmiş zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerinin sinterleme süresine bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	89
Çizelge 4.7 Yer ve duvar karosu numunelerinin fiziksel özellikleri	92

Çizelge 4.8. Numunelerin sinterleme sıcaklığına, katkı cinsine ve miktarına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri	93
Çizelge 4.9. Numunelerin sinterleme sıcaklığına, sinterleme süresine, katkı cinsine ve miktarına bağlı olarak değişen kırılma tokluğu değerleri	110
Çizelge 4.10. Katkısız alümina numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi	112
Çizelge 4.11. Monoklinik zirkonya katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığına ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi	112
Çizelge 4.12. Tetragonal zirkonya katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığına ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi	114
Çizelge 4.13. Zirkon katkılı numunelerin artan sinterleme süresi ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi	115
Çizelge 4.14. Zirkon numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi	116
Çizelge 4.15. Zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerinin artan sinterleme süresine bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi	117
Çizelge 4.16. Yer ve duvar karosu numunelerin kırılma tokluğu değerleri	118

1. GİRİŞ

Seramikler oldukça yüksek mukavemet özelliklerine, yüksek ergime sıcaklığına sahip olup elektrik ve ısıyı iyi yalıtır ve çok ağır ortamlarda bile kimyasal olarak kararlıdır. Bu özellikleri seramik malzemeleri birçok mühendislik tasarımı için vazgeçilmez kılar. Seramikler birçok kullanım alanına ek olarak insan vücudunda yapay kemik, protez gibi implant malzeme olarak da kullanılmaktadır. Fakat seramikler aynı zamanda çok gevrek malzemelerdir ve düşük çatlak ilerlemesi direncine sahiptirler. Bu durum, bu malzemelerin kullanımını engelleyen en önemli faktörlerden birisidir.

Bu çalışmanın temelini, seramik malzemeler arasında çok önemli bir yere sahip olan alüminanın tokluğunun artırılması için zirkonya ile toklaştırma işlemlerinde; farklı oranlarda zirkon ($ZrO_2.SiO_2$), saf zirkonya (monoklinik) ve stabilize edilmiş zirkonya (tetragonal) katkılarının mekanik özelliklere ve özellikle kırılma tokluğuna olan etkilerinin geniş çapta araştırılması oluşturmaktadır.

Uzun yıllar, seramiklerin performansı tam ölçekli testlere dayalı olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, kırılma toklukları her zaman bilimsel ilgi alanında olmamıştır. Geniş ölçekli kırılma tokluğu çalışmaları 1980'lerin sonunda başlamıştır. Yapılan literatür araştırmaları göstermektedir ki; seramik malzemelerin kırılma tokluğunun değerlendirilmesinde bugüne kadar belirli tek bir metod kullanılmamıştır. Indentasyon yöntemi, tek tarafı çatlaklı çubuk (SENB), tek tarafı V çentikli çubuk (SEVNB) gibi yöntemler kullanılmıştır. Ayrıca seramiklerin kırılma tokluğunun belirlenmesinde diğer yöntemlere göre daha kolay olduğundan indentasyon yönteminin daha çok tercih edildiği görülmüştür.

ASTM E399 standardına göre, tek tarafı çatlaklı çubuk şeklindeki numunelerden elde edilen kırılma tokluğu değerleri, malzemedeki herhangi bir parçanın kullanıldığı ortamda, içerisinde keskin bir çatlakın bulunması durumunda nasıl bir davranış göstereceğini belirlemede çok önemli bir yere sahiptir. Dolayısıyla bu tez çalışmasında özellikle odaklanılan nokta zirkonya ile toklaştırılmış alümina esaslı seramiklerin ve

geleneksel seramikler sınıfına giren yer ve duvar karosunun kırılma tokluklarının ASTM E399 Standardına göre belirlenmesi olmuştur.

Seramik malzemeler birçok üstün özelliklerinin yanında gevrek malzemelerdir ve kırılmaya karşı hassasiyetleri en büyük problemdir. Alümina esaslı seramiklerin kırılma toklukları zirkonya ilavesi ile artırılabilir. Zirkonya'nın kübik, monoklinik ve tetragonal olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Bu farklı kristal yapıların toklaştırma mekanizması üzerindeki etkileri değişmektedir. Zirkonya; zirkon ($ZrO_2.SiO_2$) ve baddeleyit (içinde safsızlık bulunan monoklinik ZrO_2) olmak üzere iki kaynaktan elde edilir.

Tez çalışmasında, alümina'nın toklaştırılması konusunda zirkon ($ZrO_2.SiO_2$), tetragonal zirkonya ve monoklinik zirkonya'nın farklı oranlarda kullanılmasının, slip döküm ile şekillendirmenin ve farklı sıcaklıklarda sinterleme işleminin nasıl sonuçlar vereceği geniş kapsamlı olarak incelenmiştir. Özellikle bu seramik malzemelerin kırılma tokluğunun hesaplanmasında ASTM E399 Standardının kullanılması bakımından tez çalışmasından önemli sonuçlar elde edildiği düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Alümina

Alüminyumun en önemli oksidi Al_2O_3 formülü ile gösterilen alüminadır. Alüminyum yer kabuğunda yaygın olarak (3.sırada) rastlanan bir element olup, yer kabuğunun yaklaşık olarak % 7.45'ini oluşturmaktadır. Alüminyum daha çok alümino silikat halinde bulunur. Doğada serbest oksit halinde çok ender bulunmakta, hidrate alüminyum oksit mineralleri ($Al(OH)_3$, $AlO.OH$) şeklinde ise dünyanın pek çok yerinde çıkarılmaktadır. Alüminyum hidroksitlerin isimlendirilmesinde genellikle hegzagonal sıkı paket yapılar α işareti ile, kübik yapı da γ işareti ile gösterilir.

Hegzagonal sıkı düzende paketlenmiş yapıya sahip olan Al_2O_3 alüminyumun tek kararlı oksiti olup korundum olarak adlandırılır ve seyrek olarak metamorfik ile katılmış kayalarda rastlanabilir.

Alümina, seramik malzemelerin büyük bir kısmında ana fazlardan birisidir. 3.98 gr/cm^3 yoğunlukta olup, sertliği Mohs ölçeğinde 9'dur. Alümina amfoterik özellikte olduğundan hem asit hem de alkalilere karşı aynı direnci gösterir (Kınıkoğlu 1992).

Ergime noktası $2000 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$ olan alümina, vasat sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden bir tanesidir.

Isıl şok dayanımı iyi olmakla beraber karbür ve nitrürler kadar mükemmel değildir. Suda ve eğer iyi kalsine edilmiş ise hem mineral asitlerinde ve hem de bazlarda çözünmez. HF'e karşı da dayanıklıdır.

Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısıl kararlılık ve korozyona dayanımı gibi üstün özellikleri yanı sıra düşük maliyeti alümina tüketimini artırmaktadır.

2.1.1. Alümina Esaslı Seramiklerin Kullanım Alanları

Değişik modifikasyonlarda alüminalar olmasına rağmen, ticari kullanım alanına sahip olanı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ' tür. Alümina seramiklerin özelliği içerdikleri alümina miktarının artmasıyla iyileşir. En arzu edilen kullanım %90 ve daha çok alümina içeriğidir. Alüminaya katkılar birçok nedenden dolayı yapılmaktadır. Bu nedenler şu şekilde sıralanabilir; (a) üretim koşullarına karşı parça boyut toleransını arttırarak üretimi kolaylaştırmak, (b) sinterleme sıcaklığını düşürmek, (c) ucuz ve düşük saflıkta alümina kullanmak, (d) presleme ve şekillendirme reolojisini kolaylaştırmak ve (e) son parça özelliklerini iyileştirmektir (Emrulloğlu 2002).

Ülkemizde de Seydişehir Alüminyum İşletmeleri'nde özellikle elek altı olarak tabir edilen alümina tam alfa yapısına dönüşmemiş ve özellikle Na içeriği yüksek olduğundan doğrudan yapısal seramik uygulamalarında kullanılamamaktadır (Palacı 2001).

Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretimindeki imkânların gelişmesi ve araştırmalardan oluşan bilgi birikimi sonucu günümüzde alüminanın kullanım alanı önemli miktarda artmıştır. Bugün alümina özellikle yüksek sıcaklık fırınlarında geniş çapta kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik klavuzu olarak ayrıca, elektronik endüstrisinde, zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde kullanılmaktadır. Alümina seramiklerin kullanımı ve özellikleri ile ilgili olarak gerekli bilgiler Çizelge 2.1' de verilmiştir (Erkalfa vd. 1994).

Alüminanın yüksek sertliği ve mekanik dayanımı çalışma esnasında aşınmaya maruz kalan makina elemanları ve mühendislik malzemeleri şeklinde olan kullanımını ön plana çıkarmıştır. Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında pompa salmastraları, musluk ve vana contaları tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, tarım sektöründe kullanılan basınçlı sulama ve ilaçlama nozülleri, metalleri taşlamada

kullanılan seramik taşlama diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanları sayılabilir.

Kullanım alanlarına göre dağılım verilecek olursa; refrakter (%55), buji (%15), aşındırıcı (%15), seramik (%10), ve diğerleri (%5) olarak sıralanabilir (Palacı 2001).

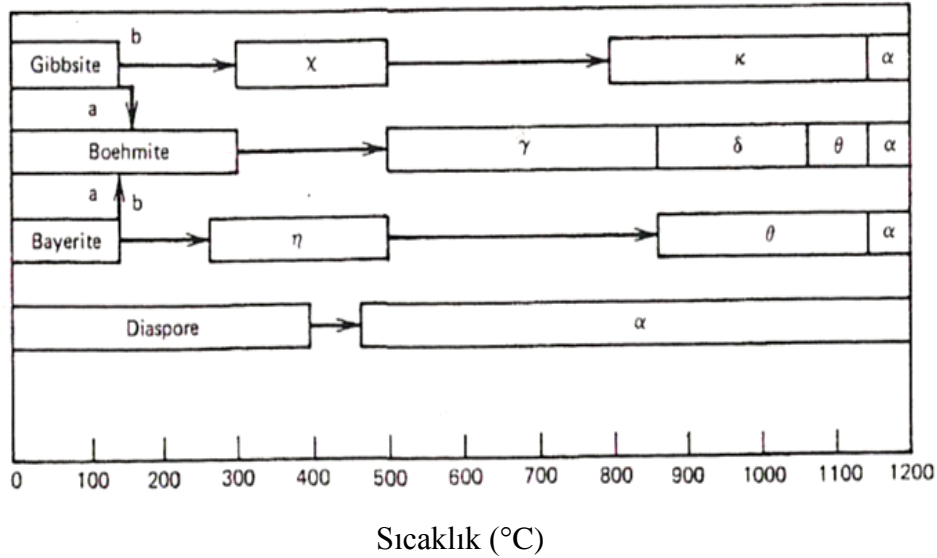
Çizelge 2.1 Alümina seramiklerin kullanımı ve özellikleri (Erkalfa vd. 1994)

Alümina(%)	Kullanım/Parça	Özellikler
99.9	Aydınlatma ve reaktör teknolojisinde akkor tüpleri	Transparantlık Yüksek sıcaklığa direnç Na buharına kimyasal direnç
99.8	Tıbbi implantlar Krozeler İzasyon boruları	Kimyasal direnç Sınırlı porozite ve yüzey özellikleri Mukavemet
99.5	Altıklar İzasyon malzemeleri Yüksek voltaj iletkenleri Kaplamlar Vakum anahtar tüpleri Makine parçaları Kesici aletler Kağıt Kılavuzları Eğilme nozülleri	Yüksek sıcaklığa iyi direnç Mukavemet Elektriksel direnç Kimyasal direnç Düşük dielektrik sabiti Metallere katılabilme Aşınma direnci Sertlik Yüzey kalitesi
99.1-96.6	Pompalar, armatürler, sızdırmazlık diskleri, pistonlar	Aşınma direnci Korozyon direnci Yüzey kalitesi
β -Al ₂ O ₃	Na-S bataryalarında katı elektrodlar	İyon iletkenlik kabiliyeti

2.1.2. Alümina'nın Yapısı ve Minerolojik Özellikleri

Alüminyum hidroksitlerin ısıtılmasında oluşan fazların genel adı "alümina" olup, 1000°C nin altındakilere "aktifleştirilmiş alümina" denir. 1150 °C' nin üzerindeki ısıtılmalarda ise kalsine edilmiş α -Al₂O₃ (korundum) oluşmaktadır. Bu iki sıcaklık arasındaki fazların adı "kalsine edilmiş β - Al₂O₃" olarak kabul edilmiştir. Kalsine edilmiş α alüminaya belirli işlemler uygulanarak "kesme (tabular) alümina" ve "erimiş (fused) alümina" elde edilebilmektedir. Şekil 2.1' de alüminyum hidroksitlerin termal ve hidrotermal değişimleri verilmiştir (Kurt 1999).

Araştırmalar göstermiştir ki, fazların dönüşüm sırası ve cinsi başlangıç malzemesinin fazına, dönüşüm sıcaklığı ise atmosferdeki havanın nem miktarına ve malzeme içerisindeki safsızlıklara bağlıdır Çizelge 2.2' de Bayerit ve Gibsite ait (A ve B yolları için) termal ve hidrotermal değişim koşulları özetlenmiştir (Maczura et al. 1987).



Şekil 2.1. Alüminyum hidroksitlerin termal ve hidrotermal değişimleri (Maczura et al. 1987)

Bayer trihidratı kolayca böhmite, eta, teta ve alfa alüminaya dönüşür. Hidrotermal böhmit önce gama, delta, teta ve alfa alüminaya çevrilir. Bu isimlendirmeler X ışınları difraksiyonunda elde edilen değişik spektrumlara göre verilmiştir (Maczura et al. 1987). Diaspor ~500 °C' de termodinamik olarak kararlı bir şekilde α -Al₂O₃ ' ü oluşturmaktadır. Gibsite veya bayerit son derece yavaş ısıtılırsa ~300°C' de suyunu terk

etmektedir. Bu yolla işleme giren bu madde, $\text{Chi-Al}_2\text{O}_3$ ' ü ve bu form da yaklaşık 800 °C' de $\text{Kappa-Al}_2\text{O}_3$ formunu meydana getirir. Daha sonra 1300 °C civarında çok yavaş işlenerek alümina elde edilir. Bu iki form, hidrotermal şartlar altında önce böhmit sonra diaspora dönüştürülebilmektedir (Palacı 2001). Erime noktasına kadar en kararlı faz hegzagonal kafes yapısına sahip $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ olmasına rağmen, çeşitli katı çözeltileriyle ve diğer oksitlerle oluşan reaksiyonlar neticesinde değişik spinel ve diğer fazlar ile kafes yapıları da olabilmektedir. Bunlar; α -, β -, γ -, θ -, κ -, χ - Al_2O_3 şeklinde gösterilmektedir. Ancak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ endüstriyel kullanımda en fazla uygulaması olanıdır, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ koordinasyon sayısı 6 ve valansı 3' tür, birim kristal kafesinde taban yüzeyindeki atomlar arası mesafe 0.4758 nm ve kafes yüksekliği ise 1.2991 nm dir.

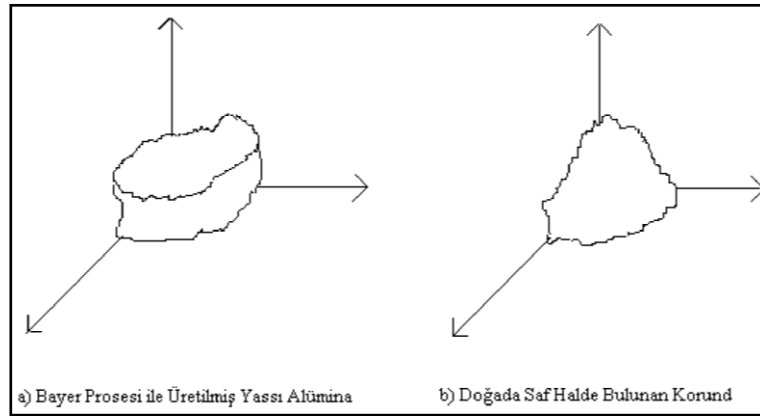
Çizelge 2.2 Alüminyum hidroksitlerin değişim koşulları (Maczura et al. 1987)

Şartlar	Dönüşüm Yolları	
	A	B
Basınç	>1 atm	1 atm
Atmosfer	Nemli	Kuru
Isıtma Hızı	> 1K/min	<1K/min
Tane Boyutu	>100 μm	<10 μm

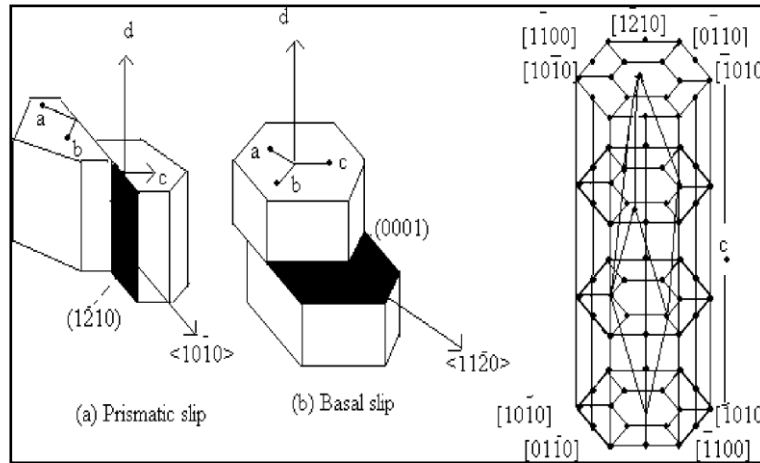
Alüminanın özellikleri doğrudan kristal yapıları ile ilişkilidir. Bayer prosesi ile elde edilen α alüminaların kristal yapıları ince hegzagonal plakalar ve nadir olarak üç köşeli plakalar halindedir. Plakaların kalınlığı değiştikçe kristal düzlemlerinde de değişiklikler olur. Kristallerin habit düzlemleri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

Klasik Bayer işlemiyle üretilmiş alüminaların tane şekilleri Şekil 2.2' de görüldüğü gibi plaka halinde olurken, doğada saf halde bulunan korund minerallerinin tane şekli ise tek kristalli blok halinde olmaktadır. Bu sayede aşındırıcı olarak da kullanılmaktadır. Daha önce de değinildiği gibi alfa-alüminadan yapılan seramikler (yüksek gerilim direnci, yüksek sıkıştırma direnci, yüksek sıcaklıklara dayanım, yüksek dielektrik direnci yüksek ısı geçirgenlik, ısıl şoka dayanıklılık, kimyasallara dayanıklılık ve sert aşındırıcı bu gibi) üstün özellikleriyle tercih edilmektedir.

Bu üstün özelliklerin asıl sebebi de kristal kafes yapısındanadır. α - alüminanın en genel yapısı hegzagonal sıkı paket yapıda bulunmasıdır. Alüminyum atomları Şekil 2.3' te olduğu gibi hegzagonal kafesin köşelerinde yer alırken, oksijen atomları arayer atomları olarak kenarlara yerleşir. Alüminanın yüksek mukavemet değerlerine ulaşmasında bu hegzagonal sıkı paket yapısından kaynaklanmaktadır. Deformasyonun gerçekleşeceği sınırlı kayma düzlemi vardır. Deformasyon, başlıca kayma ve ikizlenme yolu ile olmaktadır (Kırk 1974).



Şekil 2.2. Alüminanın tane yapısı (Kırk 1974)



Şekil 2.3. Alüminanın hegzagonal kristal yapısı ve kayma düzlemleri (Kırk 1974)

2.1.3. Alümina'nın Mekanik Özellikleri

Alfa-alümina, geleneksel porselen ve diğer tek oksitli seramik malzemelere (BeO, CaO, MgO, TiO₂, ZrO₂ v.b) göre gerek tek kristalli gerekse sinterlenmiş polikristal halde

daha üstün mekanik özelliklere sahiptir. Alüminanın öğütme için bilinmesi gereken en önemli özelliği sertliğidir. Alüminanın tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden biri bu özelliğidir. Sertlik; yapının sınırlı bir alanına konsantre olmuş dışsal mekanik kuvvetin batma etkisine karşı yapı yüzey tabakasının direnci olarak tanımlanmaktadır. İlk zamanlarda Mohs skalası olarak kullanılan sertlik ölçü birimi yerine, günümüzde batırma ucu şekline bağlı olarak Vickers, Knoop, Tukon ve Rockwell cinsinden ifade edilen sertlik birimleri kullanılmaktadır (Palacı 2001).

Yüksek elastisite modülüne (≈ 400 GPa) ve sertliğe sahip olan alümina, kırılman olduğundan zirkonya katkısı ile tokluğu artırılmaktadır (Kınıkoğlu 1992, Geçkinli 1991).

2.1.4. Bayer Prosesine Alümina Göre Üretimi

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

2.1.4.1. Hammadde Hazırlama Bölümü

Bayer Sürecinin (Şekil 2.4) ekonomik olabilmesi için boksitin silis modülü ya 7 ya da 7' den büyük olmalıdır. Bu modüle göre hazırlanmış boksit cevheri kırıldıktan sonra yaş öğütme bunkerlerine gönderilir. Bilyeli değirmenlerde, hazırlanmış taze NaOH çözeltisiyle birlikte öğütmeye tabi tutulur.

2.1.4.2. Otoklav ve Kırmızı Çamur Hazırlama Bölümü

Karıştırıcılar, ön ısıtıcılar ve seyreltme karıştırıcılarında oluşan bu bölümün amacı, boksitteki Al_2O_3 'ü sodyumla sıvı faza geçirmektir. İstenilen saflıktaki sodyum alüminat

çözeltisi dekompozisyon bölümüne alınır. Katı faza (kırmızı çamura) ise yıkama işlemi uygulanarak atık barajına nakledilir. Çamur, ön ısıtıcılarda ısıtıldıktan sonra otoklavda basınç altında (36 atm) ve indirekt buharla (235 °C) ısıtılarak reaksiyona sokulur. Burada boksitteki Al₂O₃, sodyum alüminat olarak sıvı faza geçer ve diğer bileşikler (demir, titanyum ve kalsiyum oksitler) katı halde kalırlar. Daha sonra ayrıştırıcılarda çözeltinin sıcaklığı ve basıncı düşürülür. Seyreltme karıştırıcılarında ise çözeltinin konsantrasyonu, çökmeyi kolaylaştıracak değere ayarlanır ve çözelti kırmızı çamur çöktürme tanklarına alınır. Çöktürme işleminden sonra alt kısımda kalan kırmızı çamur yıkanarak atık barajına pompalanır.

2.1.4.3. Ayrışma ve Hidrat Filtrasyonu Bölümü

Bu bölümde, işleme hazır hale getirilen alüminat çözeltisi aşılama hidratıyla [Al(OH)₃] karıştırılır. Bu ürün, çöktürülüp filtre edildikten sonra kalsinasyon bölümüne sevk edilir.

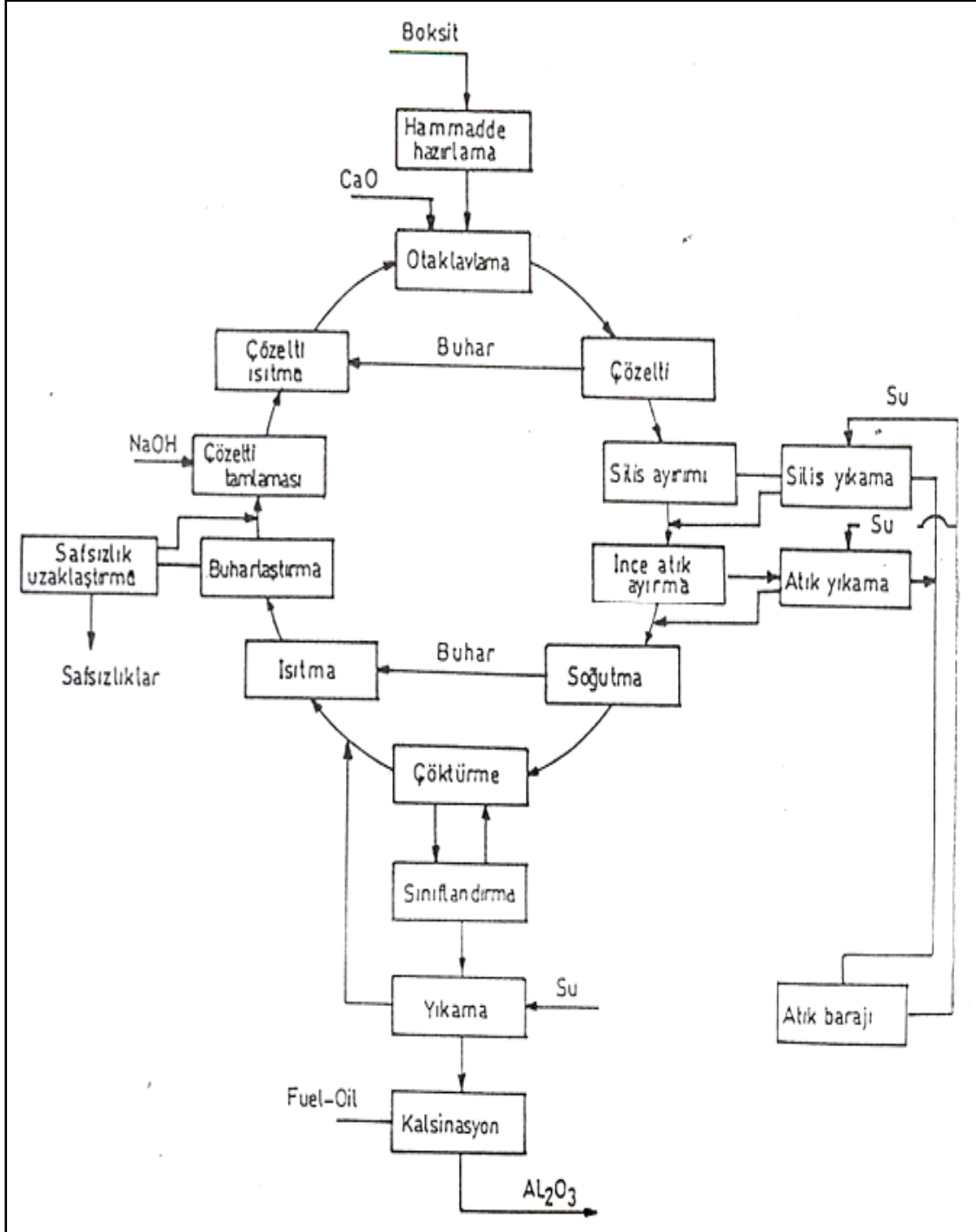
2.1.4.4. Buharlaştırma Bölümü

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

2.1.4.5. Kalsinasyon Bölümü

Yıkanmış hidrat, döner fırında 1250 °C' de ısıl işleme tabi tutulur. Sistemdeki su uzaklaştırılır ve alümina 1000 °C' de fırından çıkar. Döner soğutucularda soğutulduktan sonra alümina depolarına sevk edilir. Üretilen 1 ton alümina veya 0.5 ton alüminyum metaline karşılık yaklaşık olarak 1 ton kırmızı çamur açığa çıkar. Başka bir ifadeyle Bayer Prosesi ile işlenen her 1 ton boksitin yaklaşık olarak % 40' ı kırmızı çamur olarak atık formuna gelmektedir. Giderek artan alüminyum metali üretiminde kırmızı çamur

olarak bu endüstrinin en önemli problemidir. Bu atık kostik soda ve alüminyum kaybına neden olduğu gibi, güneş ışığında kuruyup rüzgârla uçarak havayı kirletme ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Büyük miktarlarda açığa çıkan çamurun depolanması da ayrı bir sorundur (Akgün 2003).



Şekil 2.4. Bayer prosesi akım şeması (Akgün 2003)

2.1.5. Alümina'nın Sinterlenmesi

Alümina tozları, tam yoğunluğa hava veya hidrojen atmosferi altında sinterlenebilmektedir. Genelde tane sınırı yayınması ile kontrol edilen boşluk hareketi ile yoğunlaşmaktadır, fakat sinterlemede yüzey yayınması esas etken olmaktadır. Tane boyutu, süre, sıcaklık, paketlenme yoğunluğu, katkıları ve ısıtma hızı gibi değişkenler sinterlemeyi etkilemektedir. Bunlara ilaveten %1 kadar MgO veya NiO katkısı sinterlemede tane büyümesine engellemektedir (Palacı 2001).

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

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

Sinterlemede yapıdaki safsızlıklardan dolayı çatlaklar ve diğer hatalar oluşmaktadır. Bunun yanında sinterlemedeki ısıl ve yoğunluk gradyanları en önemli hata oluşum nedenleridir. Büyük olan kümeler, çatlak, inklüzyon ve paketlenme hataları sinterleme sırasında daha da büyümektedir. Hata boyutu 10-30µm'ye kadar büyüdüğünde yapının mukavemetini etkileyecek kritik boyuta gelmiş olur (Palacı 2001).

2.1.5.1. Alümina'nın Sinterlenmesinde Kullanılan Katkılar

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

Katkıların ilavesi sonucu şu dört etki oluşur (Erkalpa vd. 1994);

- 1) MgO katkısı yoğunlaşmayı artırır, tane büyümesini önler
- 2) TiO_2 katkısı yoğunlaşmayı artırır, tane büyümesini kolaylaştırır
- 3) Ni_2O_3 katkısı yoğunlaşmayı zorlaştırır, tane büyümesini önler
- 4) SiO_2 katkısı yoğunlaşmayı zorlaştırır, tane büyümesini kolaylaştırır.

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

Cr_2O_3 ilavesiyle oluşan katı eriyikte; Al^{+3} 'ün yerini Cr^{+3} almaktadır. Bu değişimle oluşan kompozisyonlardan dolayı tüm yayınma akışları etkilenmektedir. Fazlar arasındaki sınırdaki gözenek oluşumu ile sınırın hareketi zorlaştığı için tane büyümesi önlenmektedir. Cr_2O_3 ' in Al_2O_3 ' ya yayılarak oluşturduğu homojenizasyon ancak sinterlemenin ilk safhalarında baskın olduğu ve küçük taneli yapılarda homojenizasyonun daha iyi olduğu bildirilmektedir (Palacı 2001). Farklı sıcaklıklarda (1450 °C-1550 °C) sinterleme sonucu % 0.5-1.5 arasında yapılan Cr_2O_3 katkısı alümina ile katı eriyik yaparak tane büyümesini engellediği ve sinterlemeyi güçleştirdiği sonucuna varılmıştır. 1450 °C de yapılan sinterlemede homojen mikroyapı görülmesine rağmen, saf alüminaya göre yoğunluğu düşürdüğü belirtilmiştir (Erkalpa vd. 1994).

Yamaguchi; % 90 ya da daha fazla Cr_2O_3 içeren $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ seramiklerin bağıl yoğunluklarının karbon tozu içerisinde sinterlendikleri zaman % 95'e kadar yükseldiğini göstermiştir (Hirata et al. 2000). Bir başka çalışmada az miktarda (%2) Cr_2O_3 eklendiğinde alüminanın sertlik ve elastisite modülünün yükseldiği ve bununla birlikte kırılma mukavemetinin azaldığı belirtilmiştir (Riu et al. 2000).

MnO_2 katkısının şu şekilde sinterlemeyi artırdığı belirtilmektedir; MnO_2 , alümina ile katı eriyik yaparak, oluşturduğu oksijen boşlukları sayesinde yayınmayı kolaylaştırır ve yoğunlaşmayı artırır. Bu boşlukların oksijen tarafından doldurulmaması için oksijen kısmi basıncının düşük olması gerektiği belirtilmektedir. % 0.5 -1.5 MnO_2 ilavesi ile yapılan sinterleme çalışmasında, 1450 °C' ye yapılan sinterlemelerde saf alüminada yoğunluk % 93 iken, MnO_2 katkılılarda % 97 yoğunluğa ulaşıldığı bunun üzerindeki sıcaklıklarda yapılan sinterlemelerde yoğunluğun iyileşmeyip aşın tane büyümesi olduğu bildirilmektedir (Erkalfa vd. 1994) .

TiO_2 ilavesi yapıldığında Ti atomları Al atomlarının yerini alarak alümina içerisinde çözülür. Böylece, katı eriyik Al atomlarının hareketini zorlaştırmaktadır. Artan hacimsel latis yayınımları ile sinterleme ve tane büyümesi artmaktadır. Ağırlıkça % 3' lük TiO_2 katkısının 1350°C ve daha üstündeki sıcaklıklarda sertlikte önemli bir artışa neden olduğu ve bu sıcaklıkta teorik yoğunluğun sağlandığı belirtilmiştir. TiO_2 , MnO_2 katkısı ile karşılaştırıldığında TiO_2 'nin tane büyümesini daha etkili olarak ilerlettiği sonucuna varılmıştır (Erkalfa vd. 1998).

ZrO_2 ile Al_2O_3 karışımının tane çapları daha küçük olmaktadır, ancak tane büyümesi önlenirken sinterlenme de engellenebilmektedir. %10 ZrO_2 ilavesi ile alüminanın tane büyümesinin önemli ölçüde etkilendiği bildirilmektedir. %15 ZrO_2 ilavesi ile 1550 °C' de yapılan sinterlemede %3.94 gözenek ve 1-2 μm ortalama tane çapı olurken, 1600 °C' de 2-3 μm ortalama tane çapı ile yoğunlaşmanın arttığı ancak 1650°C' de yoğunlaşmanın artmayıp sadece tanelerin büyüdüğü belirtilmektedir (Palacı 2001).

2.2. Zirkonya

Zirkonya'nın araştırılması giderek artan sayıda bilim adamı ve araştırmacıların ilgisini çekmeye devam etmektedir ve mühendislik seramikleri için ticari olarak uygulanması artık mümkün olmaktadır.

Zirkonya ile ilgili en son gelişme, yeni jenerasyon seramiklerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesine imkan sağlayan dönüşüm toklaşmasıdır. Zirkonya'nın aynı zamanda oksijen seviye sensörü olarak kullanımı da özellikle hem yüksek sıcaklık fırınları hem de iç yanma motoru teknolojisinde yanma kontrolünde oldukça fazla ekonomik avantajlar vaad etmektedir.

Mineralin endüstriyel üretimi yılda yaklaşık 12.000 ton'a yükselmiştir ve tek ticari kaynak Güney Afrika'da bulunan Palabora'dadır. Bununla beraber oksit bir mineral bileşik olan zirkon, çok yaygın olarak bulunmaktadır ve ZrO_2 'nin başlıca kaynağıdır.

Zirkonya'yı tamamen verimli kullanmak için, oksitin özellikleri kübik stabilize edici oksitlerin ilavesi ile geniş ölçüde modifiye edilmektedir. Bunlar kısmen stabilize zirkonya (PSZ) veya oda sıcaklığından ergime noktasına kadar kübik yapıya sahip olan tamamen stabilize zirkonya oluşturmak için yeterli miktarlarda ilave edilebilmektedir.

Çeşitli miktarlarda, özellikle MgO, CaO ve Y_2O_3 gibi kübik stabilize edici oksitlerin ilavesi değişik özelliklere sahip seramik malzemelerin geliştirilmesine imkan sağlamaktadır. Cerium oksit gibi özel, nadir oksitlerin ilavesi ile malzemenin kullanım alanları genişlemektedir ve bu malzeme mühendislik seramiklerinin dizaynı için belirgin özelliklere sahip alışılmadık bir "tokluk" göstermektedir.

Zirkonya esaslı seramikler günümüzde mikroyapı dizaynının bileşim kontrolü, fabrikasyon rotası ve termal muamele ile mümkün olabildiği seviyelere kadar gelişmiştir.

2.2.1. Mineral Kaynakları

Zirkonyum elementi şistler, gnays, siyenit ve granit gibi volkanik kayalarda bulunur. Serbest oksit baddeleyit olarak, her zaman az miktarda hafnium oksit içeren ve silika ile bileşik oksit şeklindeki, Zirkon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) olarak bulunur.

Zirkon, ticari minerallerin en yaygın olanıdır. Orijinal olarak volkanik yataklar ile beraber, yüksek yoğunluğundan (4.6 gr/cm^3) dolayı doğal konsantrasyonu ve hava şartlarının kombinasyonu ile sahil kumlarında geniş sekonder yataklar olarak oluşumu mümkün olmaktadır. Genellikle yatakları rutil, monazit, ve garnet gibi diğer yoğun mineraller ile birlikte bulunur. Önemli ticari kaynakları Avustralya, Hindistan, Güney Afrika ve Amerika 'da bulunur ve büyük bölümü direkt olarak refrakter üretiminde kullanılır. Bununla birlikte, çok yaygın olarak bulunması ve fiyatı nedeni ile bu mineral üretim şekli aynı zamanda geniş ölçüde zirkonyanın arzu edilen saflığına bağlı olan zirkonyum kimyasalları için bir kaynaktır. Mineral kaynakları ve bunların kimyasal bileşimleri Çizelge 2.3.'de gösterilmiştir.

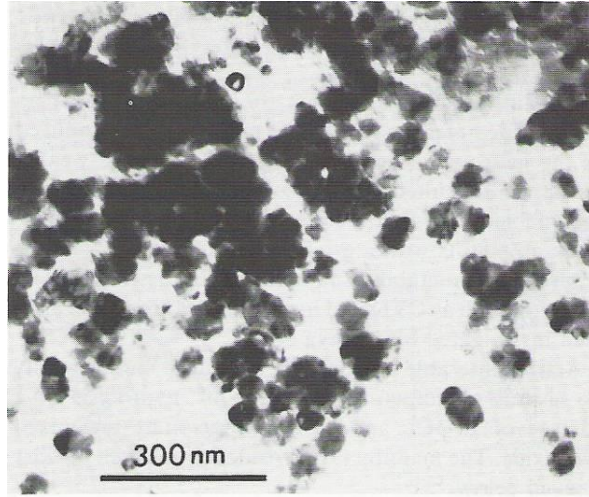
Çizelge 2.3 Zirkon ve zirkonya üretimi için hammaddeler
(Mining Annual Review 1985)

Kimyasal Analiz (Ağırlıkça, %)	Avustralya Zirkonu	Güney Afrika Foskor	Baddeleyit Foskor (Saflaştırılmış)
Zirkonya	66.90	96.00	>99.00
Silika	32.60	1.50	< 0.5
Titanyum Oksit	0.12	1.00	< 0.3
Demir Oksit	0.04	1.00	< 0.05
Alümina	0.43	–	–
Fosforik Anhidrit	0.007	0.20	<0.03

Baddeleyit, ZrO_2 , zirkondan daha az ölçüde dağıtılmaktadır ve genellikle % 1-1.5 silika ve demir oksit ile birlikte bulunur. Baddeleyit alümina ile beraber aşındırıcı üretiminde kullanılır ve aynı zamanda refrakter olarak uygulama alanı bulur (Kawata et al. 1986).

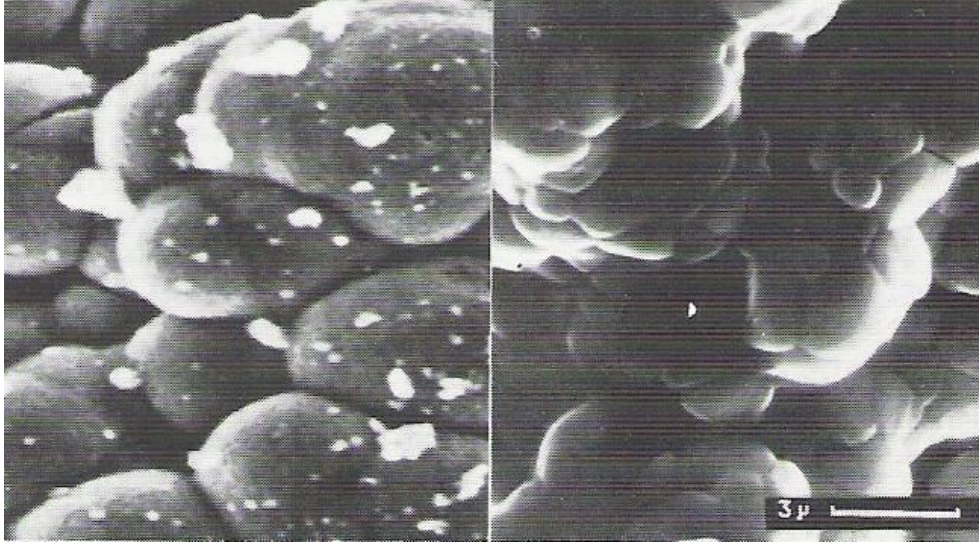
2.2.2. Kısmen veya Tamamen Stabilize Edilmiş Zirkonya

Sinter ürünün optimum elektriki ve mekanik özelliklerini gerektiren uygulamalar için çeşitli miktarlarda MgO, CaO ve Y₂O₃ gibi stabilize edici oksitler içeren ön tozlara ihtiyaç vardır. İdeal olarak stabilize edici katkı atomik skalada homojen olarak dağıtılmalıdır. Pratikte stabilize edici oksitin homojen olarak dağıtılması toz hazırlama metoduna bağlıdır; tam olarak homojen bir dağılım hidroksitlerin kontrollü olarak birlikte çöktürülmesi ile başarılabilir. Böyle bir toz Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Diğer toz proseslerinde stabilize edici oksit genellikle kalsinasyondan önce ilave edilir. Bu nedenle yitrium nitrat çözeltisi zirkonyaya ilave edilir ve 1200 °C’de kalsine edilir. Yitrium nitrat kalsinasyondan sonra zirkonyanın yüzeyinde ince partiküller şeklinde bulunabilmesi için zirkonya üzerine oksit kaplamak için dekompoze edilir. (Şekil 2.6.a)



Şekil 2.5. Ticari olarak bulunan ince öğütülmüş karışık oksit tozu
(Van de Graff and Burggraaf 1983)

Bu hazırlama ile, yitria uniform olarak dağılmadan önce, sonrasında 1600°C’nin üzerinde birkaç saat ilave bir kalsinasyon gerektiren homojen olmayan bir toz üretilir. Elde edilen toz, Şekil (2.6.b), sonuç olarak tozun “sinterlenebilirliği” ve “aktivitesi”nde bir düşüş ile tane boyutunda önemli bir artış gösterir.



(a)

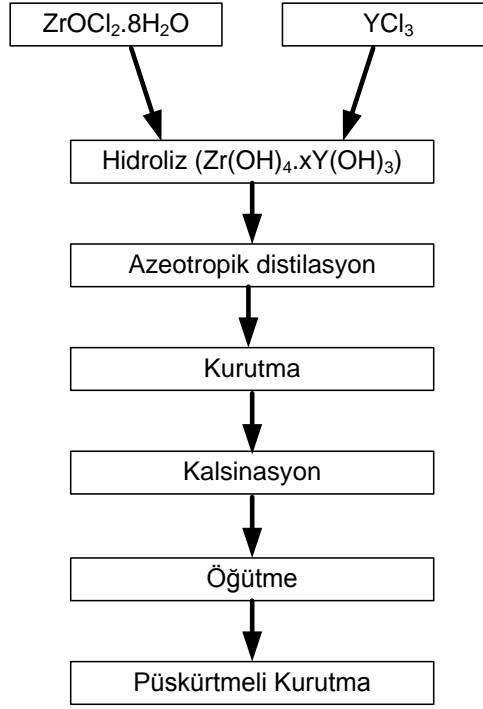
(b)

Şekil 2.6. (a) 1200°C’de sinterlenmiş kısmen stabilize zirkonya ve (b) aynı malzeme solüsyonunun oksitleri homojenize etmek için 1650°C’de ısıl işleme tabi tutulmuş halinin kıyaslandığı SEM mikrografları (Van de Graff and Burggraaf 1983)

İdeal toz bu nedenle henüz yüzey alanı düşük sıcaklıklarda bile sinterlemeye müsaade edebilecek kadar geniş, işlemeye ve preslemeye yeterli ölçüde büyük taneli olmalı ve uniform dağılmış anyonlara sahip olmalıdır. Hidroksitlerin çöktürülmesi için kimyasal metodlar Van de Graaf ve Burggraaf (1983) tarafından incelenmiştir ki onlar çok çeşitli metodlarla üretilmiş tozları karakterize etmişlerdir ve düşük sıcaklıklarda sinterleme için uygun, en aktif tozların aglomerelerin zayıf bir şekilde bağlı olduğu tozlar olduğu sonucuna varmışlardır. Bu da iyi sıkışma özellikleri ile sonuçlanır ve yüksek yoğunluklara imkan sağlar (1180 °C’de > % 95 ve 0.3μm tane boyutunda).

CVD ve hidrotermal oksidasyon gibi metodlarla ince aktif tozlar üretmek için alternatif metodlar Hori ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır (Hori et al. 1983).

Aktif, sinterlenebilir tozlar birçok üretici tarafından, genellikle $ZrOCl_2$ ve YCl_3 karışımının hidroksit karışımını çöktürmek için hidrolizi ile ticari olarak üretilmektedir. Böyle bir toz için üretim rotası Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. Toz üretim akım şeması (Hori et al. 1983)

Çöktürme boyunca doğru miktarı ve yitrium dağılımını elde etmek için ve genellikle 850-950°C’de gerçekleştirilen kalsinasyonda tozun kristallit boyutunu kontrol etmek için prosesin her aşamasında kontrol gereklidir. Püskürtmeli kurutma prosesi boyunca sonrasında bağlayıcılarla veya bağlayıcı olmadan zayıfça aglomere olmuş disperse toz elde etmek için öğütme yapılır.

2.2.3. Zirkonya’nın Kristal Yapısı

Zirkonya, monoklinik, tetragonal ve kübik fazlar olmak üzere üç iyi tanımlanmış polimorf gösterir (Garvie 1970). Aynı zamanda yüksek basınç ortorombik formunun bulunduğu da görülmüştür (Heuer and Lenz 1982).

Monoklinik faz yaklaşık 1170°C’ye kadar kararlıdır ve bu sıcaklıkta tetragonal faza dönüşür ve bu faz 2370°C’ye kadar kararlıdır ve bu sıcaklıktan 2680°C’deki ergime noktasına kadar kübik fazdadır. Kristallografik veriler Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Zirkonya polimorflarına ait latis parametreleri (Garvie 1970)

Kristal yapı	Latis parametresi, nm			Açı	Yoğunluk (g/cm ³)
	a	b	c		
Monoklinik	0.5156	0.5191	0.5304	98°9'	5.68
Tetragonal	0.5094	—	0.5177	90°	6.10
Kübik	0.5124	—	—	90°	6.09

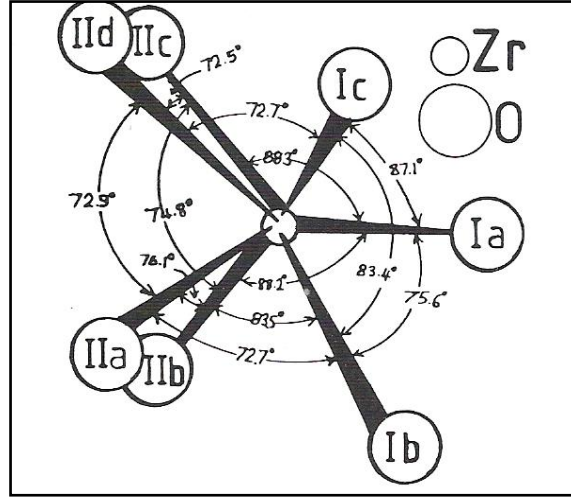
Saf zirkonyanın polimorflarını ve monoklinik fazın kantitatif miktarlarını belirlemek için detaylı bir analiz X-ışınları difraksiyonu ile yapılabilir (Evans et al. 1984, Toraya et al. 1984). Tetragonal ve kübik fazları belirlemek gerektiğinde ilgili piklerin çakışmasından dolayı problemler ortaya çıkar (Paterson and Stevens 1986). Bu durumda yüksek açılardaki ($2\theta = 74^\circ-76^\circ$) pikleri incelemek gerekir ki burada düşük şiddetli yansımalar kantitatif analizi aşırı derecede güçleştirir fakat kalitatif analiz mümkündür.

Yittria ile stabilize edilmiş zirkonya sistemleri sistematik olarak incelenmiştir ve latis parametresindeki değişim birim hücrede Y^{3+} 'nin Zr^{4+} 'ün yerine geçmesi ile anyon boşluğu konsantrasyonundaki eş değişim ile açıklanabilir (Ingel and Lewis 1986). İki fazlı tetragonal-kübik malzemelerin incelenmesi önemli kafes gerinimlerinin bulunması ile gösterilir.

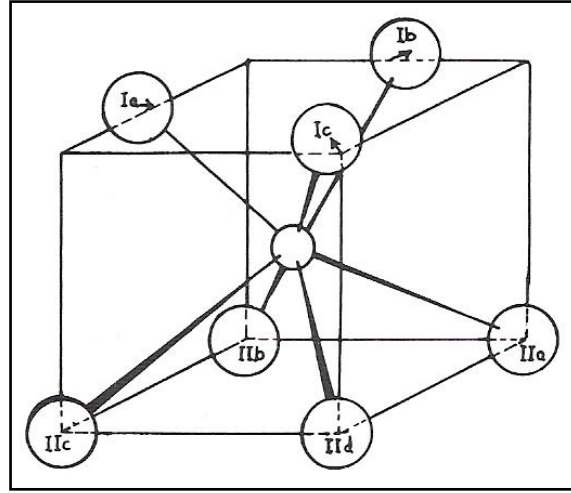
2.2.3.1. Monoklinik ZrO₂

Zirkonya'nın doğal formu baddeleyit yaklaşık % 2 HfO₂ içerir fakat yapısı ve kimyasal özellikleri zirkonya ile o kadar benzerdir ki çok küçük bir etkisi vardır.

Zr⁴⁺ iyonu oksijen iyonları ile 7'li koordinasyona sahiptir O₁₁ koordinasyonu ile neredeyse tetrahedraldir, yapıdaki bir açı tetrahedral değerden belirgin bir şekilde farklıdır. (Şekil 2.8-2.9).



Şekil 2.8. Oksijen iyonlarının Zr^{4+} iyonları ile koordinasyonu (Stevens 1986)

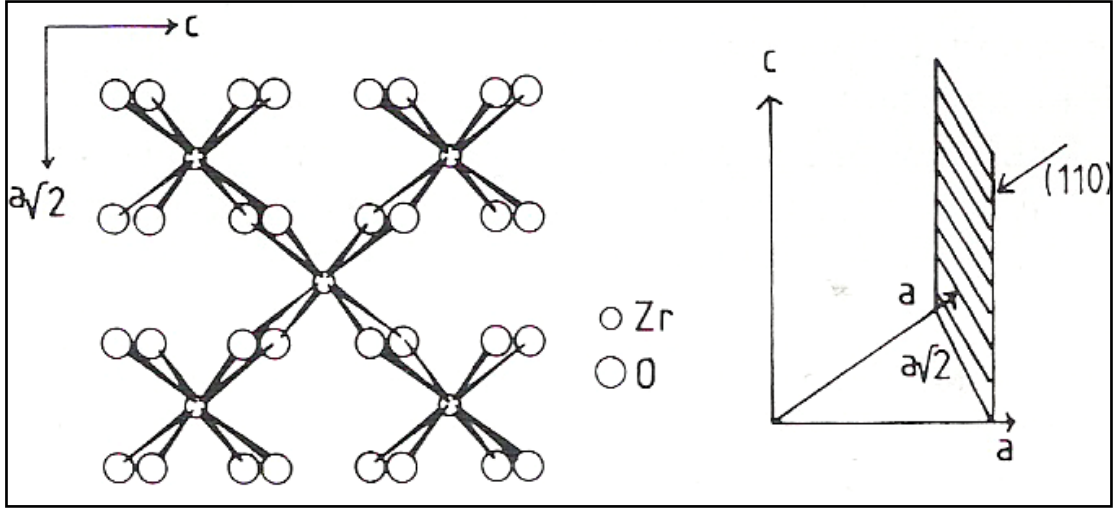


Şekil 2.9. İdeal ZrO_7 polihedronu (Stevens 1986)

Oksijen iyonlarının yapısı bu nedenle düzlemsel değildir ve O_{11} düzleminde burulma bulunur ve O_1 düzlemi oldukça düzensizdir.

2.2.3.2. Tetragonal ZrO_2

Tetragonal yapısında Zr^{4+} iyonu sekizli koordinasyona sahiptir, tekrar oksijen iyonlarının dört tanesinin düzleşmiş bir tetrahedron şeklinde 2.065Å mesafede ve 90° döndürülmüş uzamış tetrahedron şeklinde 2.455Å mesafede bir distorsiyonu bulunur (Şekil 2.10).

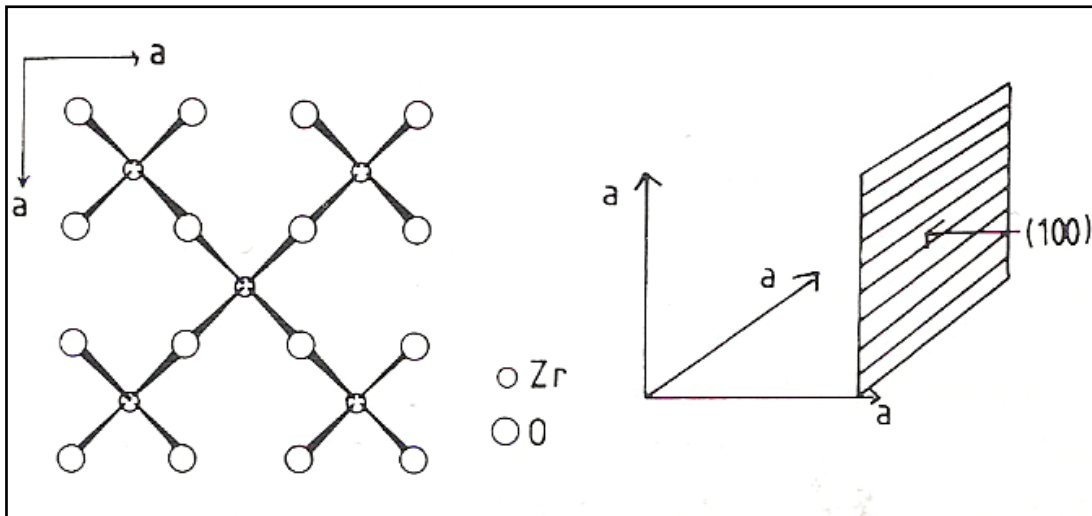


Şekil 2.10. (110) t-ZrO₂ kristal yapısında ZrO₂ gruplarının bir tabakası (Stevens 1986)

Kolaylık açısından tetragonal yapının kafes sabitleri yüzey merkezli CaF₂ yapısı ile ilişki kurmak için sık sık hacim merkezli kafesten daha çok yüzey merkezli tetragonal simetri şeklinde tarif edilir.

2.2.3.3. Kübik ZrO₂

Yüksek sıcaklık kübik faz, her bir Zr⁴⁺ iyonunun iki eşit tetrahedra ile sıralanmış oksijen iyonları ile sekizli simetriye sahip olduğu yüzey merkezli CaF₂ yapısındadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Kübik zirkonya yapısında ZrO₈ gruplarının bir katmanı (Stevens 1986)

Düzensiz kristallografi ve yüksek koordinasyon sayılarından dolayı zirkonyanın pozisyonu basit değildir. Periyodik tabloda iyonik yarıçap kriterini yerine getirebilecek birçok iyon vardır, fakat katı çözünürlüğünün eksik olması, yüksek buhar basıncı gibi diğer şartlardan dolayı nadir elementlere sınırlanmış gibi görünmektedir. Yitria'nın kullanımı da ceria gibi iyi bir şekilde belirlenmiştir. Ekonomik şartlardan dolayı yüksek değere sahip seramiklere nadir elementler ilave edilebilirken, diğer ucuz pazar ürünleri için daha az pahalı olan CaO ve MgO ile stabilize edilmiş malzemeler kullanılır. Eğer yeterli miktardan daha az stabilize edici oksit ilave edilirse tamamen stabilize zirkonya yerine kısmen stabilize zirkonya (PSZ) elde edilir. PSZ genellikle iki veya daha fazla yakın karışık fazdan oluşur. Kübik katı çözelti ve tetragonal fazların her ikisi de bulunur ve soğutma sırasında tetragonal fazın monokliniğe dönüşümü mümkündür. Mevcut fazlar, miktarları, boyut ve dağılımları malzeme özelliklerinin bütününde önemli bir etkiye sahiptir.

2.2.5. Monoklinik-Tetragonal Dönüşümü

Zirkonya tozları için, dönüşümün soğutma ve ısıtma devreleri arasında termal histerisis ile sonik hızlarda difüzyonsuz kayma prosesi ile oluştuğuna inanılmaktadır. Dönüşüm oranı su verilmiş çelikte geliştirilen martensit oluşumuna benzerdir (Wolten 1963). Son olarak dönüşümün partikül boyutuna bağlı olduğu, daha ince partiküllü ZrO₂ tozunun kaba tanelere göre daha düşük sıcaklıklarda dönüştüğü görülmüştür.

Garvie, saf, zorlanmamış tek kristaller kullanarak yaptığı çalışmanın temelinde zirkonyada monoklinik-tetragonal dönüşümün termodinamik olarak geri dönüşümlü olduğu ve $T_t=1174 \pm 6^\circ\text{C}$ gibi farklı bir sıcaklık ile karakterize edilen bir prensibe göre olduğu sonucuna varmıştır (Garvie and Goss 1986).

Reaksiyonun kristallografisi Bansal ve Heuer (1972, 1974) tarafından, zirkonyanın tek kristallerini incelemek için optik ve elektron mikroskopi teknikleri ile geniş ölçüde incelenmiştir. 1000°C'nin altında ve üzerinde iki oryantasyon ilişkisinin ortaya çıkacağı bulunmuştur:

$$\underline{T > 1000^{\circ}\text{C}}$$

$$(100)_m // \sim(100)_t$$

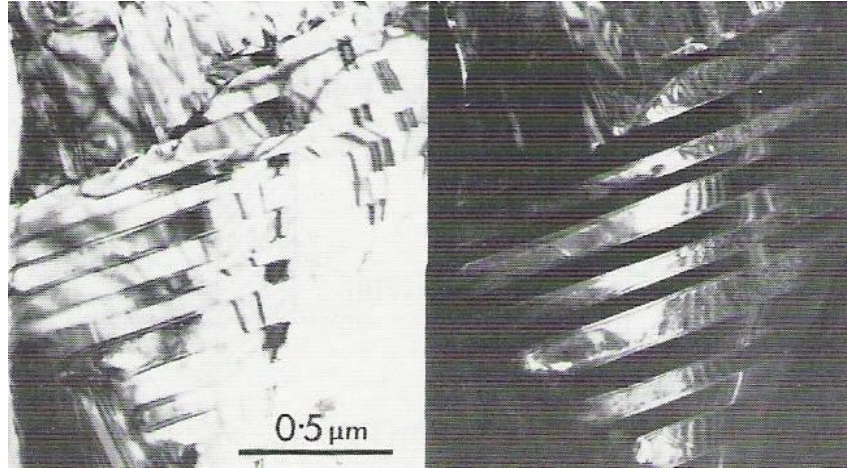
$$[010]_m // [001]_t$$

$$\underline{T < 1000^{\circ}\text{C}}$$

$$(100)_m // \sim(100)_t$$

$$[001]_m // [001]_t$$

Prosesin martensitik yapısı, en iyi şekilde ince ZrO_2 yapraklarının TEM ile incelenmesi ile gösterilir (Şekil 2.13).



(a)

(b)

Şekil 2.13. ZrO_2 partiküllerinin alümina matriste dönüşümü ile oluşan martensitik ikizlenmeler (a) aydınlık alan görüntüsü (b) karanlık alan görüntüsü

(Bansal 1972, Heuer 1974)

Martensitik dönüşüme uğrayan bir kristal kaymaya uğrar. Böyle bir dönüşümle teşvik edilen geniş deformasyona ve şekil değişimine uyum sağlamak için çevreleyen malzemenin elastik ve plastik deformasyonunun her ikisi de gereklidir.

Eğer kristalin martensitik dönüşüme uğraması matris tarafından uygulanan baskı ile engellenirse yarı kararlı bir faz oluşur. İlerleyen bir çatlak ucunda olduğu gibi elastik baskı uzaklaştırılabilirse kristal dönüşüme uğrayabilir, oluşan kayma şekil değişimi çatlak

ilerlemesinin tersine doğru etki eder, dönüşüm toklaşmasının avantajlı olması bu etkiden kaynaklanmaktadır.

Tetragonal monoklinik dönüşümünün martensit kristallografisi Kriven ve arkadaşları (1981) tarafından detaylı olarak analiz edilmiştir. Analiz, bildirilen üç kafes uygunluğunun ikiz sistemleri ve kafes invaryant kayma gerilmelerini kullanarak geometrik bir modele dayandırılmıştır. Bunun % 5-17 arasında değişen şekil deformasyonları ile sonuçlanacağı bulunmuştur. Kelly ve Ball dönüşüme fenomenolojik martensit teorisini uygulamışlar ve gözlemlenen $(100)_m$ veya $(001)_m$ için ikizlenmenin tam bir şekil değişimine sebep olamayacağı ki, bunun eğer kafes deformasyonu ile uygunsa bir invaryant düzlem deformasyonu olduğu sonucuna varmışlardır (Kelly and Ball 1986).

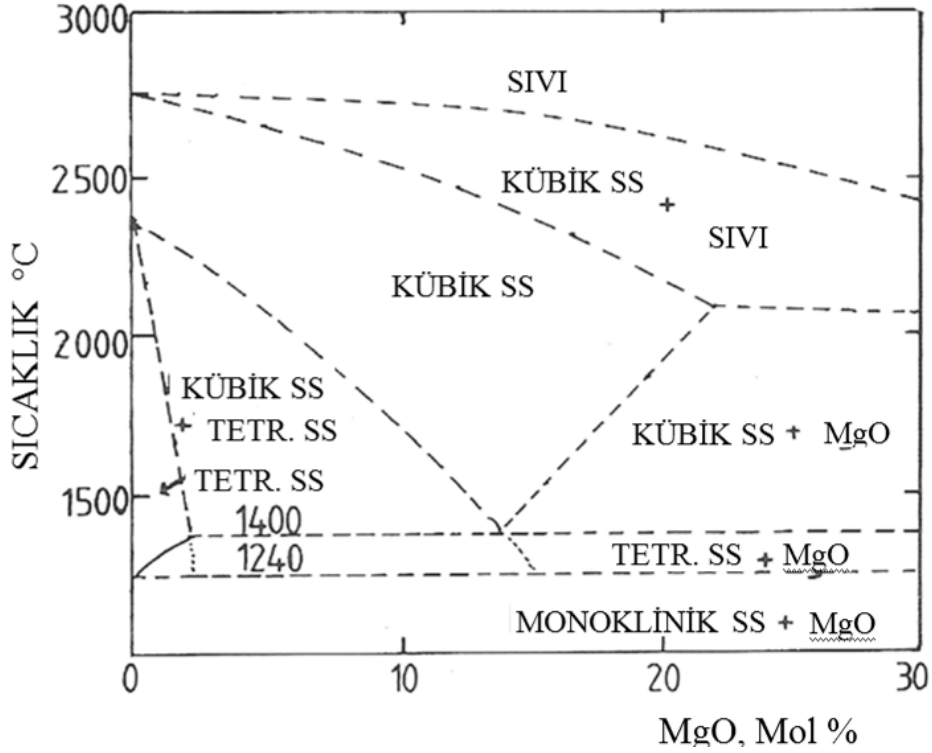
Paralel olarak, monoklinik martensitik fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi problemine termodinamik bir yaklaşım, faz kararlılığı üzerinde tane boyutunun etkisini göz önüne almak için kullanılmıştır. Anderson ve Gupta'nın genel bakışında kısa ve özlü bir analiz verilmiştir (Anderson and Gupta 1981). Önemli bir tartışmanın konusu olarak, şu anda martensit levhalarının çekirdeklenmesinin dönüşümde önemli bir faktör olduğu konusunda bir ortak görüş vardır. Heterojen çekirdeklenmenin mi, yoksa homojen çekirdeklenmenin mi baskın olduğu tartışması hala devam etmektedir, fakat gerilimi yükselen bölgeler ve şekil değişim enerjisinin önemi iyi anlaşılmıştır.

2.2.6. Zirkonya'nın Diğer Oksit Sistemleri ile Yaptığı İkili Faz Diyagramları

Zirkonyanın diğer oksit sistemleri ile olan faz diyagramlarının kavranması, onun bir mühendislik seramiği olarak uygulanmasına temel teşkil eder. En önemlileri, atomik yarıçaplarından dolayı kübik florit fazı stabilize etmeye eğilimli olan, zirkonya içerisinde önemli ölçüde çözünen oksitlerdir. MgO, CaO, Y_2O_3 ve diğer nadir oksitler bu kategoriye girer ve sonuç olarak iyi bir şekilde incelenmelidir.

2.2.6.1. ZrO₂ - MgO Faz Diyagramı

Bu sistem bir çok araştırmacı tarafından defalarca incelenmiştir ve sonuçta faz diyagramları çok büyük farklılıklar göstermektedir. İyi kristalize olmuş saf oksit reaktifler ve X-ışınları kafes parametresi ölçümleri kullanılarak yapılan bir çalışma ile denge diyagramı elde edilmiştir (Grain 1967). Şekil 2.14'de gösterilen diyagram elde edilen veriler içerisinde en mantıklı uzlaşmayı göstermektedir yani, magnezyum oksitin monoklinik ve tetragonal zirkonya içerisinde çözünürlüğünün elektriksel iletkenliğe bağımlılığını göstermektedir.



Şekil 2.14. ZrO₂-MgO faz diyagramının ZrO₂'ce zengin kesiti (Grain 1967)

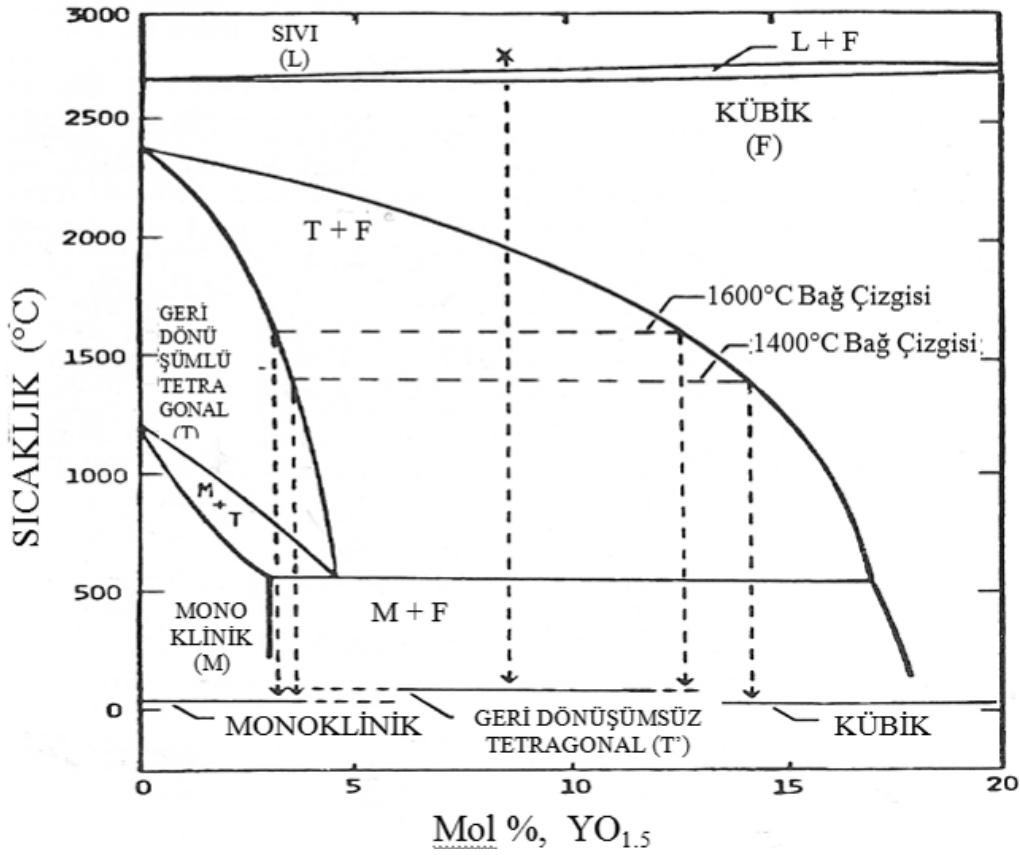
Diyagrama göre MgO'nun monoklinik zirkonya içerisinde tetragonal zirkonya dönüşüm sıcaklığına kadar çok az ya da hiç çözünürlüğü yoktur. MgO'nun tetragonal zirkonya içerisinde çözünürlüğü sıcaklıkla birlikçe yavaşça artar, fakat 1300°C'de hala % 1'den daha azdır. % 13 mol MgO ile 1400°C'nin üzerinde bir ötektoid bileşim ile kübik katı eriyik kararlı hale gelir. Daha sonra bu bileşimde homojen bir florit yapı katı eriyik 1400°C'nin üzerinde oluşur, sıcaklık ile birlikte bileşim çeşidi önemli ölçüde değişir.

Teknolojik öneme sahip bir özellik de kübik katı eriyik ve tetragonal katı eriyik fazı alanıdır. Tamamen kübik katı eriyik bölgesi ısıtma sırasında % 6-8.5 mol MgO arasında bileşim için homojen bir katı eriyik ile sonuçlanır. Eğer bu malzeme kübik katı eriyik + tetragonal katı eriyik faz bölgesine soğutulursa tetragonal katı eriyik lensleri veya yassılaştırmış küreleri çekirdeklenir ve büyür. Oda sıcaklığına soğutularak, tane boyutuna bağlı olarak tetragonal katı eriyik hacim değişimine sebep olan ve mekanik özellikleri oldukça fazla etkileyen bir proses ile monoklinik zirkonyaya dönüşme kabiliyetine sahiptir. Bu proses kısmen stabilize zirkonyaya (PSZ) uygulamasının temelini oluşturur.

ZrO₂-MgO sisteminin diğer bir önemli özelliği 1400°C'nin altında ve tekrar 1240°C'nin altında bileşeni oluşturan oksitlerin içerisine kübik katı çözeltinin dekompozisyonudur. Bu oluşurken, MgO tane sınırları boyunca ve taneler arası boşluklara çökme eğilimindedir. Bu durumun seramiklerin mekanik özelliklerini onların 1000-1400°C'ler arasındaki uygulamalar için kullanımını uygunsuz hale getirerek düşürdüğüne inanılır. Daha yeni çalışmalar, bu inanişe ters düşmektedir ve % 6.8-7.9 mol bileşimler için 1100°C'de sürdürülen yaşlandırmanın böyle bir dekompozisyona sebep olmadığı ve mukavemeti, termal şok dayanımı yüksek seramikler geliştirdiğini ileri sürmektedir (Hannink 1983). Bu ısı muamelesi, δ fazı olarak bahsedilen yarıkara aralı bir bileşen olan Mg₂Zr₅O₁₂ oluşumuna sebep olur. Rombohedral simetrik bir β Mg₂Zr₅O₁₂ yapısı da bildirilmektedir ki bu, tetragonal çökelti arasında dekompoze olmuş kübik bölgelerde bulunan dengede olmayan faz olarak göz önüne alınır (Chaim and Brandon 1984). Ötektoid altı yaşlandırma ile böyle karmaşık fazların oluşumu Mg-PSZ'nin mekanik ve termal şok özelliklerini geliştirmek için ticari olarak kullanılmaktadır (NILCRA-PSZ 1984).

2.2.6.2. ZrO₂ - Y₂O₃ Faz Diyagramı

Diğer ikili sistemlerle olduğu gibi, ilk çalışmalar tutarsız sonuçlar vermiştir ve şimdi Scott'un faz diyagramının en güvenilir olan olduğu düşünülmektedir (Scott 1975). Bu diyagramın bir modifikasyonu Şekil 2.15'de gösterilmiştir, özellikle en çok ilgilenilen düşük yitria bölgesi daha detaylı olarak verilmiştir (Miller et al. 1981).



Şekil 2.15. ZrO₂-Y₂O₃ faz diyagramının düşük yitria bölümü (Miller et al. 1981)

ZrO₂-Y₂O₃ faz diyagramının en önemli özelliği yitria içeriğinin yükselmesi ile tetragonal monoklinik dönüşüm sıcaklığının düşmesidir ki, bu olgu MgO veya CaO ilaveleri ile oluşmamaktadır. Şu da bilinmelidir ki, HfO₂ ilavesi dönüşüm sıcaklığını yükseltmektedir. Bu özellik, hem kısmen stabilize zirkonya hem de iki fazlı heterojen sistemler olarak üretilmiş toklaştırılmış seramiklerin kullanımı ve dizaynında, herhangi bir uygulama için en yüksek sıcaklık limitinin monoklinik tetragonal dönüşüm sıcaklığı ile belirlenmesinden dolayı önemlidir.

Sıcaklıktaki artış ile monoklinik faz bölgesinin üzerinde, tetragonal 'dönüşebilir' alana varılmadan önce dar bir monoklinik+tetragonal bölgesi ile karşılaşılır. Dönüşebilen tetragonal katı eriyik örneğinin soğutmada monoklinik yapıya dönüşecek olan bir faz, % 0-5 mol Y₂O₃ bileşim aralığında bulunur. Daha yüksek oranda yitria içeren bileşimler için 'dönüşümü olmayan' tetragonal ve kübik katı eriyikler bulunur. Son olarak, yitria içeriğinin daha da yükseltilmesi ile oda sıcaklığından erime noktasına kadar kararlı

homojen kübik katı eriyik elde edilir. Tetragonal ve dönüşmeyen tetragonal (t ') fazlarının özellikleri ve bileşimi ve bu fazların kübik fazdan dönüşümü detaylı bir şekilde Anderson ve arkadaşları tarafından tartışılmıştır (Anderson et al. 1983).

Dönüşebilen tetragonal faz bölgesi ile tetragonal+kübik faz bölgesini ayıran çizginin eğimi çok önemlidir. Karışık bir bileşime sahip bir malzeme 1300-1650°C arasında yükselen sıcaklıklarda sinterlendiğinde lever kuralına göre sinterleme sıcaklığı ile birlikte kübik fazın miktarı yükselir. Buna ilave olarak örneğin hiç kübik faz içermeyen % 100 tetragonal faz içeren bir yapı istendiğinde herhangi bir sıcaklık için sıcaklık ile değişen sadece bir bileşim vardır. Genel olarak bu alaşım sistemlerinde üretilen tetragonal zirkonya seramikleri birçok nedenden dolayı çok fazla stabilize edilir.

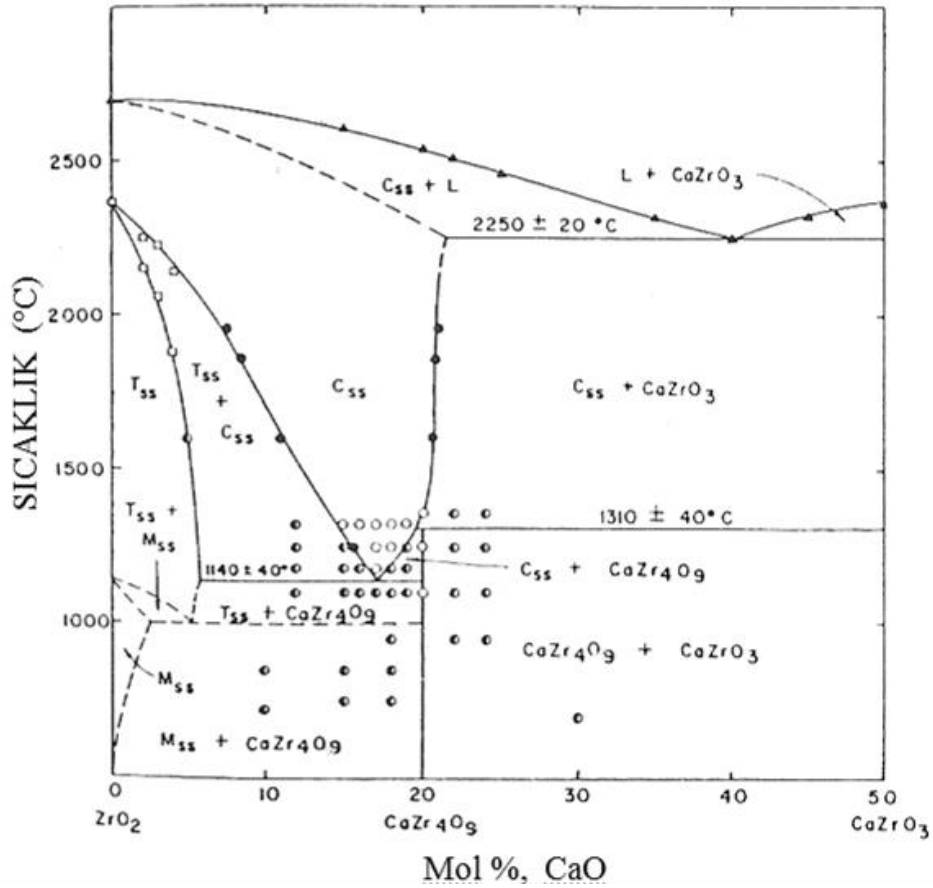
% 3 mol Y_2O_3 seramikleri aniden monoklinik faza dönüşümün mekanik özelliklerde kötüleşmeye sebep olacağına kimyasal homojenite nedeni ile alt stabilizasyona karşı garanti sağlar. Fazla stabilizasyon aynı zamanda yaklaşık 200°C'de su içeren atmosferde zorlamalar uzaklaştırıldığı zaman daha büyük kritik tane boyutunun yarı kararlı olarak kalmasına izin verir. Malzemenin yüksek sıcaklık akışkan ortamlara hassasiyeti endişe sebebidir ve ZrO_2-CeO_2 alaşım sistemlerinin geliştirilmesine sebep olmuştur (Lange 1982, Coyle *et al.* 1983, Tsukuma and Shimada 1985).

2.2.6.3. ZrO_2-CaO Faz Diyagramı

Kalsiyum oksit, en yaygın oksitlerden bir tanesidir ve ZrO_2 ile katı eriyik oluşturması için kullanılır. En yeni faz diyagramı olan Şekil 2.16 2000°C'de daha evvel bildirilenden daha geniş bir florit faz bölgesi göstermektedir. Oda sıcaklığının altında kararlı olduğu düşünülen bu kübik fazın şu anda yaklaşık 1220°C'nin altında dekompozisyona uğrayacağı bilinmektedir.

İlgi odağı olan üç ana bölge vardır. Yaklaşık % 6 mol CaO'ya kadar 2000°C'nin altında tetragonal katı eriyik kararlıdır ki bu soğutulduğunda tetragonal katı eriyik+monoklinik katı eriyik olan iki fazlı bölgeye geçer. Daha fazla soğutma monoklinik katı

eriyik+CaZr₄O₉ oluşumu ile sonuçlanır. Bu son reaksiyon sadece çok uzun süreler aşıldıktan sonra meydana gelir. % 6 mol CaO'nun üzerinde % 17 mol CaO oranına ve kadar 1140°C üzerinde tetragonal katı eriyik+kübik katı eriyikten oluşan iki fazlı bölge bulunur. Bu faz bölgesinde bulunan malzemeler kısmen stabilize zirkonya olarak bilinir. Hızlı soğutmada tetragonal katı eriyik yarı kararlı bir kübik katı eriyik matris içerisinde monoklinik katı eriyiğe dönüşür. 1140°C'nin altına yavaş soğutma 1000°C'nin üzerinde ötektoid reaksiyonun dekompozisyon ürünü ile birlikte tetragonal katı eriyik oluşumu ile sonuçlanır. 1000°C'nin altına daha fazla soğutma tetragonal katı eriyiğin monoklinik katı eriyiğe martensitik dönüşümüne sebep olur.



Şekil 2.16. ZrO₂-CaO sistemine ait faz diyagramı (Hart and Lense 2006)

Benzer reaksiyon kübik faz bölgesindeki bileşimlerde de meydana gelir, bu aralıktaki bileşimler tamamen stabilize zirkonya olarak bilinir. Bunlar aslında yarı kararlıdır fakat, cihazların içerisinde genellikle karşılaşılan sıcaklıklarda reaksiyonun yavaşlığı daha geniş zaman aralıklarında 800°C'nin üzerinde yaşlanma olmasına rağmen

kusur kübik yapının özelliklerinin kullanılmasına izin verir. Çöktürme olgusunun daha detaylı açıklaması Marder ve arkadaşları tarafından verilmiştir (Marder et al. 1983).

2.2.7. Zirkonya İle Toklaştırılmış Alümina

Al_2O_3 - ZrO_2 kompozit malzemelerde, Al_2O_3 bünye içerisine %10 – 15 ZrO_2 katılarak yüksek sıcaklıkta hacim değişikliklerinden yararlanarak alümina'nın tokluğunun artırılması yoluna gidilmektedir (Şekil 2.17).

Zirkonya'ya Alümina ilavesi ile (ATZ, Alümina Dispersed Zirconia: ADZ) seramiğin sertliği ve termal iletkenliği artırılabilir. Alümina'ya zirkonya ilavesi ile (zirkonya ile toklaştırılmış Alümina: ZTA, Zirconia Toughened Alümina) matris seramiğin tokluğu artırılabilir. Eğer zirkonya fazın homojen dağılımı sağlanırsa, sinterleme sırasında alüminadaki tane büyümesi engellenir.

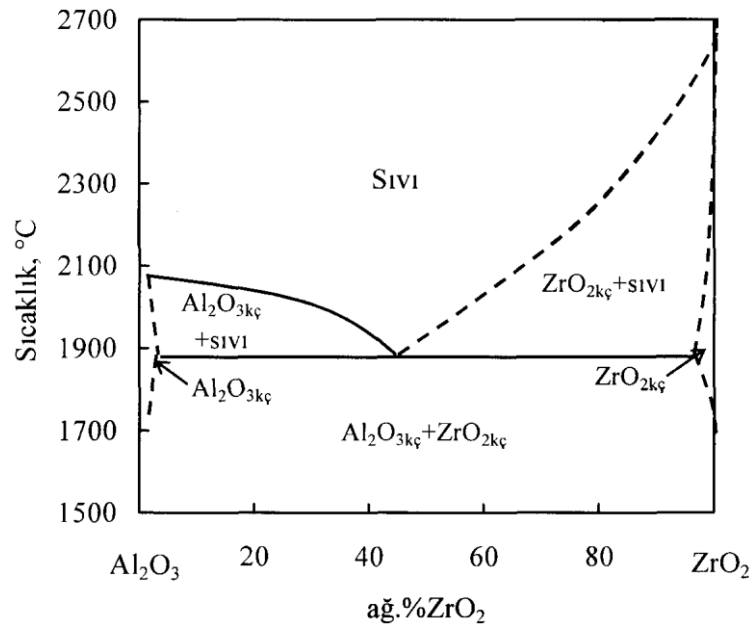
Alümina matris içerisinde ilerleyen bir çatlak, zirkonya partikülleri ile karşılaşınca partikül kararlı faza dönüşür ve bunun sonucu olarak partikülde yer alan genişleme, ilerleyen çatlağı durdurur. Ancak alümina bünyeye ilave edilen optimum orandaki zirkonya katkısı tokluğu artırabilir.

İnce alümina tozlarıyla karıştırılan zirkonya, stabilize edilmemiş saf halde ya da stabilize edilmiş (genellikle yttria ile stabilize edilir) tetragonal zirkonya polikristalleri şeklinde olabilir (Ross et al. 2001).

Zirkonya ile toklaştırılmış alüminanın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6 da verilmiştir.

Çizelge 2.5 Alümina, Y-TZP ve ZTA'nın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri
(Piconi et al. 2003)

Özellik	Alümina	Y-TZP	ZTA
Kimyasal kompozisyon	% 99.95 Al ₂ O ₃	ZrO ₂ +%3Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ +Y ₂ O ₃
Yoğunluk, g/cm ³	3.98	6.08	5.00
Ortalama tane boyutu, µm	<1.8	0.3-0.5	—
Eğme mukavemeti, MPa	>550	1200	900
Basma mukavemeti, MPa	5000	2200	2900
Young modülü, GPa	380	200	285
Kırılma tokluğu, MPa.m ^{1/2}	3-4	9	6
Mikrosertlik, HV	2200	1000-1300	1500



Şekil 2.17 Al₂O₃-ZrO₂ ikili denge diyagramı (Hart and Lense 2006)

Çizelge 2.6 Zirkonya ile toklaştırılmış alüminanın (% 85 Al₂O₃ + % 15 ZrO₂) bazı fiziksel ve mekanik özellikleri (İnt. Kayn.1)

Özellik	
Yoğunluk, gr/cm ³	4.1
Young Modülü, GPa	310
Eğme mukavemeti, MPa	760
Kırılma Tokluğu, MPa.m ^{1/2}	6–12
Sertlik, HV	1650
Termal genleşme katsayısı, 10 ⁻⁶ /°C	8.1
Termal iletkenlik, W/m °C	23
Maksimum çalışma sıcaklığı, °C	1650

Alüminaya stabilize edilmemiş, saf zirkonya katılması durumunda; katılan zirkonya partikül boyutu monoklinik zirkonyaya dönüşüm için gereken kritik boyuttan daha küçük olursa tetragonal formda kalır. Bu kritik partikül boyutu yalnız zirkonyadan oluşan sistem için gereken kritik boyuttan daha büyüktür ve bunu sağlayan zirkonyadan daha yüksek elastik modüle sahip alüminadır. Rijit olan alümina partikülleri tetragonal zirkonya partiküllerine baskı uygulayarak hacim genleşmesi gerektiren t→m dönüşüme engel olurlar. Ancak kritik partikül boyutu zirkonya hacminin artışı ile azalır. Örneğin %5 zirkonya hacminde kritik boyut >2 µm iken, %20 zirkonya hacminde 0.7µm'dur. Bu artan zirkonya hacmi ile azalan elastik modülden kaynaklanmaktadır (Lee and Rainforth 1994). Zirkonya ilavesinin alüminanın mikroyapısı üzerinde de önemli etkisi vardır. Alümina'nın anormal tane büyümesi sonucu belirli yönlerde uzamış iri taneli yapısı hacimce % 3 ZrO₂ ilavesi ile ağırlıklı olarak eş eksenli tanelerden oluşur. Zirkonya anormal tane büyümesini engelleyecek şekilde her dört tanenin birleşiminde yer alır. %1 hacim ilavesinde bile alümina tane boyutunda önemli miktarda azalma olur, örneğin 1550°C'de 3 saat sinterlemeden sonra, alümina tane boyutu 4µm'dan 1.8µm'a düşer, ancak anormal tane büyümesi tamamen kaybolmaz.

Alümina matris içine % 25 kadar zirkonya ilavesi ile 20 MPa.m^{1/2} 'ye varan kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir (Mishra and Mukherjee 2001). Malzemenin toklaşması zirkonya partiküllerinin t→m dönüşümünden dolayıdır. Alümina matrisi ile zirkonya partikülleri arasındaki elastik modül farkından dolayı çatlaklar daha az rijit olan

zirkonya partikülleri boyunca ilerleme meyli gösterir ve tetragonal monoklinik dönüşüme sebep olarak çatlak enerjisini azaltır. Diğer bir enerji yok edici etki disperse partiküllerin genişlemesinden dolayı matriste mikroçatlakların oluşumundandır (Piconi et al. 2003, Szutkowska 2004).

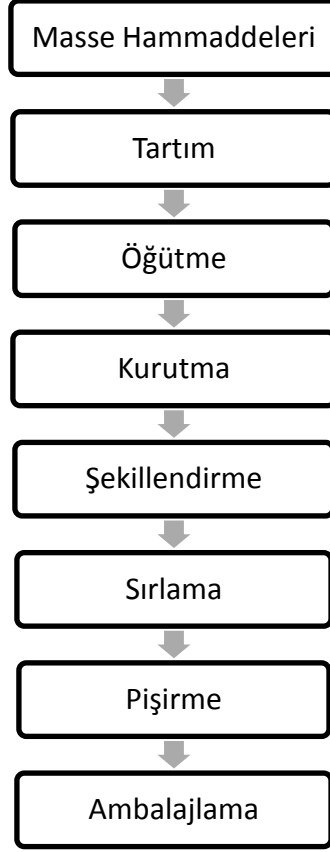
Zirkonya ile toklaşınmış Alümina, α -alüminadan çok daha pahalıdır, ancak artan parça performans ve kullanım ömrü maliyet etkin çözümlerle sonuçlanır. ZTA'nın bazı kullanım alanları şunlardır: taşıyıcı parçalar (bilya, silindir ve oluk), buji, kalıp ve kesici takım yuvaları, valf yuvası, pompa parçaları, biyolojik implantlar (Smuk et al. 2003, İnt.Kayn.1).

2.3. Seramik Karolar

Seramik karolar, içinde yaşadığımız konutlarda yer ve duvar yüzeylerinde kaplama malzemesi olarak kullanılan inorganik malzeme içerikli ürünlerdir. Seramik karolar gelişen teknoloji ile sırlı-sırsız, yer-duvar-granit, iç mekân-dış mekân olmak üzere çeşitli sınıflarda üretilmektedir. Seramik karoların bu sınıflandırmaları ve ayrıca fiziksel ve kimyasal özellikleri, Avrupa Topluluğunca oluşturulmuş olan (ISO-EN) seramik karo standartlarına göre yapılmaktadır.

Duvar karoları su emmesi minimum % 10 olan, tek ve çift hızlı pişirim teknolojileri ile üretilen poroz yapılardır. Yer karoları teknik olarak su emmesi % 3'ün altında olan dona dayanıklı, iç ve dış mekânlarda yere döşenebilen ürünlerdir. Sırlı granit karolar ise, su emmesi % 0.5'in altında olan, mekanik mukavemeti yüksek ürünlerdir.

Duvar, yer ve sırlı granit karo üretimlerine ait genel proses akış şeması Şekil 2.18'de ana hatlarıyla verilmiştir.



Şekil 2.18. Yer, duvar karosu ve sırlı granit akım ve atık kaynaklarının genel şeması (Uşak Seramik 2006)

Çizelge 2.7.'de imal şekli ekstrüzyon, kuru presleme ve döküm metodu ile yapılan seramik karoların sınıflandırılmasını göstermektedir.

Çizelge 2.7. Seramik karoların ISO 13006'ya göre gruplandırılması (ISO-EN 13006)

Su Emme / İmal Şekli	Grup I S.E. < %3	Grup II a %3<S.E.<%6	Grup II b %6<S.E.<%10	Grup III S.E.> %10
Ekstrüzyon	Grup AI EN 121	Grup AII a EN 186	Grup AII b EN187	Grup AIII EN188
Kuru Presleme	Grup BI a (≤ % 0.5)	Grup BII a EN 177	Grup BII b EN 178	Grup BIII EN 159
Kuru Presleme	Grup BI b (% 0.5 - % 3) EN 176			
Döküm	Grup CI EN	Grup CII a EN	Grup CII b EN	Grup CIII EN

Duvar karosu üretimlerinde tünel fırınlarda uzun sürelerde pişirme işlemi 80'li yılların ortasında başlamıştır. İlerleyen yıllarda teknolojik gelişmeler sonucu çift pişirim yerini tek pişirime bırakmış, pişirme zamanı kısalmış ve tünel fırınların yerini roller fırınlar almıştır.

Günümüzde duvar karosu pişirme sıcaklıkları ve rejimi 1000-1200°C / 30-60 dakika'dır (Ibanez and Sandoval 2002). Son yıllarda yeni kurulan tesislerde genellikle tek pişirim monoporosa duvar karosu üretimi tercih edilmektedir.

Yer karosu üretimlerinde 1970'li yıllardan itibaren yavaş pişirimden hızlı pişirime geçilmiştir. Günümüzde yer karoları 1180-1210°C arasında 28-45 dakikada tek pişirime tabi tutulmaktadır.

2.4. Kırılma Mekaniği İle İlgili Temel Bilgiler

Herhangi bir malzemeden yapılmış olan bir parçanın belirli bölgelerinde üretimi sırasında veya kullanım süresi boyunca (özellikle ilk aşamalarda) kusurlar meydana gelir. Bunlar giderek büyür ve belirli bir zaman diliminde bu parçanın kırılmasına neden olur. Bu kusurlar; çatlak, delik, çentik, gözenek ve yabancı maddelerdir, bunların en yüksek gerilim konsantrasyonu katsayısına sahip olanı çatlaktır. Çatlaklar kırılmanın kaynağı olarak kabul edilmiştir ve malzemede mutlaka mikro ve makro boyutlu çatlakların bulunacağı göz önünde tutularak yeni yaklaşımlar geliştirilmiş ve “Kırılma Mekaniği” ana bilim dalı ortaya çıkmıştır (Said 2004).

Kırılma mekaniği iki büyük soruya cevap verir;

1. Bir parçada bulunan herhangi bir gerilim konsantrasyonu ve özellikle çatlak ucunda dış kuvvet etkisinde meydana gelen gerilim seviyesini tespit etmek,
2. Bu çatlağın kırılmaya neden olan kritik uzunluğunu tayin etmek.

Kırılma olayı iki kategoride sınıflandırılabilir. Bunlar sünek kırılma ve gevrek kırılmadır. Sünek kırılma çatlağın oluşumu ve ilerlemesi esnasında plastik deformasyon

ile birlikte meydana gelir. Gevrek kırılmada ise çatlak oluşumu ve kırılması esnasında çok az bir mikro deformasyon meydana gelir.

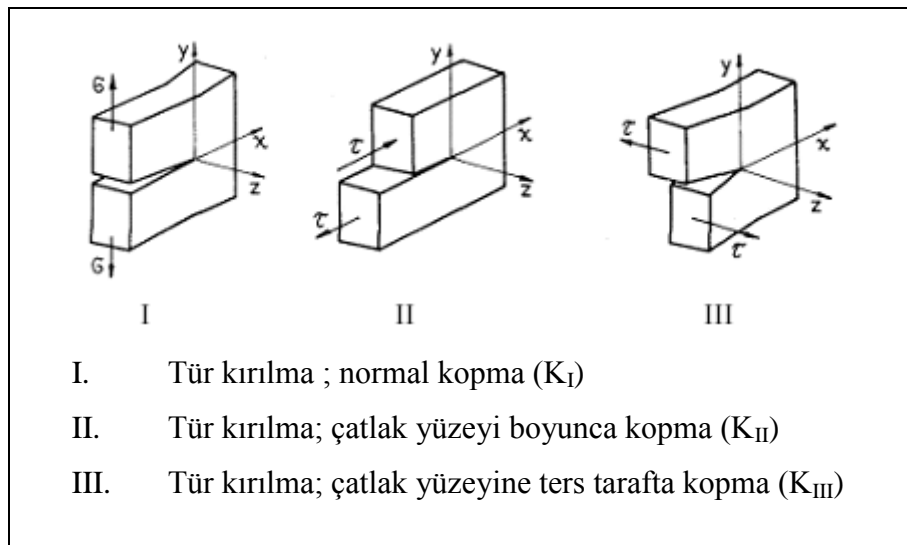
Seramik malzemeler gevrek kırılma davranışı sergiler ve bu nedenle çatlak ilerlemesine karşı dayanımları çok düşüktür. Gevrek kırılma uyarımsızın ani olarak meydana gelir bu nedenle çok tehlikelidir.

2.4.1. Lineer Elastik Kırılma Mekanikliği

Seramiklerin genellikle lineer elastik davranış sergiledikleri kabul edilir. Lineer elastisite malzemeye uygulanan yüklerin oluşturduğu gerilmeleri hesaplamada ve gevrek seramiklerin dizaynında önemlidir.

Çatlak ucu yakınındaki bütün gerilme sistemleri yüklemenin üç modundan çıkarılabilir. Birçok pratik durumda üstün gelen gerilme durum Mod I olduğundan elastik gerilme alanı denklemlerinin çıkarılması Mod I ile sınırlanmıştır. Şekil 2.19'da yüklemenin üç modu görülmektedir (Makhutov 1973).

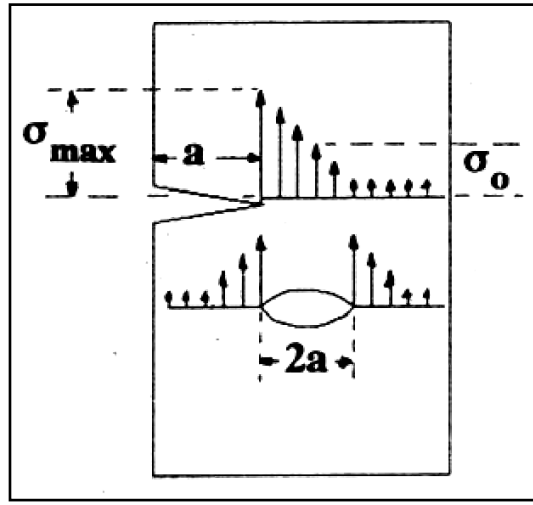
Kırılma mekaniği çalışmalarını I. Tür kırılmaya yoğunlaştırmıştır çünkü, bu tip kırılma gevrek olarak gerçekleşir.



Şekil 2.19. Kırılma modları (Makhutov 1973)

2.4.2. Griffith Gevrek Kırılma Teorisi

Griffith cam malzeme üzerinde yoğunlaştırdığı çalışmalarının sonucu olarak cam yüzeyinde gözle görünmeyen mevcut mikro çatlakların camın mukavemetini azalttığı belirlemiştir. Şekil 2.20' de görüldüğü gibi yüzeyinde veya içerisinde eliptik bir çatlak içeren malzemenin çatlak ucunda yüksek gerilme yığılmaları oluşmakta ve çatlak ucundaki maksimum gerilme (σ_{max}) ortalama gerilimden (σ_0) çok daha büyük olmaktadır.



Şekil 2.20. Bir çentik ve çatlakın ucundaki gerilme yığılması (Griffith 1920)

Maksimum gerilme miktarını,

$$\sigma_{max} = 2\sigma_0 \sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Burada a çentik derinliği, ρ çentik ucu yarıçapını göstermektedir.

Griffith teorisine göre, gerilimler sonucu çatlak civarında oluşan elastik enerji, yeni oluşacak çatlak yüzeylerinin yüzey enerjisine eşit olunca çatlak ilerlemeye başlar. Birim kalınlıkta ve sonsuz genişlikte bir levha için bu koşulu sağlayan gerilmenin ifadesi;

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma_e \cdot E}{\pi \cdot a}} \quad (2.2)$$

olur. Bu ifadede E elastisite (Young) modülünü, γ_e ise elastik yüzey enerjisini göstermektedir (Griffith 1920).

2.4.3. Griffith Enerji Dengesi Yaklaşımı

Sonsuzda yüklenmiş birim kalınlıkta ve kalınlığı boyunca bir çatlak içeren levhanın enerji dengesini;

$$U = U_0 + U_a + U_\gamma - F \quad (2.3)$$

olarak ifade edebiliriz. Burada U_γ yüklenmiş fakat çatlak içermeyen levhanın elastik enerji sabitini, U_a levhada çatlağın oluşmasıyla elastik şekil değiştirme enerjisindeki değişimi göstermektedir. Griffith tarafından bir gerilme analizi kullanarak birim kalınlık için;

$$|U_a| = \frac{\pi\sigma^2 a^2}{E} \quad (2.4)$$

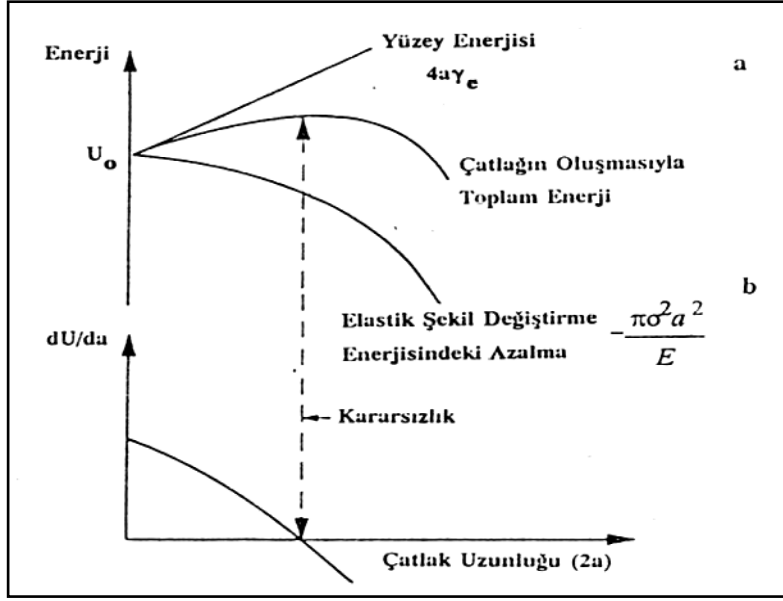
Elastik yüzey enerjisindeki değişim (U_γ), malzemenin elastik yüzey enerjisi (γ_e), ile çatlağın yüzey alanının çarpımına eşittir.

$$U_\gamma = 2(2a \cdot \gamma_e) \quad (2.5)$$

Dış etkiler tarafından herhangi bir iş yapılmadığında (deney esnasında çeneler sabit olduğundan) $F=0$ olur ve çatlağın oluşmasıyla elastik enerjideki (U_a) değişim negatiftir. Sonuç olarak çatlak içeren levhanın toplam enerjisi,

$$U = U_0 + U_a + U_\gamma \quad (2.6)$$

olur. Burada U_0 sabit olduğundan $\frac{dU_0}{da} = 0$ 'dır. Böylece çatlak ilerlemesi için denge durumu bulunur, eğer bu eşitlik bozulursa ilerleme söz konusudur. Yazılan formülün grafiksel ifadesi Şekil 2.21'de gösterilmektedir.



Şekil 2.21. Dış etkiler tarafından bir iş yapılmadığı durumda sonsuz boyuttaki bir levhada çatlakın enerji dengesi (Uğuz 1996)

Denge koşullarında;

$$\frac{2\pi\sigma^2 a}{E} = 4\gamma_e \quad (2.7)$$

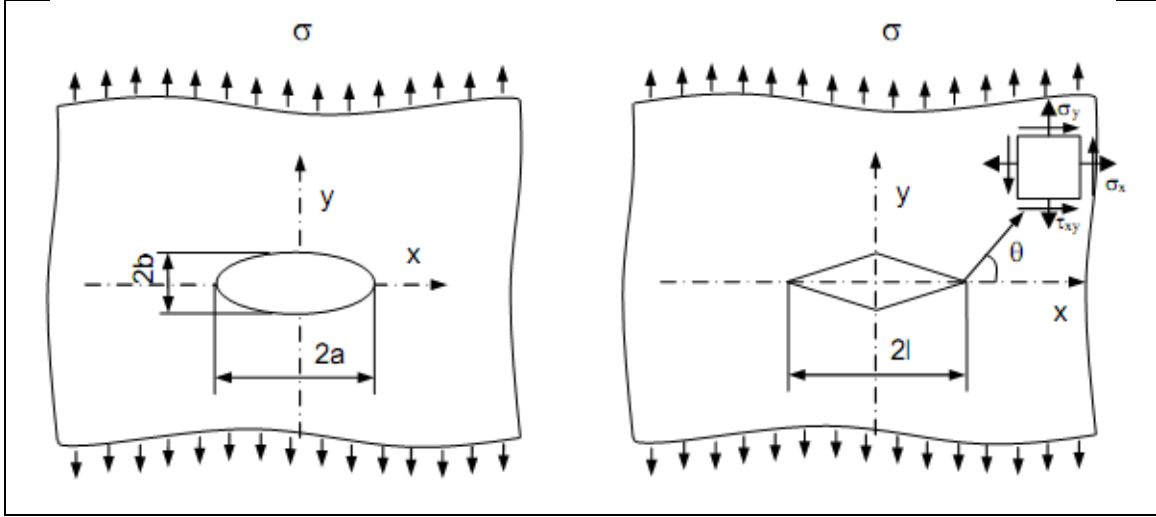
yazabiliriz. Buradan gerilme;

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma_e}{\pi \cdot a}} \quad (2.8)$$

olur. Denklemden, ideal gevrek malzemelerde çatlak ilerlemesinin uygulanan gerilmeye, çatlak boyunun kareköküne ve sabit malzeme özelliklerine (E , γ_e) bağlı olduğu görülmektedir.

2.4.4. Gerilim Konsantrasyon Faktörü ve Gerilim Yoğunluk Faktörü

Çentikli bir numuneye bir gerilim uygulanırsa, çentiğin ucundaki gerilim seviyesi artmaktadır. Gerilimdeki bu artma gerilim konsantrasyon faktörü ile (α_G) ölçülebilmektedir. Şekil 2.22.a ve 2.22.b 'de düzlemsel gerilim şeması üzerine elips ve romb şeklindeki gerilim konsantrasyonları σ gerilimi altında yüklenmiştir.



Şekil 2.22. (a) Eliptik çatlak tipindeki gerilim konsantrasyonu, (b) Romb çatlak tipindeki gerilim konsantrasyonu (Makhutov 1973)

Şekil 2.22.a'da eliptik çatlak için, çatlak ucundaki maksimum gerilim;

$$\sigma_{max} = \sigma_{ort} \cdot \left(1 + 2 \frac{a}{b}\right) = \sigma_{ort} \cdot \left(1 + 2 \sqrt{\frac{a}{\rho}}\right) \quad (2.9)$$

şeklinde yazabiliriz. Buradan çatlak ucu yarıçapı;

$$\rho = \frac{b^2}{a} \quad (2.10)$$

olur. Şekil 2.22.b için gerilme şiddet faktörünü;

$$K = \sigma_y \sqrt{2\pi r} \quad (2.11)$$

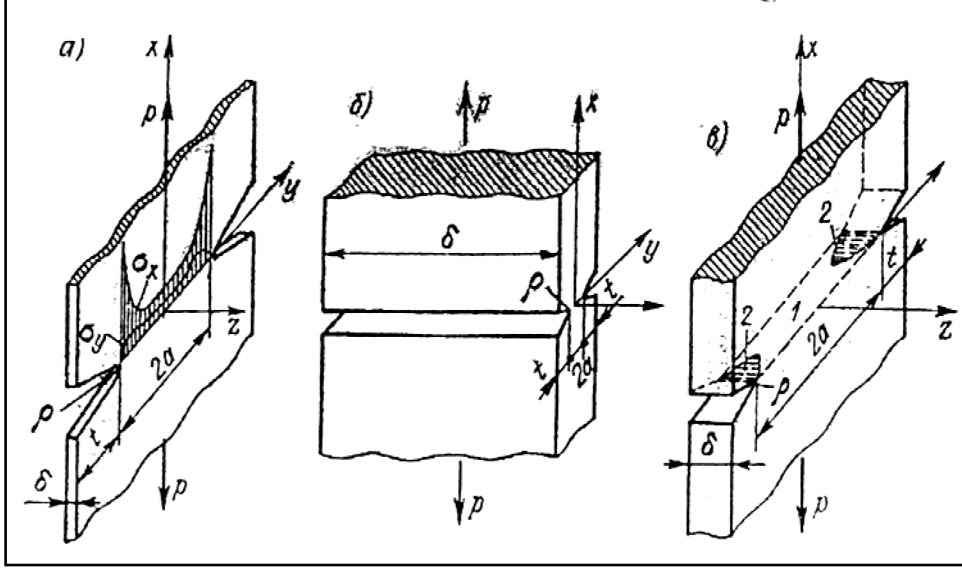
yazabiliriz. Burada r çatlak ucundan itibaren θ açısı altında incelenen noktaya kadar olan mesafeyi göstermektedir. Romb şeklindeki gerilme konsantrasyonu için Irwin'in öne sürdüğü formül;

$$\sigma_x = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}\right) \quad (2.12)$$

$$\sigma_y = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}\right) \quad (2.13)$$

$$\tau_{xy} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \left(\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2}\right) \quad (2.14)$$

şeklindedir. Şekil 2.23'te düzlemsel gerilme ve düzlemsel deformasyon şartlarını açıklayan üç farklı şema verilmiştir (Kopelman 1978).



Şekil 2.23. (a) Düzlemsel gerilim durumu, (b) Düzlemsel gerinim durumu, (c) Her iki durumun da gerçekleşmesi (Kopelman 1978)

Şekil 2.23.a' da ki düzlemsel gerilim durumu için;

$$[\sigma_x \neq 0, \sigma_y \neq 0, \sigma_z = 0, \varepsilon_x \neq 0, \varepsilon_y \neq 0, \varepsilon_z \neq 0] \quad (2.15)$$

ifade etmektedir. Düzlemsel gerilme (hacimsel deformasyon) söz konusu olan ince levhalarda σ_z olmamaktadır. Bundan dolayı kırılma gevrek bir şekilde gerçekleşmemektedir. Şekil 2.23.b' deki düzlemsel deformasyon (hacimsel gerilme) durumunda;

$$\rho < t \quad \sigma_x \neq 0, \sigma_y \neq 0, \sigma_z = \nu(\sigma_x + \sigma_y) \quad (2.16)$$

$$2a < t \quad \varepsilon_x \neq 0, \varepsilon_y \neq 0, \varepsilon_z = 0 \quad (2.17)$$

yukarıdaki eşitliklerden bu tür gerilim durumunda malzemede gevrek kırılma gerçekleşmektedir (Said 2004).

2.5. Seramiklerde Kırılma Tokluğunu Belirleme Yöntemleri

Seramik malzemelerin kırılma tokluğunun belirlenmesinde en sık kullanılan teknikler; İndentasyon yöntemi ile sertlik izi ölçümlerden hareketle kırılma tokluğunun belirlenmesi ve ASTM E399 Standartı'na göre tek tarafı çatlaklı çubuk şeklindeki numunelerin üç nokta eğme dayanımı testine tabi tutularak kırılma tokluğunun belirlenmesidir.

Bu tekniklerin içerisinde indentasyon tekniğinin uygulanması diğer tekniğe göre çok daha basittir. Çünkü kırılma tokluğu ölçülecek numunenin düzgün parlatılmış bir yüzeyinin olması yeterlidir. Bu nedenle literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde seramik malzemelerin kırılma tokluğunun belirlenmesinde genellikle bu tekniğin kullanıldığı görülmektedir.

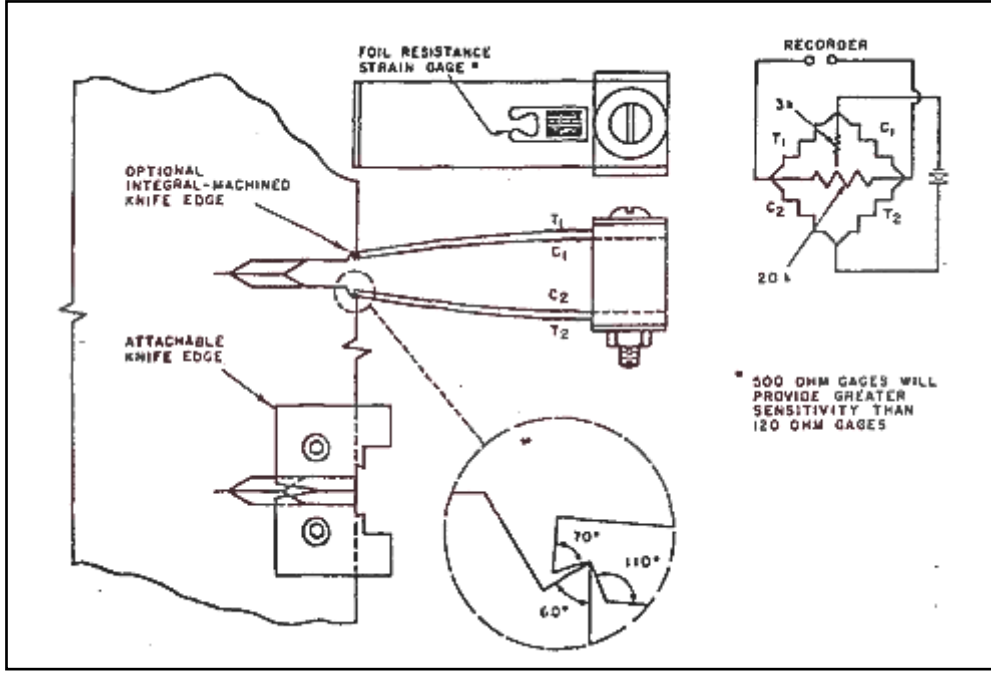
ASTM E399 standartına göre yapılan kırılma tokluğu ölçümlerinde ise test için hazırlanacak numunenin boyutlarının standarda göre belli oranlarda olması gerekmektedir ve ayrıca numunenin tek tarafında çatlak oluşturulması gerekmektedir. Seramik malzemelerin sinterlenmesi sırasında boyut küçülmelerinin dikkate alınması, ayrıca numunenin tek tarafında çatlak oluşturulması için de çok hassas çalışmak gerekmektedir. Bu nedenlerle numune hazırlamak çok uzun süre almaktadır. Fakat bu yöntem bir parçanın içerisinde çatlak olması durumunda malzemenin çatlak ilerlemesine karşı göstereceği direncin belirlenmesinde çok daha kesin fikirler vermektedir.

2.5.1. ASTM E399 Standardı (Düzlemsel Şekil Değişim Kırılma Tokluğu Testi)

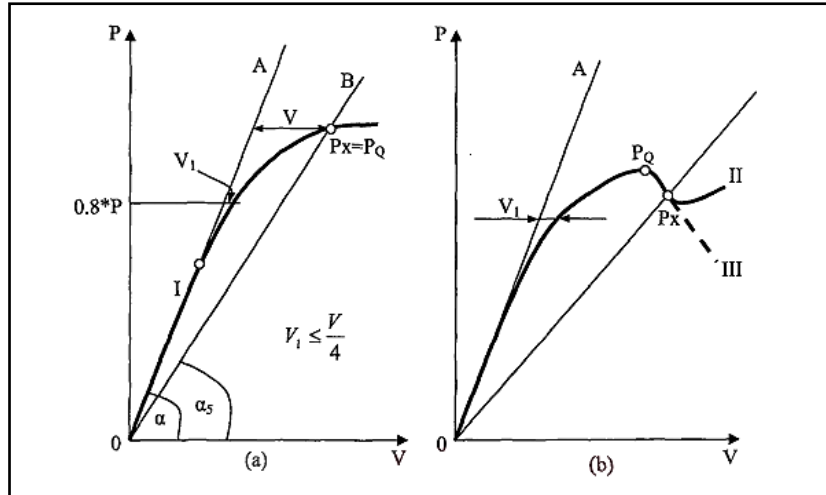
Düzlemsel deformasyon durumunda (gevrek kırılma) K_{IC} 'yi tayin etmek için ASTM E399 standardı geliştirilmiştir.

Şekil 2.24'de kuvvet - çatlak açılma (P - V) grafiklerinin çatlak açılma koordinatının çizilmesi için kullanılan dinamometrenin şematik görünüşü verilmektedir (ASTM

2003). Deney esnasında kuvvet-çatlak açılma (P - V) grafikleri çizilir. Bu çizilen grafikler standarda göre özel yöntemlerle analiz edilir. Malzeme özellikleriyle bağımlı olan 1., 2. ve 3. tip grafikler Şekil 2.25' de verilmiştir.



Şekil 2.24. Dinamometrenin montaj metodu ve klips ölçüleri (ASTM 2003)



Şekil 2.25. 3 tip kuvvet-çatlak açılma (P - V) grafiği (ASTM 2003)

Standarta göre, Şekil 2.25' deki grafiklerle K_{IC} 'yi değerlendirmek için kullanılan P_Q kuvveti tayin edilmelidir (ASTM 2003).

Şekil 2.25, a'daki grafikte elastik bölge çizgisi devam ettirilir ve bu çizginin açısı α 'dan % 5 daha az bir açıda OB çizgisi çizilir.

Burada;

$$V_1 \leq \frac{V}{4} \quad (2.18)$$

olmalıdır.

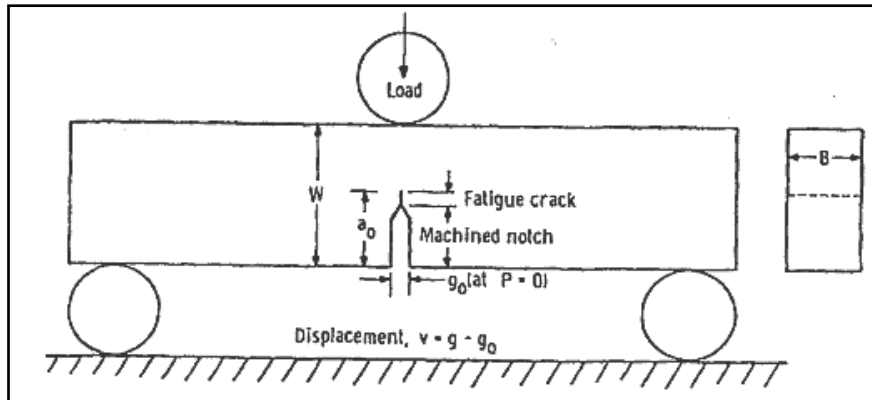
Formül (2.18) sağlanırsa, düzlemsel deformasyon gerçekleşmiş ve numune kalınlığı yeterli sayılır. Bu şart yerine getirildiğinde P_Q kuvveti şekil 2.25'deki gibi kabul edilir. Şekil 2.25, b'de ise 2. ve 3. tip grafiklerde P_Q kuvveti gösterilmiştir.

Elde edilmiş olan P_Q kuvvetine göre aşağıdaki durum yerine getirilirse, kırılma tokluğu $K_Q = K_{IC}$ olarak kabul edilir.

$$B, l \geq 2,5 \left(\frac{K_Q}{\sigma_{ag}} \right)^2 \quad (2.19)$$

ASTM E399 standardı uyarınca deneylere tabi tutulan numunelerde oluşturulan çatlaklar, gerilim konsantrasyonu ile başlar ve titreşim makinelerinde elde edilir. Çatlak, gerilme konsantrasyonunun ucundan itibaren ilerlemeye başlar ve istenen çatlak uzunluğu elde edilir. Deneyden sonra kırılmış numune üzerinden gerçek çatlak uzunluğu ölçülür.

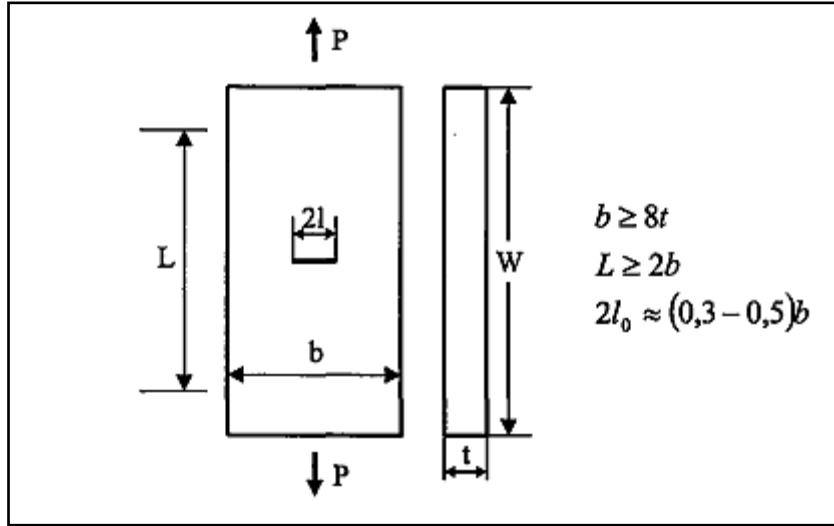
Şekil 2.26'da çatlak oluşturulmuş numunenin şematik görünüşü verilmiştir (Liebowitz 1969).



Şekil 2.26. K_{IC} 'nin saptanması için gerekli eğme numunesi (Liebowitz 1969)

Bu standarda göre, aşağıdaki şekillerdeki 4 tip çentikli numune, K_Q parametresini değerlendirmek için deneye tabi tutulmaktadır (ASTM 2003).

Şekil 2.27'de, numunenin orta kısmında bir gerilme konsantrasyonu ve daha sonra çatlak oluşturulmaktadır. Bundan sonra numune aksenal çekmeye tabi tutulmaktadır.



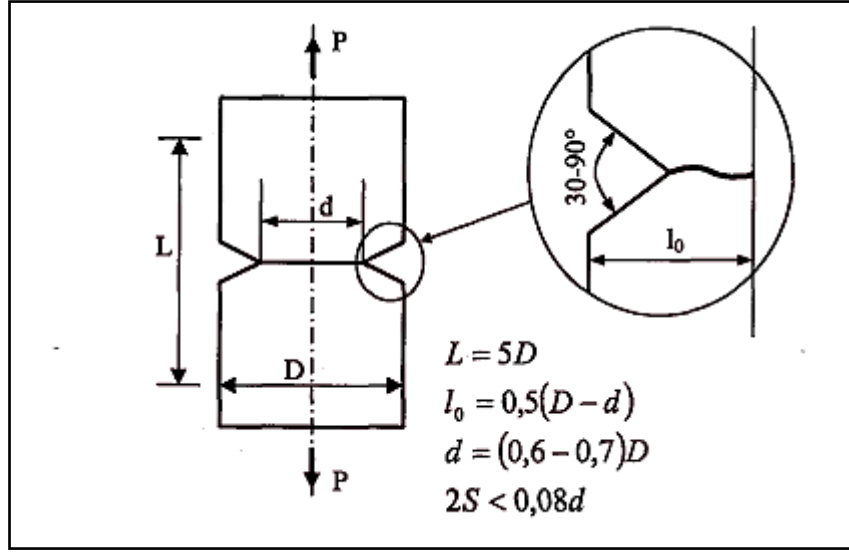
Şekil 2.27. ASTM Standardına göre I. Tip numune şekli (ASTM 2003)

I. tip numune için,

$$K_Q = \frac{P_Q}{t\sqrt{b}} \cdot Y_1 \quad (2.20)$$

$$Y_1 = 0,380 \left[1 + 2,308 \left(\frac{2l_0}{b} \right) + 2,439 \left(\frac{2l_0}{b} \right)^2 \right] \quad (2.21)$$

Şekil 2.28'deki numune silindiriktir. Gerilim konsantrasyonu olarak çentik açılmakta ve aksenal çekmeye tabi tutulmaktadır.



Şekil 2.28. ASTM Standardına göre II. Tip numune şekli (ASTM 2003)

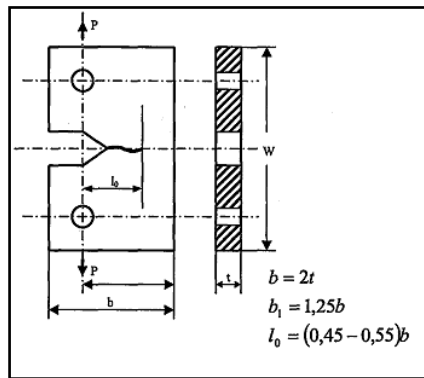
II. tip numune için,

$$K_Q = \frac{P_Q}{\sqrt{D^3}} (Y_2^I + Y_2^{II}) \quad (2.22)$$

$$Y_2^I = 6,53 \left[1 - 1,8167 \left(\frac{d}{D} \right) + 0,9167 \left(\frac{d}{D} \right)^2 \right] \quad (2.23)$$

$$Y_2^{II} = 3,1 \left(\frac{2s}{d} \right) \quad (2.24)$$

Şekil 2.29'deki numune eksantrik çekmeye tabi tutulmaktadır.



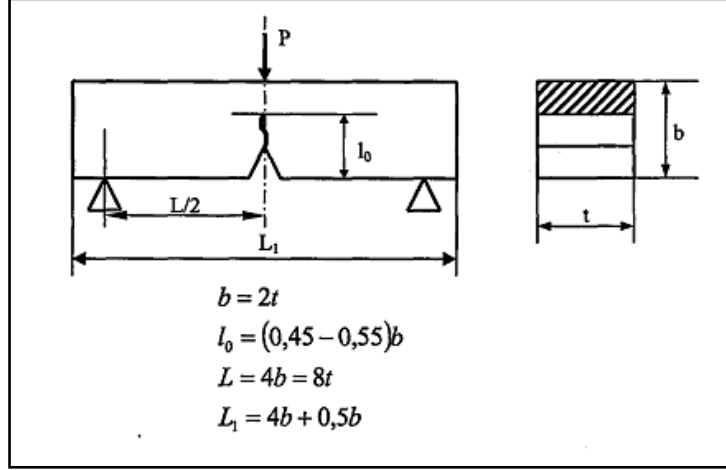
Şekil 2.29. ASTM Standardına göre III. Tip numune şekli (ASTM 2003)

III. tip numune için,

$$K_Q = \frac{P_Q}{t\sqrt{b}} \cdot Y_3 \quad (2.25)$$

$$Y_3 = 13,74 \left[1 - 3,38 \left(\frac{l_0}{b} \right) + 5,572 \left(\frac{l_0}{b} \right)^2 \right] \quad (2.26)$$

Şekil 2.30'da ise, numune üç nokta eğme deneyine tabi tutulmaktadır.



Şekil 2.30. ASTM Standardına göre IV. Tip numune şekli (ASTM 2003)

IV. tip numune için,

$$K_Q = \frac{P_Q \cdot L}{t \sqrt{b^3}} \cdot Y_4 \quad (2.27)$$

$$Y_4 = 3,494 \left[1 - 3,396 \left(\frac{l_0}{b} \right) + 5,839 \left(\frac{l_0}{b} \right)^2 \right] \quad (2.28)$$

Burada;

Y - numunenin sınırlı boyutunu göz önünde tutan parametre

t - numune kalınlığı

b - numune genişliği

l_0 - çatlak uzunluğu

Y, parametresi çatlak nispi uzunluğu ile bağlı olup polinom, grafik veya tablo şeklinde verilebilmektedir. Formül (2.21, 2.23, 2.26 ve 2.28)'de Y polinom olarak verilmiştir.

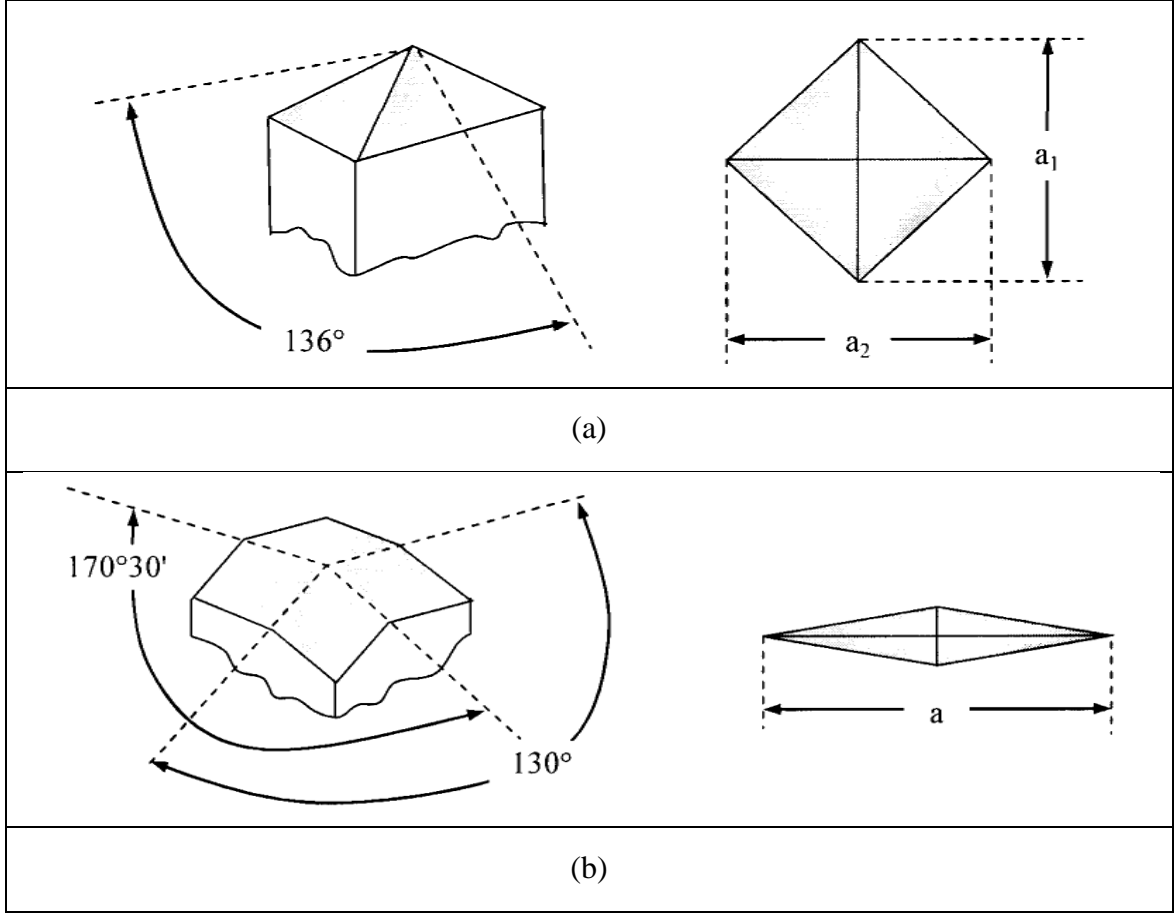
2.5.2. İndentasyon Tekniği

Seramik malzemelerin sertlikleri parlatılmış yüzey üzerinde Vickers ya da Knoop sertlik testi ile ölçülür (Şekil 2.31). Vickers sertlik testi tepe açısı 136°, Knoop ise iki farklı tepe açısına sahip 130° ve 172°30' elmas piramit ucu kullanır. Vickers ya da Knoop sertlik değeri batıcı ucun belirli bir yük altında, belirli bir süre uygulanması ile malzeme yüzeyinde meydana getirdiği izin büyüklüğü ile ilgili bir değerdir. Vickers sertlik değeri “HV” Denklem 2.29, Knoop sertlik değeri “HK” ise Denklem 2.30 ile kgf/mm^2 olarak hesaplanır (Elssner et al. 1999).

$$HV = \frac{1,854.P}{a^2} , a = \frac{(a_1+a_2)}{2} \quad (2.29)$$

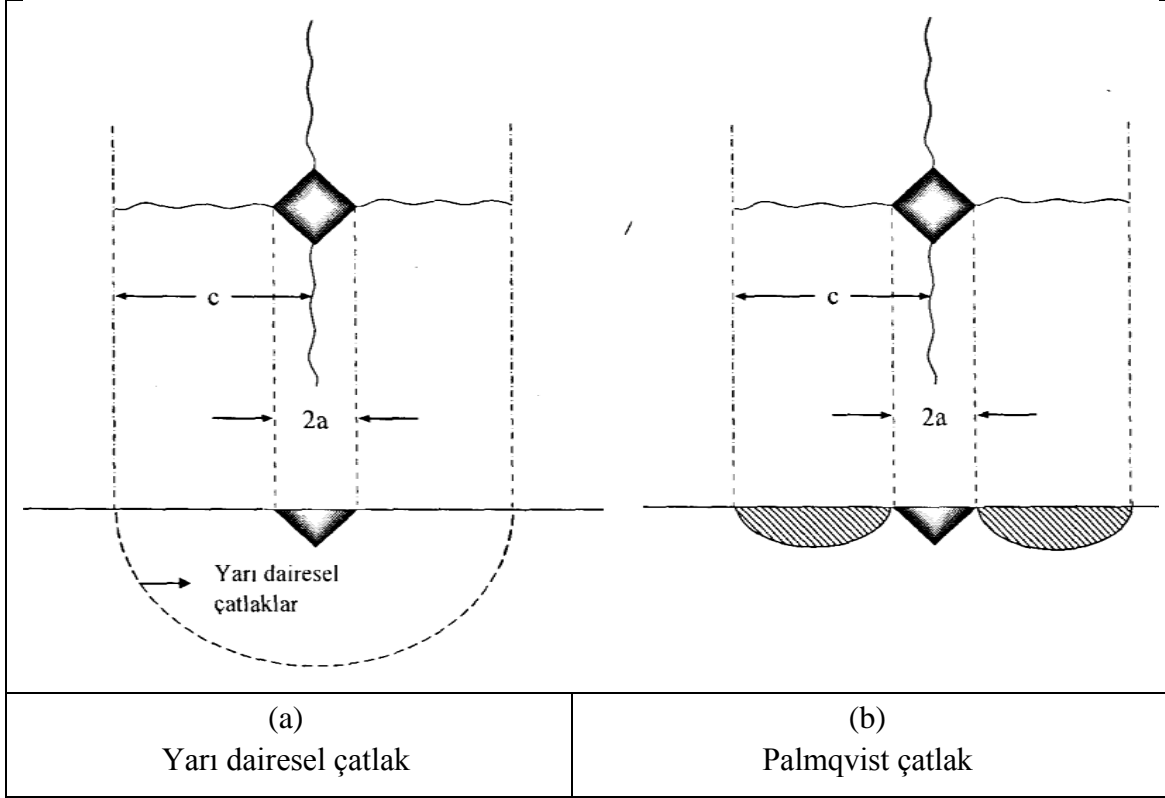
$$HK = \frac{14,229.P}{a^2} , a = \text{uzun köşegen} \quad (2.30)$$

Sertlik testinde uygulanan yüke bağlı olarak indentasyon izinin köşelerinden radyal çatlaklar üretilebilir. Yük uygulandığında elastik limit aşıldığında piramit ucun altında plastik deformasyon bölgesi oluşur. Piramit uç bir kama gibi etki eder ve malzeme yüzeyinde onu saran çekme gerilmeleri üretir. Yükleme fazı esnasında çekme gerilmeleri uygulanan yükün basma gerilmeleri ile çatışır. Maksimum yüke ulaşınca çatlaklar oluşmaya başlar ve yük, elmas piramitten kaldırılınca basma gerilmesi alanı (bu zamana kadar çatlakların ilerlemesini sınırlandırmıştır) kaybolur ve oluşan çatlaklar nihai boyuta ulaşır, malzemenin tokluğuyla dengede olan gerilme şiddetine kadar büyür. Kırılma tokluğunun belirlenmesinde genellikle Vickers uç kullanılır ve malzemeye bağlı olarak iki tür çatlak oluşur (Şekil 2.32). Bunlardan birincisi sertlik izinin altında altyüzey çekme gerilmeleri ile başlayan yarı dairesel çatlaklar (Şekil 2.32.a), diğerisi ise daha düşük yüklerde ve daha tok olan malzemelerde (WC-Co sermetleri gibi) sertlik izinin köşe noktalarından başlayarak yüzeye yakın bir şekilde radyal olarak çoğalan Palmqvist çatlaklardır (Şekil 2.32.b)



Şekil 2.31.(a)Vickers,(b)Knoop sertlik ölçümünde kullanılan uç ve izlerin şematik resmi
(Elssner et al. 1999)

Sertlik testi ile oluşturulan çatlakların uzunluğunu seramiğin kırılma tokluğu, indentasyon kalıntı gerilmeleri ve indentasyon yükü arasındaki ilişki belirler. Bu buluş kırılma tokluğunun belirlenmesinde indentasyon metodun kullanımına sebep olmuştur.



Şekil 2.32. Vickers sertlik testi ile oluşturulan sertlik izi ve çatlakların şematik resmi

(Elssner et al. 1999, Gong et al. 2001)

Evans ve Charles (1976), Lawn (1980), Anstis (1981) ve Niihara (1982) kırılma tokluğunu indentasyon metodu ile oluşturulan çatlakların uzunluğu ve uygulanan yükü kullanarak belirlemiştir (Elssner et al. 1999). Yarı dairesel çatlaklar için kırılma tokluğunun belirlenmesinde kullanılan formül Denklem 2.31 'de (Anstis et al. 1981) verilmiştir.

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot P \cdot c^{-3/2} \quad (2.31)$$

E : Elastik modül

H: Sertlik

P : Uygulanan yük

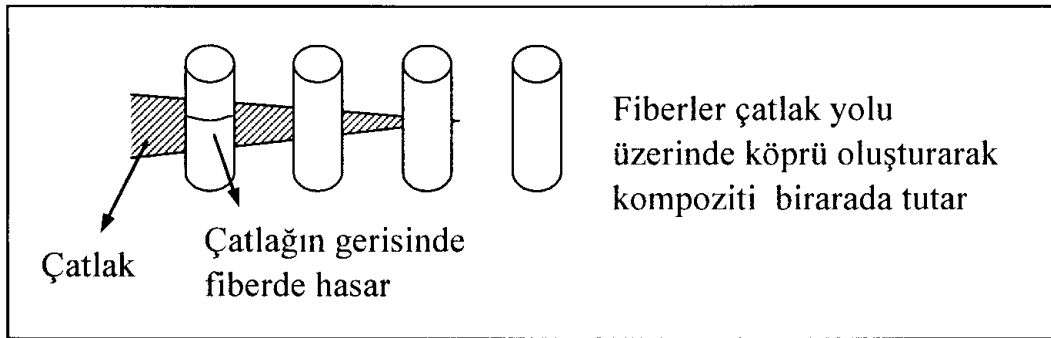
c : Çatlak uzunluğunun yarısı

2.6. Seramiklerde Toklaştırma Yöntemleri

2.6.1. Takviye Yolu İle Toklaştırma

Mekanik özellikleri -özellikle tokluk- geliştirilmiş seramik malzemeler elde etmek için uygulanan stratejilerden bazıları çatlak ilerleme prosesi sırasında ya çatlak ilerlemesine direnç gösteren veya çatlak ilerleme enerjisini absorbe eden mikroyapı mühendisliğini kapsarlar. Her iki amaç fiber veya partikül takviyeli mikroyapılarda eş zamanlı olarak elde edilebilmektedir. Bu tür mikroyapılara sahip seramiklerde, çatlaklar düz bir yoldan saptırılmaktadır; bu, çatlak boyunda önemli bir artışa yol açar, aynı zamanda ilerleyen bir çatlak ucunun arkasındaki partiküller çatlığa köprü kurarak matrisi bir arada tutar ve çatlığı kapatmaya meyleder (Wachtman 1996, Reimanis 1997, Barsomm 1997).

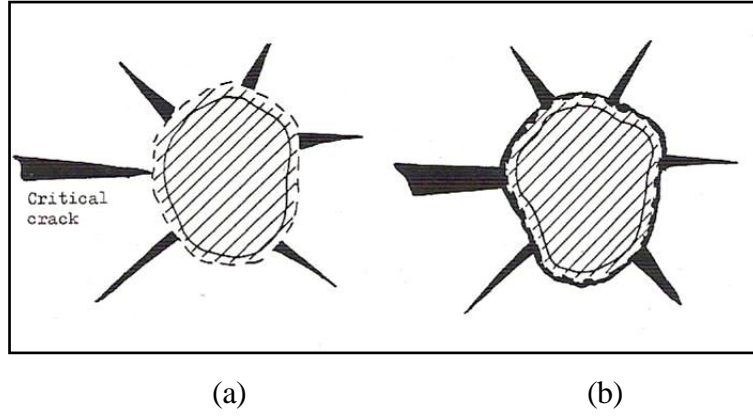
Çatlak köprüleşmesinde matris çatlak ve çatlak ucunun gerisinde (wake olarak adlandırılan zon) partikül ya da fiber takviye malzemesi kırılmadan kalır ve çatlak açılımını engeller (Şekil 2.33) (Lee and Rainforth 1994, Barsomm 1997, Soboyejo 2002). Ayrıca seramik kompozitlerde matris tane içinde ve tane sınırında yer alan nano boyutlu ikinci faz partikülleri dislokasyonların oluşumuna neden olur. Seramik malzemelerde dislokasyonları hareket ettirmek güç olduğu için bu bölgeler nano boyutlu çatlakların oluşumunda orijin oluştururlar ve dolayısıyla da gevrek seramik malzemelerde tokluk artışı sağlarlar (Awaji et al. 2002).



Şekil 2.33. Fiber takviyeli seramik kompozitlerde çatlak köprüleşmesi
(Lee and Rainforth 1994)

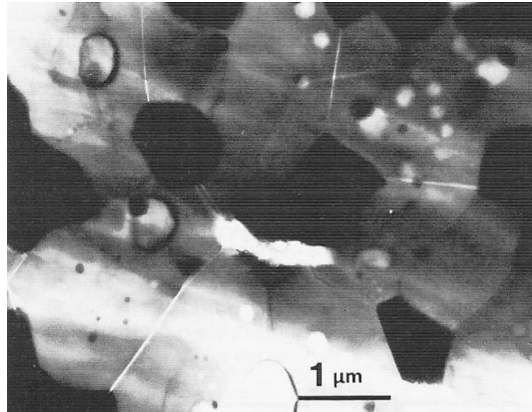
2.6.2. Mikroçatlak Oluşumu

Bu durum, seramik bir matriste (Kübik zirkonya veya Al_2O_3 gibi diğer bir seramik) ZrO_2 partiküllerinin birleştirilmesi ile başlatılır. Dönüşüm sıcaklığına (T_{t-m}) soğutmada ZrO_2 partiküllerinde oluşan % 3-5 hacimce genişleme çatlak oluşumuna sebep olur (Şekil 2.34 ve Şekil 2.35) (Stevens 1986).



Şekil 2.34. ZrO_2 'de oluşan martensitik dönüşüm (Stevens 1986)

Şekil 2.34 'de hacimsel genişleme ZrO_2 partikülleri etrafında mikroçatlaklar oluşturur. Şekil 2.34.(a)'da partikül içerisinde ilerleyen çatlak sapsmalara uğrar ve çatlaklaşır. Şekil 2.34.(b)'de böylece kırılma dayanımını artırır.



Şekil 2.35. Al_2O_3 - ZrO_2 'ye ait TEM görüntüsü (Stevens 1986)

Şekil 2.35 'de koyu renkli taneler zirkonya tanelerini göstermektedir, dönüşüm Al_2O_3 matriste yüksek şekil değişimleri oluşturmaktadır ki buna sadece mikro çatlama ile uyum sağlanabilir.

Dönüşüme uğramış partikül çevresinde matriste mikroçatlak oluşumuna sebep olan yüzey gerilmeleri üretilir; bunlar ilerleyen bir çatlağın gerilme alanını genişletme kabiliyetleri ile veya ilerleyen bir çatlağı saptırdığından çatlağın enerjisini absorbe edebilir, veya dağıtabilir, bu nedenle seramiğin tokluğunu yükseltir. Optimum şartlar, partiküller dönüşüm için yeteri kadar büyük olduğunda sağlanır fakat sadece yeteri kadar küçük olduğunda sınırlı bir mikroçatlak oluşumuna neden olabilir. ZrO_2 partikül boyutu istenen boyut dağılımını elde etmek için genellikle sinterleme öncesi öğütme süresi ile veya sinterlemeden sonra yaşlandırma koşulları ile kontrol edilebilir.

Maksimum tokluğu elde etmek için ZrO_2 inklüzyonlarının hacim fraksiyonu optimum bir seviyede olmalıdır (Claussen 1976). Tokluk, bir noktaya kadar maksimum bir seviyeye yükselir ki bu noktanın üzerinde ZrO_2 partikülleri tarafından oluşturulan mikroçatlaklar birbiri ile etkileşime girip mukavemette bir düşüşe sebep olur.

Böyle mikroyapılar termal şok koşullarını engellemek için gereklidir. İki durum vardır; birincisi kırılma başlangıcının termal şok ile engellenmesi, R' :

$$R' = \sigma_f / \alpha.E \quad (2.32)$$

Burada;

σ_f : Kırılma gerilimi

α : Termal genişleme katsayısı

E : Elastisite Modülü

R' , σ_f 'in yükselmesi ile veya α ve E'nin azalması ile yükselir. Pratikte her üç parametreyi faydalı bir şekilde değiştirmek mümkündür.

İkinci parametre R'''' , daha önceden bulunan hataların termal gerilim ile büyümesine direnç olarak göz önüne alınır ve aşağıdaki formül ile verilir:

$$R'''' = \sqrt{\frac{E\gamma}{2.\sigma_f^2}} \quad (2.33)$$

Bu durumda yüksek R'''' değerleri elde etmek için 'tok' fakat daha zayıf bir seramik istenir.

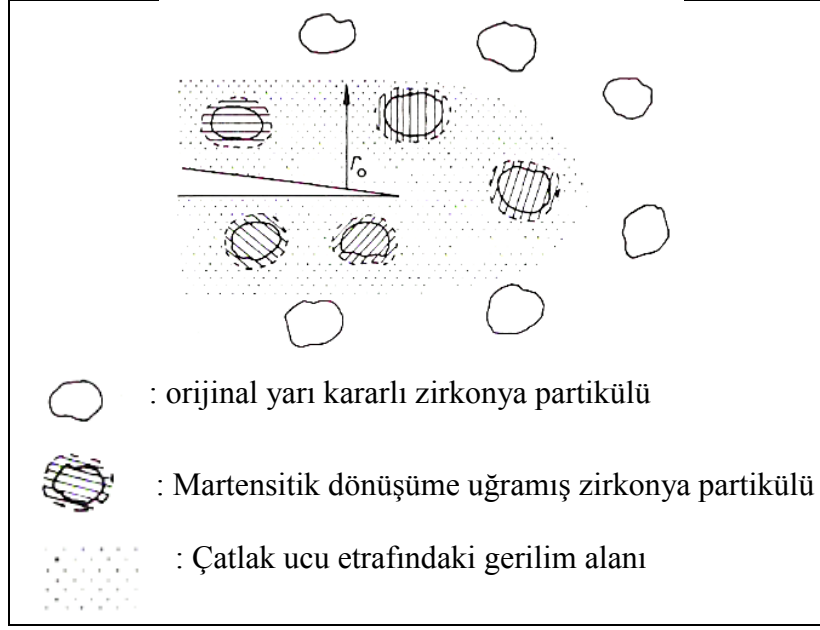
2.6.3. Dönüşüm Toklaştırması

Garvie, Hannink ve Pascoe 'Seramik Çelik' isimli çalışmaları ile çatlakların önünde gerilim alanı bulunması ile teşvik edilen yarı kararlı tetragonal partiküllerin tetragonal-monoklinik faz dönüşümü ile kullanışlı hale gelen seramiklerin mukavemet ve tokluklarındaki artış için zirkonyanın potansiyelini fark eden ilk kişilerdir (Van de Graff and Burggraaf 1983). Martensitik reaksiyonda gelişen hacim değişimi ve kayma deformasyonunun çatlak açılmasının tersi yönde olduğu fark edilmiştir ve bu nedenle seramiklerin çatlak ilerlemesine direncini artırıcı yönde rol oynar. Bu konuyu açıklamak için teoriler ve matematiksel sistemler geliştirmek için çok fazla çalışma yapılmıştır (Evans 1983, 1984, Evans and Cannon 1986). Dönüşüm toklaşmasının pratik yönü yeniden incelenmiştir (Claussen and Rühle 1981, Claussen 1983).

Genel olarak farkına varılmıştır ki, iki fazlı seramiklerde oluşan çatlak sapmasının ilerisinde t-m dönüşümü her iki mekanizma ile de çok önemli özellikler geliştirir.

2.6.4. Gerilme Kaynaklı Dönüşüm Toklaşması

ZrO₂'yi 1200°C'nin üzerinden oda sıcaklığına soğutmada tetragonal-monoklinik dönüşümü meydana gelir. Eğer bununla birlikte, ZrO₂ ince olarak bölünmüş veya matris tarafından üzerine basma gerilmeleri uygulanırsa, zirkonya partikülleri yarı kararlı tetragonal formda kalır. Partiküller ilk fabrikasyon boyunca örneğin alümina içerisindeki zirkonya gibi ikinci bir faz olarak indüklenir veya sinterleme süresince ya da sinterlemeden sonra ısı muamelesi ile ikinci bir faz olarak geliştirilebilir. Eğer gerilim altında bir çatlak ilerletilirse, Şekil 2.36'da çatlak etrafında özellikle çatlak ucunda büyük çekme gerilmeleri üretilir (Evans and Heuer 1981, McMeeking and Evans 1982). Bu gerilmeler matrisin tetragonal zirkonya partikülleri üzerinde baskı uygulamasına sebep olur ve eğer yeteri kadar büyükse partikül üzerinde yeni koşullar altında monoklinik simetriye dönüşecek olan net bir çekme gerilimi ile sonuçlanır.



Şekil 2.36. Yarı kararlı ZrO_2 partiküllerinin bir çatlakın elastik gerilim alanında gerilim kaynaklı dönüşümü (Evans and Heuer 1981, McMeeking and Evans 1982)

Partikülde oluşan hacimsel genleşme ($> \% 3$) ve kayma deformasyonu ($\% 1-7$) matriste üretilen basma gerinimi ile sonuçlanan martensitik dönüşüme neden olur.

2.7. Konu ile İlgili Bugüne Kadar Yapılan Çalışmalar

Magnani ve Brillante (2005), alümina-zirkonya kompozitlerinde sinterleme prosesinin ve kompozisyonun mekanik özellikler üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yittria ile stabilize edilmiş zirkonya, saf zirkonya, alümina, krom oksit, $CeMgAl_{11}O_{19}$ kullanarak 14 farklı reçeteye göre kuru presleme ile şekillendirilen numuneler $1450\text{ }^{\circ}C$ 'de 1 saat süre ile sinterlenmiş ve numunelerin bir kısmı bu sinterleme işlemine ilave olarak yine aynı sıcaklıkta 100 MPa 'da 2 saat sıcak izostatik presleme işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak sıcak izostatik presleme az miktarda monoklinik faz oluşumuna neden olduğundan Vickers indentasyon tekniği ile elde edilen kırılma tokluğu değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Krom ilavesi kırılma tokluğunu artırmıştır, $CeMgAl_{11}O_{19}$ magnetoplumbit katkısı zirkonyanın toklaştırma etkisini daha az etkili hale getirmiştir. Alümina tanelerinin basma gerilimleri doğrusal olarak monoklinik fraksiyona bağlıdır ve t-m dönüşümünden kaynaklanan çekme gerilimleri ile kısmen azaltılabilir.

Cesari ve arkadaşları (2006), farklı oranlarda alfa alümina ve % 3 yittria ile stabilize edilmiş zirkonya kullanarak slip döküm tekniği ile kompozitler üretmiş ve bunların kırılma tokluğunu Vickers indentasyon tekniği ile belirlemişlerdir. Sonuçta en yüksek kırılma tokluğu değerini % 60 Y-ZrO₂ + % 40 Al₂O₃ bileşimine sahip kompozitte elde etmişlerdir.

Medvedovski (2006), slip döküm tekniği ile alümina-müllit-zirkonya esaslı kompozit malzemeler üreterek bunların kırılma tokluklarını Vickers İndentasyon tekniğinden elde etmiştir.

Wang ve arkadaşları (2005), dental porselen ve soda kireç camının kırılma tokluğunu, farklı teknikler (SENB, SEPB, CNB) kullanarak belirlemişlerdir.

Gogotsi ve arkadaşları (2007), çeşitli oksit ve nonoksit seramiklerin farklı indenterler kullanarak kenar kırılma (flaking) tokluğu değerlerini ölçmüşler ve sonuçları SEVNB tekniği ile elde edilen kırılma tokluğu değerleri ile karşılaştırmışlardır. Tek fazlı seramiklerde Rockwell indenter ile elde ettikleri değerlerin SEVNB ile elde edilen değerlerle orantılı olduğunu gözlemlemişlerdir.

Garrido ve arkadaşları (2006), alümina'ya üç farklı oranda zirkon ilave ederek slip döküm yöntemi ile müllit-zirkonya kompozitleri üretmişler ve 1450–1600°C arasındaki farklı sıcaklıklarda sinterledikleri malzemelerin sertliklerini ve Vickers Indentasyon yöntemi ile kırılma tokluklarını incelemişlerdir. Yapılan XRD analizlerinde 1450 °C 'de sinterlenen numunelerde sadece alümina ve zirkon fazları görülmüştür. 1550 °C 'de müllit, monoklinik ve tetragonal zirkonya oluşmuştur. 1600 °C 'de ise daha yüksek oranda aynı fazlar oluşmuş fakat zirkonya daha kararlı haldedir. Sıcaklık artışı ile kırılma tokluğunda artış gözlenmiştir.

Sherman (1997), %100 alümina'dan ASTM E399 standardına uygun numuneleri hazırlarken numunenin bir kenarında çatlak oluşturmak için kendi geliştirdiği bir yöntemi denemiş, ayrıca 0.3 mm'lik elmas disk kullanarak da numunelerin tek tarafında çatlak oluşturmuştur. Üç nokta eğme dayanımı testinden yararlanarak numunelerin

kırılma tokluklarını belirlemiştir. Kendi geliştirdiği yöntem ile elde ettiği numuneleri kırılma tokluğu açısından elmas disk ile hazırladığı numuneler ile kıyaslamıştır ve birbirine yakın sonuçlar elde etmiştir.

Gogotsi (2003), zirkonya, alümina, silisyum nitrür seramik malzemeler, zirkonya ve alümina tek kristalleri, silisyum karbür, silisyum nitrür lamine kompozitler ve diğer seramik malzemelerin kırılma tokluklarını SEVNB tekniği ile incelemiş, V-çentik hazırlama ve üç nokta dayanımı testleri için manuel ve mekanik prosedürler geliştirmiştir. Aynı zamanda SENB tekniğini de kullanarak elde ettiği sonuçları kıyaslamıştır.

Choi ve Bansal (2005), sıcak presleme yöntemi ile %10 mol yitria ile stabilize edilmiş zirkonya ve alümina içeren partiküllü ve plaka şekilli kompozitler üretmişler ve bunların mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kırılma tokluğunu SEVNB tekniği ile belirlemişlerdir. Kompozitlerin eğme dayanımı ve kırılma tokluklarının alümina içeriğinin artışı ile arttığını ileri sürmüşlerdir. Partikül şeklindeki kompozitlerin eğilme dayanımının plaka şekilli olanlardan daha yüksek olduğunu ve kırılma tokluklarında önemli bir fark olmadığını belirtmişlerdir.

Tekeli (2005), %8 mol yitria ile stabilize edilmiş kübik zirkonya'ya ağırlıkça %0, 1, 5, ve 10 oranlarında alümina ilave ederek slip döküm tekniği ile hazırladıkları kompozitlerin alümina içeriğinin kompozitin kırılma tokluğu, sertliği, sinterlenme ve tane büyümesi gibi özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri Vickers indentasyon yöntemi ile yapılmıştır. Ağırlıkça %1'e kadar olan alümina katkısının sinterlenmiş yoğunluğu artırdığı fakat daha fazla alümina katkılarının yoğunluğu düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Alümina katkısının artması ile tane büyümesi eğilimi yükselmiştir ve kırılma tokluğu ve sertlikte artış elde edilmiştir.

İpek (2005), yaptığı çalışmada alüminyum ve zirkonyumun sulu çözeltilerinden hareketle elde ettiği farklı bileşimlere sahip alümina-zirkonya kompozitleri ve mukayese için hazır tozlardan elde ettiği eşdeğer bileşimli alümina-zirkonya kompozitlerinin sinterlenebilirliği, mekanik özellikleri ve kırılma davranışlarını

incelemiştir. Ticari tozlardan; %100 Al₂O₃, %95 Al₂O₃ + %5 ZrO₂, %90 Al₂O₃ + %10 ZrO₂, %85 Al₂O₃ + %15 ZrO₂ ve %80 Al₂O₃ + %20 ZrO₂ bileşimli karışımlar hazırlamıştır. Burada zirkonya olarak stabilize edilmemiş saf zirkonya kullanmıştır. Yani kullanılan zirkonya tamamen monoklinik zirkonyadır.

İpek (2005), çalışmasında kuru presleme ile ürettiği kompozitlerin kırılma tokluklarını parlatılmış yüzeylerde mikrosertlik cihazında Vickers piramit elmas uç kullanarak hesaplamıştır.

Sonuç olarak; Çöktürme yolu ile üretilen alümina tozları α-alümina yapısında ve zirkonya tozları ise karışık monoklinik ve tetragonal zirkonya faz yapısındadır. Çöktürme ile üretilen tozlardan sinterlenen alümina dışında optimum değerler 1600°C'de sinterleme durumunda elde edilmiştir. Alüminaya zirkonya ilavesi ile kırılma tokluğunda sağlanan artışın zirkonyanın dönüşüm toklaştırma etkisi yanında mikroçatlak oluşumu, çatlak yolu üzerindeki köprüleşme ile tane boyutundaki küçülmenin bir sonucu olarak çatlak yolunun uzamasından ileri geldiği değerlendirilmiştir. Tüm sinterleme sıcaklık ve sürelerinde elde edilen kompozitlerin sahip olduğu tetragonal zirkonya faz oranı, çöktürme ile üretilen tozlardan sinterlenen numunelerde daha yüksektir. Bu da çöktürme ile üretilen tozlardan sinterlenen kompozitlerin ticari tozlardan sinterlenen numunelerden daha fazla dönüşüm toklaşması ve mukavemet göstereceği anlamına gelmektedir. Ticari tozlardan sinterlenen kompozitlerde ise monoklinik zirkonya oranının daha yüksek olması etkin toklaşma mekanizmasının mikroçatlama ile olacağını göstermektedir. Mikroçatlamanın yüksek miktarda olması mukavemet açısından sakıncalıdır. Alümina-zirkonya kompozitlerinde, kırılma direnci çatlak boyu arttıkça artmıştır ki, bu, kompozitlerin R-eğrisi davranışı gösterdiğine işaret etmektedir.

Bu tez çalışmasında, ilk olarak sadece alüminadan elde edilecek numunelerin özellikleri incelenmiştir. Daha sonra yine aynı alüminaya farklı oranlarda ve yapılarda zirkon ve zirkonya ilave edilmiştir. Alüminaya zirkonya kaynağı olarak ilk aşamada zirkon (ZrO₂.SiO₂) ilave yapılmıştır. Zirkon'da bulunan SiO₂ alümina ile birleşerek yapıda bir miktar müllit oluşturmaktadır. Müllit fazının da mekanik özellikler üzerinde olumlu

etkileri vardır. Yapılan ön çalışmalarda zirkon katkısı ile, sinterleme sonrası yapıda korund fazının yanında hem monoklinik hem de tetragonal zirkonya oluşmuştur.

İkinci aşamada, alüminaya farklı oranlarda saf zirkonya (monoklinik) ilave edilmiştir. Üçüncü aşamada, saf zirkonyaya CaO ve MgO ilavesi yapıp sinterleyerek zirkonyayı stabilize ettikten sonra yani yapının çoğunluğunu tetragonal zirkonyaya dönüştürerek alüminaya ilave edilmiştir. Bu şekilde bu üç farklı katkının kompozitin özelliklerine olan etkileri kıyaslanmıştır.

Yapılan ön çalışmalarda, saf zirkonyaya %10 oranında CaO veya MgO ilavesi ile 1400°C'de sinterlendikten sonra yapının büyük ölçüde tetragonal faza dönüştüğü görülmüştür.

Bu çalışmada, slip döküm yöntemi ile alçı kalıplarda hazırlanan numunelerin bir kenarında döküm sırasında alçı kalıba yerleştirilen jilet yardımı ile bir çatlak oluşturulmuştur. Şekillendirilen numuneler sinterlendikten sonra kırılma toklukları ASTM E399 standardına göre belirlenmiştir. Kırılma tokluğu dışında numunelerin birim hacim ağırlıkları, görünür gözenek %'leri hesaplanmış, XRD ile faz analizleri, SEM ile mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Numunelerin sertlik ölçümleri yapılmıştır. Bunlara ilave olarak indentasyon yöntemi ile kırılma tokluğu değerleri belirlenip ASTM E399'a göre elde edilen kırılma tokluğu değerleri ile kıyaslanmıştır.

Bügüne kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde;

- 1- Zirkonya'nın stabilizasyon işlemlerinde genellikle kullanılan katkı yittria'dır.
- 2- Zirkonya (ZrO_2) kaynağı olarak zirkon (ZrO_2SiO_2) çok fazla kullanılmamış, genellikle doğrudan stabilize zirkonya kullanımı tercih edilmiştir.
- 3- Hem aynı oranlarda zirkonya oluşturacak zirkon katkısı, hem de aynı oranlarda monoklinik zirkonya ve tetragonal zirkonya katkıları ile farklı sıcaklıklarda elde edilecek özellikleri bir arada toplayan geniş kapsamlı bir çalışmanın bugüne kadar yapılmadığı görülmüştür.

- 4- Şekillendirme tekniği olarak slip döküm tekniğinin çok fazla kullanılmadığı görülmüştür. Halbuki slip döküm tekniği ile teorik yoğunluğa çok yakın sıkı yapılı numuneler üretilebildiğinden mekanik özelliklerin geliştirilmesi üzerine çok önemli etkileri vardır.
- 5- ASTM E399 standardının daha kompleks şekilli numune gerektirmesinden dolayı çok fazla tercih edilmediğı görülmüştür. Herhangi bir malzemedен yapılan bir parçanın içerisinde üretim sırasındaki proseslerden kaynaklanan veya daha sonra oluşan çatlak, delik, çentik boşluk gibi gerilim konsantrasyonları mutlaka mevcuttur. Kırılmaya neden olan asıl unsur ise bu gerilim konsantrasyonlarıdır. ASTM E399 Standardı ise parçanın çatlak gibi bir gerilim konsantrasyonu içerdığı durumlarda kırılmaya karşı hassasiyetini belirlemek açısından çok önemlidir.
- 6- ASTM E399 Standardının kullanıldığı çalışmalarda ise numunelerin kenarlarında oluşturulan çatlakların genellikle numune hazırlandıktan sonra elmas disk yardımı ile kesilerek elde edildiğı görülmüştür.

Bu hususlar göz önüne alındığı zaman yapılan tez çalışması;

- 1- Alümina'nın toklaştırılmasında zirkon, monoklinik zirkonya, tetragonal zirkonya gibi üç farklı katkının değişik oranlarda kullanılması ve farklı sıcaklıklarda sinterleme işleminin etkilerinin incelenmesi,
- 2- Kullanılan stabilize zirkonyanın (tetragonal zirkonya) stabilizasyon işleminin CaO veya MgO ile Bölümümüzde yapılması,
- 3- Slip döküm tekniği ile daha sık yapılı numuneler üretilmesi,
- 4- Standarda göre numunenin bir kenarında bulunması gereken çatlağın jilet yardımı ile numune şekillendirme işlemi esnasında oluşturulması,
- 5- Kırılma tokluğu değerlerinin hesaplanması işlemlerinde ASTM E399 standardının kullanılması

yönünden daha önce yapılan çalışmalardan ayrılmaktadır ve bu çalışmadan bundan sonraki çalışmalara ışık tutacak önemli sonuçlar elde edileceğı düşünölmektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Amaç

Seramikler yüksek ergime sıcaklığı, korozyon direnci, mukavemet, elektrik ve ısıyı iyi yalıtma gibi özelliklerinin yanı sıra estetik ve biyolojik olarak doku dostu olmaları nedeni ile birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat çok kırılğan olmaları kullanımlarını sınırlandırmaktadır.

Seramik malzemelerin düşük olan kırılma tokluğu çeşitli toklaştırma metodları ile iyileştirilmektedir. Zirkonya katkısı, özellikle alümina esaslı seramiklerin kırılma tokluğunun artırılmasında çok önemli bir yere sahiptir.

Bu çalışmada, alümina esaslı seramiklerin kırılma tokluğunun artırılması için zirkonya kaynağı olarak zirkonun etkileri, farklı oranlarda monoklinik ve tetragonal zirkonyanın etkilerinin incelenmesi, bunların yanı sıra geleneksel seramikler sınıfına giren zirkon, yer ve duvar karosu gibi seramiklerin kırılma tokluğunun hem ASTM E399 Standardı'na göre hem de indentasyon yöntemi ile hesaplanması ve elde edilen sonuçların karşılaştırılması amaçlanmıştır.

3.2. Deney Programı

Bu çalışma kapsamında alümina, müllit ve zirkon gibi bazı ileri teknoloji seramik malzemeleri ile yer ve duvar karosu gibi bazı geleneksel malzemelerin kırılma toklukları incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sırası ile aşağıda sunulmuştur.

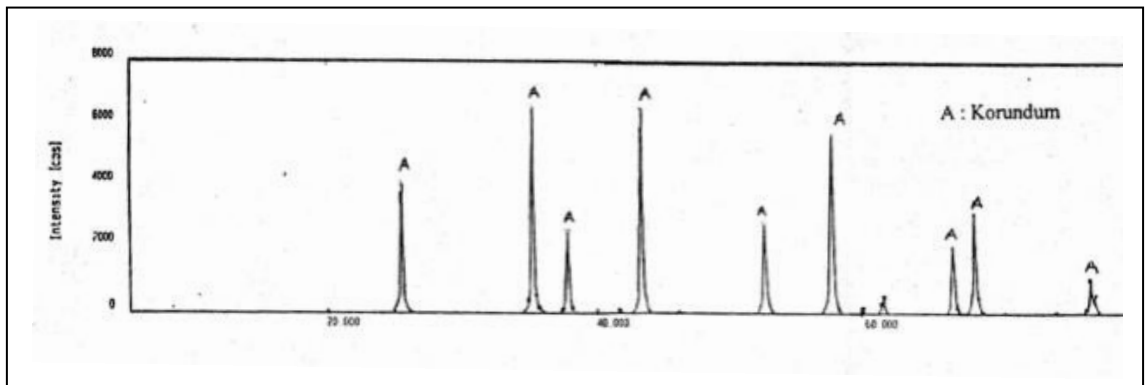
- Alümina, zirkon, zirkonya, yer ve duvar karosu masseleri temin edilmiştir.
- Yurtiçinden hazır yittria ile stabilize edilmiş zirkonya temin edilememesi üzerine kendi imkanlarımızla magnezyum oksit ve kalsiyum oksit katkısı kullanarak monoklinik zirkonyadan oda sıcaklığında kararlı (stabilize) tetragonal zirkonya üretilmiştir.

- Monoklinik zirkonya, stabilize (tetragonal) zirkonya, zirkon katkılı ve katkısız alümina numuneleri şekillendirilmiş sinterleme işleminden sonra fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.
- Zirkon ve alümina tozları kullanılarak şekillendirilen ve 1600°C’de değişik sürelerde sinterlenerek elde edilen zirkonya ile toklaştırılmış müllit kompozitlerinin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.
- 5 mikron altı incelikte zirkon tozu şekillendirildikten sonra sinterlenmiş ve bu numunelerin de fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.
- Uşak Seramik Fabrikasından temin edilen hazır yer ve duvar karosu çamurları kullanılarak dökümlerle numuneler hazırlanmış, bu numunelerin de fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

3.3. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

3.3.1. Alümina

Bu çalışmada alümina olarak Alcoa CT 3000 SG tozu kullanılmıştır. Alcoa CT 3000SG alüminasının kimyasal analizi Çizelge 3.1’de, XRD paternleri de Şekil 3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Alcoa alüminasının XRD paterni

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin özellikleri

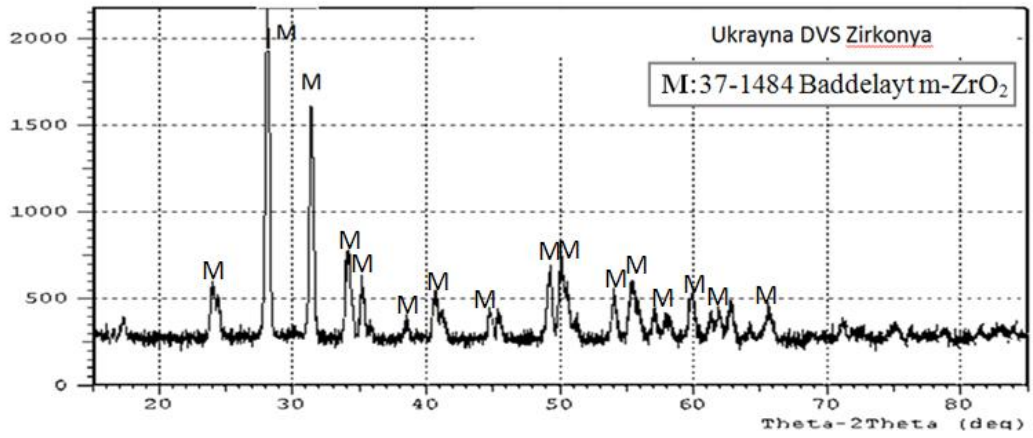
Malzeme Türü	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Ateş kaybı	Mutlak yoğ.	Tane boyutu	Yüzey alanı
	Ağırlıkça, %											(gr/cm ³)	(µm)	(m ² /gr)
Alcoa Alümina	99.70	0.03	0.02	–	–	–	–	0.08	0.02	–	–	–	D ₉₀ : 1.5-2.5 D ₅₀ : 0.6-0.8	–
Zircosil-5	0.03	34.60	0.02	62.30	1.20	0.11	0.07	0.006	0.10	0.02	1.02	4.5	D ₉₀ : 5	12
Ukrayna DVS Zirkonya	Max. 0.05	Max. 0.2	Max. 0.1	Min. 99	–	–	Max. 0.15	–	–	–	Max. 0.6	–	D ₉₉ :45	–

3.3.2. Zirkon

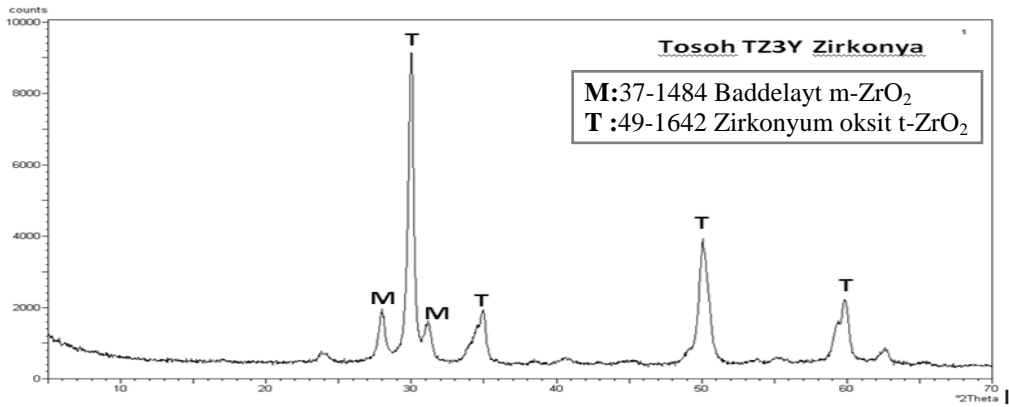
Deneyleerde Cookson Ltd. üretimi zircoşil-5 kodlu toz kullanılmıştır. Bu tozun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de sunulmuştur.

3.3.3. Zirkonya

Bu çalışmada Ukrayna DVS, firması üretimi monoklinik zirkonya ile Anadolu Üniversitesi’nden temin edilen Tosoh firmasına ait TZ3Y kodlu yitria ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya kullanılmıştır. Ukrayna DVS m-ZrO₂’nin kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de XRD paternleri de Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’te sunulmuştur.



Şekil 3.2. Ukrayna DVS m-ZrO₂ ‘nin XRD paterni



Şekil 3.3. Tosoh TZ3Y t- ZrO₂ ‘nin XRD paterni

3.3.4. Magnezyum Oksit

Bu çalışmada Sigma Aldrich ürünü ultra light magnezya, kullanılmıştır. Bu ürünün özellikleri yurt içi mümessil ve yurtdışı üretici firmalardan temin edilememiştir.

3.3.5. Kalsiyum oksit

Horasan Kimya Firması tarafından üretilmiş olup % 99.90 saflıkta ve 20 mikron altı inceliktedir.

3.4. Tetragonal Zirkonya Üretim Çalışmaları

Başlangıçta iç piyasadan tetragonal zirkonya temin edilememesi üzerine, Esan Eczacıbaşı Firmasından satın alınan Ukrayna DVS Firması ürünü olan monoklinik zirkonyanın tetragonal zirkonyaya dönüştürülmesi çalışmalarına başlanmıştır. İncelenen çeşitli kaynaklarda monoklinik zirkonyaya ağırlıkça % 5-15 arasında Y_2O_3 , MgO veya CaO katıldıktan sonra 1200 °C'nin üzerinde ısıl işleme tabi tutulması ile oda sıcaklığında kararlı olan tetragonal zirkonyanın üretilebileceği belirtilmektedir. İç ve dış piyasadan Y_2O_3 temin edilememesi nedeni ile sadece MgO ve CaO katkıları ile tetragonal zirkonya üretim çalışmaları yapılmıştır. Monoklinik zirkonya katkılı alüminanın sinterleme işlemi sonucunda içerdiği monoklinik zirkonyanın tetragonal zirkonyaya dönüşüp dönüşmediğini görmek için de bir deneme yapılmıştır.

3.5. Deney Numunelerinin Hazırlanması

Daha önce yapılan çalışmaların sonuçlarından yararlanılarak bu çalışma için 4 farklı grupta deney planlanmış ve bu gruplar için hazırlanan numuneler aşağıda sunulmuştur.

3.5.1. Alümina

Bu grupta katkısız alümina, monoklinik zirkonya, tetragonal zirkonya ve zirkon katkılı alümina olmak üzere dört farklı reçete alt grupları oluşturulmuştur.

3.5.1.1. Katkısız Alümina

Bu deneylerde zirkonya katkılı numunelerle kırılma toklukların karşılaştırılması amacı ile sadece ALCOA CT3000SG α -Al₂O₃ tozu kullanılarak hazırlanan süspansiyonlar alçı kalıpta döküm yolu ile şekillendirilmiş, kurutulmuş, sinterleme sıcaklığının etkisini incelemek üzere 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir.

3.5.1.2. Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina

Zirkonya ile toklaştırılmış alümina üretiminde oda sıcaklığında yapıda tetragonal zirkonya istenmektedir. Sinterleme işlemi sırasında tetragonal-monoklinik dönüşümlerin olduğunun tetragonal zirkonya üretimi çalışmalarımız sırasında görülmesi üzerine numune hazırlama aşamasında katılacak monoklinik zirkonyanın sinterleme sırasında tetragonal zirkonyaya dönüşüp dönüşmeyeceğini ayrıca monoklinik zirkonyanın tokluk üzerine etkisinin olup olmadığını incelemek amacı ile bu grup deneyler planlanmıştır. Bu deneylerde ALCOA CT3000SG α -Al₂O₃ tozuna ağırlıkça % 2.5, %5 ve %7.5 oranında monoklinik zirkonya (m-ZrO₂) katılarak hazırlanan süspansiyonlar alçı kalıpta döküm yolu ile şekillendirilmiş, kurutulmuş, sinterleme sıcaklığının etkisini incelemek üzere 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir.

3.5.1.3. Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina

Bu deneylerde ALCOA CT3000SG α -Al₂O₃ tozuna ağırlıkça % 5, 7.5, 10 ve 20 oranında tetragonal zirkonya (t-ZrO₂) katılarak hazırlanan süspansiyonlar alçı kalıpta döküm yolu ile şekillendirilmiş, kurutulmuş, sinterleme sıcaklığının etkisini incelemek

amacı ile 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan tetragonal zirkonyalar monoklinik zirkonyaya ağırlıkça % 10 oranında MgO katıldıktan sonra 1400 °C’de ısıl işleme tabi tutularak üretilmiştir. Ayrıca karşılaştırma amacı ile Eskişehir Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi’nden temin edilen Tosoh firmasına ait TZ3Y kodlu yittria stabilize zirkonya kullanılarak ağırlıkça % 7.5 yittria stabilize zirkonya katkılı alümina numuneler döküm tekniği ile şekillendirilmiş, kurutulmuş daha sonra sinterlenmiştir.

3.5.1.4. Zirkon Katkılı Alümina

Bu deneylerde zirkonya ile toklaştırılmış alümina üretmek ve bunun kırılma tokluğunu katkısız alümina ile karşılaştırmak amacı ile ALCOA CT3000SG α -Al₂O₃ tozuna ağırlıkça % 2.5, % 5 ve % 7.5 oranında ZrO₂ içerecek şekilde zirkon silikat (ZrSiO₄) katılmıştır. Hazırlanan süspansiyonlar alçı kalıpta döküm yolu ile şekillendirilmiş, kurutulmuş, daha önce yapılan çalışmalarda en iyi sonuçların alındığı 1600 °C’de sinterleme süresinin etkisini incelemek amacı ile ½, 1, 2 ve 4 saat sürelerde sinterlenmiştir.

3.5.2. Zirkon

5 mikron altı incelikte zirkon tozu enjeksiyon kalıplama tekniği ile şekillendirilmiştir. Elde edilen ürünler bağlayıcı uzaklaştırma ve 1200 °C’de ön sinterleme işlemine tabi tutulduktan sonra numuneler sinterleme sonrası standartlara uygun ölçülerde ürün elde etmek amacı ile zımparalama işlemine tabi tutulmuş, testere ile kesilerek bir kenarlarında çatlak oluşturulmuş daha sonra sinterlenmiştir.

3.5.3. Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit

Alcoa CT 3000 SG ve Zirkosil-5 tozları stokiometrik oranda karıştırıldıktan sonra enjeksiyon kalıplama tekniği ile şekillendirilmiştir. Bağlayıcı uzaklaştırma ve 1200°C’de ön sinterleme işleminden sonra numuneler sinterleme sonrası standartlara

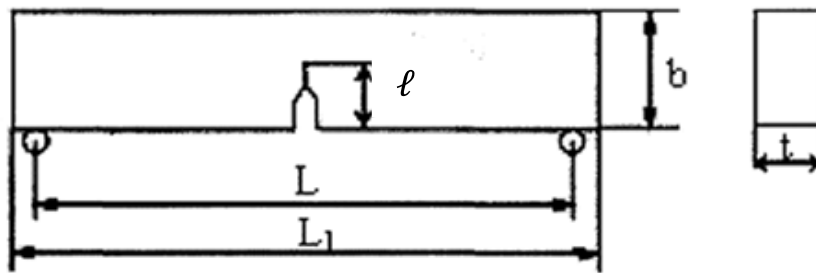
uygun ölçülerde numune elde etmek amacı ile zımparalama işlemine tabi tutulmuş, testere ile kesilerek bir kenarlarında çatlak oluşturulmuş ve daha sonra sinterlenmiştir.

3.5.4. Yer ve Duvar Karosu

İleri teknoloji seramik malzemeleri ile geleneksel seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerlerini karşılaştırmak amacı ile Uşak Seramik Fabrikası değirmen çıkışından alınan yer ve duvar karosu çamur örnekleri alçı kalıba döküm yolu ile şekillendirilmiş, kurutulmuş daha sonra sinterlenmiştir. Yer ve duvar karolarının reçeteleri farklı olup pişirme sonrası yer karosunda müllit, duvar karosunda ise anortit fazının gelişmesi istenmektedir.

3.6. Şekillendirme

Döküm tekniği ile şekillendirmede, döküm yapılacak bölümünde önceden açılan kanallara jilet yerleştirilmiş alçı kalıplar kullanılarak bir tarafı çatlak içeren dikdörtgen prizma şeklinde numuneler şekillendirilmiştir. Enjeksiyon kalıplama tekniği ile şekillendirilen numunelerde ise ön sinterlenmiş numuneler ince testere ile kesilerek bir kenarlarında çatlak oluşturulmuştur.



Şekil 3.4. ASTM E399 Standardına göre hazırlanacak numunenin şekli (ASTM 2003)

$$0,45.b \leq l \leq 0,55.b ; L = 4.b ; L_1 = 4.b + 0,5.b ; t = \frac{b}{2} \quad (3.1)$$

Numune boyutlarının birbirine olan oranları yukarıda verildiği gibi hazırlanmıştır.

3.7. Kurutma

Şekillendirilen numuneler kalıptan çıkarıldıktan sonra yavaş ve nemli ortamda kurumasını sağlamak amacı ile üzeri naylonla örtülü olarak 4–5 gün bekletilmiş, daha sonra etüvde 5 °C/saat hızla 100 °C'ye çıkılarak 1 gece bu sıcaklıkta kurutulmuştur.

3.8. Ön Sinterleme ve Zımparalama

Üç nokta eğme dayanım değerlerinin belirlenmesi buradan kırılma tokluğunun hesaplanması amacı ile standartlarda belirtilen ölçülerde numunelerin hazırlanması gerekmektedir.

Numunelerde şekillendirme tekniklerine ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak farklı küçülmeler meydana gelmektedir. Standartlarda belirtilen ölçülerde numune hazırlayabilmek amacı ile numuneler kolayca zımparalanabilecek bir sıcaklıkta ön sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Ön sinterleme işlemi 1000°C'ye 5 °C/dak. hızla çıkılarak gerçekleştirilmiş ve bu sıcaklıkta numuneler 9 saat bekletilmiştir.

Bundan sonra numunelerden 1'er örnek alınarak bu örnekler planlanan sinterleme sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiş ve numunelerde ne ölçüde küçülme meydana geldiği belirlenmiş buna göre ön sinterlenmiş numuneler zımparalama işlemine tabi tutulmuştur.

3.9. Sinterleme

Uygun ebatlara getirilen numuneler değişik sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiştir.

1400 ve 1500 °C'lerdeki sinterleme işlemleri SiC ısıtıcı elemanlı max. 1500 °C'lik Protherm marka fırında, 1600 °C'deki sinterleme işlemleri MoSi₂ ısıtıcı elemanlı, max. 1750°C'lik Nabertherm marka fırında 5 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiş, daha

sonra fırın kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Numunelerin kodlaması ve içerikleri Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Numunelerin kodları, bileşimleri, sinterleme sıcaklık ve süreleri

Numune Kodu	Birleşimleri (Ağırlıkça, %)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (Saat)
A100	100 Alümina	1400 1500 1600	2
A2.5MZ	2.5 Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina		
A5.0MZ	5.0 Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina		
A7.5MZ	7.5 Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina		
A5.0TZ	5.0 Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina		
A7.5TZ	7.5 Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina		
A10TZ	10 Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina		
A20TZ	20 Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina		
A7.5YSZ	7.5 Yittria ile Stabilize Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina		
A2.5ZS	2.5 Zirkonya oluşacak şekilde Zirkon katkı Alümina	1600	½
A5.0ZS	5.0 Zirkonya oluşacak şekilde Zirkon katkı Alümina		1
A7.5ZS	7.5 Zirkonya oluşacak şekilde Zirkon katkı Alümina		2
Zirkon	100 Zirkon	1400 1500 1600	2
ZTM	Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit	1600	½-1-2-4
YK	Yer Karosu	1180	38dk
DK	Duvar Karosu	1090	28dk

Katkısız, monoklinik zirkonya ve tetragonal zirkonya katkı numuneler 1400, 1500 ve 1600°C ‘lerde üç farklı sıcaklıkta 2 saat süre ile sinterlenmiştir.

Zirkon katkı alüminalar daha önce yaptığımız çalışmalarda en iyi sonuçların alındığı sıcaklık olan 1600 °C’de ½ saat, 1, 2, ve 4 saat olmak üzere 4 farklı sinterleme süresinde sinterlenmiştir.

Zirkon numuneler 1400, 1500 ve 1600°C ‘lerde üç farklı sıcaklıkta 2 saat süre ile sinterlenmiştir.

Zirkonya ile toklaştırılmış müllit numuneler daha önce yaptığımız çalışmalarda en iyi sonuçların alındığı sıcaklık olan 1600 °C’de . ½ saat, 1, 2 ve 4 saat olmak üzere 4 farklı sinterleme süresinde sinterlenmiştir.

Yer karosu numuneleri 1180 °C’de 38 dakika ve duvar karosu numuneleri 1090 °C’de 28 dakika süre ile sinterlenmiştir.

3.10. Numunelere Uygulanan Testler

Sinterlenen numunelerin üç nokta eğme dayanımı testinden hareketle ASTM E399 standardına göre kırılma tokluğu hesaplanmıştır.

Ayrıca su emme testinden hareketle numunelerin birim hacim ağırlıkları ve görünür yoğunlukları hesaplanmıştır.

Optik mikroskop ve SEM ile mikroyapı incelemeleri, XRD ile faz analizleri yapılmıştır.

Seçilmiş bazı numunelerin mikro sertlik ölçümleri ve indentasyon yöntemi ile kırılma tokluğunun belirlenmesi için sinterlenmiş numunelerin her iki yüzeyi sırası ile 60, 220, 600 ve 1200 no'lu elmas zımpara ile zımparalanmış, 6, 3, 1 μm 'luk elmas pasta ile parlatılmıştır.

Sertlik ölçümleri 2 kg yük uygulanarak yapılmış, kırılma tokluğu ölçümleri için ise 10 kg yük uygulanmıştır. İndentasyon yöntemi ile kırılma toklukları hesaplanarak sonuçlar ASTM E399 'a göre üç nokta eğme dayanımından hesaplanan kırılma tokluk değerleri ile karşılaştırılmıştır.

3.10.1. Su Emme

Su emme sinterlenen numunelerin açık gözeneklerinin alabildiği su olarak tanımlanır. Sinterlenen numuneler 0.01 gr hassasiyetle elektronik terazide tartılmıştır (m_0). Numuneler su emme kabına birbirleri ve kabın cidarına değmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Numunelerin üzerini örtecek kadar su doldurulup 1 saat bekletilmiş, 1saat sonunda su emme kabı ısıtmaya başlanmış daha sonra 5 saat kaynatılmıştır. Bu arada suyun eksilmemesine dikkat edilmiş ve su eksildikçe üzerine su ilave edilmiştir. Kaynatma işleminden sonra numuneler 12 saat oda koşullarında bekletilip sudan çıkarılmıştır. Numune yüzeylerindeki fazla su bir bez yardımıyla alınarak 0.01 gr hassasiyetli bir terazide tartılmıştır (m_1). Daha sonra iyice sıkılmış nemli bezle

yüzeylerindeki fazla suyu alınan numunelerin Arşimed terazisi ile su içerisindeki tartımları alınmıştır (m_2).

Bu değerler ve gerçek yoğunluk değerleri aşağıdaki formüllere göre hazırlanmış Excel programına girilerek numunelerin su emme yüzdeleri, yoğunlukları ve gözenek miktarları hesaplanmıştır.

Su emme % 'si numunenin emdiği su miktarının numunenin kuru ağırlığına oranı olup aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\boxed{\% \text{ Su Emme} = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100} \quad (3.2)$$

Görünür, Gerçek ve Kütle Yoğunlukları ; Numunenin kuru ağırlığının görünür hacme oranıdır. Görünür hacim, numunenin kuru ağırlığı ile su içerisindeki ağırlığı arasındaki farktan hesaplanmakta olup bu hacim numunedeki gerçek hacim (katı hacmi) ile kapalı gözeneklerin hacimlerinin toplamından oluşmaktadır. Bu yoğunluk numunenin gerçek hacmi (katı kısmın hacmi) 'nden küçük, numunenin kuru ağırlığının katı kısım hacmi + kapalı por hacmi + açık por hacmi'nden oluşan toplam hacme bölünerek elde edilen yoğunluktan büyüktür.

$$\boxed{\text{Gerçek Yoğunluk} > \text{Görünür Yoğunluk} > \text{Birim Hacim Ağırlığı}} \quad (3.3)$$

$$\boxed{\text{Görünür Yoğunluk} = \text{Kuru Ağırlık} / \text{Görünür Hacim} = [m_0 / (m_0 - m_2)]} \quad (3.4)$$

$$\boxed{\text{Gerçek Yoğunluk} = \text{Kuru Ağırlık} / \text{Katı Hacmi} = [m_0 / v_k]} \quad (3.5)$$

$$\boxed{\text{Kütle Yoğunluğu} = \text{Kuru Ağırlık} / \text{Toplam Hacim} = [m_0 / (m_1 - m_2)]} \quad (3.6)$$

Hacimler;

$$\boxed{\text{Gerçek Hacim} = \text{Kuru Ağırlık} / \text{Gerçek Yoğunluk} = (m_0 / d)} \quad (3.7)$$

$$\boxed{\text{Görünür Hacim} = \text{Gerçek Hacim} + \text{Kapalı Gözenek hacmi}} \quad (3.8)$$

$$\boxed{\text{Görünür Hacim} = \text{Kuru Ağırlık} / \text{Su İçindeki Ağırlık} = (m_1 - m_2)} \quad (3.9)$$

$$\boxed{\text{Toplam Hacim} = \text{Katı Hacmi} + \text{Kapalı Gözenek Hacmi} + \text{Açık Gözenek Hacmi}} \quad (3.10)$$

$$\boxed{\text{Toplam Hacim} = \text{Suya Doymuş Ağırlık} - \text{Su İçindeki Ağırlık}} \quad (3.11)$$

$$\boxed{\text{Görünür Por Hacmi} = \text{Suya Doymuş Ağırlık} - \text{Kuru Ağırlık}} \quad (3.12)$$

Gözenek;

Görünür Gözenek = Açık Gözenek Hacmi / Toplam hacim	(3.13)
Görünür Gözenek = $[(m_1-m_0)/(m_1-m_2)]$	(3.14)
Kapalı Gözenek = (Görünür Hacim – Gerçek Hacim) / Toplam Hacim	(3.15)
Kapalı Gözenek = $[(m_0-m_2) - (m_0/d)] / [(m_1-m_2)]$	(3.16)

3.10.2. XRD Analizi

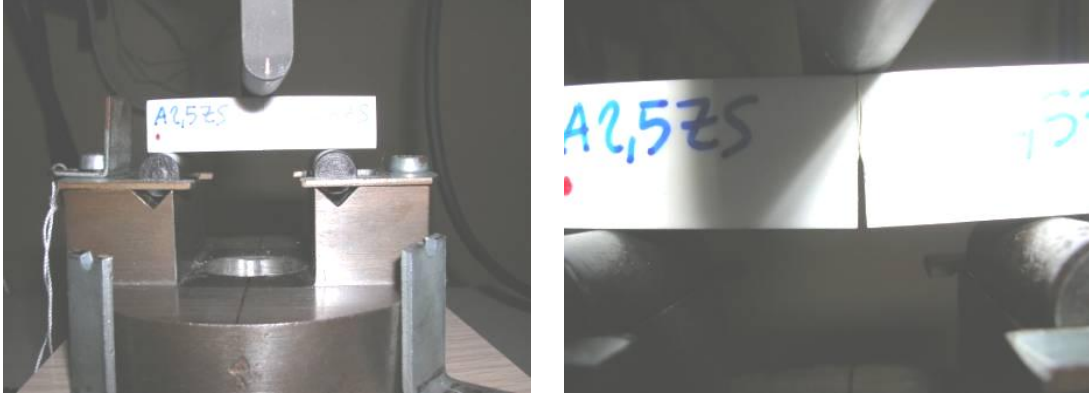
XRD analizleri AKÜ 'de bulunan Shimadzu 6000 Model XRD cihazı ve İzmirYTE'nde bulunan Panalytical X-Pert marka XRD cihazı ile $0 \leq 2\theta \leq 70$ açılarında Cu K α ($\lambda=1,5418^\circ\text{A}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır.

3.10.3. SEM+EDS Analizleri

Numunelerin kırık yüzeyleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan JEOL marka elektron mikroskobu incelenmiş ve EDS analizleri yapılmıştır.

3.10.4. Üç Nokta Eğme Testi

Malzemenin mekanik dayanımını ölçmek için bütün numune gruplarına üç nokta eğme dayanımı testi uygulanmıştır. Testler Shimadzu AG-IS model 100kN kapasiteli mekanik test cihazında yapılmıştır. Numunelere çatlağın tam orta noktasına gelecek şekilde 0.05mm/dk hız ile yükleme yapılmıştır. Mesnetler arası mesafe 40 mm olarak ayarlanmıştır. Deneyleerde 5'er adet numune kullanılmıştır. Resim 3.1'de deneyleerde kullanılan üç nokta eğme dayanımı test düzeneği görülmektedir.



(a) (b)
Resim 3.1. Üç nokta eğme dayanımı test düzeneği
(a) : yüklemeye başlamadan önce (b) : numunenin kırıldığı an

3.10.5. Kırılma Tokluğu

Kırılma tokluğu ölçümleri iki farklı yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemler aşağıda belirtilmiştir.

3.10.5.1. ASTM E399 Standartı'na Göre Kırılma Tokluğu Ölçümü

Sinterlenen numunelerin üç nokta eğme dayanımı testinden hareketle ASTM E399 standardına göre aşağıda verilen formülle kırılma tokluğu hesaplanmıştır.

$$K_Q = \frac{P_Q \cdot L}{t \cdot \sqrt{b^3}} Y_4 = \frac{2 \cdot P_Q \cdot L}{b^2 \cdot \sqrt{b}} Y_4 \quad (3.17)$$

$$Y_4 = 3,494 \cdot [1 - 3,396 \cdot \left(\frac{\ell}{b}\right) + 5,839 \cdot \left(\frac{\ell}{b}\right)^2] \quad (3.18)$$

$$0,45 \cdot b \leq \ell \leq 0,55 \cdot b ; L = 4 \cdot b ; L_1 = 4 \cdot b + 0,5 \cdot b ; t = \frac{b}{2} \quad (3.19)$$

K_Q = Şartlı K_{IC} (MPa \sqrt{m})

b = Numune yüksekliği (mm)

P_Q = Uygulanan yük (N)

t = Numune kalınlığı (mm)

L = Mesnetler arası mesafe (mm)

ℓ = çatlak boyu (mm)

L_1 = Numune uzunluğu (mm)

Y_4 = Numunenin sınırlı boyutunu göz önünde tutan parametre

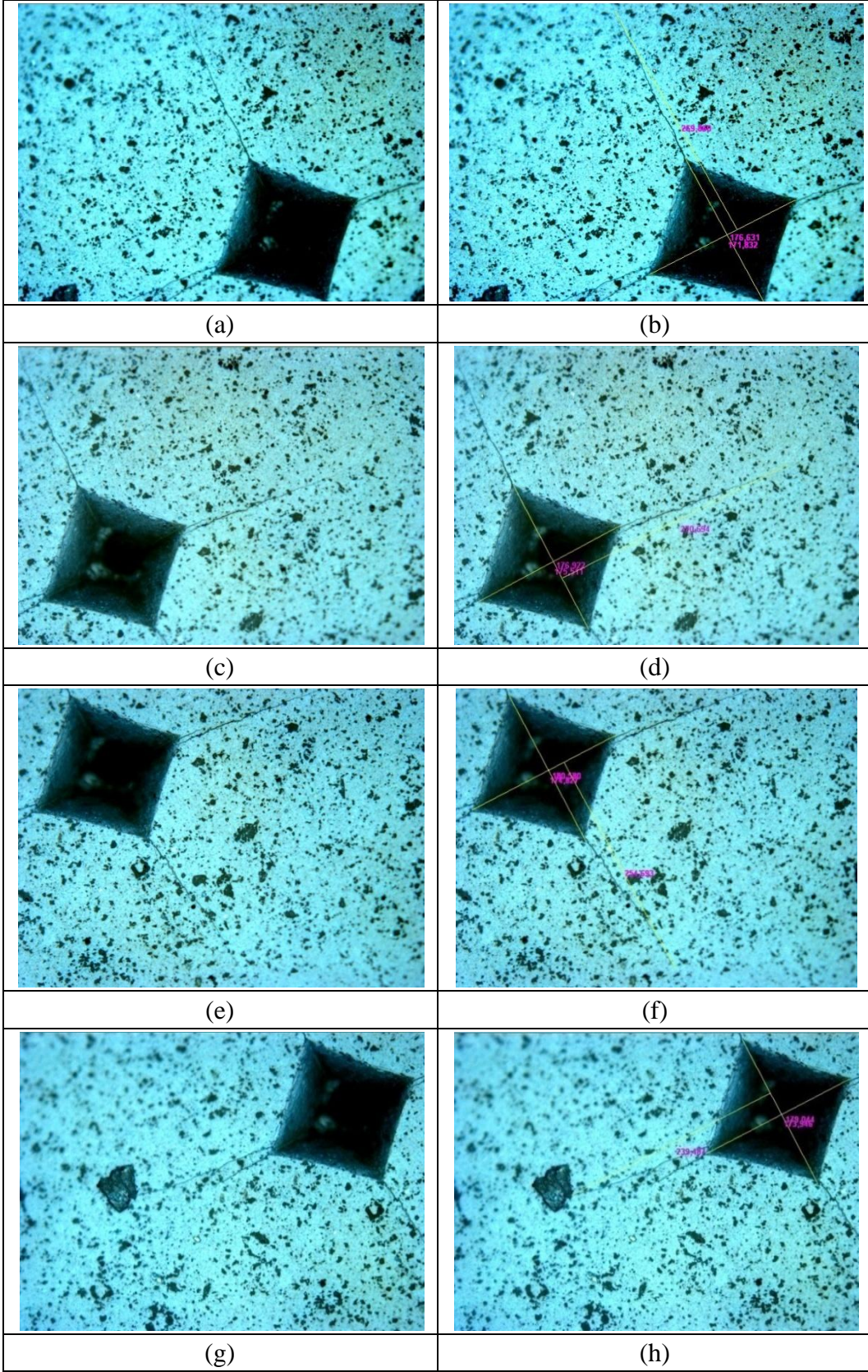
3.10.5.2. İndentasyon Yöntemi İle Kırılma Tokluğu Ölçümü

Seçilen bazı numunelerin kırılma toklukları kıyaslama amacı ile indentasyon yöntemi ile de hesaplanmıştır.

İndentasyon yöntemi ile kırılma tokluğu ölçümleri için ZEISS marka sertlik cihazında 15 saniye süre ile 10 kg yük uygulanarak yapılmıştır. Kırılma tokluğu hesaplamaları için sertlik izleri ve çatlak boyları OLYMPUS marka BX51M model optik mikroskopta ölçülmüş ve kırılma toklukları Denklem 2.31 yardımı ile hesaplanmıştır. Numunelerden bir tanesine ait sertlik izi ve çatlak görüntüleri Şekil 3.5’de sunulmuştur.

3.10.6. Sertlik

Numunelerin sertlikleri parlatılmış yüzey üzerinde SCHIMADZU marka sertlik cihazında Vickers elmas piramit uç kullanılarak 15 saniye süre ile belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri için 2 kg yük uygulanmıştır.

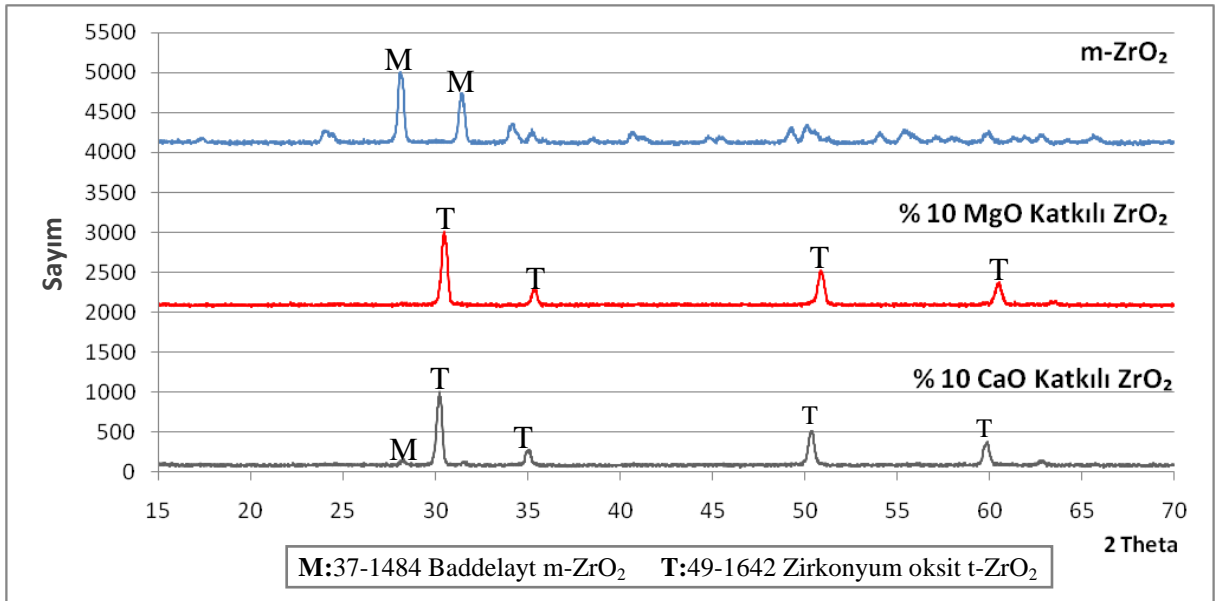
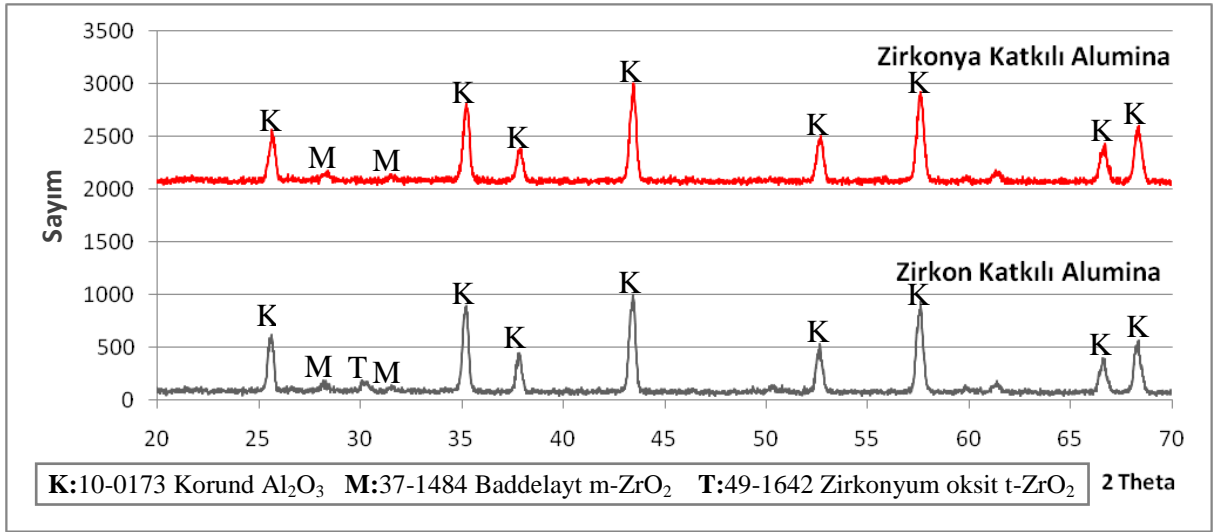


Şekil 3.5. Numunelere 10 kg yük uygulanarak elde edilen sertlik izleri ve çatlak uzunluk görüntüleri

4. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

4.1. Tetragonal Zirkonya Üretim Çalışmalarının Sonuçları

Şekil 4.1’de monoklinik zirkonya ve zirkon katkılı alüminanın, Şekil 4.2 ‘de de monoklinik zirkonya, magnezyum oksit ve kalsiyum oksit katkılı monoklinik zirkonyanın 1400 °C’de sinterlendikten sonra yapılan XRD analizlerine ait paternler görülmektedir.



Şekil 4.1’de sunulan XRD paternleri incelendiğinde; monoklinik zirkonya katkılı alüminanın sinterlenmesi sonucunda monoklinik zirkonyanın yapıda aynen kaldığı, zirkon katkılı alüminada ise zirkonun parçalanması sonucunda monoklinik ve tetragonal zirkonyaların olduğu görülmektedir.

Şekil 4.2’de sunulan XRD paternleri incelendiğinde; MgO katkılı monoklinik zirkonyanın 1400 °C ‘de ısıtılması sonucunda tamamen teragonal zirkonyaya dönüştüğü, CaO katkılıda ise tetragonal zirkonyanın yanında çok az miktarda monoklinik zirkonyanın da bulunduğu görülmüştür.

4.2. Fiziksel Test Sonuçları

Numunelerin kuru, su emmiş ve su içindeki ağırlıklarından hareketle Excel programı ile hesaplanan, sinterleme sıcaklığına, katkı cinsine ve miktarına bağlı olarak değişen fiziksel özelliklere ait sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.2.1. Alümina

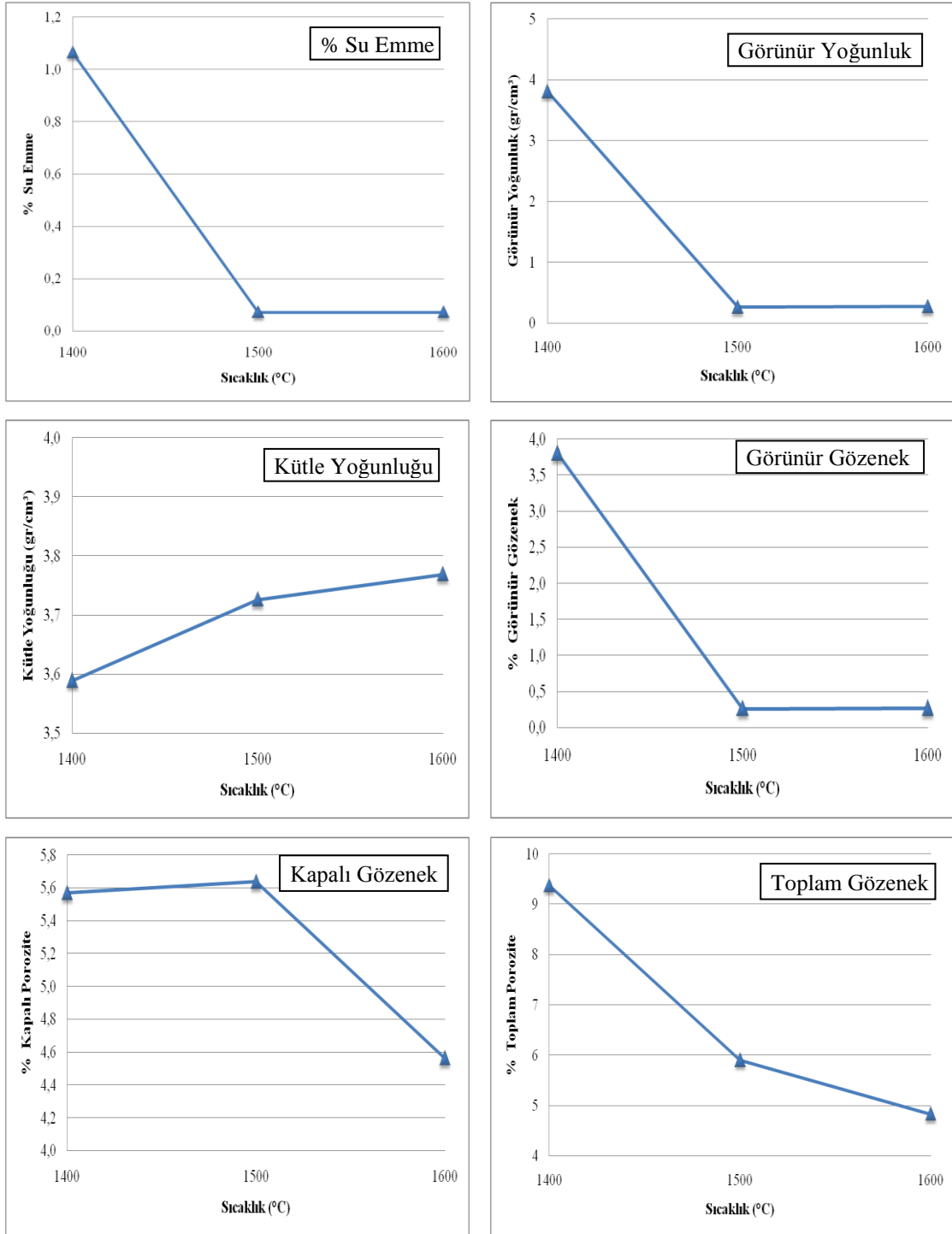
4.2.1.1. Katkısız Alümina

Katkısız Alcoa alümina tozundan hazırlanan numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3 ‘de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Katkısız Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su emme (%)	Nispi Yoğunluk (%)
A100	1400	3.803	3.731	3.589	5.567	9.370	1.063	90.630
A100	1500	0.261	3.736	3.726	5.637	5.898	0.071	94.102
A100	1600	0.269	3.779	3.769	4.562	4.832	0.071	95.170

Çizelge 4.1 'de sunulan test sonuçları incelendiğinde artan sinterleme sıcaklığı ile toplam gözenek %'lerinin azaldığı, görünür yoğunluk, kütle yoğunluğu değerlerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.3. Katkısız Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

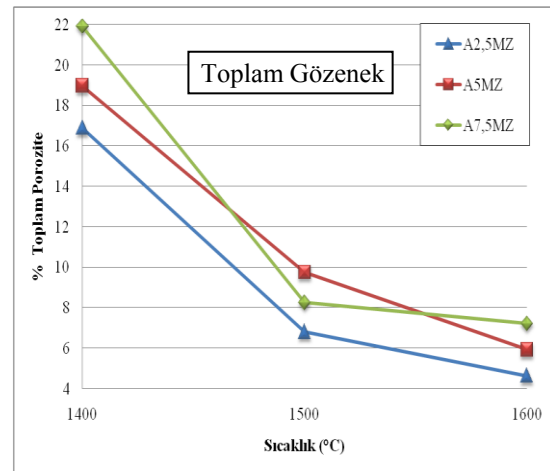
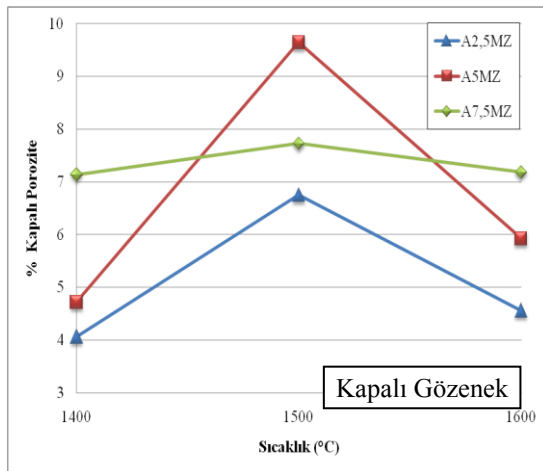
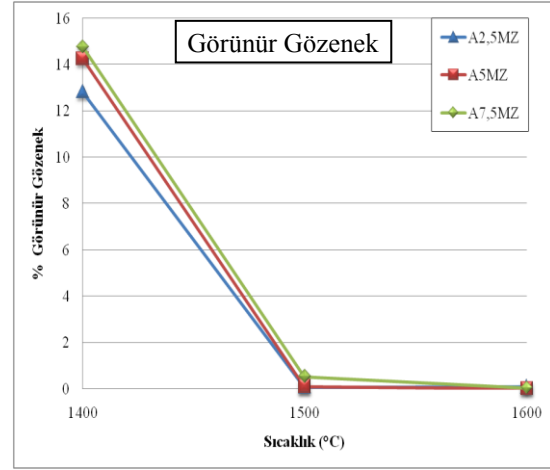
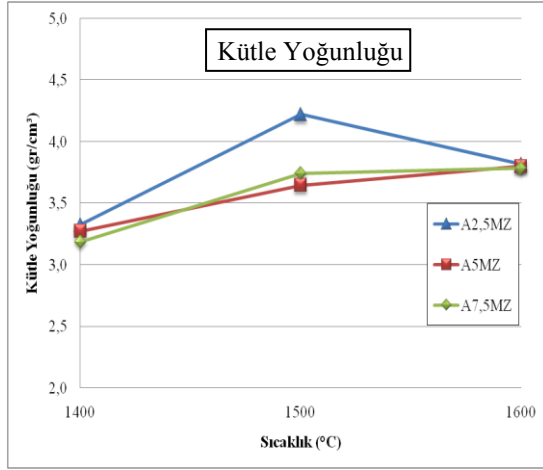
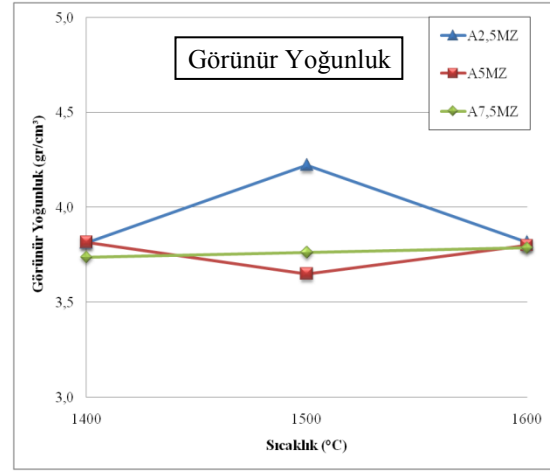
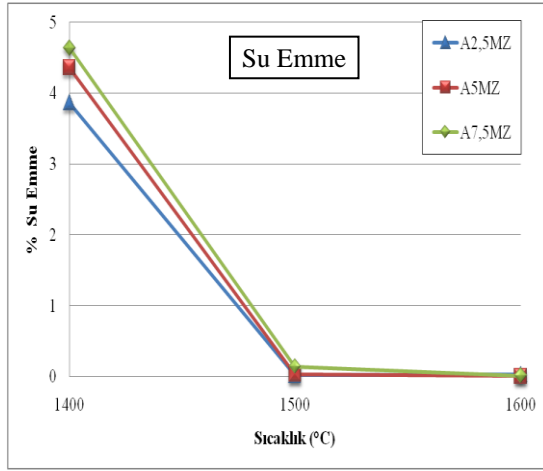
4.2.1.2. Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina

Monoklinik zirkonya katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Monoklinik zirkonya katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluk (gr/cm ³)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su emme (%)	Nispi Yoğunluk (%)
A100	1400	3.803	3.731	3.589	5.567	9.370	1.063	90.630
A100	1500	0.261	3.736	3.726	5.637	5.898	0.071	94.102
A100	1600	0.269	3.779	3.769	4.562	4.832	0.071	95.170
A2.5 MZ	1400	12.837	3.814	3.324	4.058	16.895	3.862	83.105
A2.5 MZ	1500	0.067	3.730	3.727	6.748	6.815	0.018	93.185
A2.5 MZ	1600	0.085	3.818	3.814	4.554	4.639	0.022	95.361
A5.0 MZ	1400	14.263	3.818	3.273	4.715	18.978	4.358	81.022
A5.0 MZ	1500	0.116	3.650	3.646	9.642	9.758	0.032	90.242
A5.0 MZ	1600	0.020	3.801	3.800	5.917	5.937	0.005	94.063
A7.5 MZ	1400	14.773	3.739	3.186	7.133	21.905	4.636	78.094
A7.5 MZ	1500	0.539	3.763	3.743	7.725	8.264	0.145	91.736
A7.5 MZ	1600	0.047	3.787	3.785	7.178	7.225	0.013	92.775

Çizelge 4.2 ‘de sunulan sonuçlar incelendiğinde; sinterleme sıcaklığı artışı ile birlikte görünür gözenek, toplam gözenek ve su emme %’lerinde 1400 °C sinterleme sıcaklığına göre 1500 ve 1600 °C’lerde çok hızlı bir düşüşün gerçekleştiği, kütle yoğunluğunda ise aynı şekilde artışın olduğu, 1600 °C’de sinterlenen katkısız alüminalara göre aynı sıcaklıkta sinterlenen m-zirkonya katkılı alüminaların doluluk oranlarının katkısız, %2.5, %5 ve %7.5 m-zirkonya katkılı numunelerde sırası ile %95.17, %95.36, %94.06 ve %92.77 olarak gerçekleştiği, en yüksek doluluk oranına % 2.5 m-zirkonya katkılı numunede ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 4.4. Monoklinik zirkonya katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

4.2.1.3. Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina

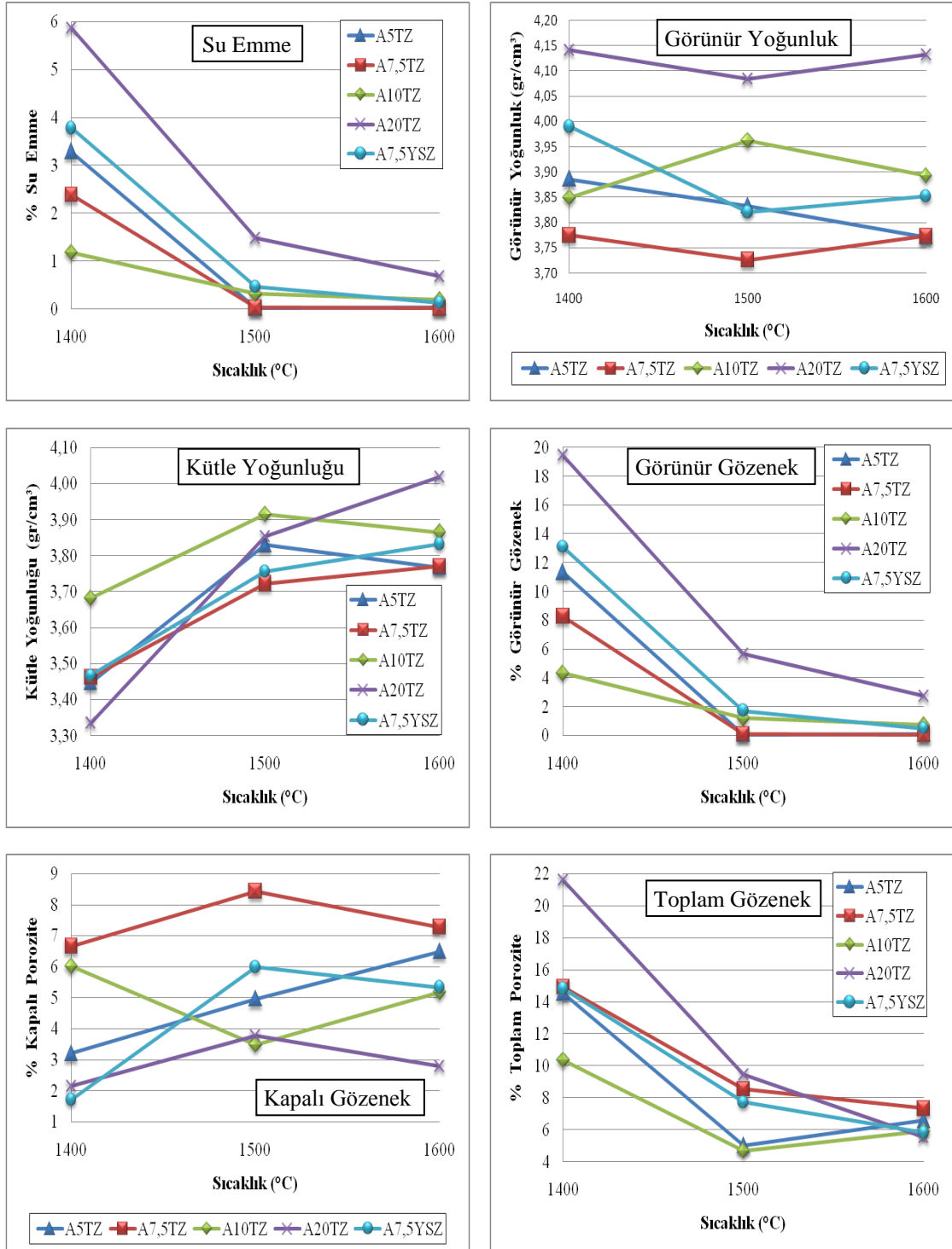
Tetragonal zirkonya katkı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları Çizelge 4.3 ve Şekil 4.5’de sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Tetragonal zirkonya katkı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su emme (%)	Nispi Yoğunluk (%)
A100	1400	3.803	3.731	3.589	5.567	9.370	1.063	90.630
A100	1500	0.261	3.736	3.726	5.637	5.898	0.071	94.102
A100	1600	0.269	3.779	3.769	4.562	4.832	0.071	95.170
A5.0 TZ	1400	11.323	3.887	3.447	3.202	14.525	3.285	85.475
A5.0 TZ	1500	0.076	3.771	3.768	6.483	6.559	0.020	94.998
A5.0 TZ	1500	0.046	3.833	3.831	4.956	5.002	0.012	93.441
A7.5 TZ	1400	8.265	3.775	3.462	6.667	14.932	2.387	85.068
A7.5 TZ	1500	0.097	3.726	3.723	8.438	8.536	0.026	91.464
A7.5 TZ	1600	0.050	3.773	3.771	7.287	7.338	0.013	92.662
A10 TZ	1400	4.325	3.849	3.682	6.014	10.339	1.178	89.661
A10 TZ	1500	1.200	3.962	3.915	3.482	4.682	0.308	95.318
A10 TZ	1600	0.723	3.893	3.865	5.173	5.896	0.187	94.104
A20 TZ	1400	19.462	4.141	3.335	2.147	21.609	5.865	78.391
A20 TZ	1500	5.643	4.084	3.853	3.774	9.417	1.472	90.583
A20 TZ	1600	2.728	4.132	4.019	2.787	5.515	0.680	94.485
A7.5YSZ	1400	13.096	3.990	3.467	1.714	14.811	3.779	85.189
A7.5YSZ	1500	1.724	3.821	3.756	5.995	7.719	0.465	92.281
A7.5YSZ	1600	0.489	3.852	3.833	5.336	5.826	0.128	94.174

Çizelge 4.3 ‘de sunulan sonuçlar incelendiğinde; sinterleme sıcaklığı artışı ile birlikte görünür gözenek, toplam gözenek ve su emme %’lerinde 1400 °C sinterleme sıcaklığına göre 1500 ve 1600 °C’lerde çok hızlı bir düşüşün gerçekleştiği, kütle yoğunluğunda ise aynı şekilde artışın olduğu, 1600 °C’de sinterlenen katkısız alüminalara göre aynı sıcaklıkta sinterlenen t-zirkonya katkı alüminaların doluluk oranlarının katkısız, % 5, % 7.5 , % 10 ve % 20 t-zirkonya katkı numunelerde sırası ile % 95.17, % 93.44, %

92.66 ve % 94.10 ve % 94.48 olarak gerçekleştiği, en yüksek doluluk oranına 1500°C’de sinterlenen % 10 t-zirkonya katkılı numunede ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 4.5. Tetragonal zirkonya katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

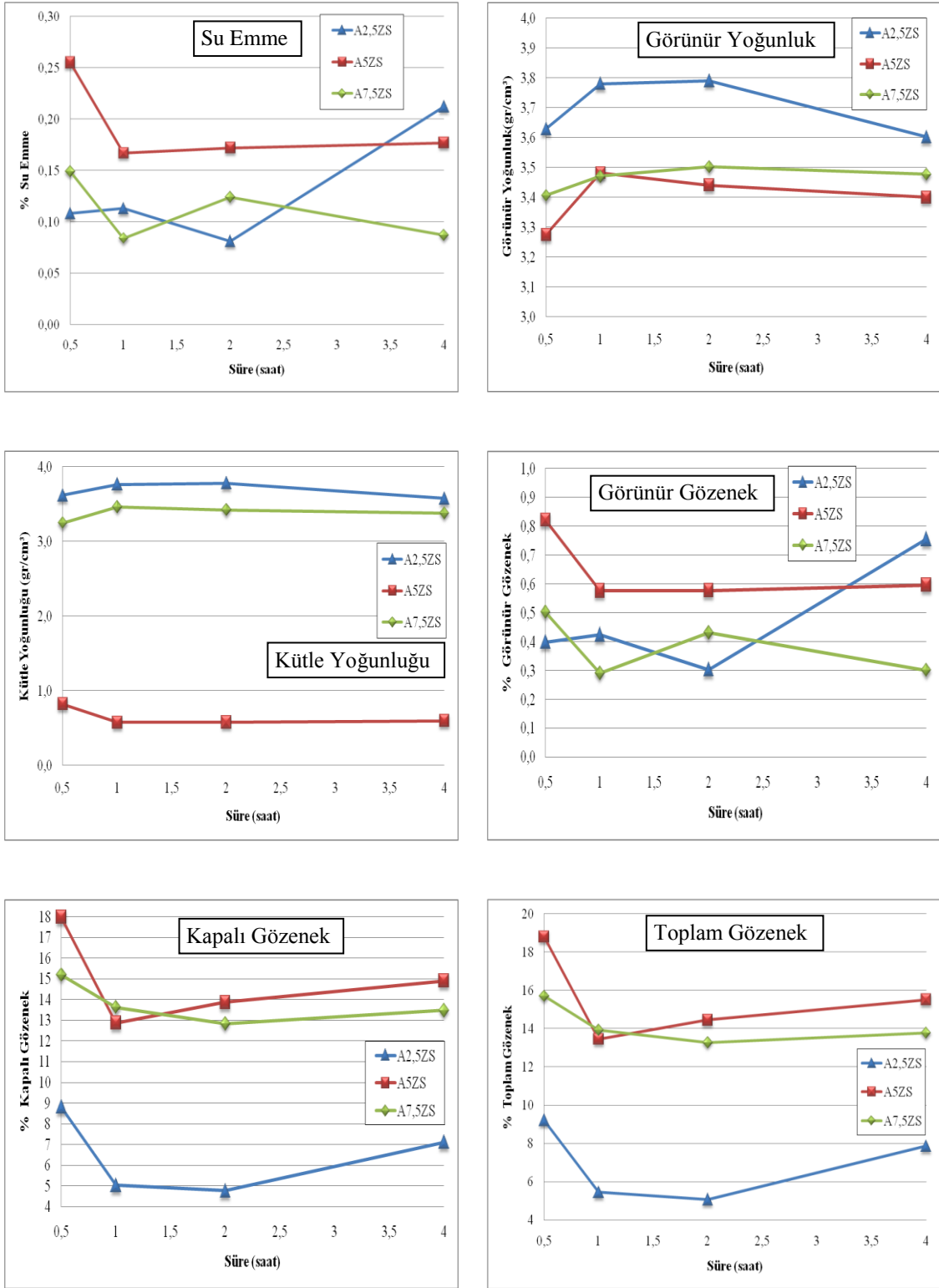
4.2.1.4. Zirkon Katkılı Alümina

Zirkon katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikler test sonuçları Çizelge 4.4 ve Şekil 4.6 'da sunulmuştur.

Çizelge 4.4 Zirkon katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C) ve Süresi (Saat)	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su emme (%)	Nispi Yoğunluk (%)
A100	1400 – 2	3.803	3.731	3.589	5.567	9.370	1.063	90.630
A100	1500 – 2	0.261	3.736	3.726	5.637	5.898	0.071	94.102
A100	1600 – 2	0.269	3.779	3.769	4.562	4.832	0.071	95.170
A2.5 ZS	1600 – ½	0.398	3.629	3.614	8.811	9.210	0.108	90.790
A2.5 ZS	1600 – 1	0.424	3.780	3.764	5.023	5.447	0.113	94.553
A2.5 ZS	1600 – 2	0.303	3.790	3.779	4.767	5.069	0.081	94.931
A2.5 ZS	1600 – 4	0.755	3.602	3.575	9.434	10.189	0.212	89.811
A5.0 ZS	1600 – ½	0.822	3.275	3.248	17.980	18.802	0.256	81.198
A5.0 ZS	1600 – 1	0.565	3.482	3.271	12.098	18.232	2.437	81.768
A5.0 ZS	1600 – 2	0.596	3.400	3.380	14.914	15.509	0.177	85.550
A5.0 ZS	1600 – 4	0.577	3.441	3.422	13.874	14.450	0.172	84.491
A7.5 ZS	1600 – ½	0.503	3.406	3.389	15.196	15.700	0.149	84.300
A7.5 ZS	1600 – 1	0.291	3.470	3.460	13.641	13.932	0.084	86.068
A7.5 ZS	1600 – 2	0.301	3.477	3.466	13.483	13.784	0.087	86.727
A7.5 ZS	1600 – 4	0.431	3.502	3.487	12.842	13.273	0.124	86.216

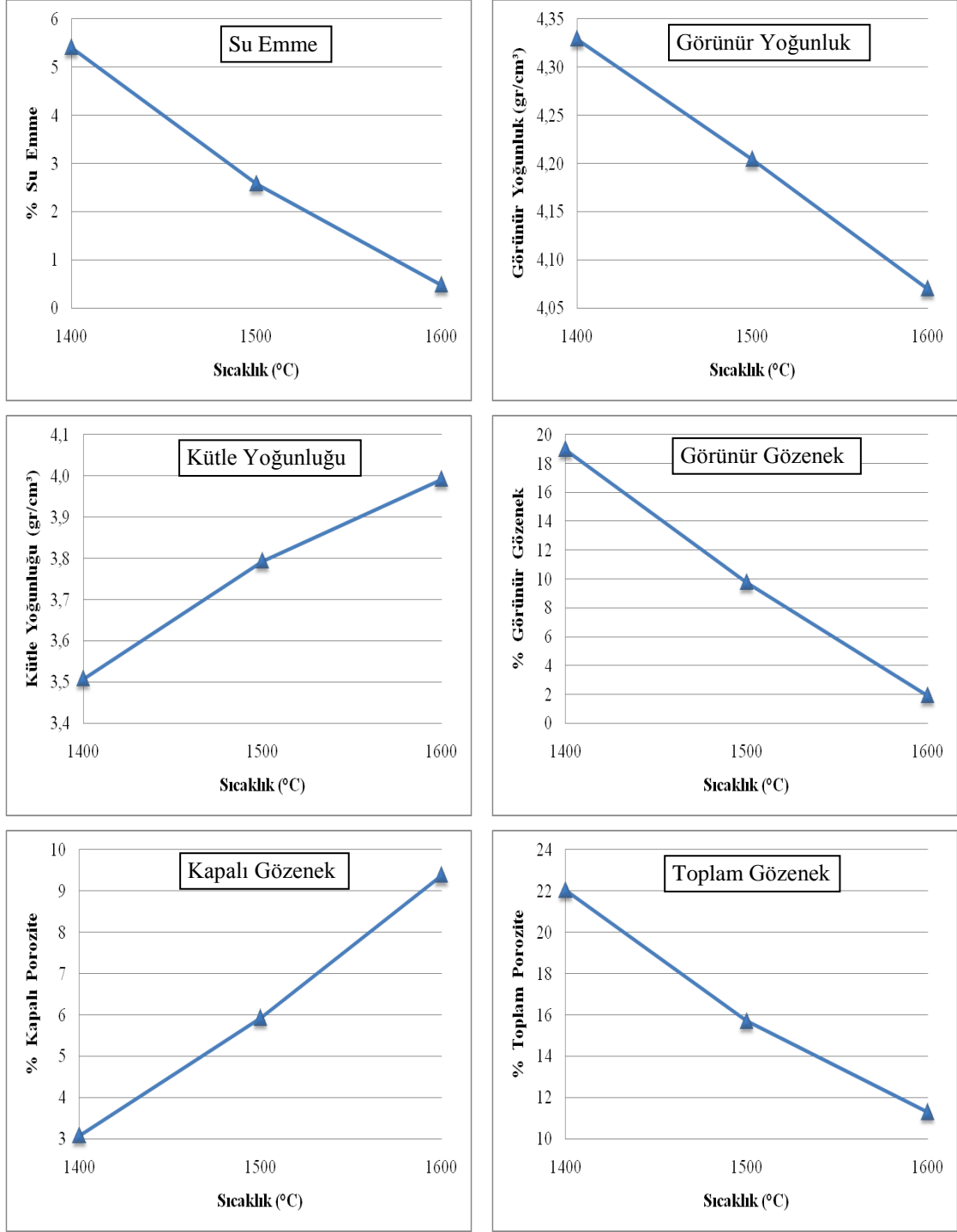
Çizelge 4.4 'de sunulan sonuçlar incelendiğinde; sinterleme süresi artışı ile birlikte toplam gözenek değerlerinde düşüşün gerçekleştiği, kütle yoğunluğu değerlerinde ise artışın olduğu, 1600 °C'de sinterlenen katkısız alüminalara göre % 2.5 zirkon katkılı numunelerin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Zirkon katkılı alüminaların doluluk oranlarının katkısız, % 2.5 katkılı 1, 2 ve 4 saat sinterleme süreli numunelerde sırası ile % 95.17, % 94.55, % 94.93 ve % 89.81 olarak gerçekleştiği, en yüksek doluluk oranına % 2.5 zirkon katkılı 2 saat sinterleme süreli numunede ulaşıldığı görülmektedir. Alüminanın teorik yoğunluğunun 3.96 gr/cm³, zirkonun ise 4.5 gr/cm³ olması %2.5 zirkon katkılı numunenin ortalama yoğunluğunu 3.974 gr/cm³'e yükseltmektedir.



Şekil 4.6. Zirkon katkılı Alcoa alümina numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

4.2.2. Zirkon

Enjeksiyon kalıplama tekniği ile şekillendirilmiş zirkon tozlarından üretilen ve değişik sıcaklıklarda 2 saat süre ile sinterlenen numunelerin fiziksel test sonuçları Şekil 4.7. ve Çizelge 4.5 'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Zirkon numunelerinin sinterleme sıcaklığı ve katkı oranına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

Çizelge 4.5 Zirkon numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su emme (%)	Nispi Yoğunluk (%)
Zirkon	1400	18.963	4.329	3.508	3.071	22.035	5.408	77.965
Zirkon	1500	9.760	4.204	3.794	5.925	15.685	2.577	84.315
Zirkon	1600	1.909	4.070	3.992	9.375	11.285	0.482	88.715

Şekil 4.7 ve Çizelge 4.5’de sunulan test sonuçları incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür gözenek, görünür yoğunluk, toplam gözenek ve su emme %’lerinin giderek azaldığı buna karşılık kütle yoğunluğu ve kapalı gözenek %’sinin ise giderek arttığı görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı artışı ile beraber açık gözenek miktarında önemli miktarda düşüşlerin olduğu, açık gözeneklerin bir kısmının tamamen kapandığı, bir kısmının da kapalı gözeneğe dönüşmesi nedeni ile kapalı gözenek miktarında artış meydana geldiği anlaşılmaktadır.

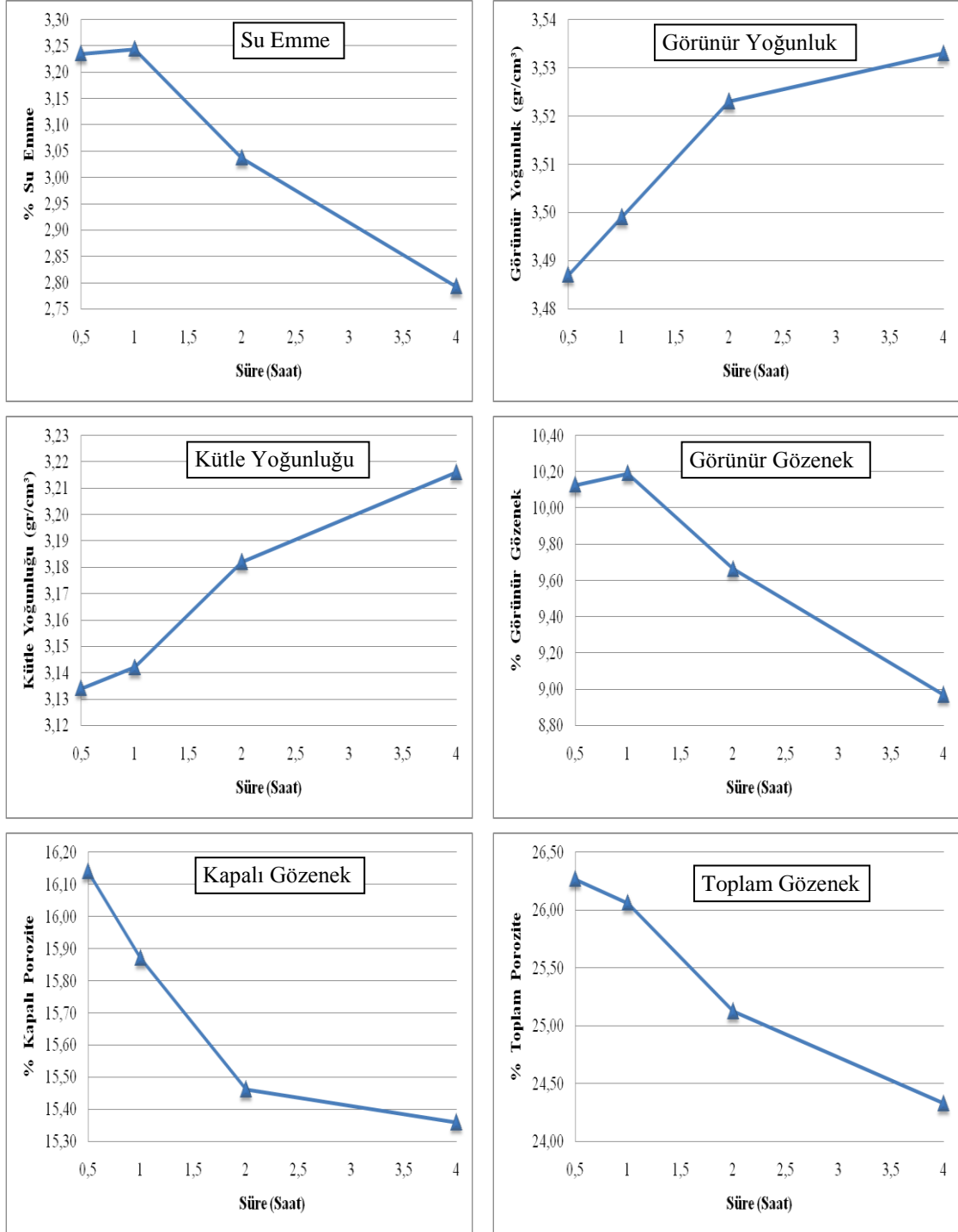
4.2.3. Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit

Enjeksiyon kalıplama tekniği ile zirkon-alümina toz karışımından şekillendirilen ve 1600°C’de farklı sürelerde sinterlenerek üretilen zirkonya ile toklaştırılmış müllit (ZTM) numunelerin fiziksel test sonuçları Şekil 4.8 ve Çizelge 4.6’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. 1600 °C’de sinterlenmiş zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerinin sinterleme süresine bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C) ve Süresi (Saat)	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su emme (%)	Nispi Yoğunluk (%)
ZTM	1600 – ½	10.126	3.487	3.134	16.140	26.266	3.235	73.734
ZTM	1600 – 1	10.190	3.499	3.142	15.870	26.060	3.244	73.940
ZTM	1600 – 2	9.662	3.523	3.182	15.461	25.123	3.037	78.877
ZTM	1600 – 4	8.968	3.533	3.216	15.359	24.327	2.792	75.673

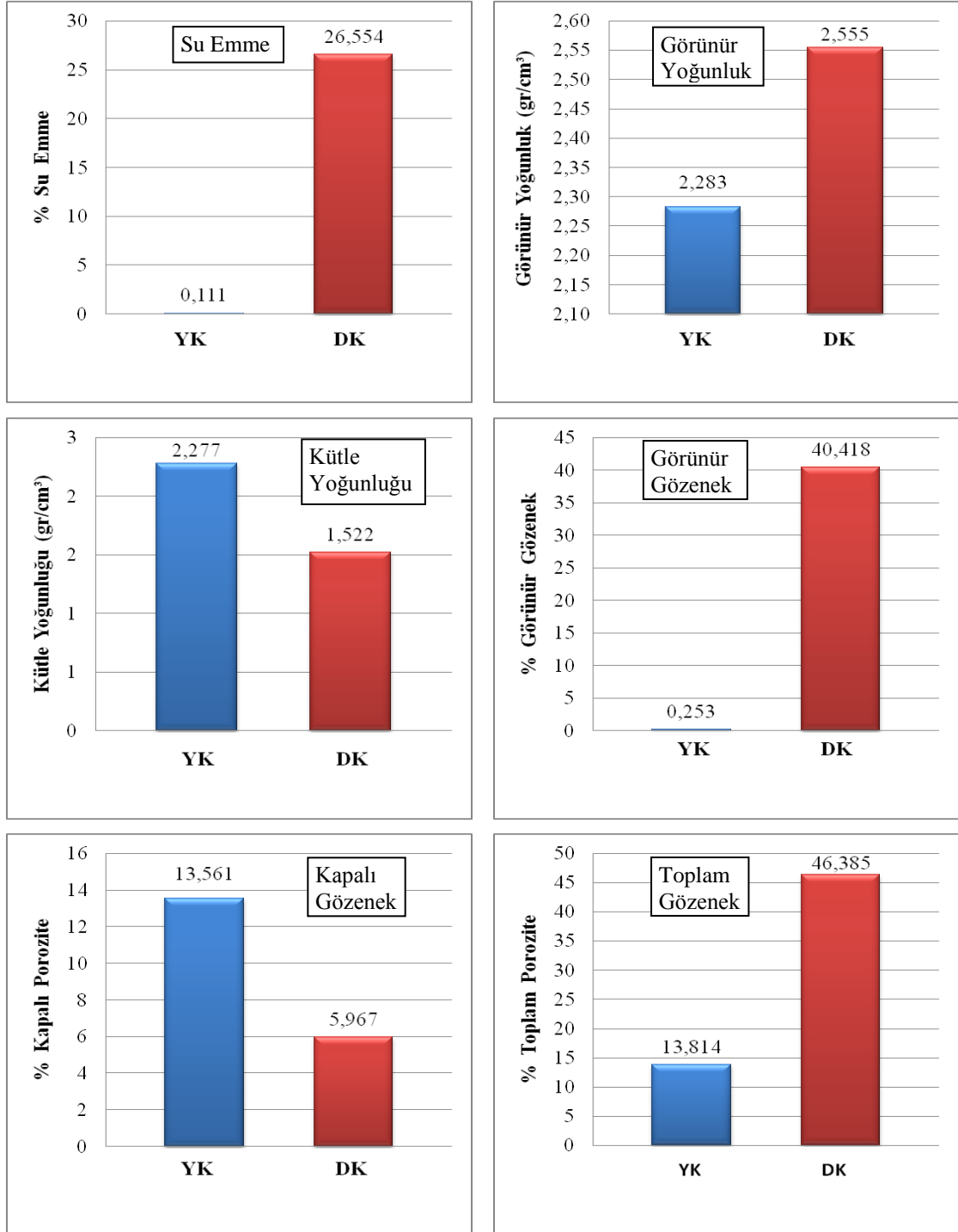
Şekil 4.8 ve Çizelge 4.6'da sunulan test sonuçları incelendiğinde sinterleme sıcaklığı arttıkça görünür gözenek, kapalı gözenek, toplam gözenek ve su emme %'lerinin giderek azaldığı buna karşılık görünür yoğunluk ve kütle yoğunluğu değerlerinin ise giderek arttığı görülmektedir.



Şekil 4.8. Zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

4.2.4. Yer ve Duvar Karosu

Uşak Seramik Fabrikası'ndan alınan değirmen çıkışı pülp numunelerinden alçı kalıba döküm yolu ile şekillendirilen ve fabrika pişirme sıcaklıklarında pişirilen numunelerin fiziksel test sonuçları Şekil 4.9 ve Çizelge 4.7 'de sunulmuştur.



Şekil 4.9. Yer ve duvar karosu numunelerinin fiziksel özellikleri

Çizelge 4.7 Yer ve duvar karosu numunelerinin fiziksel özellikleri

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C) ve Süresi (Dakika)	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su emme (%)	Nispi Yoğunluk (%)
YK	1180 – 38	0.253	2.283	2.277	13.561	13.814	0.111	86.186
DK	1090 – 28	40.418	2.555	1.522	5.967	46.385	26.554	53.615

Şekil 4.9 ve Çizelge 4.7’de sunulan sonuçlar incelendiğinde yer karosunun su emme değerinin çok düşük olduğu buna karşılık duvar karosunun ise çok yüksek olduğu görülmektedir. Yer karoları kullanımda sık sık suya maruz kalacağı için su emme değerlerinin olabildiğince az olması istenmektedir.

4.2.5. Fiziksel Testlerin Toplu Sonuçları

Fiziksel test sonuçları toplu halde Çizelge 4.8’de sunulmuştur.

Çizelge 4.8. Numunelerin sinterleme sıcaklığına, katkı cinsine ve miktarına bağlı olarak değişen fiziksel özellikleri

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C) ve Süresi (Saat)	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su Emme (%)	Nispi Yoğunluk (%)	Monoklinik- Tetragonal Faz Dağılım (%)
A100	1400 – 2	3.803	3.731	3.589	5.567	9.370	1.063	90.630	–
A100	1500 – 2	0.261	3.736	3.726	5.637	5.898	0.071	94.102	–
A100	1600 – 2	0.269	3.779	3.769	4.562	4.832	0.071	95.170	–
A2.5MZ	1400 – 2	12.837	3.814	3.324	4.058	16.895	3.862	83.105	100-0
A2.5MZ	1500 – 2	0.067	3.730	3.727	6.748	6.815	0.018	93.185	80-20
A2.5MZ	1600 – 2	0.085	3.818	3.814	4.554	4.639	0.022	95.361	70-30
A5.0MZ	1400 – 2	14.263	3.818	3.273	4.715	18.978	4.358	81.022	100-0
A5.0MZ	1500 – 2	0.116	3.650	3.646	9.642	9.758	0.032	90.242	83-17
A5.0MZ	1600 – 2	0.020	3.801	3.800	5.917	5.937	0.005	94.063	71-29
A7.5MZ	1400 – 2	14.773	3.739	3.186	7.133	21.905	4.636	78.094	100-0
A7.5MZ	1500 – 2	0.539	3.763	3.743	7.725	8.264	0.145	91.736	85-15
A7.5MZ	1600 – 2	0.047	3.787	3.785	7.178	7.225	0.013	92.775	72-28
A5.0TZ	1400 – 2	11.323	3.887	3.447	3.202	14.525	3.285	85.475	80-20
A5.0TZ	1500 – 2	0.076	3.771	3.768	6.483	6.559	0.020	94.998	67-33
A5.0TZ	1600 – 2	0.046	3.833	3.831	4.956	5.002	0.012	93.441	56-44
A7.5TZ	1400 – 2	8.265	3.775	3.462	6.667	14.932	2.387	85.068	73-27
A7.5TZ	1500 – 2	0.097	3.726	3.723	8.438	8.536	0.026	91.464	57-43
A7.5TZ	1600 – 2	0.050	3.773	3.771	7.287	7.338	0.013	92.662	47-53
A10TZ	1400 – 2	4.325	3.849	3.682	6.014	10.339	1.178	89.661	33-67
A10TZ	1500 – 2	1.200	3.962	3.915	3.482	4.682	0.308	95.318	23-77
A10TZ	1600 – 2	0.723	3.893	3.865	5.173	5.896	0.187	94.104	20-80
A20TZ	1400 – 2	19.462	4.141	3.335	2.147	21.609	5.865	78.391	90-10
A20TZ	1500 – 2	5.643	4.084	3.853	3.774	9.417	1.472	90.583	77-23
A20TZ	1600 – 2	2.728	4.132	4.019	2.787	5.515	0.680	94.485	76-24

Çizelge 4.8.'in Devamı

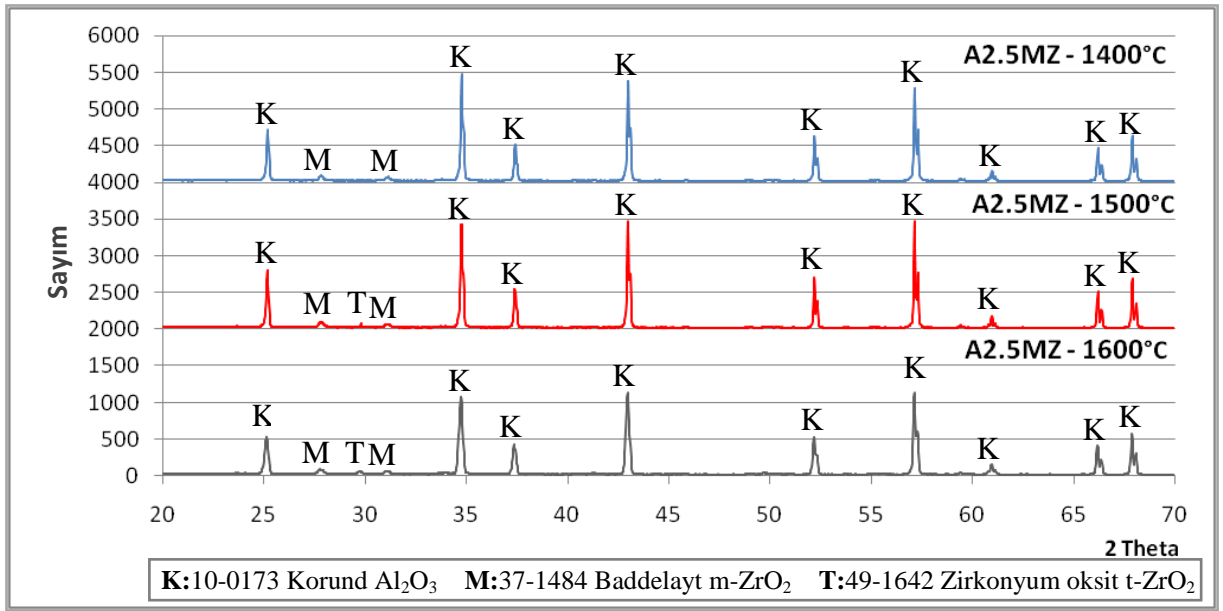
Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C) ve Süresi (Saat)	Görünür Gözenek (%)	Görünür Yoğunluk (gr/cm ³)	Kütle Yoğunluğu (gr/cm ³)	Kapalı Gözenek (%)	Toplam Gözenek (%)	Su emme (%)	Nispi Yoğunluk (%)	Monoklinik-Tetragonal Faz Dağılım (%)
A7.5YSZ	1400 – 2	13.096	3.990	3.467	1.714	14.811	3.779	85.189	0-100
A7.5YSZ	1500 – 2	1.724	3.821	3.756	5.995	7.719	0.465	92.281	0-100
A7.5YSZ	1600 – 2	0.489	3.852	3.833	5.336	5.826	0.128	94.174	0-100
A2.5ZS	1600 – ½	0.398	3.629	3.614	8.811	9.210	0.108	90.790	–
A2.5ZS	1600 – 1	0.424	3.780	3.764	5.023	5.447	0.113	94.553	–
A2.5ZS	1600 – 2	0.303	3.790	3.779	4.767	5.069	0.081	94.931	–
A2.5ZS	1600 – 4	0.755	3.602	3.575	9.434	10.189	0.212	89.811	–
A5.0ZS	1600 – ½	0.822	3.275	3.248	17.980	18.802	0.256	81.198	–
A5.0ZS	1600 – 1	6.134	3.482	3.271	12.098	18.232	2.437	81.768	30-70
A5.0ZS	1600 – 2	0.596	3.400	3.380	14.914	15.509	0.177	85.550	–
A5.0ZS	1600 – 4	0.577	3.441	3.422	13.874	14.450	0.172	84.491	31-69
A7.5ZS	1600 – ½	0.503	3.406	3.389	15.196	15.700	0.149	84.300	–
A7.5ZS	1600 – 1	0.291	3.470	3.460	13.641	13.932	0.084	86.068	45-55
A7.5ZS	1600 – 2	0.301	3.477	3.466	13.483	13.784	0.087	86.727	–
A7.5ZS	1600 – 4	0.431	3.502	3.487	12.842	13.273	0.124	86.216	42-58
Zirkon	1400 – 2	18.963	4.329	3.508	3.071	22.035	5.408	77.965	–
Zirkon	1500 – 2	9.760	4.204	3.794	5.925	15.685	2.577	84.315	–
Zirkon	1600 – 2	1.909	4.070	3.992	9.375	11.285	0.482	88.715	–
ZTM	1600 – ½	10.126	3.487	3.134	16.140	26.266	3.235	73.734	–
ZTM	1600 – 1	10.190	3.499	3.142	15.870	26.060	3.244	73.940	–
ZTM	1600 – 2	9.662	3.523	3.182	15.461	25.123	3.037	78.877	–
ZTM	1600 – 4	8.968	3.533	3.216	15.359	24.327	2.792	75.673	–
Y.K.	1180-38 dk	0.253	2.283	2.277	13.561	13.814	0.111	86.186	–
D.K.	1090-28 dk	40.418	2.555	1.522	5.967	46.385	26.554	53.615	–

4.3. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Faz Analizi Sonuçları

4.3.1. m-Zirkonya Katkılı Alümina

4.3.1.1. 1400, 1500 ve 1600°C’lerde sinterlenmiş %2.5 m-Zirkonya Katkılı Alümina

1400, 1500 ve 1600°C’lerde sinterlenmiş % 2.5 m-zirkonya katkıli alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.10’da sunulmuştur.

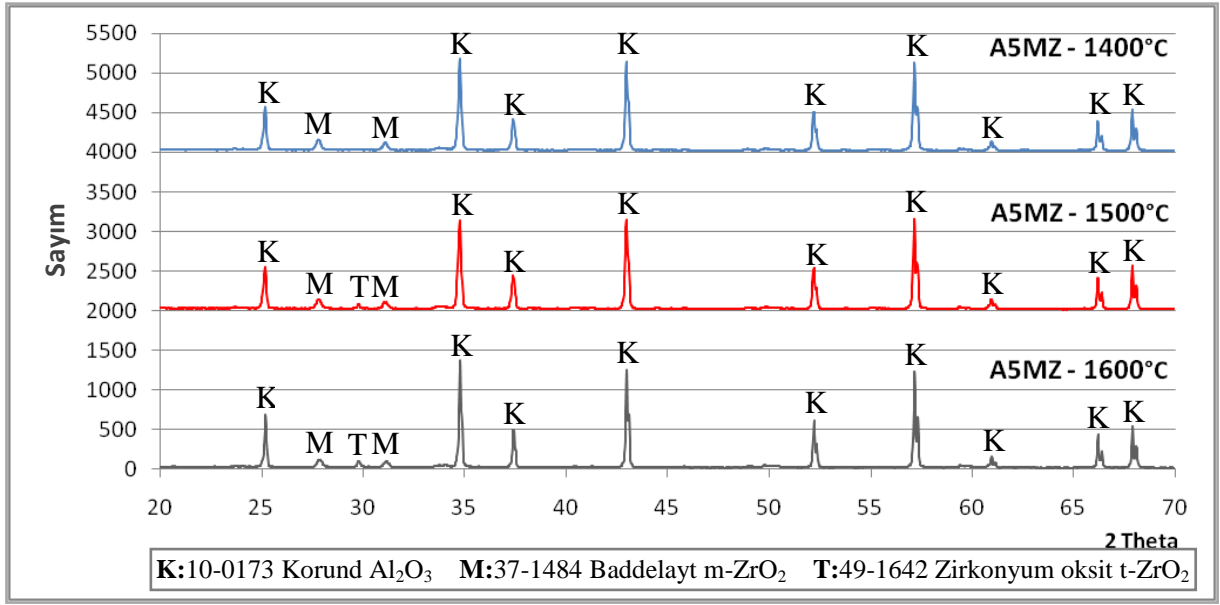


Şekil 4.10. 1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 2.5 m-zirkonya katkıli alümina numunelerin XRD paterni

Şekil 4.10’da verilen XRD paternleri incelendiğinde 1400°C’de sinterlenen numunede tamamen m-ZrO₂ görülürken, sinterleme sıcaklığı artışı ile bir miktar m-ZrO₂’nin t-ZrO₂’ya dönüştüğü bu nedenle m-ZrO₂ miktarının azaldığı görülmektedir.

4.3.1.2. 1400, 1500 ve 1600°C’lerde sinterlenmiş %5 m-Zirkonya Katkılı Alümina

1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 5 m-zirkonya katkı alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.11’de sunulmuştur.

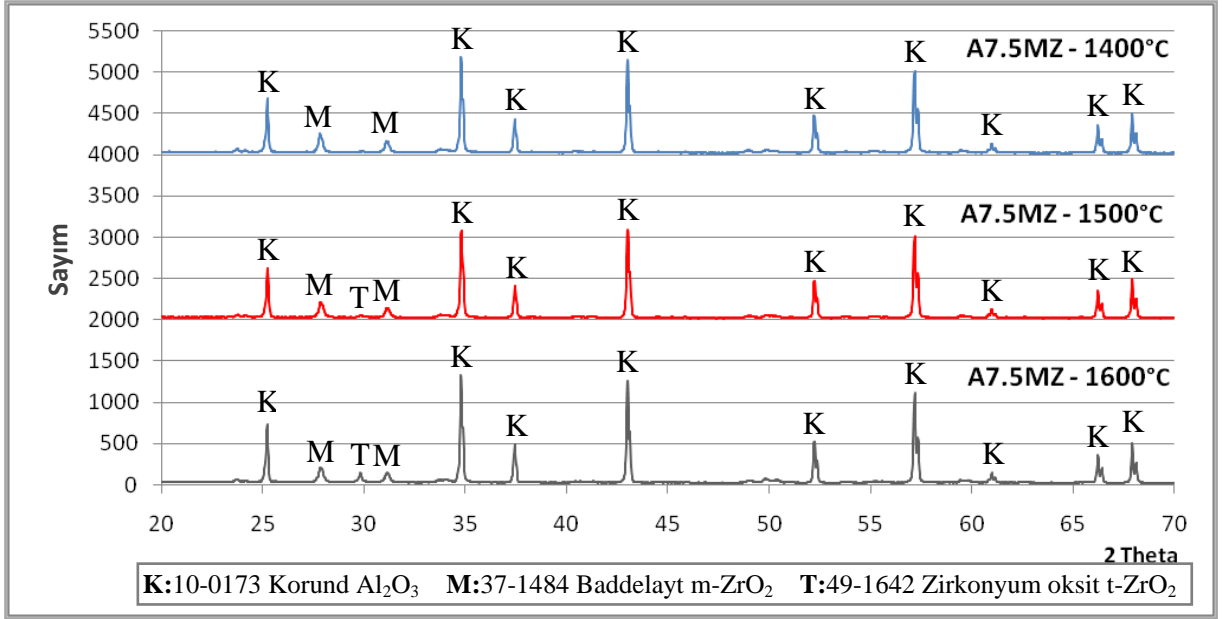


Şekil 4.11. 1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 5 m-zirkonya katkı alümina numunelerin XRD paterni

Şekil 4.11’de verilen XRD paternleri incelendiğinde 1400 °C’de sinterlenen numunede zirkonya fazı tamamen m-ZrO₂ halinde iken, sinterleme sıcaklığı artışı ile beraber m-ZrO₂ miktarının azaldığı buna karşılık t-ZrO₂’nin ise arttığı görülmektedir.

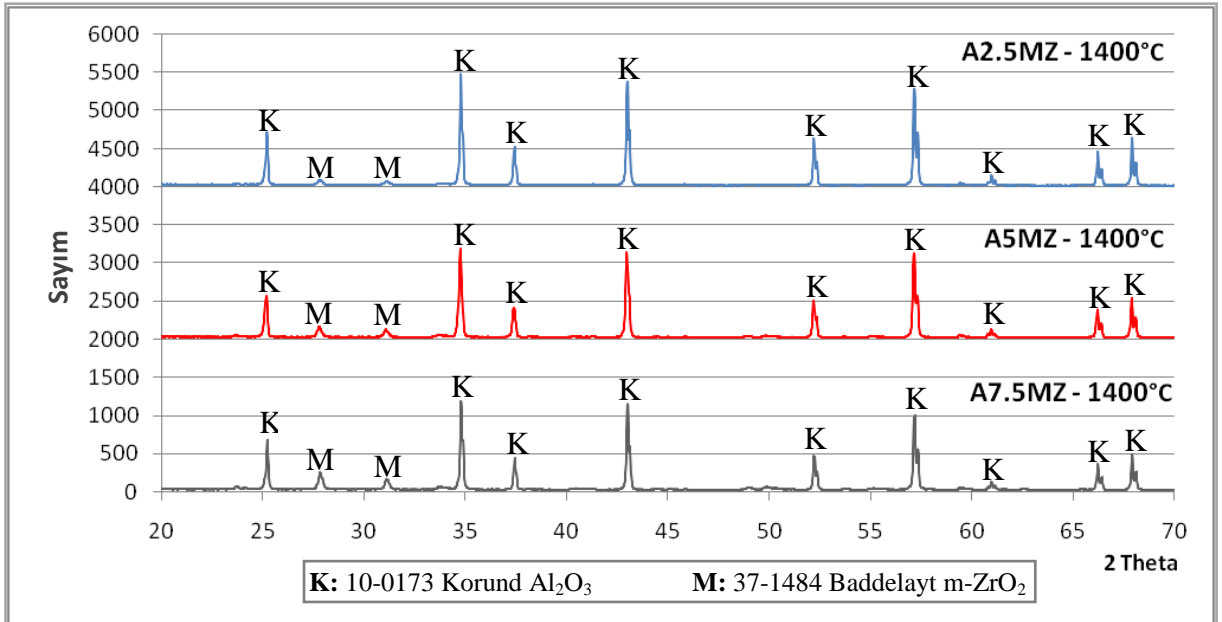
4.3.1.3. 1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş %7.5 m-Zirkonya Katkılı Alümina

1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 7.5 m-zirkonya katkı alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.12’de sunulmuştur.



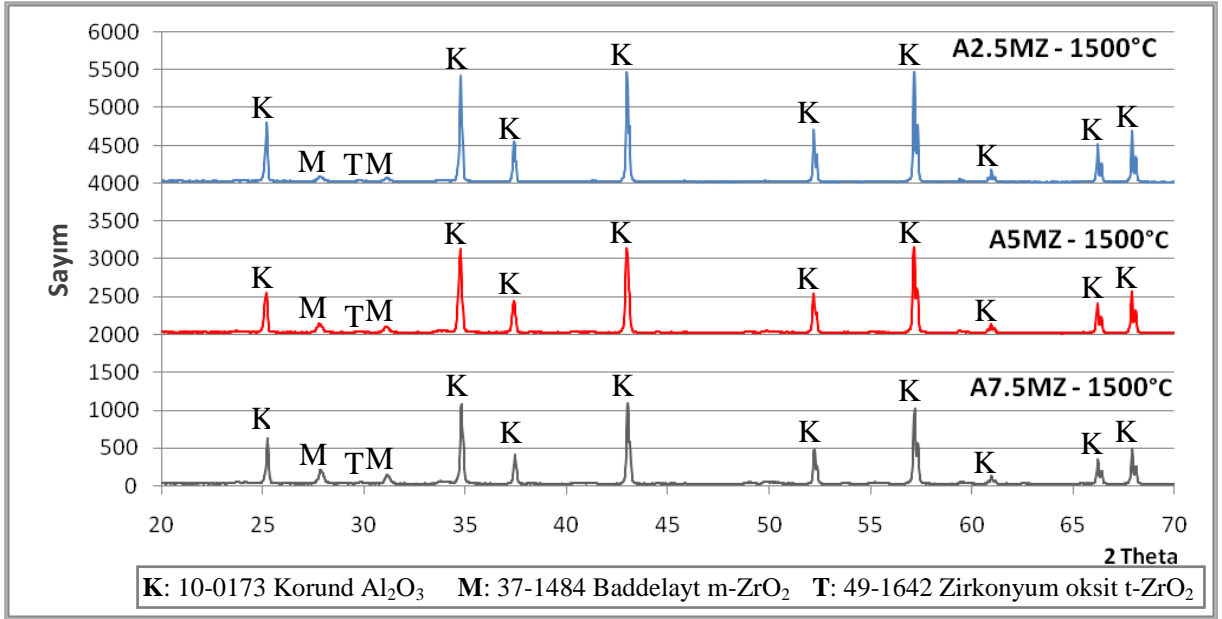
Şekil 4.12. % 7.5 m-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni

Şekil 4.12’de verilen XRD paternleri incelendiğinde 1400 °C’de sinterlenen numunede zirkonya tamamen m- ZrO_2 iken, sinterleme sıcaklığı artışı ile beraber m- ZrO_2 miktarının azalarak t- ZrO_2 ’ye dönüştüğü görülmektedir.

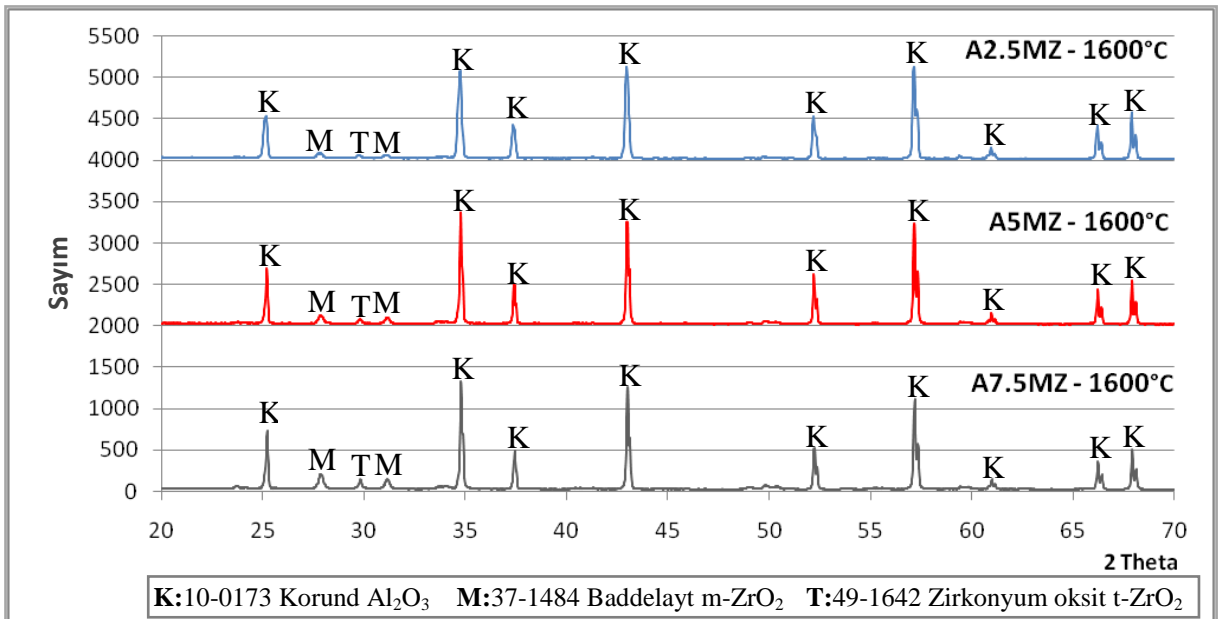


Şekil 4.13. 1400°C’de sinterlenmiş m-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni

Aynı sıcaklıkta, katkı oranındaki artış ile meydana gelen değişiklikleri karşılaştırmak amacı ile; 1400°C’de sinterlenmiş % 2.5, 5.0 ve 7.5 m-zirkonya katkıli alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.13’de, 1500°C’de sinterlenmiş % 2.5, 5.0 ve 7.5 m-zirkonya katkıli alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.14’de, 1600°C’de sinterlenmiş % 2.5, 5.0 ve 7.5 m-zirkonya katkıli alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.15’de sunulmuştur.



Şekil 4.14. 1500°C’de sinterlenmiş m-zirkonya katkıli alümina numunelerin XRD paterni

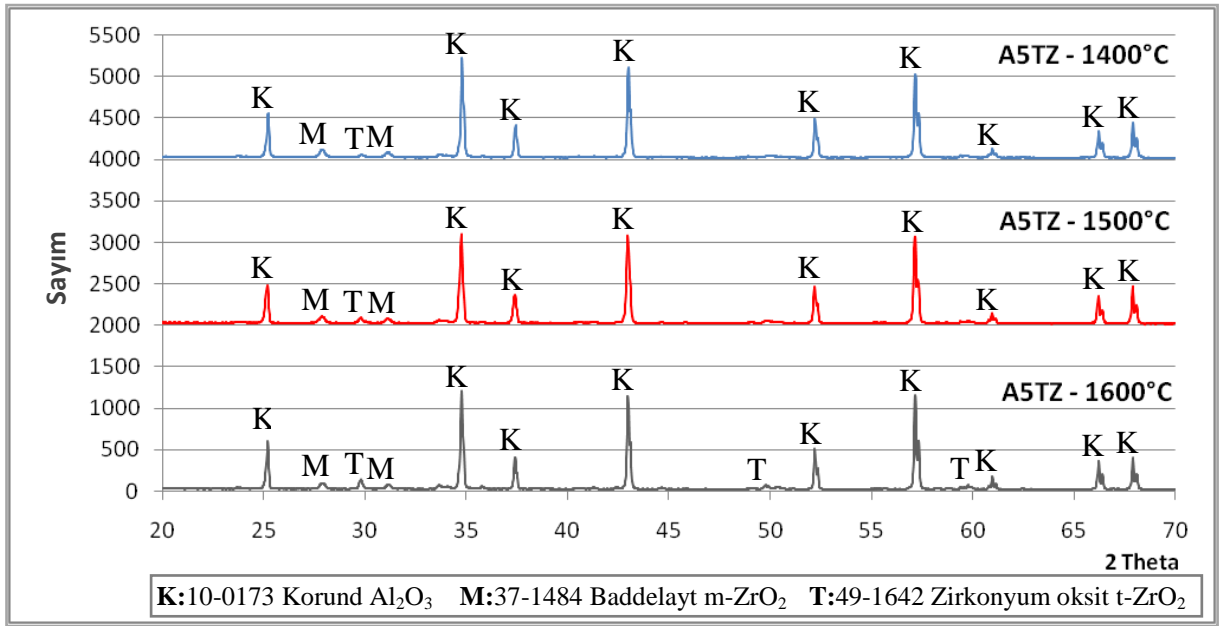


Şekil 4.15. 1600°C’de sinterlenmiş m-zirkonya katkıli alümina numunelerin XRD paterni

4.3.2. t-Zirkonya Katkılı Alümina

4.3.2.1. 1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 5 t-Zirkonya Katkılı Alümina

1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 5 t-zirkonya katkıli alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.16’da sunulmuştur.

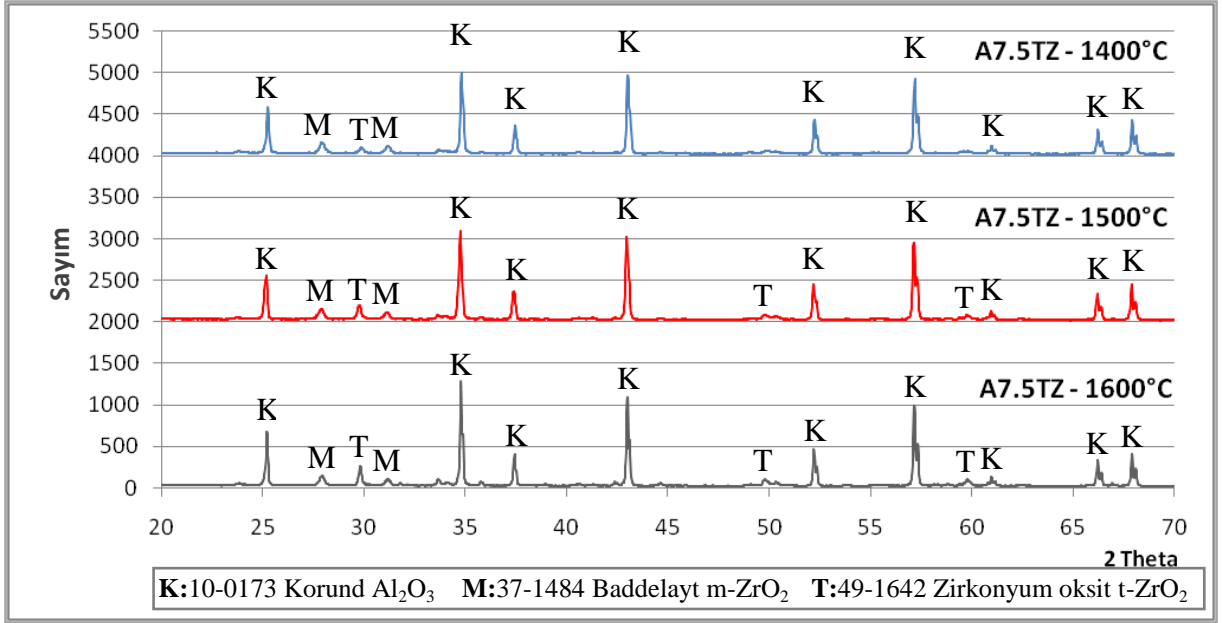


Şekil 4.16. % 5 t-zirkonya katkıli alümina numunelerin XRD paterni

Şekil 4.16’da verilen XRD paternleri incelendiğinde 1400 °C’de sinterlenen numunede t-ZrO₂ ‘nın büyük bir bölümünün m-ZrO₂’ya dönüştüğü, sinterleme sıcaklığı artışı ile beraber m-ZrO₂ miktarının azaldığı, t-ZrO₂ miktarının arttığı, 1600 °C’de yapıda m-ZrO₂’dan daha fazla tetragonal zirkonya bulunduğu görülmektedir.

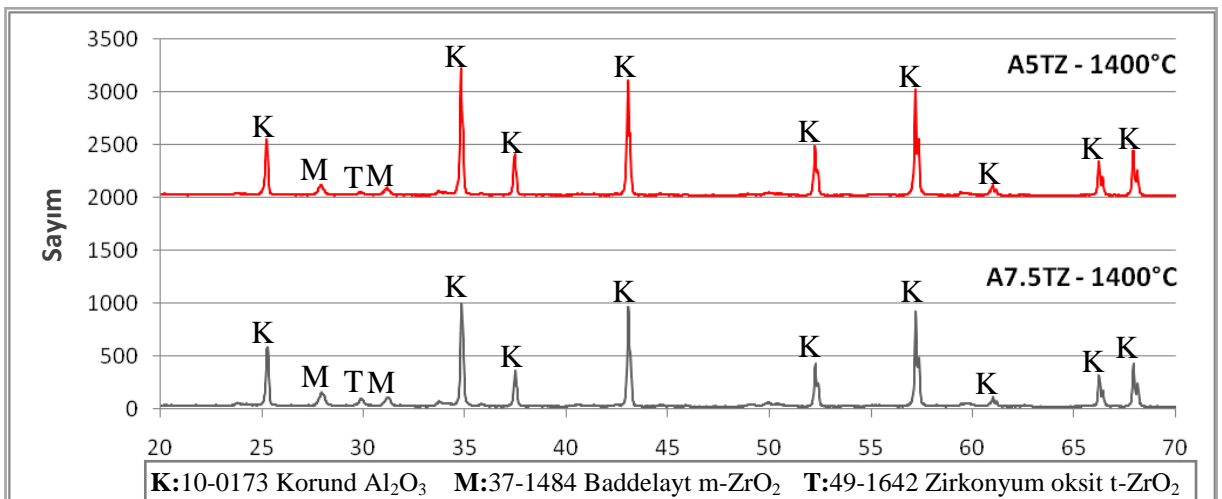
4.3.2.2. 1400, 1500 ve 1600°C’lerde sinterlenmiş %7.5 t-Zirkonya Katkılı Alümina

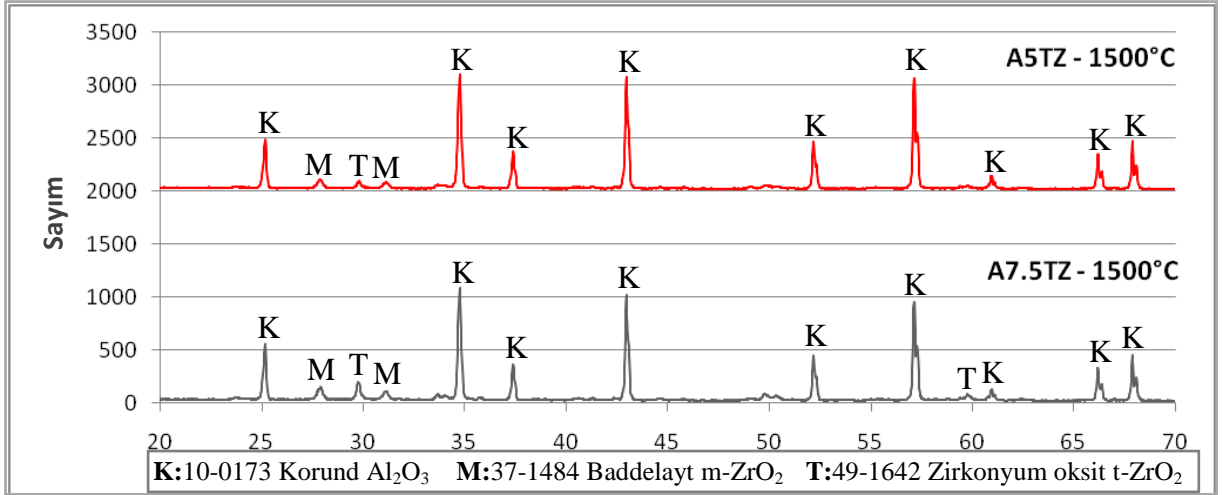
1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 7.5 t-zirkonya katkıli alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.17’de sunulmuştur.



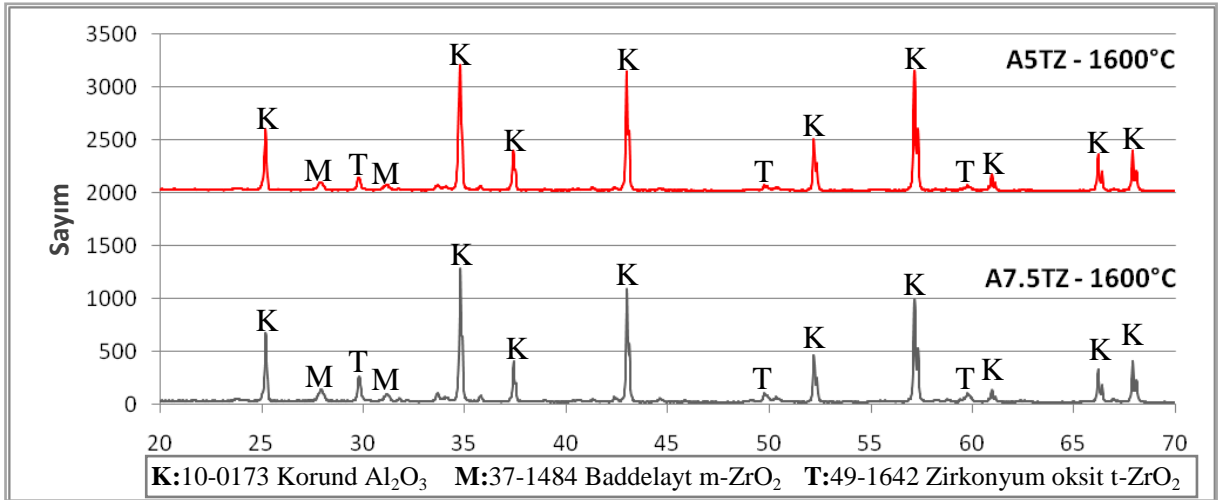
Şekil 4.17’de verilen XRD paternleri incelendiğinde 1400 °C’de sinterlenen numunede t-ZrO₂ ‘nın büyük bir bölümünün m-ZrO₂’ya dönüştüğü, sinterleme sıcaklığı artışı ile beraber m-ZrO₂ miktarının azaldığı, t-ZrO₂ miktarının arttığı, 1500 ve 1600 °C’de yapıda m-ZrO₂’dan daha fazla tetragonal zirkonya bulunduğu görülmektedir.

XRD paternlerinin tetragonal zirkonya miktarına göre değişimleri Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20’de sunulmuştur.





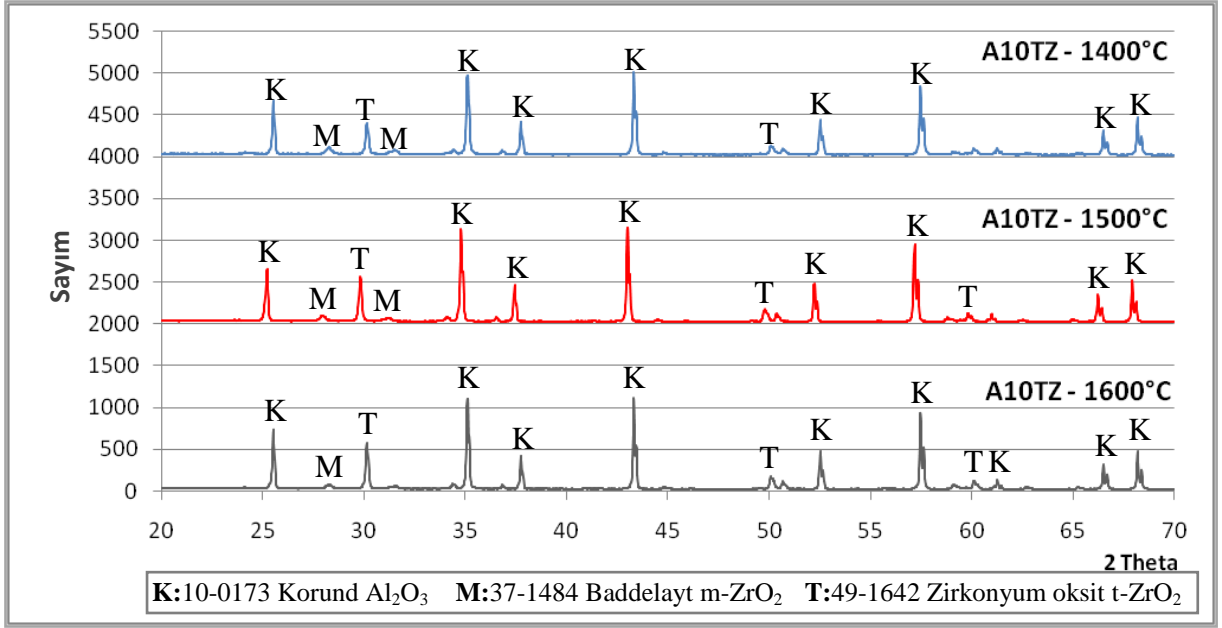
Şekil 4.19. 1500°C’de sinterlenmiş %5-%7.5 t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni



Şekil 4.20. 1600°C’de sinterlenmiş %5-%7.5 t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni

4.3.2.3. 1400, 1500 ve 1600°C’lerde sinterlenmiş %10 t-Zirkonya Katkılı Alümina

1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 10 t-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.21’de sunulmuştur.

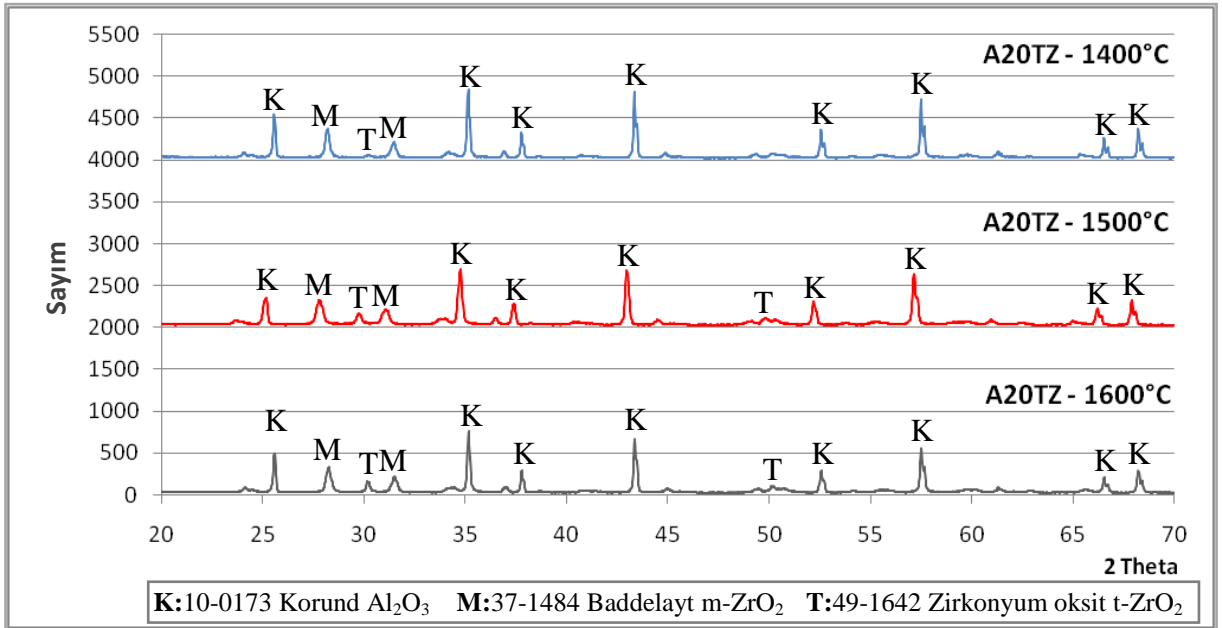


Şekil 4.21. % 10 t-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni

4.3.2.4. 1400, 1500 ve 1600°C’lerde sinterlenmiş %20 t-Zirkonya Katkılı

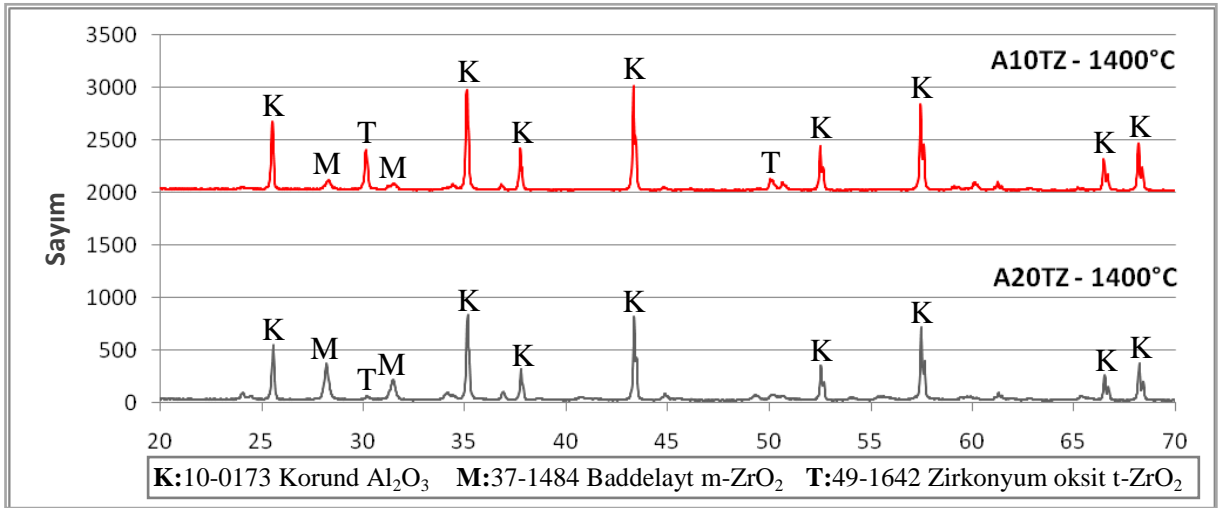
Alümina

1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 20 t-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.22’de sunulmuştur.

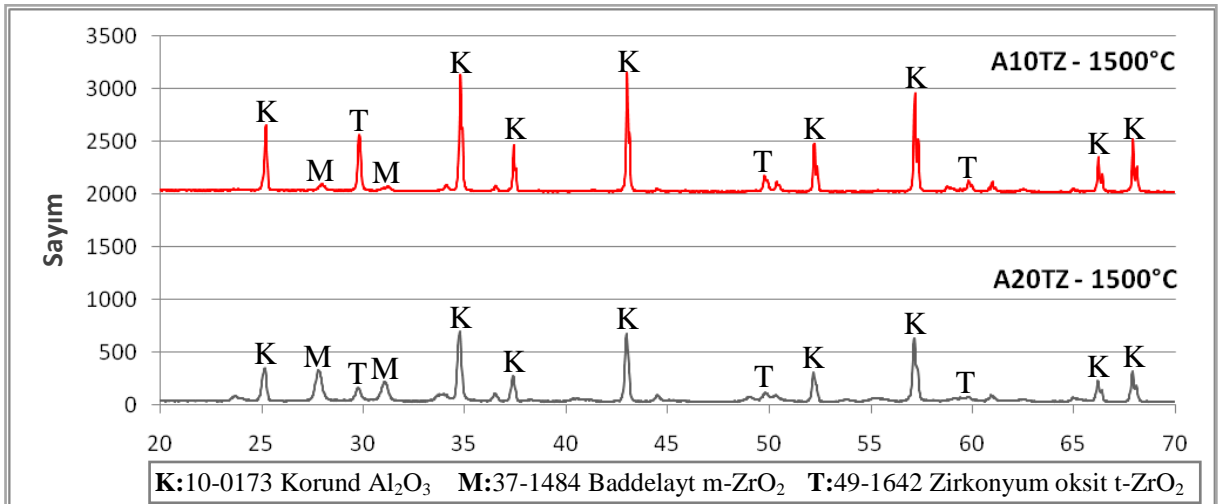


Şekil 4.22. % 20 t-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paterni

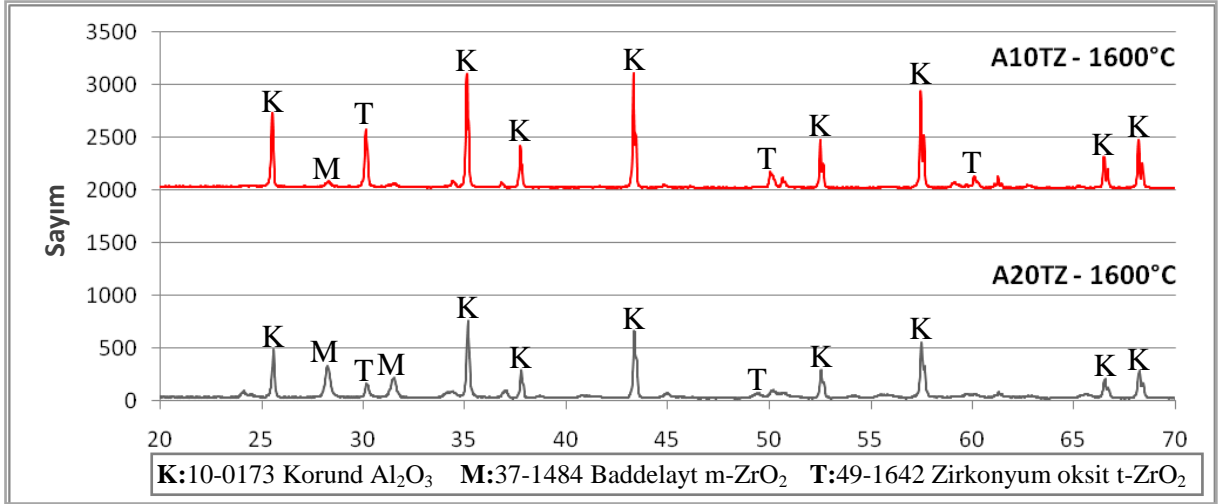
Aynı sıcaklıkta, katkı oranındaki artışa bağlı olarak faz oranlarındaki değişimi karşılaştırmak amacı ile; 1400°C’de sinterlenen % 10 ve % 20 tetragonal zirkonya katkıli alümina numunelerinin XRD paterni Şekil 4.23’de, 1500°C’de sinterlenen % 10 ve % 20 tetragonal zirkonya katkıli alümina numunelerinin XRD paterni Şekil 4.24’de, 1600°C’de sinterlenen % 10 ve % 20 tetragonal zirkonya katkıli alümina numunelerinin XRD paterni Şekil 4.25’de sunulmuştur. Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25 incelendiğinde tetragonal zirkonya katkısı % 10’dan % 20’ye yükseltildiğinde sinterleme sonrası yapıdaki tetragonal faz oranının azaldığı ve monoklinik faz oranının arttığı görülmektedir. Bu beklenmeyen bir durumdur.



Şekil 4.23. 1400°C’de sinterlenmiş %10-%20 t-zirkonya katkıli numunelerin XRD paterni



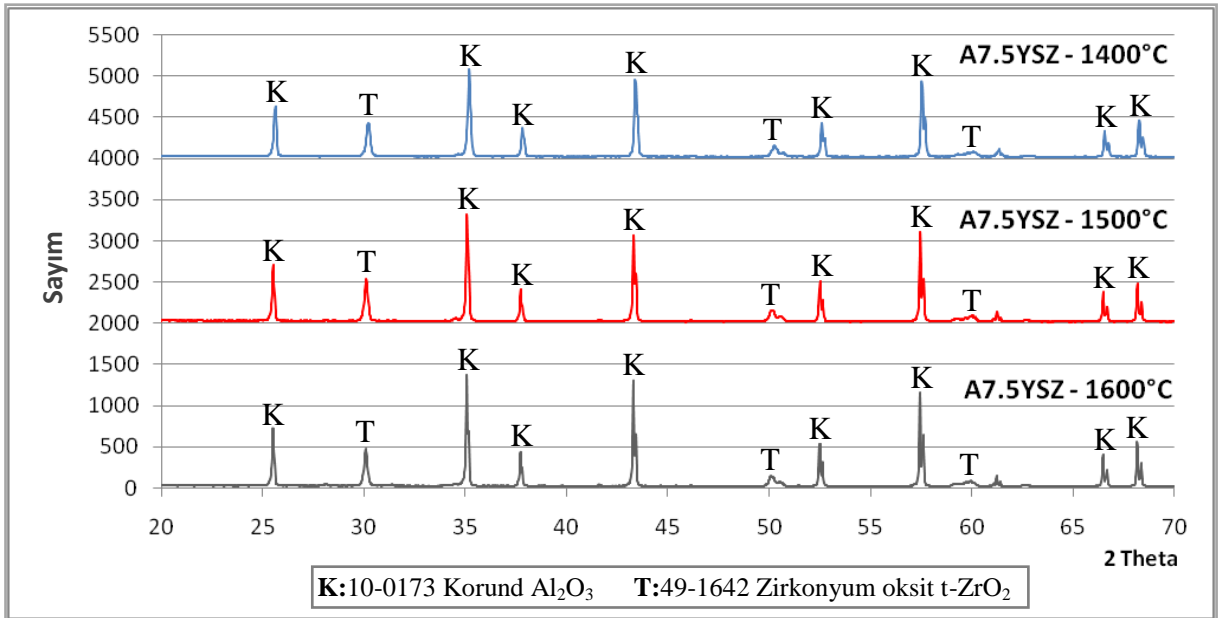
Şekil 4.24. 1500°C’de sinterlenmiş %10-%20 t-zirkonya katkıli numunelerin XRD paterni



Şekil 4.25. 1600°C’de sinterlenmiş %10-%20 t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni

4.3.2.5. Yitria ile Stabilize Edilmiş Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina

1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenmiş % 7.5 yitria stabilize t-zirkonya katkılı alümina numunelerin XRD paternleri Şekil 4.26’da sunulmuştur.



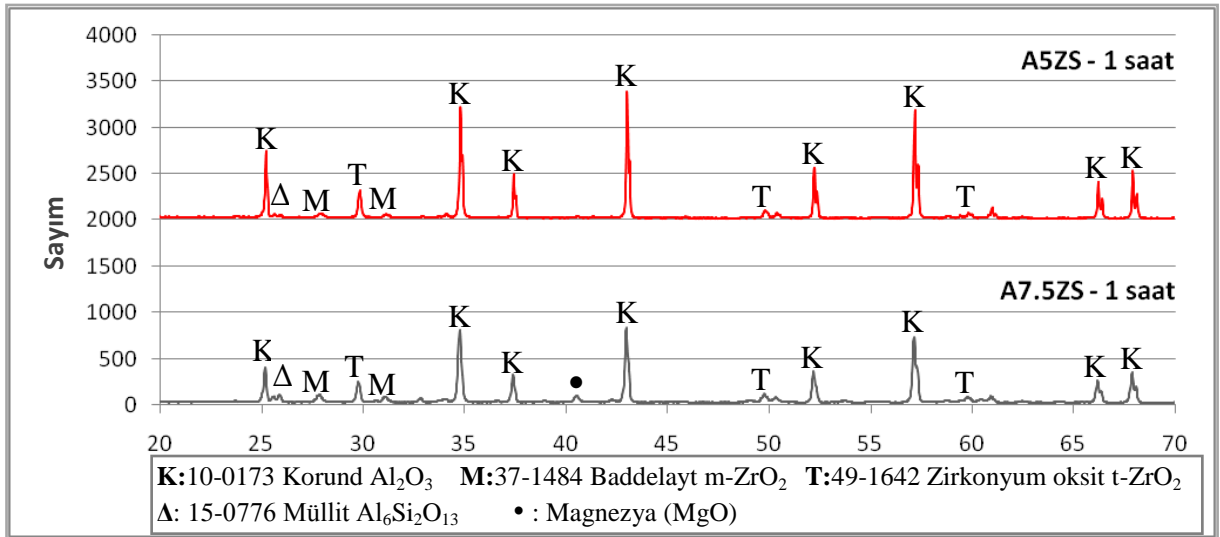
Şekil 4.26. 1400-1500-1600°C’lerde sinterlenmiş %7.5 yitria stabilize t-zirkonya katkılı numunelerin XRD paterni

Şekil 4.26 'da verilen XRD paternleri incelendiğinde yitriya ile stabilize edilmiş t-zirkonya katkılı alümina numunelerde sinterleme sonrası tetragonal zirkonyanın tamamının tetragonal zirkonya olarak kaldığı görülmektedir. Bölümümüzde hazırlanan tetragonal zirkonyanın kullanıldığı alüminalarda sinterleme sonrasında tetragonal zirkonyanın bir bölümü monoklinik zirkonyaya dönüşmüştür.

4.3.3. Zirkon Katkılı Alümina

4.3.3.1. 1 Saat Süre İle Sinterlenen %5 ve %7.5 Zirkonya İçeren Zirkon Katkılı Alümina

1 saat süre ile sinterlenen % 5 ve % 7.5 zirkonya içeren zirkon katkılı alümina numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 4.27 'de sunulmuştur.



Şekil 4.27. 1 saat süre ile sinterlenen %5 ve %7.5 zirkonya içeren zirkon katkılı numunelerin XRD paterni

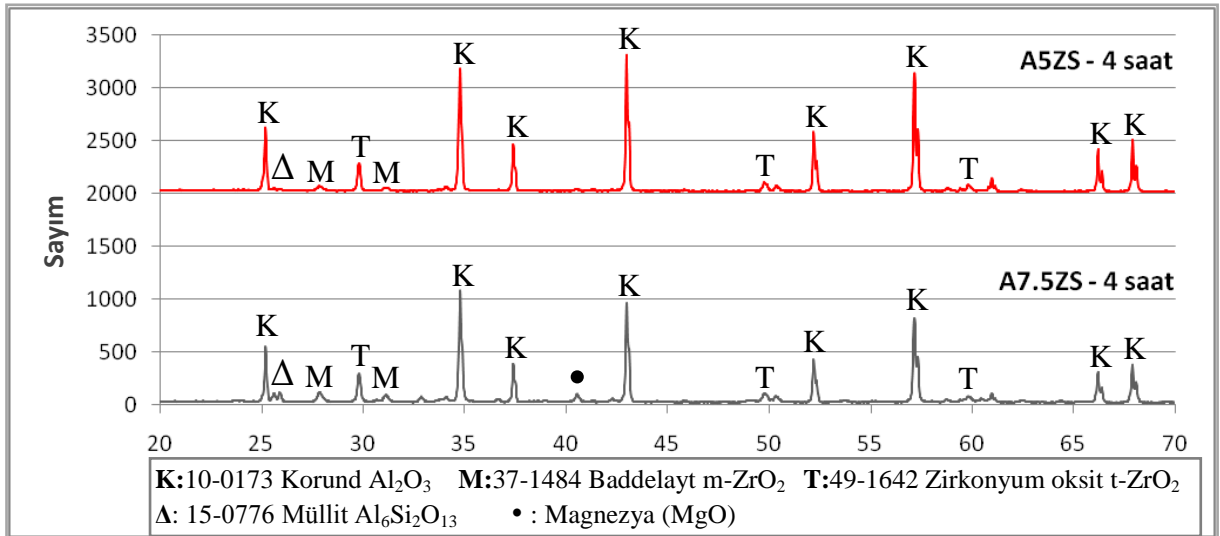
Şekil 4.27'de verilen XRD paternleri incelendiğinde zirkonun parçalandığı, açığa çıkan SiO_2 'nin alümina ile birleşerek 2 teta $26-27^\circ$ arasında 100 şiddetinde çok küçük çatal piki görülen müllit fazının oluştuğu, açığa çıkan zirkonyanın çok azının m- ZrO_2 , büyük bölümünün ise t- ZrO_2 olduğu, zirkon oranının artışının toplam müllit ve zirkonya oranında da artışa neden olduğu, zirkon miktarını artırmanın m- ZrO_2 oranında artışa, t- ZrO_2 oranında ise azalışa neden olduğu görülmektedir.

Literatürde, ZrO_2-SiO_2 sisteminde, SiO_2 'nin tetragonal zirkonyanın monoklinik zirkonyaya dönüşümünü engellediği bildirilmiştir (Nagarajan and Rao 1989, Wang et al. 1997). $ZrSiO_4$ 'ün parçalanması üzerine ZrO_2 partikülleri amorf SiO_2 matriste gömülür ki bu durum ZrO_2 'nin tetragonal ZrO_2 olarak oda sıcaklığında kararlı halde kalmasını sağlar. Bununla birlikte, SiO_2 , müllit oluşturmak için alümina ile reaksiyona girmeye başlayınca amorf matristeki ZrO_2 stabilizasyonu sinterleme sıcaklığındaki artış ve monoklinik ZrO_2 oluşumunda artış ile birlikte kaybolmaya başlar (Zhao et al. 2003).

Zirkon katkısının % 5'ten % 7.5'a artması ile XRD paterninde müllit oluşumu gözlenmektedir ve yukarıda bahsedilen nedenden dolayı müllit oluşumu tetragonal zirkonya oranının azalarak monoklinik zirkonyanın artmasına neden olmuştur.

4.3.3.2. 4 Saat Süre ile Sinterlenen %5 ve %7.5 Zirkonya İçeren Zirkon Katkılı Alümina

4 saat süre ile sinterlenen % 5 ve % 7.5 zirkonya içeren zirkon katkı alümina numunelerin XRD analiz sonuçları şekil 4.28 'de sunulmuştur.

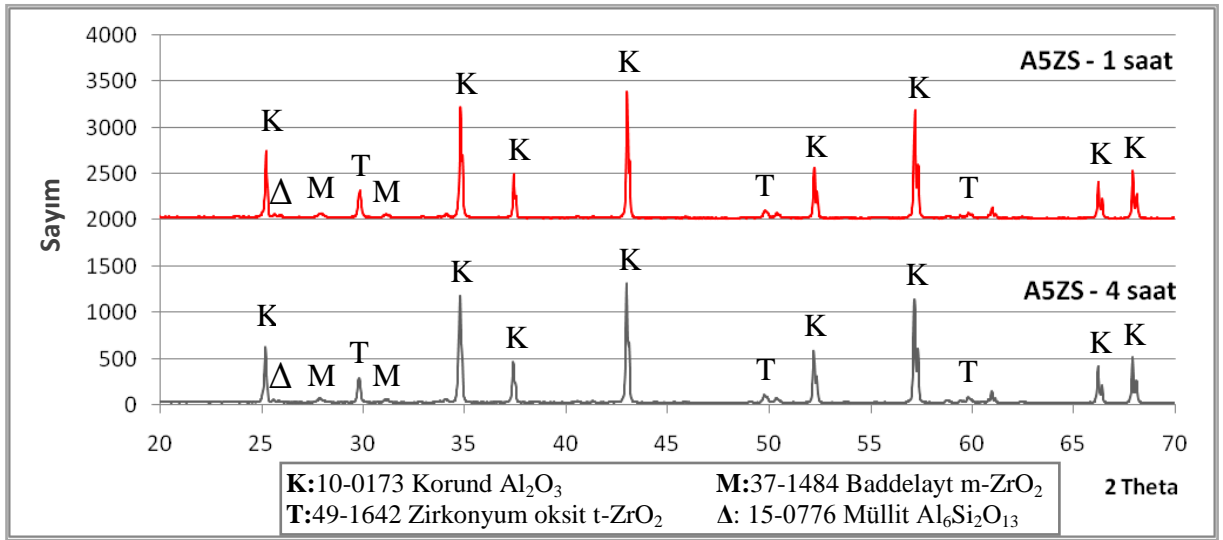


Şekil 4.28. 4 saat süre ile sinterlenen %5 ve %7.5 zirkonya içeren zirkon katkı alümina numunelerin XRD paterni

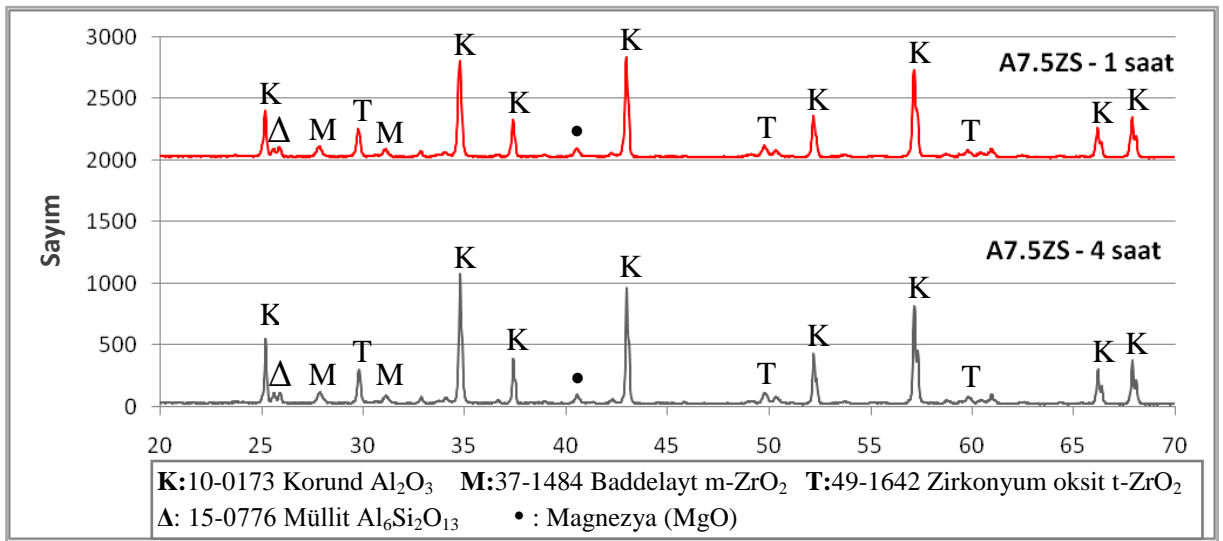
Şekil 4.28'de verilen XRD paternleri incelendiğinde zirkonun parçalandığı, açığa çıkan SiO_2 'nin alümina ile birleşerek 2 teta $25-26^\circ$ arasında 100 şiddetinde çatal piki görülen müllit fazını oluşturduğu, açığa çıkan zirkonyanın çok azının m- ZrO_2 , büyük

bölümünün ise $t\text{-ZrO}_2$ olduğu, zirkon oranının artışının toplam müllit ve zirkonya oranında da artışa neden olduğu, zirkon miktarını artırmanın $t\text{-ZrO}_2$ miktarında azalmaya, $m\text{-ZrO}_2$ miktarında ise artışa neden olduğu görülmektedir.

Aynı katkı oranlarında, farklı sinterleme sürelerinin etkisini gösteren XRD paternleri Şekil 4.29 ve 4.30'da sunulmuştur. Sinterleme süresinin artması ile yapıda belirgin bir fark olmadığı görülmektedir.



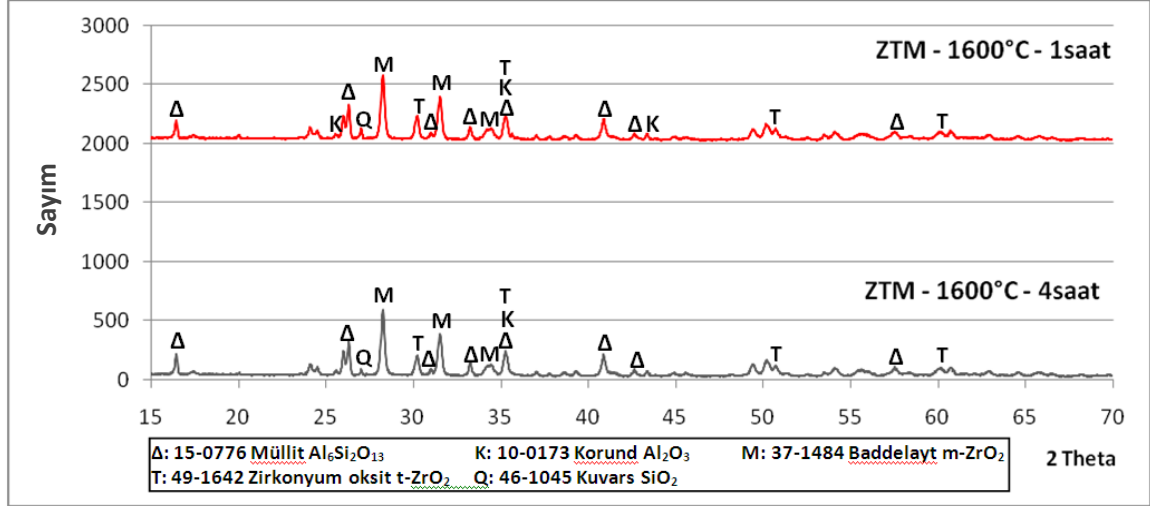
Şekil 4.29. 1 ve 4 saat süre ile sinterlenen % 5 zirkonya içeren zirkon katkılı alümina numunelerin XRD paterni



Şekil 4.30. 1 ve 4 saat süre ile sinterlenen %7.5 zirkonya içeren zirkon katkılı numunelerin XRD paterni

4.3.4. Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit

1600°C’de 1 ve 4 saat sürelerde sinterlenmiş zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerinin XRD paternleri Şekil 4.31’de sunulmuştur.

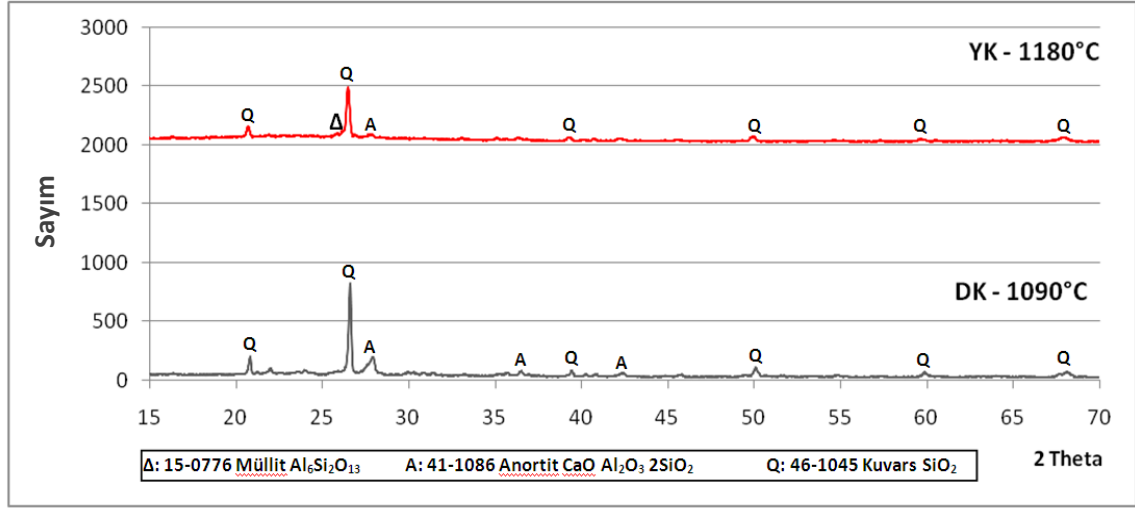


Şekil 4.31. 1600°C’de 1 ve 4 saat süre ile sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin XRD paterni

Şekil 4.31’de sunulan 1600°C’de 1 saat ve 4 saat süre ile sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde müllit, monoklinik ve tetragonal zirkonya fazları görülmektedir. Sinterleme süresinin artırılması XRD paternlerinde belirgin bir farklılık oluşturmamaktadır.

4.3.5. Yer ve Duvar Karosu

Uşak Seramik Fabrikasından hazır olarak püskürtmeli kurutucu beslemesi çamurdan alınan numunelerden şekillendirilen ve işletme şartlarına benzer sıcaklık ve sürelerde sinterlenen numunelerin XRD paternleri Şekil 4.32’de sunulmuştur.



Şekil 4.32. Yer ve duvar karosu numunelerinin XRD paterni

Şekil 4.32’de sunulan sonuçlar incelendiğinde;

Yer karosu numunesinin XRD paternlerinin kuvars (2 teta 26-27 arasında 100 şiddetinde pik), anortit (2 teta 27-28 arasında 100 şiddetinde pik) ve 2 teta 22 civarında camsı fazlardan oluştuğu, müllit fazının (2 teta 16.5, 35.5 ve 41’de görülen 100’lük şiddetindeki pik dışındaki pikler, 2 teta 26-27 arasında bulunması gereken 100 şiddetindeki pik kuvars piki altında kalmıştır) ise çok az oluştuğu anlaşılmaktadır.

Duvar karosu numunesinin XRD paternlerinin ise benzer fazlardan oluştuğu, yer karosundan farklı olarak duvar karosunda daha az miktarda camsı faz ve müllit fazlarının bulunduğu, kuvars ve anortit fazlarının pik şiddetlerinin dolayısı ile faz %’lerinin arttığı anlaşılmaktadır.

4.4. Kırılma Tokluğu Deney Sonuçları

Hazırlanan numunelerin kırılma toklukları hem ASTM E399 Standardı ve hem de indentasyon yöntemi kullanılarak iki farklı şekilde belirlenmiştir.

4.4.1. ASTM E399 Standardına Göre Kırılma Tokluğu Deney Sonuçları

Hazırlanan numunelerin ASTM E399 standardına göre üç nokta eğme dayanımı değerlerinden hesaplanan kırılma tokluğu değerleri Çizelge 4.9'da sunulmuştur.

Çizelge 4.9. Numunelerin sinterleme sıcaklığına, sinterleme süresine, katkı cinsine ve miktarına bağlı olarak değişen kırılma tokluğu değerleri

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (Saat)	K _{IC} (MPa√m)
A100	1400	2	3.2
A100	1500	2	4.9
A100	1600	2	5.9
A2.5 MZ	1400	2	3.0
A2.5 MZ	1500	2	5.3
A2.5 MZ	1600	2	6.8
A5.0 MZ	1400	2	3.5
A5.0 MZ	1500	2	5.1
A5.0 MZ	1600	2	7.0
A7.5 MZ	1400	2	3.4
A7.5 MZ	1500	2	5.4
A7.5 MZ	1600	2	6.3
A5.0 TZ	1400	2	3.8
A5.0 TZ	1500	2	6.2
A5.0 TZ	1600	2	6.7
A7.5 TZ	1400	2	3.6
A7.5 TZ	1500	2	5.9
A7.5 TZ	1600	2	7.0
A10TZ	1400	2	6.0
A10TZ	1500	2	7.3
A10TZ	1600	2	6.5
A20TZ	1400	2	5.2
A20TZ	1500	2	8.1
A20TZ	1600	2	11.5
A7.5YSZ	1400	2	5.2
A7.5YSZ	1500	2	6.5
A7.5YSZ	1600	2	7.9

Çizelge 4.9'un devamı

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (Saat)	K _{IC} (MPa√m)
A2.5 ZS	1600	½	4.1
A2.5 ZS	1600	1	4.5
A2.5 ZS	1600	2	3.7
A2.5 ZS	1600	4	3.7
A5.0 ZS	1600	½	4.4
A5.0 ZS	1600	1	4.2
A5.0 ZS	1600	2	4.2
A5.0 ZS	1600	4	4.1
A7.5 ZS	1600	½	4.9
A7.5 ZS	1600	1	4.2
A7.5 ZS	1600	2	3.6
A7.5 ZS	1600	4	4.7
Zirkon	1400	2	1.6
Zirkon	1500	2	3.0
Zirkon	1600	2	2.8
ZTM	1600	½	3.2
ZTM	1600	1	4.0
ZTM	1600	2	4.7
ZTM	1600	4	4.3
YK	1180	38 dakika	2.7
DK	1090	28 dakika	0.9

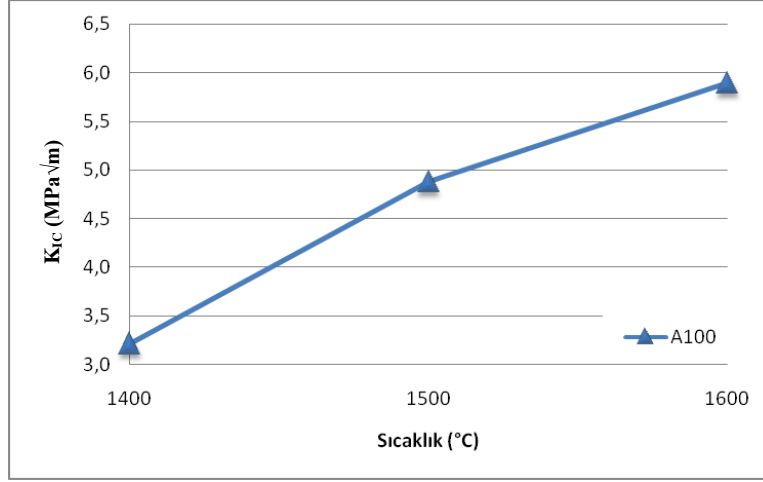
4.4.1.1. Katkısız Alümina

Katkısız alümina numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi Çizelge 4.10 ve Şekil 4.33 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.33 'de verilen sonuçlar incelendiğinde katkısız alüminanın artan sinterleme sıcaklığı ile toplam gözenek miktarının azalmasına bağlı olarak dayanımların artması nedeni ile kırılma tokluğu değerlerinin de arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.10. Katkısız alümina numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

Numune Kodu	K_{IC} (MPa \sqrt{m})		
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)		
	1400	1500	1600
A100	3.2	4.9	5.9



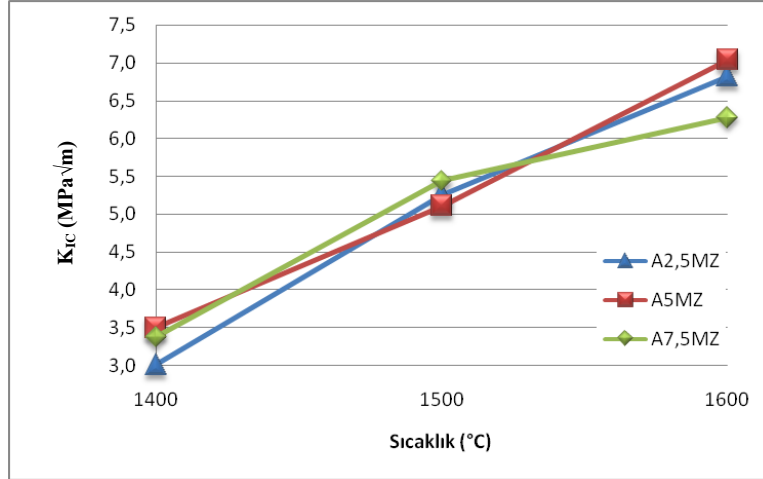
Şekil 4.33. Katkısız alümina numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

4.4.1.2. Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina

Monoklinik zirkonya katkıli numunelerin artan sinterleme sıcaklığına ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi Çizelge 4.11 ve Şekil 4.34 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.11. Monoklinik zirkonya katkıli numunelerin artan sinterleme sıcaklığına ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

Numune Kodu	K_{IC} (MPa \sqrt{m})		
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)		
	1400	1500	1600
A100	3.2	4.9	5.9
A2.5MZ	3.0	5.3	6.8
A5.0MZ	3.5	5.1	7.0
A7.5MZ	3.4	5.4	6.3



Şekil 4.34. Monoklinik zirkonya katkılı alümina numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

Çizelge 4.11 ve Şekil 4.34 'de verilen sonuçlar incelendiğinde monoklinik zirkonya katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ile toplam gözenek miktarının azalmasına bağlı olarak dayanımların artması nedeni ile kırılma tokluğu değerlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek kırılma tokluğu değerine 1600 °C'de sinterlenen A5MZ numunesinde ulaşılmıştır. 1400 °C sinterlenen A2.5MZ kodlu numune hariç diğer tüm numunelerde katkısız alümina numunelerine göre m-ZrO₂ katkılı numunelerin kırılma tokluğu değerlerinde artış olmuştur. 1600 °C'de sinterlenen A5MZ numunesinin kırılma tokluğu aynı sıcaklıkta sinterlenen katkısız alüminaya göre % 15.71 oranında artmıştır.

4.4.1.3. Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina

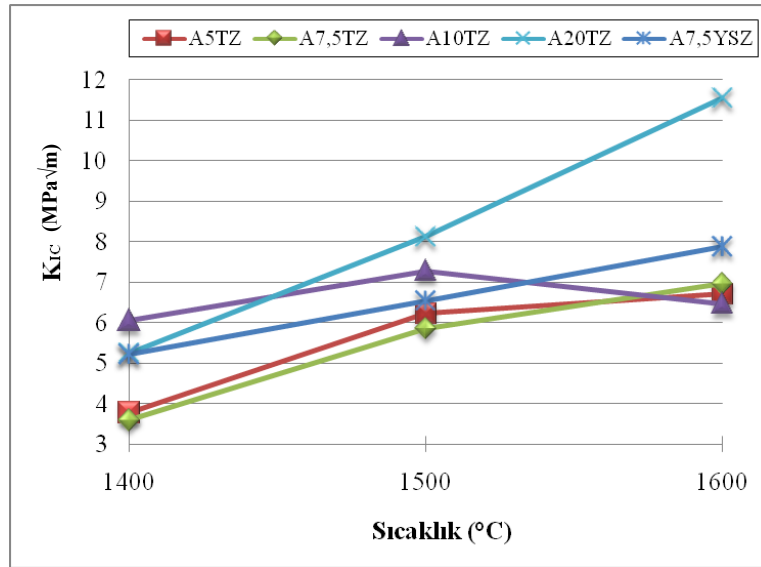
Tetragonal zirkonya katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığına ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi Çizelge 4.12 ve Şekil 4.35 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.12 ve Şekil 4.35 'de verilen sonuçlar incelendiğinde tetragonal zirkonya katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığı ile toplam gözenek miktarının azalmasına bağlı olarak dayanımların artması nedeni ile kırılma tokluğu değerlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek kırılma tokluğu değerine 1600 °C'de sinterlenen A20TZ

numunesinde ulaşılmıştır. Tüm numunelerde katkısız alümina numunelerine göre t-ZrO₂ katkılı numunelerin kırılma tokluğu değerlerinde artış olmuştur. 1600 °C’de sinterlenen A20TZ numunesinin kırılma tokluğu aynı sıcaklıkta sinterlenen katkısız alüminaya göre % 48 oranında artmıştır.

Çizelge 4.12. Tetragonal zirkonya katkılı numunelerin artan sinterleme sıcaklığına ve katkı oranına bağılı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

Numune Kodu	K _{IC} (MPa√m)		
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)		
	1400	1500	1600
A100	3.2	4.9	5.9
A5.0TZ	3.8	6.2	6.7
A7.5TZ	3.6	5.9	7.0
A10TZ	6.0	7.3	6.5
A20TZ	5.2	8.1	11.5
A7.5YSZ	5.2	6.5	7.9



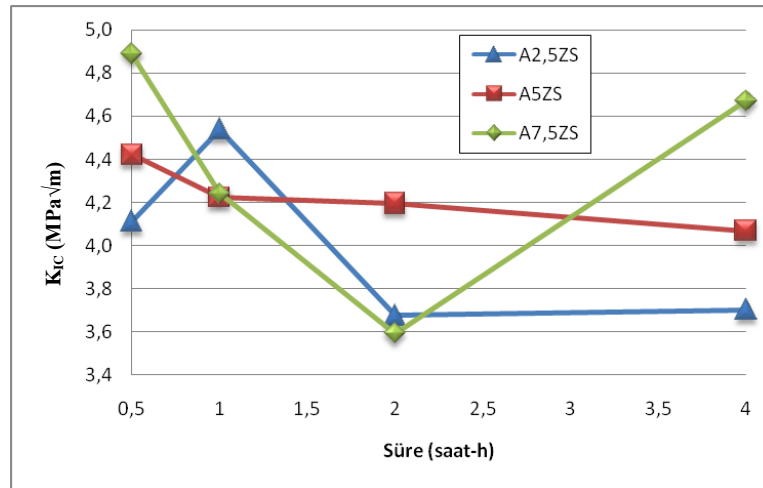
Şekil 4.35. Tetragonal zirkonya katkılı alümina numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına ve katkı oranına bağılı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

4.4.1.4. Zirkon Katkılı Alümina

Zirkon katkılı numunelerin artan sinterleme süresi ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi Çizelge 4.13 ve Şekil 4.36 'da sunulmuştur.

Çizelge 4.13. Zirkon katkılı numunelerin artan sinterleme süresi ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

Numune Kodu	K_{IC} (MPa \sqrt{m})			
	Sinterleme Süresi (Saat)			
	½	1	2	4
A100	–	–	5.9	–
A2.5ZS	4.1	4.5	3.7	3.7
A5.0ZS	4.4	4.2	4.2	4.1
A7.5ZS	4.9	4.2	3.6	4.7



Şekil 4.36. Zirkon katkılı alümina numunelerinin artan sinterleme süresi ve katkı oranına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.36 'da verilen sonuçlar incelendiğinde % 2.5, 5 ve 7.5 oranında zirkonya içeren zirkon katkılı numunelerde en yüksek değerlere sırası ile 1 ve 0.5 saat sinterlenen numunelerde ulaşılmıştır. En yüksek kırılma tokluğu değerine A7.5ZS kodlu numunede ulaşılmış (4.9 MPa \sqrt{m}) olmasına rağmen aynı sıcaklıkta sinterlenen alüminaya göre daha düşük kırılma tokluğu değeri elde edilmiştir. Su emme deney sonuçlarında zirkon katkılı numunelerin toplam gözenek miktarlarında artış nedeni ile

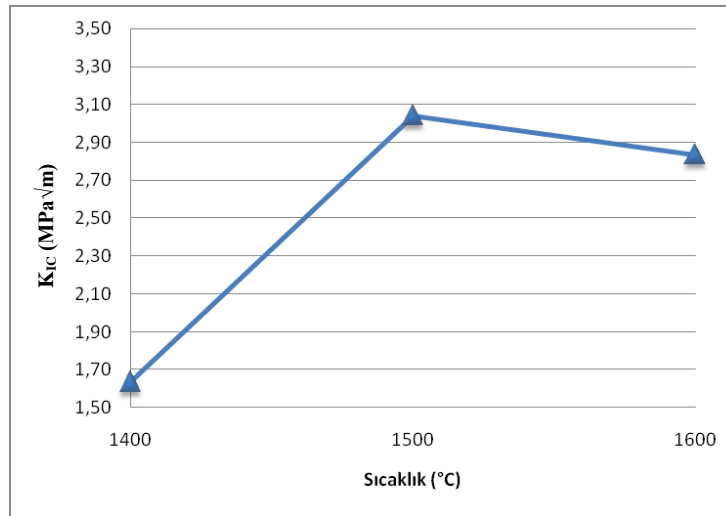
kırılma tokluğu değerlerinde düşüş olmuştur. Bu sonuca göre oluşan tetragonal zirkonya miktarı çok olmasına rağmen zirkon katkısının alüminanın kırılma tokluğunu olumsuz yönde etkilediği anlaşılmıştır.

4.4.1.5. Zirkon

Zirkon numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi Çizelge 4.14 ve Şekil 4.37 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.14. Zirkon numunelerinin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

Numune Kodu	K _{IC} (MPa√m)		
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)		
	1400	1500	1600
Zirkon	1.6	3.0	2.8



Şekil 4.37. Zirkon numunelerin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

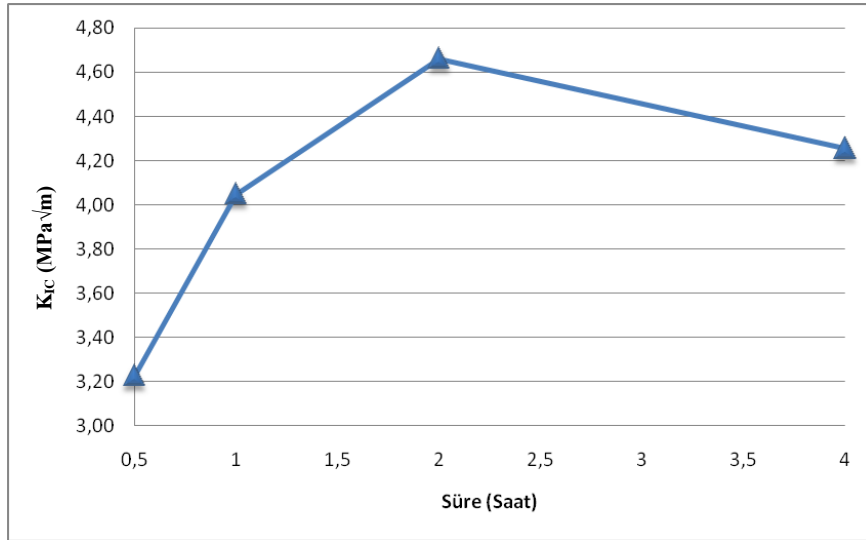
Çizelge 4.14 ve Şekil 4.37 'de verilen sonuçlar incelendiğinde zirkon numunelerinde en yüksek kırılma tokluğu değerine 1500°C'de ulaşılmıştır. Sıcaklığın 1400°C'den 1500°C'ye çıkması ile kırılma tokluğu değeri yaklaşık iki katına çıkmış, sıcaklığın 1500°C'den 1600°C'ye çıkması ile kırılma tokluğu değerinde az miktarda düşüş meydana gelmiştir.

4.4.1.6. Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit

Zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin artan sinterleme süresine bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi Çizelge 4.15 ve Şekil 4.38 'de sunulmuştur.

Çizelge 4.15. Zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerinin artan sinterleme süresine bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

Numune Kodu	K _{IC} (MPa√m)			
	Sinterleme Süresi (Saat)			
	½	1	2	4
ZTM	3.2	4.0	4.7	4.3



Şekil 4.38. Zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin artan sinterleme süresine bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri değişimi

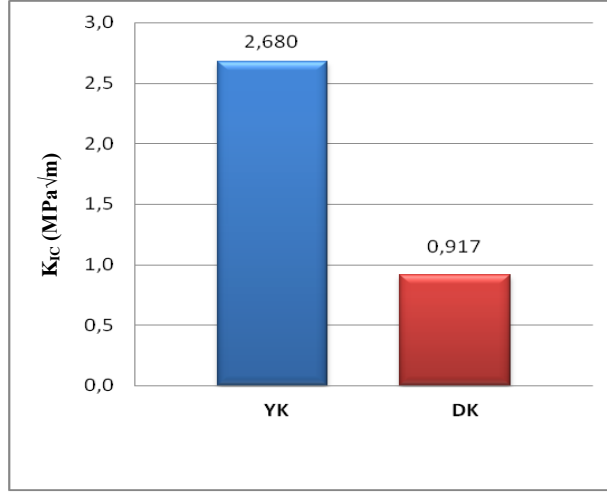
Çizelge 4.15 ve Şekil 4.38 'de verilen sonuçlar incelendiğinde zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerinde 1600°C'de farklı sürelerde yapılan sinterleme işleminde, en düşük kırılma tokluğu değeri ½ saat süre ile yapılan sinterlemede elde edilmiştir. Bu sürede sinterlenme tam olarak gerçekleşmemiş olduğundan kırılma tokluğu da düşük çıkmaktadır. Sinterleme süresinin 1 saate çıkması ile kırılma tokluğu değeri 3.2 MPa√m'den 4.0 MPa√m'a yükselmiştir. En yüksek kırılma tokluğu değerine 2 saat süre ile yapılan sinterleme işlemi ile ulaşılmıştır. Sinterleme süresinin 4 saate çıkarılması kırılma tokluğunu bir miktar düşürmüştür.

4.4.1.7. Yer ve Duvar Karosu

Yer ve duvar karosu numunelerin kırılma tokluğu değerleri Çizelge 4.16 ve Şekil 4.39 'da sunulmuştur.

Çizelge 4.16. Yer ve duvar karosu numunelerin kırılma tokluğu değerleri

Numune Kodu	K_{IC} (MPa \sqrt{m})	
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	
	1180	1090
YK	2.7	–
DK	–	0.9



Şekil 4.39. Yer ve duvar karosu numunelerinin kırılma tokluğu

Çizelge 4.16 ve Şekil 4.39 'da verilen sonuçlar incelendiğinde yer karosunun kırılma tokluğunun duvar karosunun yaklaşık üç katı civarında olduğu görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Kullanım sırasında yer karolarının üzerine sürekli yükleme olmaktadır, fakat duvar karoları herhangi bir yük ile karşılaşmamaktadır. Bu nedenle yer karolarının kırılma tokluğu daha fazla olmalıdır. Bu numunelerin sinterleme sıcaklık ve süreleri fabrika verilerine göre belirlenmiştir.

4.4.2. İndentasyon Yöntemi ile Belirlenen Kırılma Tokluğu Deney Sonuçları

Bazı numunelerin indentasyon yöntemi ile 10 kg yük uygulanarak belirlenen kırılma tokluğu değerleri Çizelge 4.17’de sunulmuştur.

Çizelge 4.17. Bazı numunelerin indentasyon yöntemi ile belirlenen kırılma tokluğu değerleri

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	İndentasyon K_{IC} (MPa \sqrt{m})	ASTM E399 K_{IC} (MPa \sqrt{m})
A100	1600	6.1	5.9
A2.5ZS	1600	5.0	3.7
A5.0ZS	1600	2.8	4.2
A7.5ZS	1600	4.7	3.6
A2.5MZ	1600	4.8	6.8
A5.0MZ	1600	11.8	7.0
A7.5MZ	1600	6.8	6.3
A5.0TZ	1600	8.8	6.7
A7.5TZ	1600	9.3	7.0
A10TZ	1600	5.5	6.5
A20TZ	1600	10.9	11.5
A7.5YSZ	1600	-(*)	7.9
ZTM	1600	4.9	4.7
Zirkon	1500	3.0	2.8

* Çatlak oluşturamadığı için ölçülemedi.

Çizelge 4.17’de verilen kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde 1600 °C’de sinterlenen katkısız alümina numunesinin kırılma tokluğu değeri 6.1 MPa \sqrt{m} ’dir. Alümina’ya zirkon ilavesi ile kırılma tokluğu değerleri 4.7 MPa \sqrt{m} ile 5.0 MPa \sqrt{m} arasında değişmektedir. Fakat A5ZS numunesinin kırılma tokluğu 2.8 MPa \sqrt{m} ’dir. Bu değer diğer zirkon katkılı numunelerden çok düşük çıkmıştır.

Alümina’ya monoklinik zirkonya ilavesi ile kırılma tokluğunda önce bir düşüş görülmüştür ve % 2.5 monoklinik zirkonya katkılı numunenin kırılma tokluğu 4.8 olarak elde edilmiştir. Monoklinik zirkonya katkısının % 5’e çıkması ile kırılma tokluğu 11.8’e çıkmıştır ve katkının % 7.5’a çıkması ile 6.8’e düşmüştür.

Alümina'ya tetragonal zirkonya ilavesi ile kırılma tokluğu % 5 katkı oranında 8.8'e yükselmiştir, katkı oranının % 7.5'a çıkması ile kırılma tokluğu 9.3 MPa \sqrt{m} değerine yükselmiştir. Katkı oranının % 10'a çıkması ile kırılma tokluğu 5.5 MPa \sqrt{m} 'ye düşmüştür. % 20 tetragonal zirkonya katkısı ile kırılma tokluğu tekrar yükselerek 10.9 MPa \sqrt{m} 'ye yükselmiştir. Tetragonal zirkonya katkılı numunelerde en yüksek kırılma tokluğu değeri % 20 tetragonal zirkonya katkısı ile elde edilmiştir. % 7.5 yittria stabilize tetragonal zirkonya katkılı numunelerde ise 10 kg yük ile sertlik izi köşelerinde çatlak oluşturulmadığı için ölçüm yapılamamıştır.

İndentasyon yöntemi ile elde edilen kırılma tokluğu değerleri ASTM E399 Standardı'na göre belirlenen kırılma tokluğu değerleri ile karşılaştırıldığına tam olarak birbiri ile uyumlu sonuçlar elde edilemediği, indentasyon yöntemi ile elde edilen bazı değerlerin beklenenden çok farklı olduğu görülmektedir.

Seramiklerin kırılma tokluğu ölçümlerinde farklı metodların kıyaslanması amacı ile bundan önce yapılan çalışmalar incelendiğinde; farklı metodların aynı malzeme için her zaman aynı sonucu vermediği, üstelik bir dizi farklı numune serisi için aynı artış ya da azalışı göstermediği, elde edilen sonuçların her zaman doğru olmadığı görülmüştür (Kvam et al. 1991, Scherrer et al. 1998, Scherrer et al. 1999, Albakry et al. 2003). Yapılan diğer çalışmalar incelendiğinde ise kırılma tokluğu değerlendirmelerinin test metodu, konfigürasyon ve işlem prosedürlerine daha duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır (Orange et al. 1987, Mashio and Sbaizero 1989, Awaji et al. 1992, Nishida et al. 1994, Quinn et al. 1997, Quinn and Salem 2002, Gogotsi 2003, Mukhopadhyay 2003).

Güvenilir ve sürekli kullanılabilir kırılma tokluğu ölçümleri için standart tavsiyeleri takip edilmelidir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar incelendiğinde ve yukarıda bahsedilen durumlar göze alındığında ASTM E399 Standardı'nın seramik malzemelerin kırılma tokluğu ölçümleri için kullanışlı olduğu görülmektedir.

4.5. Sertlik Ölçüm Sonuçları

Sinterlenmiş numunelerin parlatılmış yüzeyler üzerinde mikro sertlik cihazında Vickers piramit elmas uç kullanılarak, 15 sn süre ile 2 kg yük uygulanarak belirlenen sertlik değerleri Çizelge 4.18’de sunulmuştur.

Çizelge 4.18. Bazı numunelerin sertlik değerleri

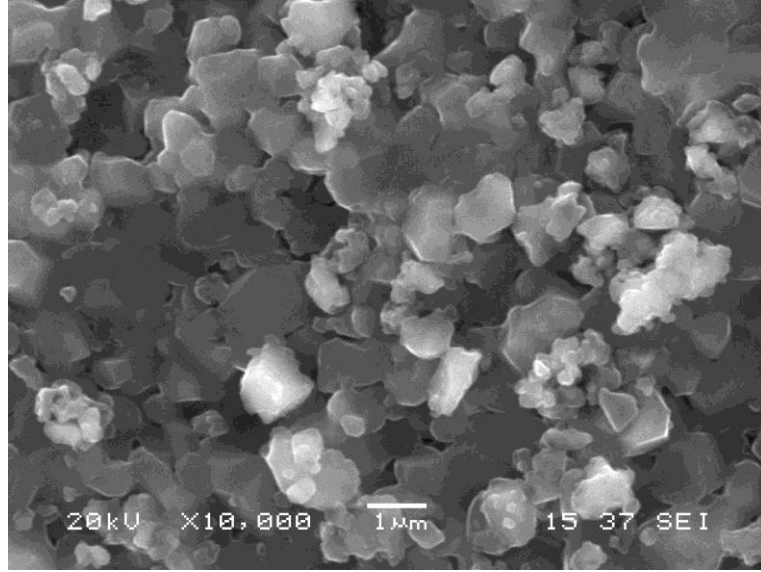
Numune Kodu	Sertlik (GPa)	
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	
	1500	1600
A100	–	16.57
A2.5MZ	–	16.10
A5.0MZ	–	15.71
A7.5MZ	–	15.66
A5.0TZ	–	16.15
A7.5TZ	–	16.32
A10TZ	16.31	–
A20TZ	13.53	–
A7.5YSZ	–	16.42
A2.5ZS	–	13.80
A5.0ZS	–	12.82
A7.5ZS	–	12.32
ZTM	–	8.34
Zirkon	–	6.29
YK	–	4.90
DK	–	2.25

Çizelge 4.18’de verilen sonuçlar incelendiğinde, 1600°C’de sinterlenen alümina numunesinin sertlik değeri 16.57 GPa’dır. Alüminaya artan oranlarda monoklinik zirkonya ilavesi sertlik değerinde az miktarda düşüşe sebep olmuş ve monoklinik zirkonya katkısının % 7.5’e çıkması sertlik değerinin 15.66 GPa’a düşmesine neden olmuştur. Alümina’ya tetragonal zirkonya ilavesi de aynı şekilde sertlikte bir miktar düşüşe sebep olmuştur. % 20 tetragonal zirkonya katkılı alümina numunesinde en düşük sertlik değeri elde edilmiştir. Literatürde alüminanın sertliğinin 15-20 GPa, zirkonyanın ise 13-15 GPa arasında olduğu belirtilmektedir. Karışımlar kuralına göre alümina-zirkonya kompozitlerinde zirkonya içeriğinin artması ile birlikte sertlikte bir düşüş beklenebilir (Wachtman 1996, Barsoum 1997).

4.6. SEM ve EDS Analiz Sonuçları

4.6.1. Katkısız Alümina

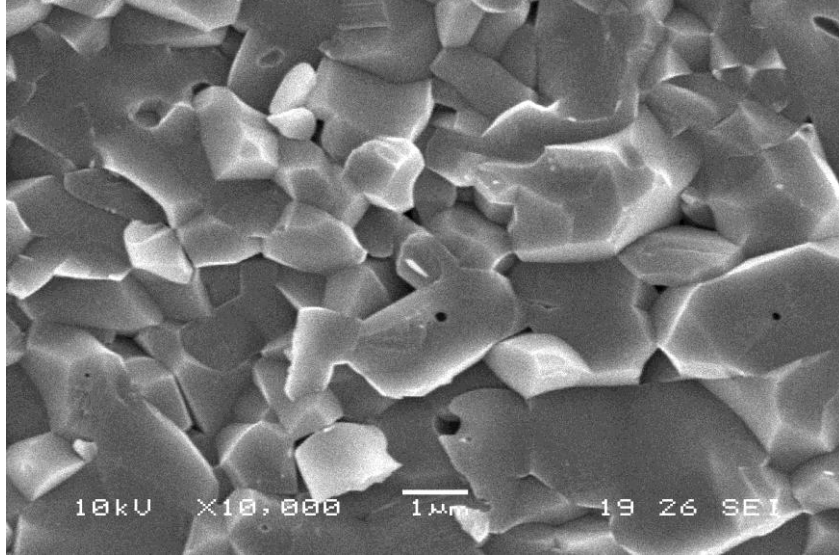
1400, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenen katkısız alümina numunelerinin kırık yüzeylerine ait SEM ve EDS analizleri Şekil 4.40, 4.41 ve 4.42 ‘de sunulmuştur.



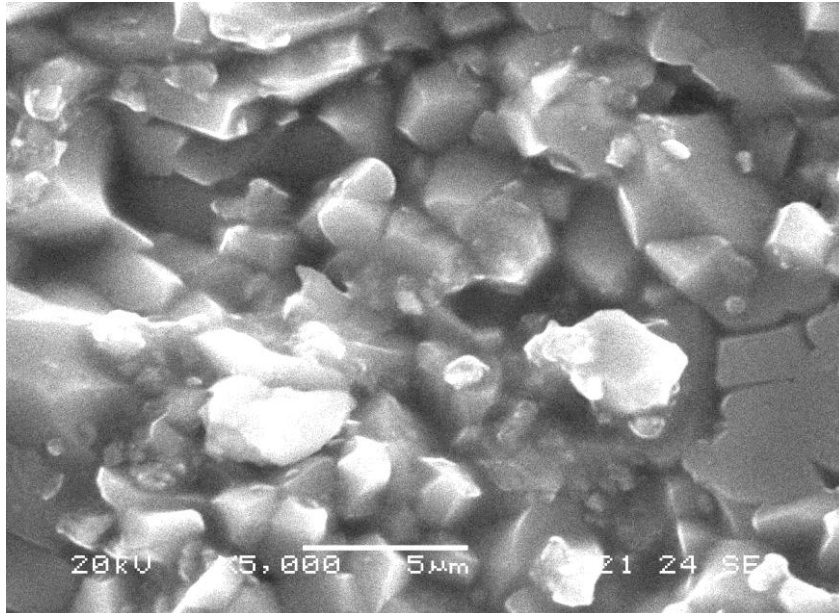
Şekil 4.40. 1400°C’de sinterlenen katkısız alümina numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüsü

Şekil 4.40, 4.41 ve 4.42’de sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde 1400 °C’de sinterleşmenin tamamen gerçekleşmediği ve tanelerin küçük olduğu, 1500 ve 1600 °C’lerde sinterlenen numunelerde ise sinterleşmenin ilerlediği ve tanelerin büyüdüğü görülmektedir. 1500 ve 1600 °C’lerde bazı tanelerin yaklaşık 10 µm boyutuna ulaştığı görülmektedir. 1500°C’de tanelerin büyümesi ile birlikte tane içi gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. 1600°C’de ise tane içi gözenegin azaldığı görülmektedir. Özellikle alümina seramiklerinde sinterleme sıcaklığının artışı ile birlikte alümina tanelerinde anormal bir büyüme görülür. Bu olay “anormal tane büyümesi” olarak adlandırılır. Anormal tane büyümesi ile gözenekler genellikle tane içinde sıkışıp kalır ve bu durum ise malzemenin teorik yoğunluğa ulaşmasına engel olur (Barsoum 1997, Kalpakjian 1997). Yapılan literatür araştırmalarında anormal tane büyümesinin alümina içerisinde bulunan SiO₂ ve CaO gibi safsızlıklardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Kwon et al. 2002, Ahn et al.2003). Bu çalışmada kullanılan Alcoa Alüminasının kimyasal analiz

sonuçlarına bakıldığında % 0.03 SiO₂ ve % 0.02 CaO içerdiği görülmektedir. Anormal tane büyümesi bu safsızlıklardan kaynaklanmış olabilir. 1600°C’de sinterlenmiş numunenin SEM kırık yüzey görüntüsü incelendiğinde büyük tanelerin tane içi kırılma gösterdiği kk tanelerin ise taneler arası kırılma sergilediği görülmektedir.



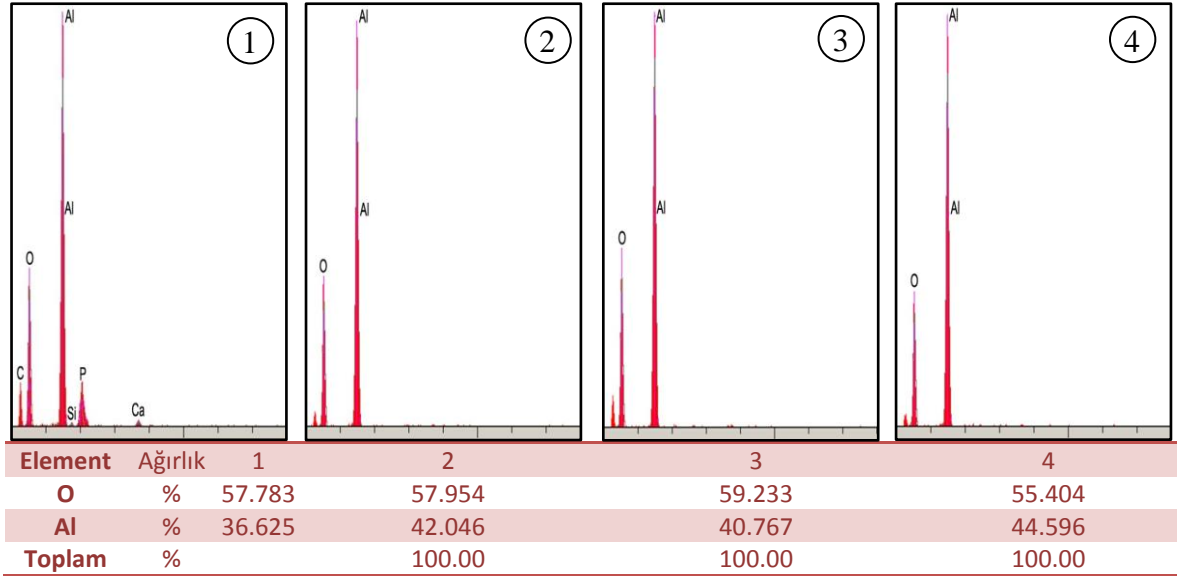
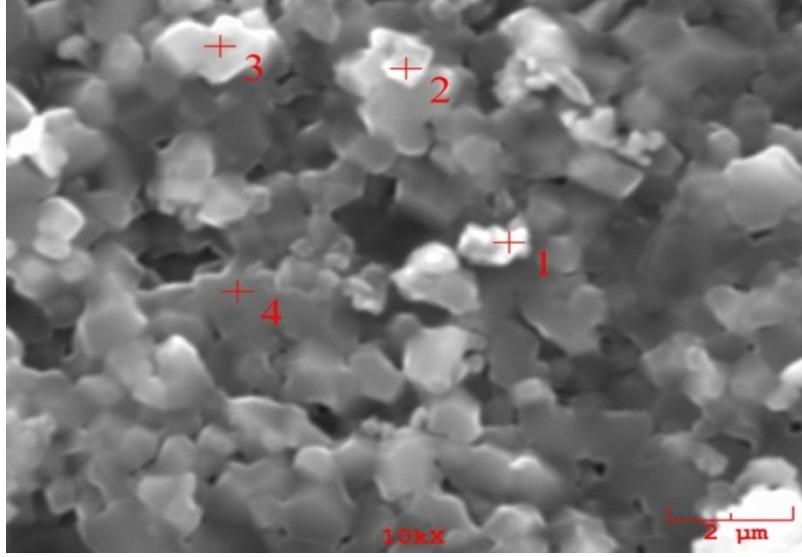
Şekil 4.41. 1500°C’de sinterlenen katkısız alümina numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüsü



Şekil 4.42. 1600°C’de sinterlenen katkısız alümina numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüsü

4.6.1.1. 1400°C’de Sinterlenmiş A100 Kodlu Numunenin EDS Analiz Sonuçları

1400 °C’de sinterlenmiş katkısız alüminanın SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları Şekil 4.43’de verilmiştir.

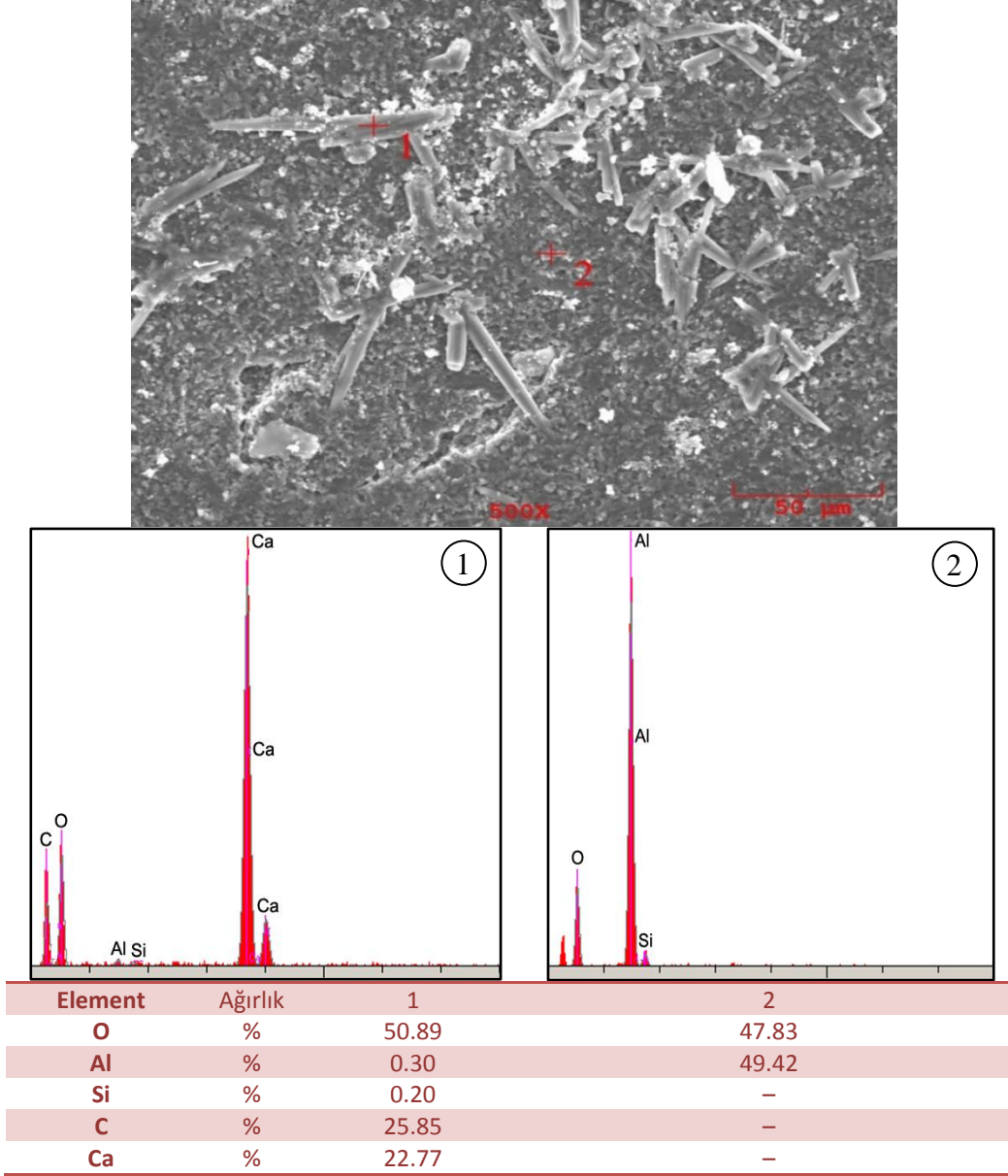


Şekil 4.43. 1400°C’de sinterlenen katkısız alümina numunesinin noktasal analiz sonuçları

Şekil 4.43’de sunulan analiz sonuçları tanelerin tamamının alümina olduğunu göstermektedir.

4.6.1.2. 1500°C’de Sinterlenmiş A100 Kodlu Numunenin EDS Analiz Sonuçları

1500 °C’de sinterlenmiş katkısız alüminanın SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları Şekil 4.44’de verilmiştir.

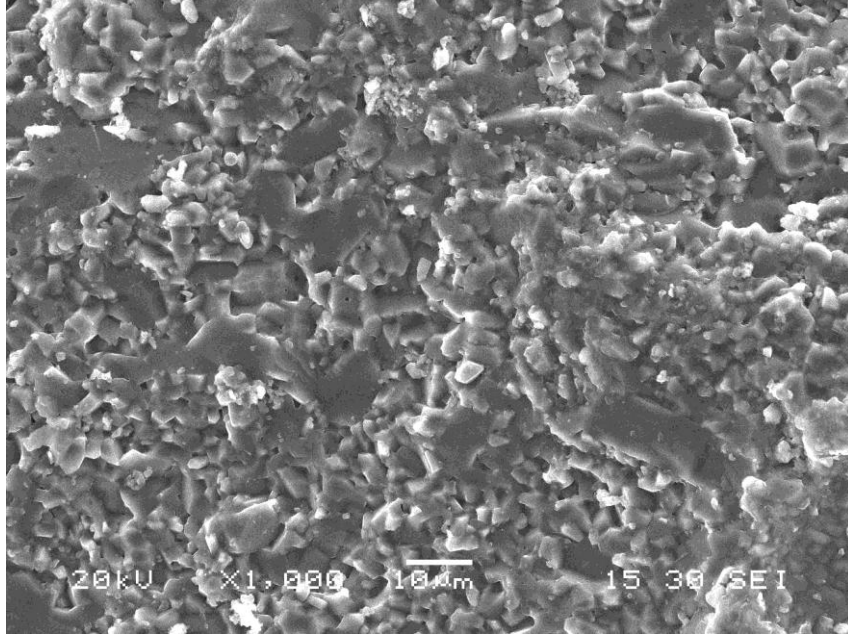


Şekil 4.44. 1500°C’de sinterlenen katkısız alümina numunesinin noktasal analiz sonuçları

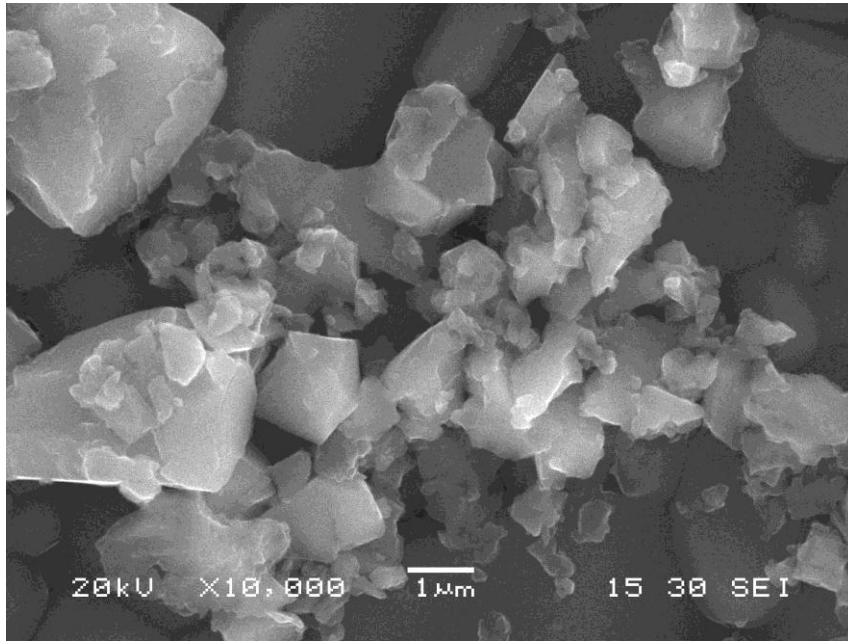
Şekil 4.44 ’de sunulan analiz sonuçları 2 no’lu tanenin alümina olduğunu göstermektedir. Diğer tanede ise analiz hatası vardır.

4.6.1.3. 1600°C’de Sinterlenmiş A100 Kodlu Numunenin SEM Görüntüleri

1600 °C’de sinterlenmiş katkısız alüminanın SEM görüntüleri Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’da verilmiştir.



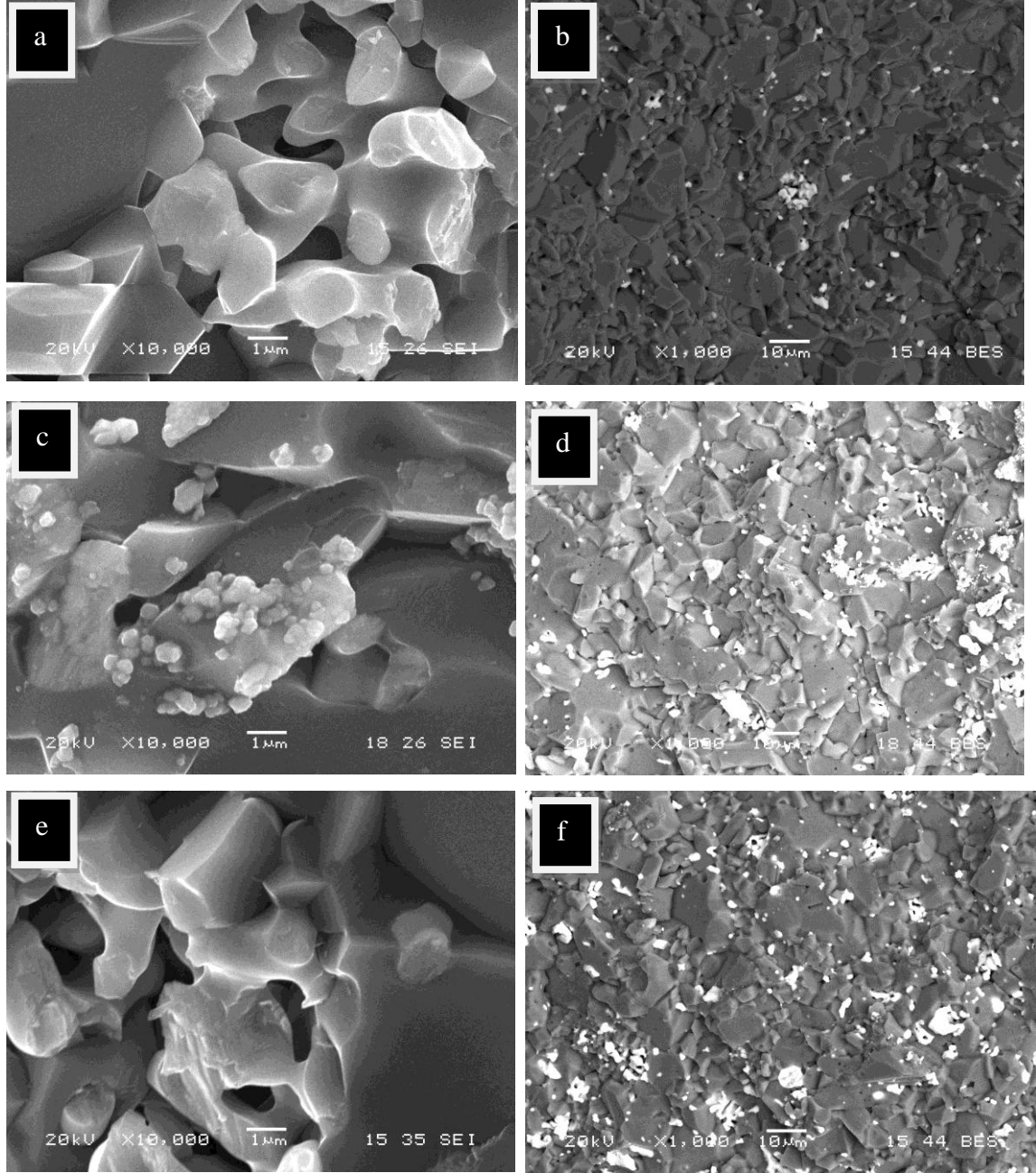
Şekil 4.45. 1600°C’de sinterlenen katkısız alümina numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 4.46. 1600°C’de sinterlenen katkısız alümina numunesinin SEM görüntüsü

4.6.2. Monoklinik Zirkonya Katkılı Alümina

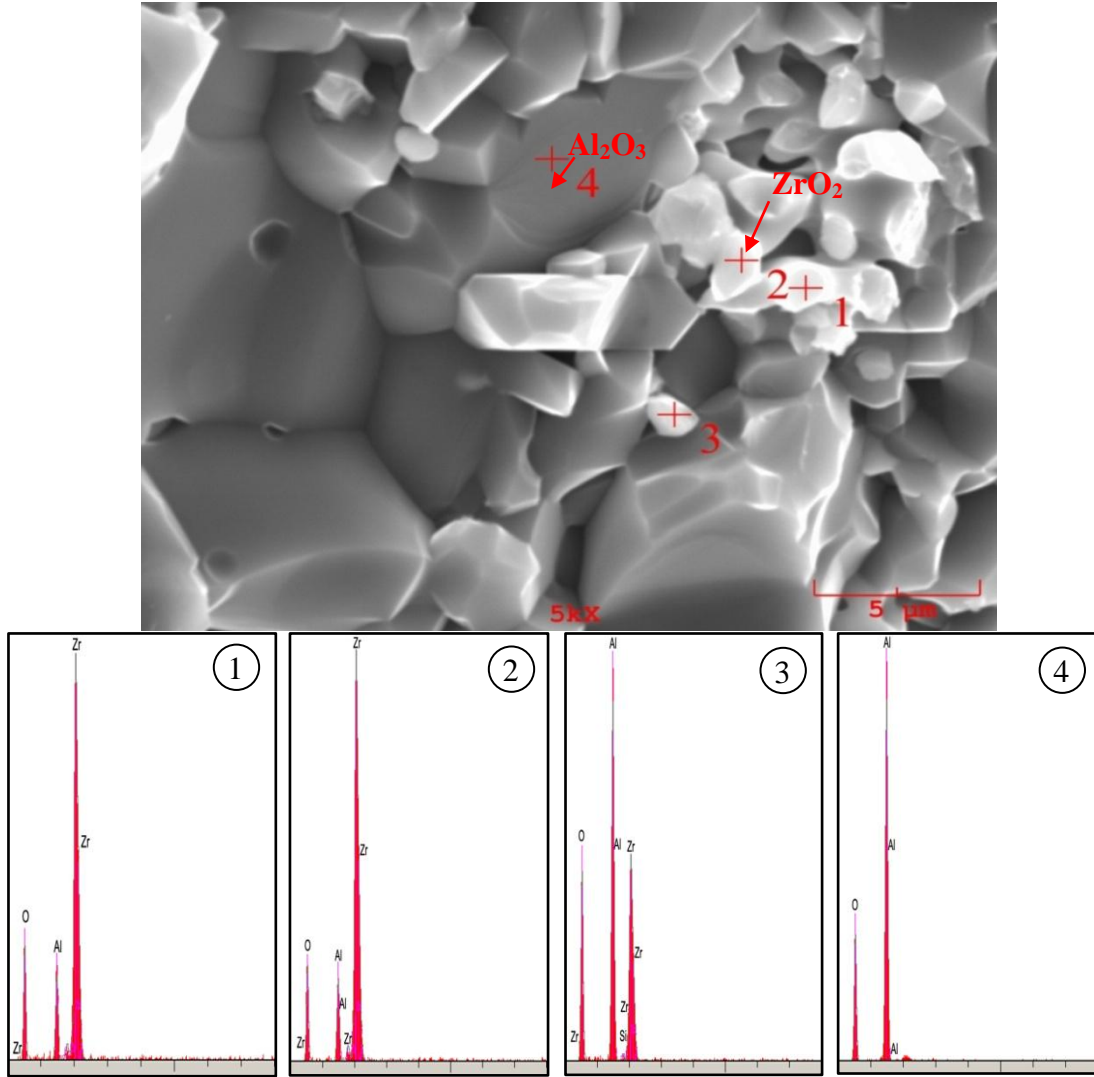
1600°C’de sinterlenen monoklinik zirkonya katkılı alümina numunelerinin kırık yüzeylerine ait SEM ve EDS analizleri Şekil 4.47 ‘de sunulmuştur.



Şekil 4.47. 1600°C’de sinterlenen (a ve b) %2.5, (c ve d) % 5 ve (e ve f) % 7.5 m-ZrO₂ katkılı alümina numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (b, d ve f de görülen küçük beyaz noktalar ZrO₂ taneleridir)

4.6.2.1. 1600 °C ‘de Sinterlenen % 2.5 m-ZrO₂ Katkılı Alüminanın EDS Analiz Sonuçları

1600 °C ‘de sinterlenen % 2.5 m-ZrO₂ katkıli alüminanın EDS analiz sonuçları Şekil 4.48’ de sunulmuştur.



Element	Ağırlık	1	2	3	4
O	%	46.81	43.47	54.96	56.95
Al	%	4.86	4.93	19.10	43.05
Zr	%	48.33	51.58	25.95	–

Şekil 4.48. 1600°C‘de sinterlenen % 2.5 m-ZrO₂ katkıli alümina numunesinin noktasal analiz sonuçları

Şekil 4.48’de sunulan analiz sonuçları incelendiğinde;

% 2.5 monoklinik zirkonya katkılı alümina numunelerine ait SEM mikrograflarında açık renkli olan taneler zirkonyayı, gri olan taneler ise alüminayı temsil etmektedir. Bu durum SEM görüntülerinden alınan EDS analizinden anlaşılmaktadır.

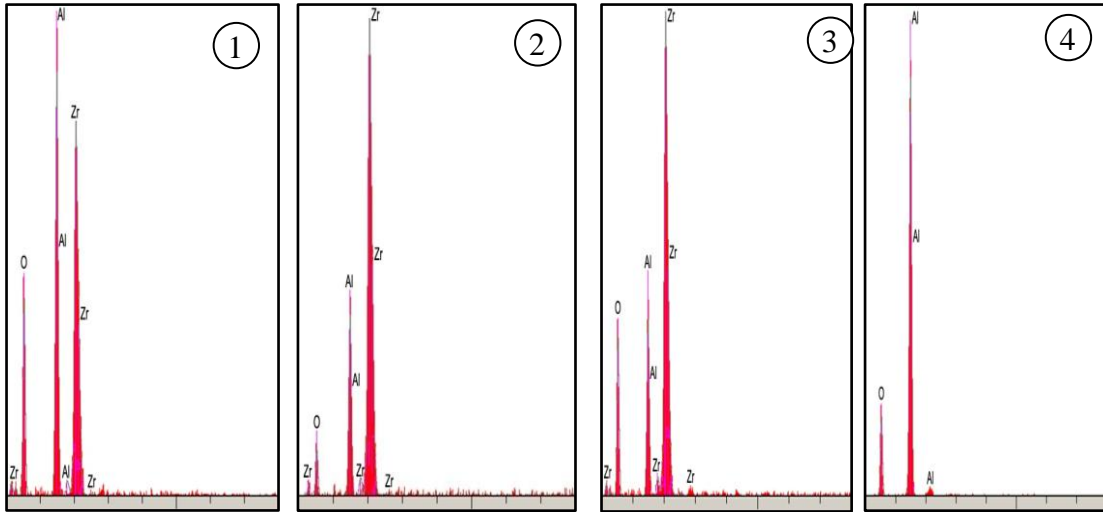
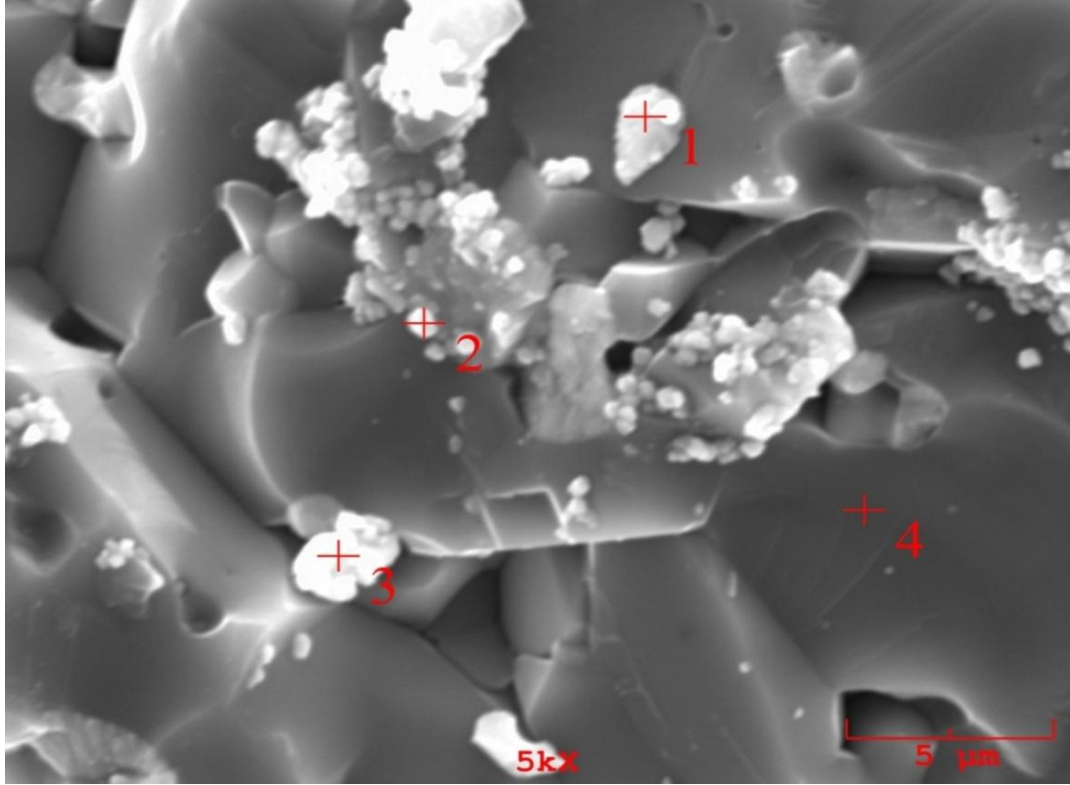
Şekil 4.47’de gösterilen 1 ve 2 nolu taneler zirkonya, 3 ve 4 nolu taneler alümina taneleridir. Mikrograflarda bazı alümina tanelerinin anormal büyüme sergilediği görülmektedir. Özellikle ince taneli zirkonya içeren bölgelerin tam olarak sinterlenmediği ve bu bölgelerde taneler arası boşlukların çok fazla olduğu görülmektedir.

Zirkonya tanelerinin bir kısmında görülen pürüzlü yüzey tetagonal zirkonyanın ikizlenme ile monoklinik zirkonyaya dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. XRD analizi sonuçlarına da bakıldığında her ne kadar bu reçetelerde başlangıç tozu olarak monoklinik zirkonya kullanılmış olsa da sinterleme sonrası yapıda tetragonal zirkonya bulunduğu görülmüştür. Şekil 4.48’deki SEM görüntüsü incelendiğinde zirkonya tanelerinin alümina tane sınırlarında yer aldığı ve küresel formda olduğu görülmektedir. Bazı bölgelerde zirkonyanın homojen dağılmadığı ve aglomere olduğu görülmektedir.

4.6.2.2. 1600 °C ‘de Sinterlenen % 5 m-ZrO₂ Katkılı Alüminanın EDS Analiz Sonuçları

1600 °C ‘de sinterlenen % 5 m-ZrO₂ katkılı alüminanın EDS analiz sonuçları Şekil 4.49’ da sunulmuştur.

% 5 ve % 7.5 monoklinik zirkonya katkılı alümina numunelerine ait SEM mikrograflarında açık renkli olan taneler zirkonyayı, gri olan taneler ise alüminayı temsil etmektedir. Bu durum SEM görüntülerinden alınan EDS analizinden anlaşılmaktadır. Alümina taneleri zirkonya tanelerine göre oldukça büyüktür ve alümina tanelerinin anormal bir şekilde büyüdüğü görülmektedir.

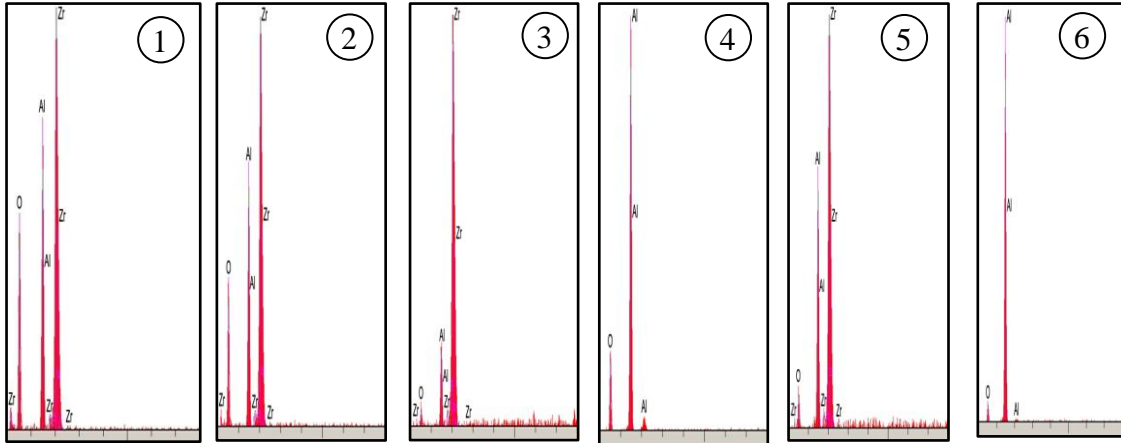
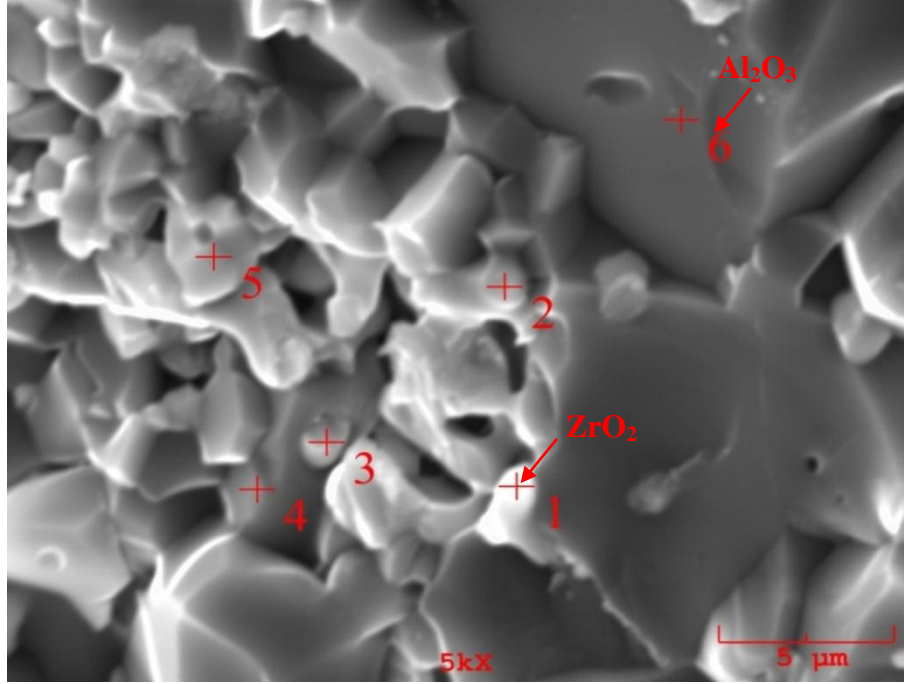


Element	Ağırlık	1	2	3	4
C	%	9.277	15.803	4.991	–
O	%	46.373	23.397	46.125	46.463
Al	%	14.613	8.919	7.175	53.537
Zr	%	29.736	51.881	41.709	–

Şekil 4.49. 1600°C’de sinterlenen % 5 m-ZrO₂ katkılı alümina numunesinin noktasal analiz sonuçları

4.6.2.3. 1600 °C ‘de Sinterlenen % 7.5 m-ZrO₂ Katkılı Alüminanın EDS Analiz Sonuçları

1600 °C ‘de sinterlenen % 7.5 m-ZrO₂ katkılı alüminanın EDS analiz sonuçları Şekil 4.50’ de sunulmuştur.

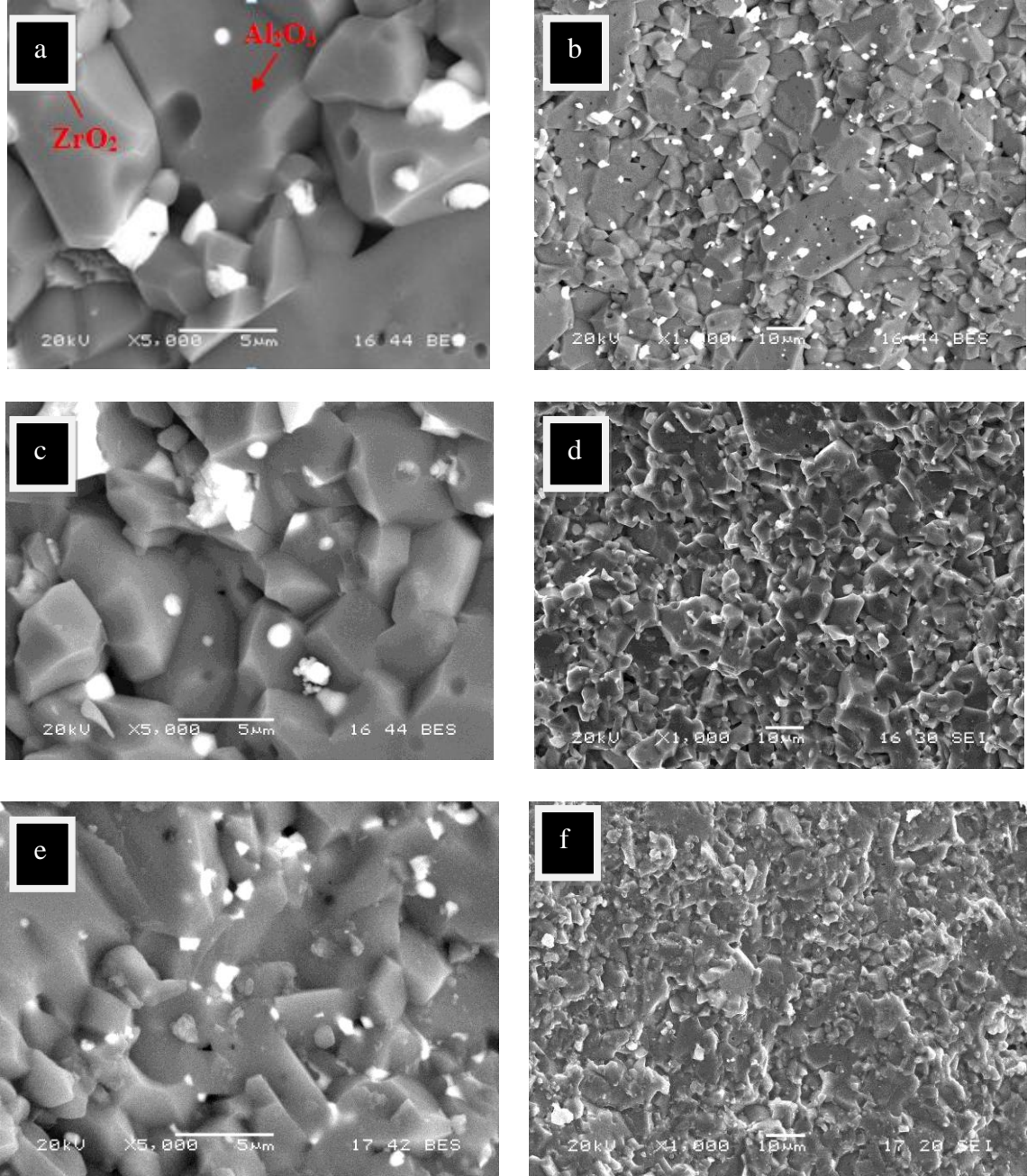


Element	1	2	3	4	5	6
O	51.250	44.211	15.584	47.333	21.040	24.128
Al	10.767	11.339	6.997	52.667	15.309	75.872
Zr	37.983	44.450	77.419	–	63.651	–

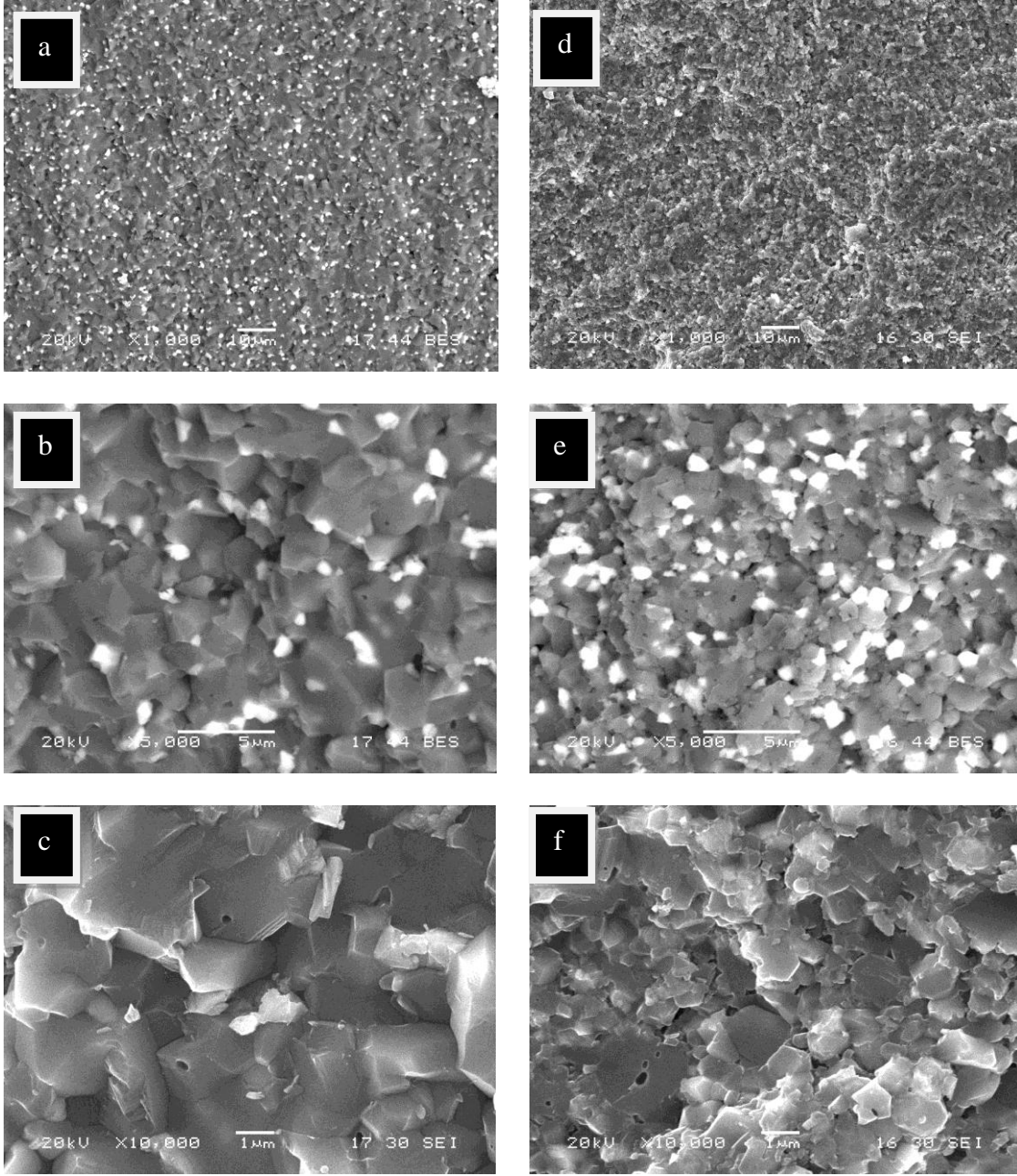
Şekil 4.50. 1600°C‘de sinterlenen % 7.5 m-ZrO₂ katkılı alümina numunesinin noktasal analiz sonuçları

4.6.3. Tetragonal Zirkonya Katkılı Alümina

1600°C’de sinterlenen tetragonal zirkonya katkılı alümina numunelerinin kırık yüzeylerine ait SEM ve EDS analizleri Şekil 4.51-4.52 ‘de sunulmuştur.



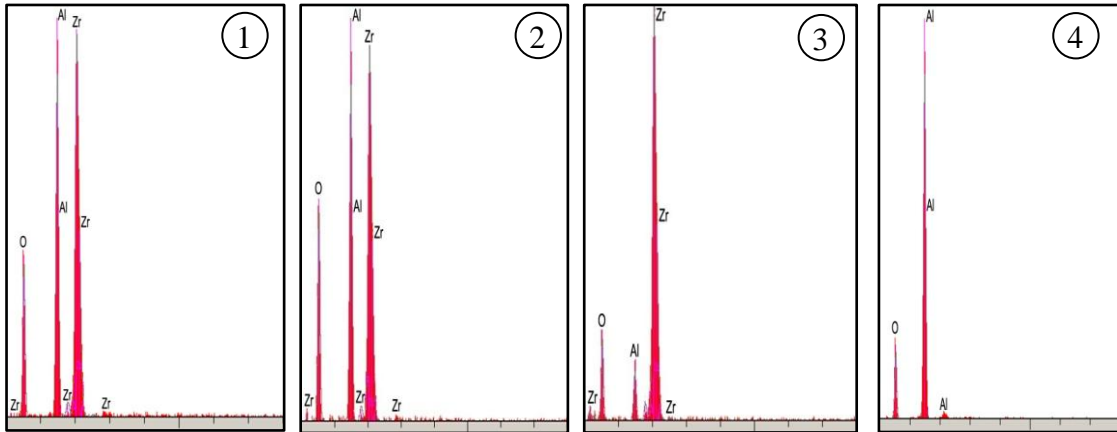
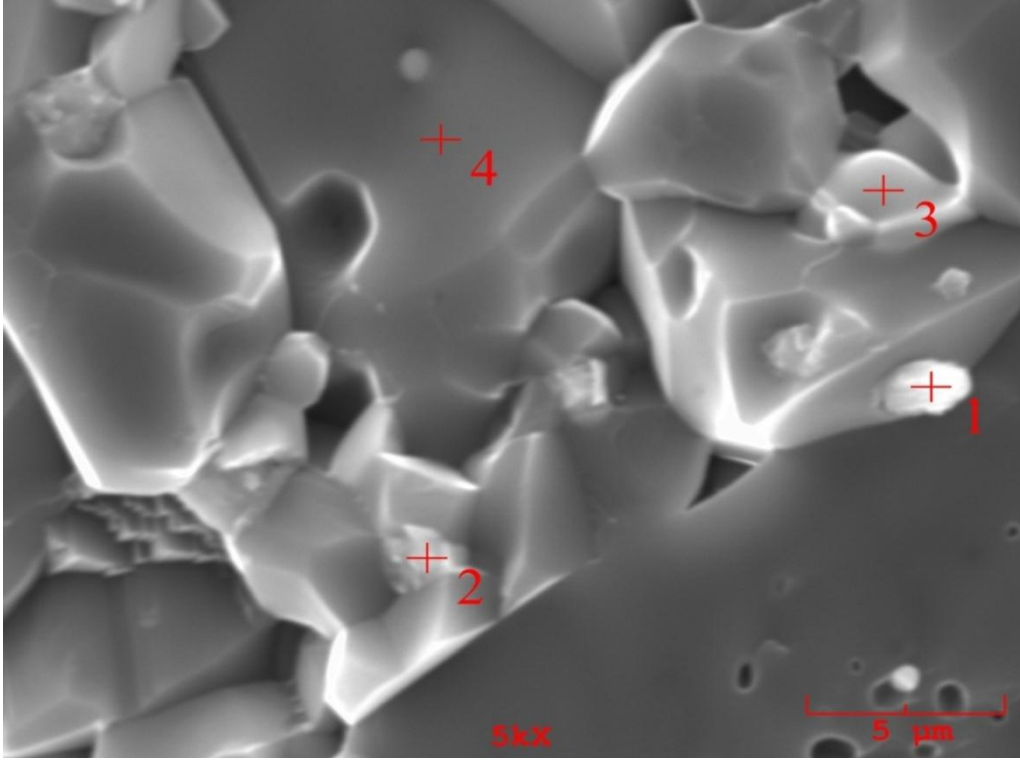
Şekil 4.51. 1600°C’de sinterlenen (a ve b) %5, (c ve d) % 7.5 t-ZrO₂ ve (e ve f) % 7.5 ys t-ZrO₂ katkılı alümina numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (b, d ve f de görülen küçük beyaz noktalar ZrO₂ taneleridir)



Şekil 4.52. 1600°C’de sinterlenen (a, b ve c) %10 t-ZrO₂ ve % 20 t-ZrO₂ (d, e ve f) katkılı alümina numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (görülen küçük beyaz noktalar ZrO₂ taneleridir)

4.6.3.1. 1600 °C ‘de Sinterlenen % 5 t-ZrO₂ Katkılı Alüminanın EDS Analiz Sonuçları

1600 °C ‘de sinterlenen % 5 t-ZrO₂ katkılı alüminanın EDS analiz sonuçları Şekil 4.53’ te sunulmuştur.

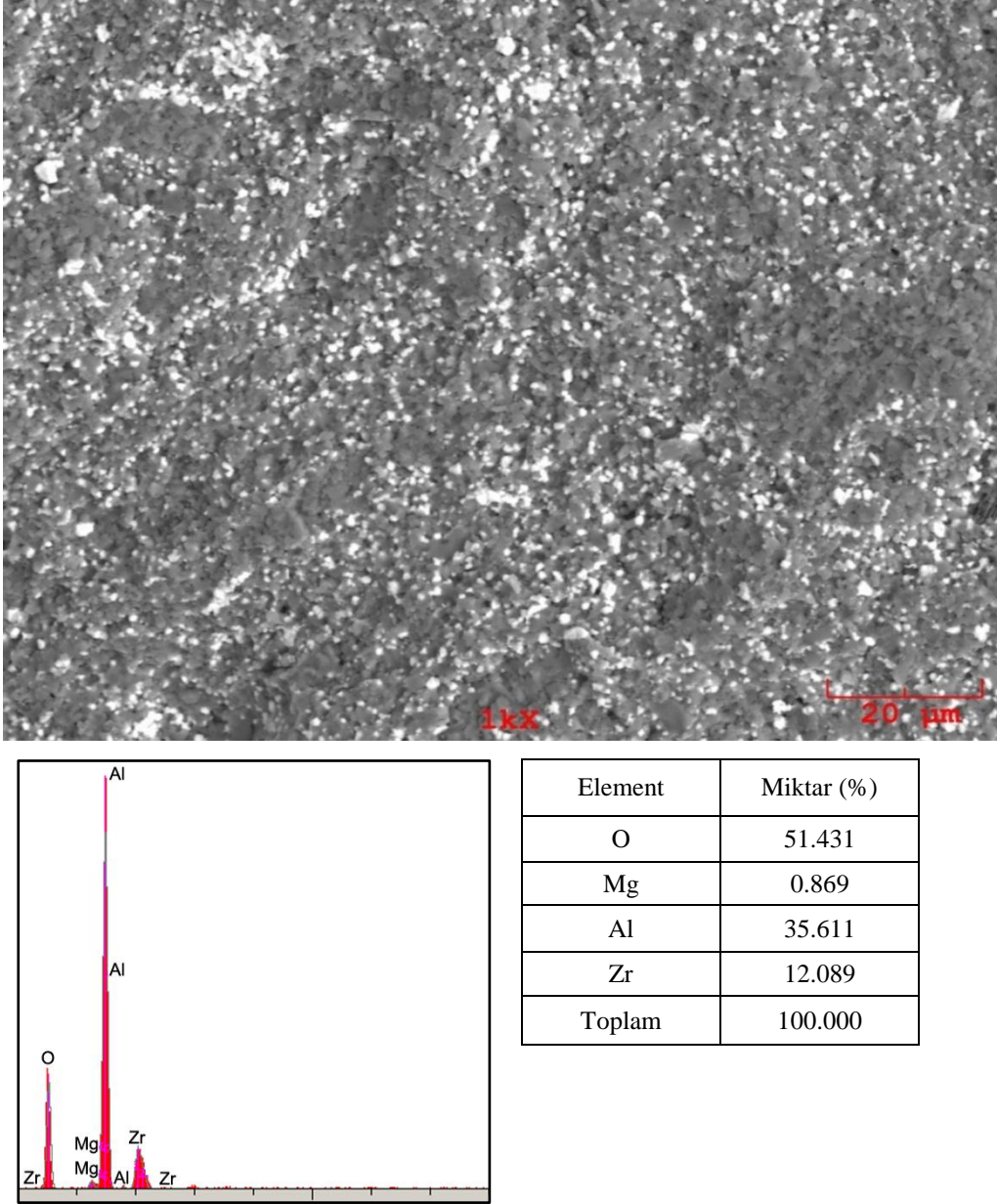


Element	Ağırlık	1	2	3	4
C	%	0.938		9.647	
O	%	45.594	51.867	38.774	46.769
Al	%	15.036	13.682	2.812	53.231
Zr	%	38.432	34.452	48.767	

Şekil 4.53. 1600 °C 'de sinterlenen % 5 t-ZrO₂ katkılı alüminanın noktasal analiz sonuçları

4.6.3.2. 1500 °C 'de Sinterlenen % 20 t-ZrO₂ Katkılı Alüminanın EDS Analiz Sonuçları

1500 °C 'de sinterlenen % 20 t-ZrO₂ katkıli alüminanın EDS analiz sonuçları Şekil 4.54' te sunulmuştur.



Şekil 4.54. 1500 °C 'de sinterlenen % 20 t-ZrO₂ katkıli alüminanın noktasal analiz sonuçları

Tetragonal zirkonya katkılı alümina numunelerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde; % 5 t-ZrO₂ katkılı numunede alümina tanelerinin anormal tane büyümesi davranışı çok daha fazla görülmektedir. Ayrıca zirkonya tanelerinin de yüksek t-ZrO₂ katkılı numunelere göre daha büyük olduğu görülmektedir.

Literatürde taneler arası ZrO₂ tanelerinin “Ostwald Olgunlaşması” ve daha büyük ZrO₂ tanelerinin küçük olanları harcadığı “tane sınırı difüzyonu mekanizması” ile büyüdüğü bildirilmiştir (Pena et al. 1985, Das et al. 1998, Lin 1999). Burada da, % 5 ve % 7.5 t-ZrO₂ katkılı numunelerde zirkonya tanelerinin bu mekanizmalar ile büyüdüğü ve diğer yüksek katkılı t-ZrO₂ numunelerine göre daha büyük boyutlu olduğu görülmektedir.

Kompozitlerdeki t-ZrO₂ katkısının miktarı arttıkça alüminanın anormal tane büyümesinin azaldığı ve alümina tane boyutunun incelendiği görülmektedir. Zirkonya tanelerinin boyutunun da katkı artışı ile birlikte incelendiği, ve alümina matriste daha homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

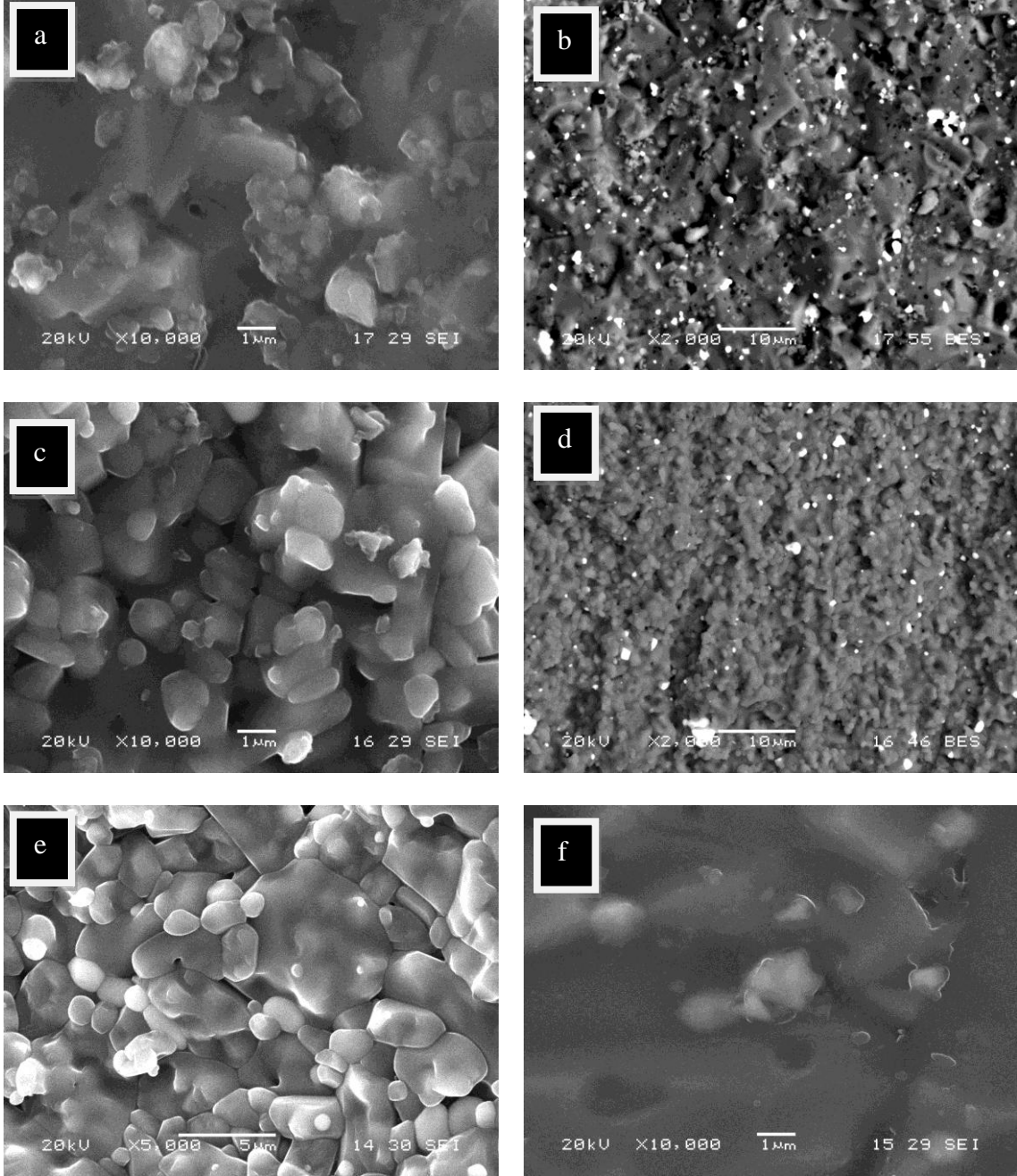
t-ZrO₂ katkısının miktarı arttıkça özellikle % 10 ve % 20 t-ZrO₂ katkılı numunelerde zirkonya tanelerinde tetragonal monoklinik dönüşümünden kaynaklanan pürüzlü kırık yüzey görüntüsü daha fazla görülmektedir. Literatürde tetragonal zirkonyanın ikizlenme ile birlikte düzensiz bir tane içi kırılma sergilerken monoklinik zirkonyanın taneler arası kırılma davranışı gösterdiği belirtilmektedir (Lange 1982, Davis 1995).

4.6.4. Zirkon Katkılı Alümina

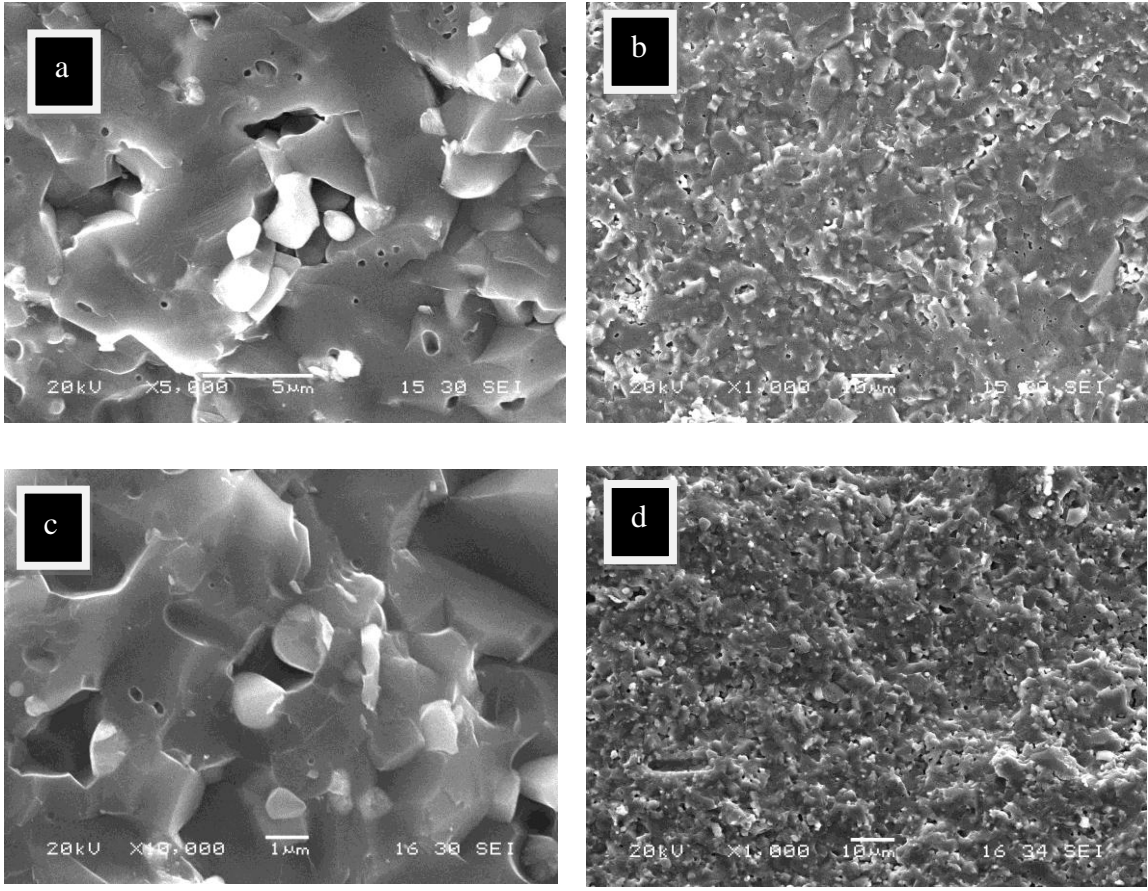
1600 °C’de 0.5 - 1 - 2 ve 4 saat süre ile sinterlenen % 2.5 - 5 - 7.5 zirkon katkılı alümina numunelerinin SEM ve EDS analizleri Şekil 4.55 - 4.56 ‘da sunulmuştur.

Şekil 4.55 a’da % 2.5 zirkon katkılı alümina numunesine ait SEM görüntüsünde beyaz taneler zirkonya, gri taneler alümina ve siyah bölgeler gözenektir. Sinterleme süresinin ½ saatten 1 saate çıkması ile gözeneklerin büyük oranda azaldığı görülmektedir, bu durum

su emme deneyleri sonucu elde edilen nispi yoğunluk sonuçlarından da görülmektedir. Bu numuneler taneler arası kırılma tavrı göstermiştir.



Şekil 4.55. 1600°C'de, (a ve b) ½, (c ve d) 1 (e) 2 ve (f) 4 saat süre ile sinterlenen zirkon katkılı alümina numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (görülen küçük beyaz noktalar ZrO₂ taneleridir)



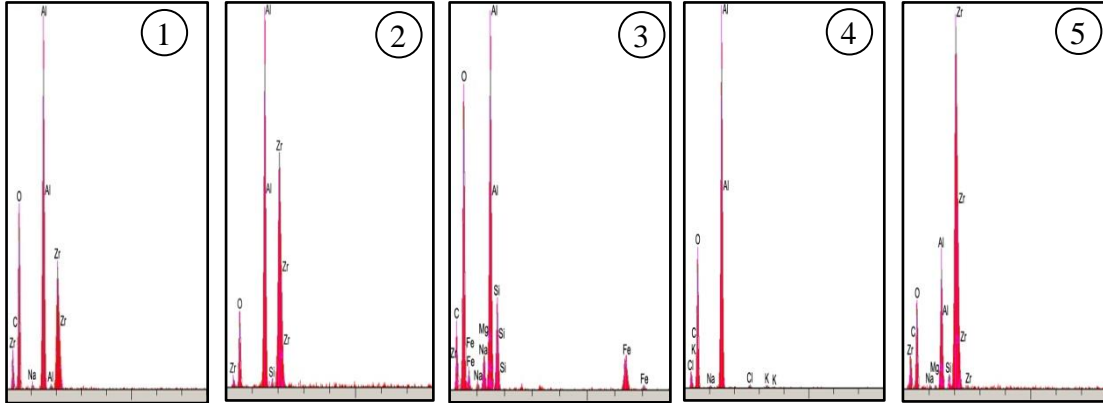
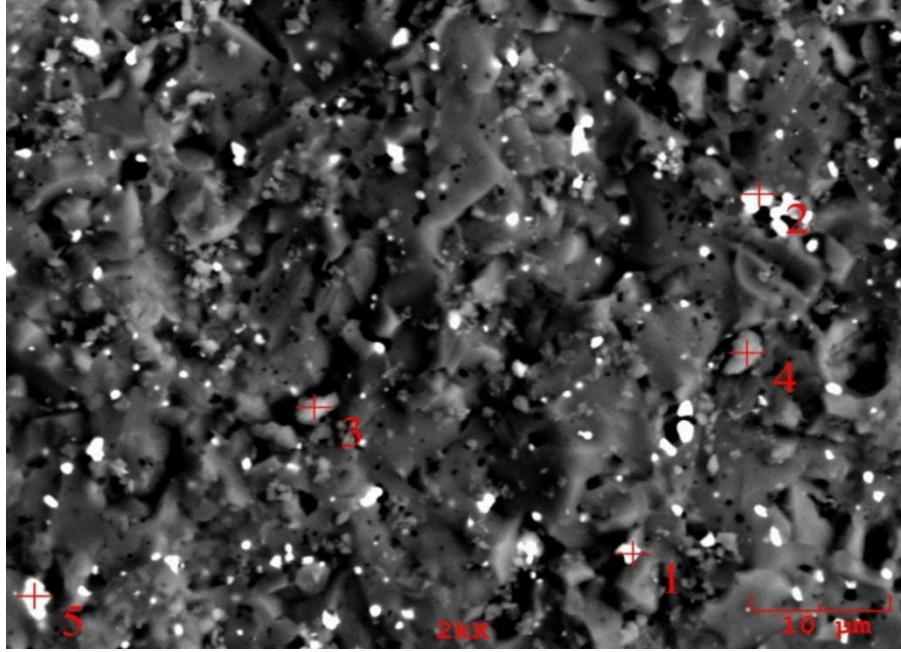
Şekil 4.56. 1600°C'de 2 saat süre ile sinterlenen (a ve b) % 5, (c ve d) % 7.5 zirkon katkılı alümina numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri (görülen küçük beyaz noktalar ZrO₂ taneleridir)

Zirkon katkısının % 2.5'tan % 5'e çıkması ile alümina tanelerinin büyüdüğü ve anormal tane büyümesine uğradığı görülmektedir. Zirkon katkısının artması ile birlikte zirkondan gelen SiO₂ miktarı da artmış ve bu durum alümina tanelerinin anormal şekilde büyümesinin nedeni olabilir. Alümina tanelerindeki ani büyüme ile tane içi gözenek miktarında da artış görülmektedir. Büyüyen alümina taneleri tane içi kırılma göstermiştir.

Zirkon katkısının % 5'ten % 7.5'a çıkması ile yine alümina tanelerinin anormal tane büyümesine uğradığı görülmektedir. Tane içi ve taneler arası gözenekler görülmektedir. Alümina taneleri tane içi kırılma göstermiştir.

4.6.4.1. 1600 °C ‘de ½ Saat Sinterlenen % 2.5 Zirkon Katkılı Alüminanın EDS Analiz Sonuçları

1600 °C ‘de ½ saat sinterlenen % 2.5 zirkon katkılı alüminanın EDS analiz sonuçları Şekil 4.57 ‘ de sunulmuştur.

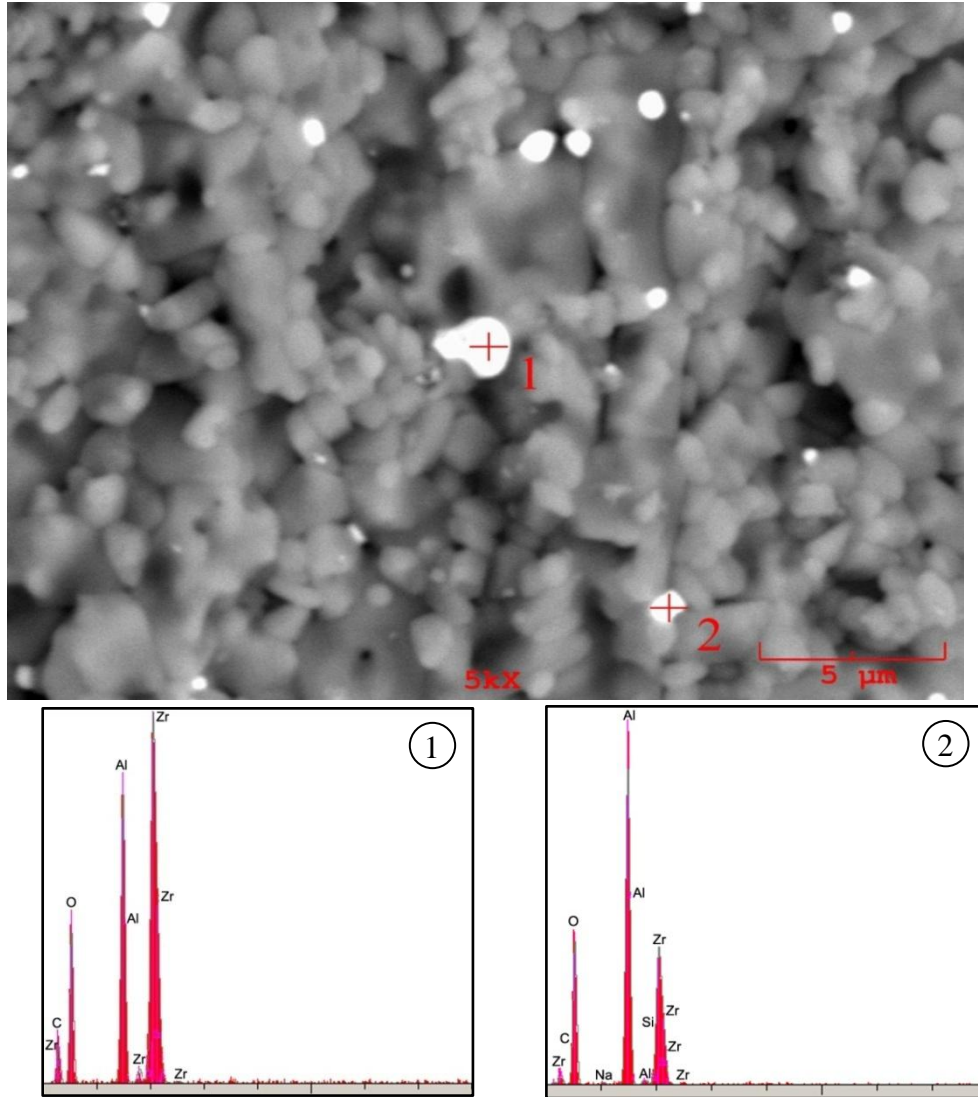


Element	1	2	3	4	5
C	25.383	18.870	26.894	23.937	31.932
O	48.031	31.615	53.188	51.981	31.429
Al	14.069	17.839	11.487	23.329	4.886
Zr	12.275	31.676	0.059		31.380
Fazlar	ZrO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂

Şekil 4.57. 1600°C ‘de ½ saat sinterlenen % 2.5 zirkon katkılı alümina numunelerinin noktasal analiz sonuçları

4.6.4.2. 1600 °C ‘de 1 Saat Sinterlenen % 2.5 Zirkon Katkılı Alüminanın EDS Analiz Sonuçları

1600 °C ‘de 1 saat sinterlenen % 2.5 zirkon katkılı alüminanın EDS analiz sonuçları Şekil 4.58 ‘ de sunulmuştur.

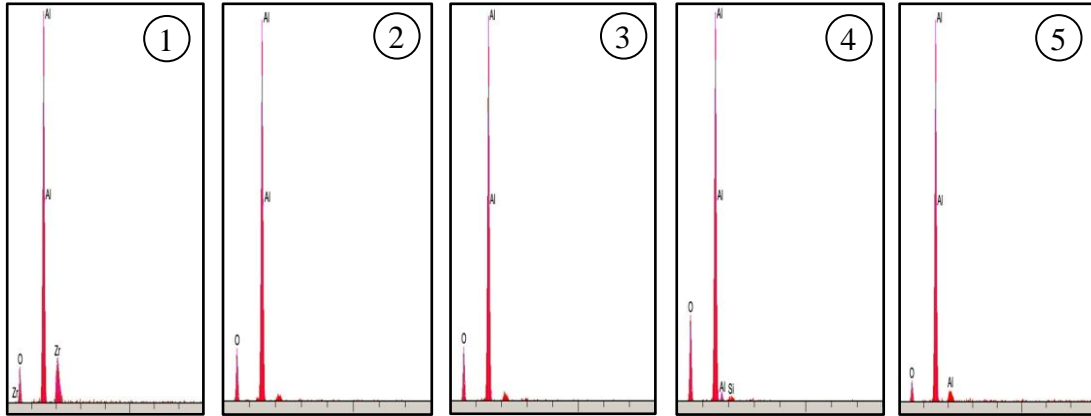
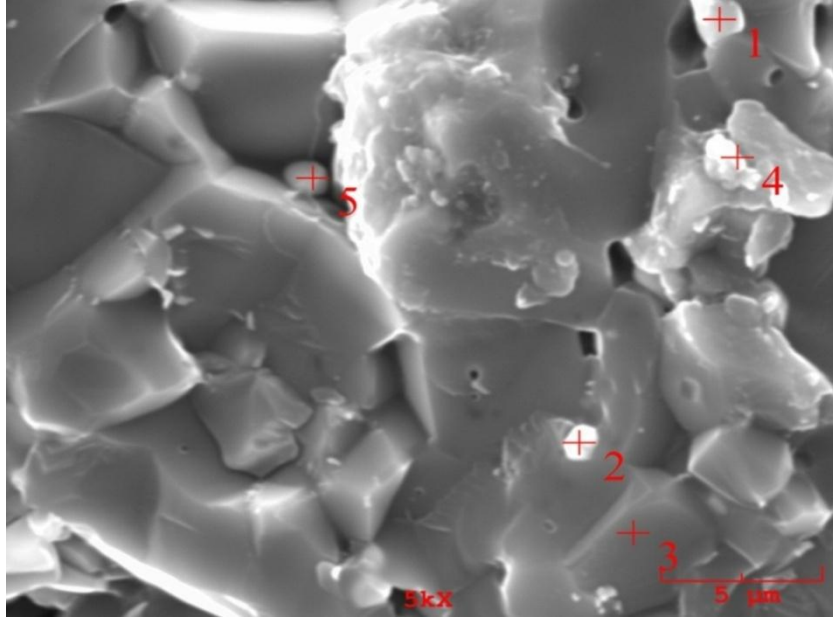


Elementler	1	2
C	28.095	14.888
O	38.461	49.398
Al	8.699	17.409
Zr	24.746	18.047
Fazlar	ZrO ₂	ZrO ₂

Şekil 4.58. 1600°C‘de 1 saat sinterlenen % 2.5 zirkon katkılı alümina numunelerinin noktasal analiz sonuçları

4.6.4.3. 1600 °C ‘de 2 Saat Sinterlenen % 2.5 Zirkon Katkılı Alüminanın EDS Analiz Sonuçları

1600 °C ‘de 2 saat sinterlenen % 2.5 zirkon katkılı alüminanın EDS analiz sonuçları Şekil 4.59 ‘ da sunulmuştur.

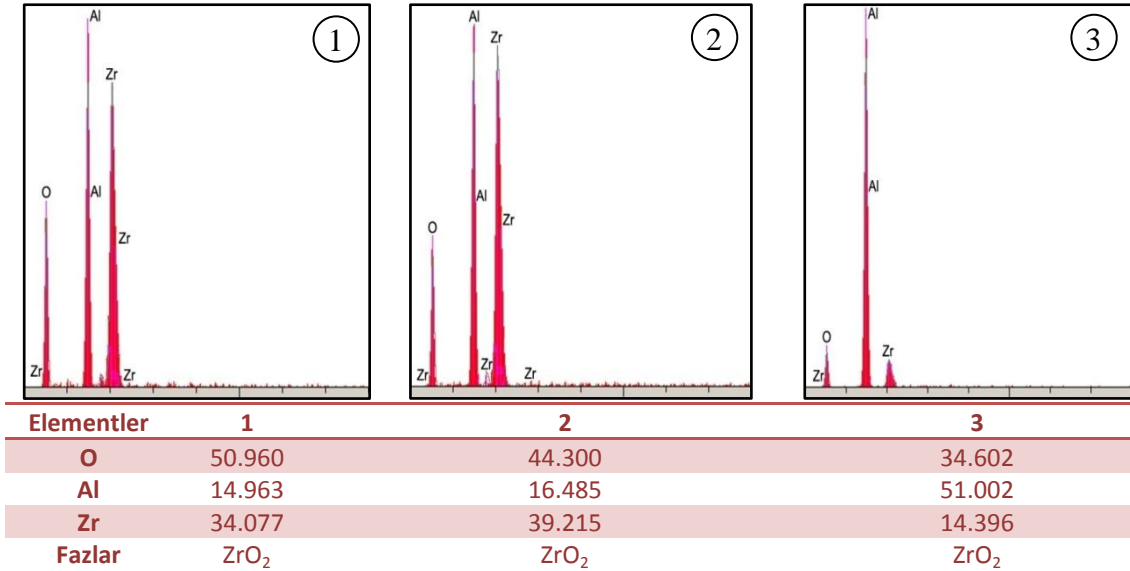
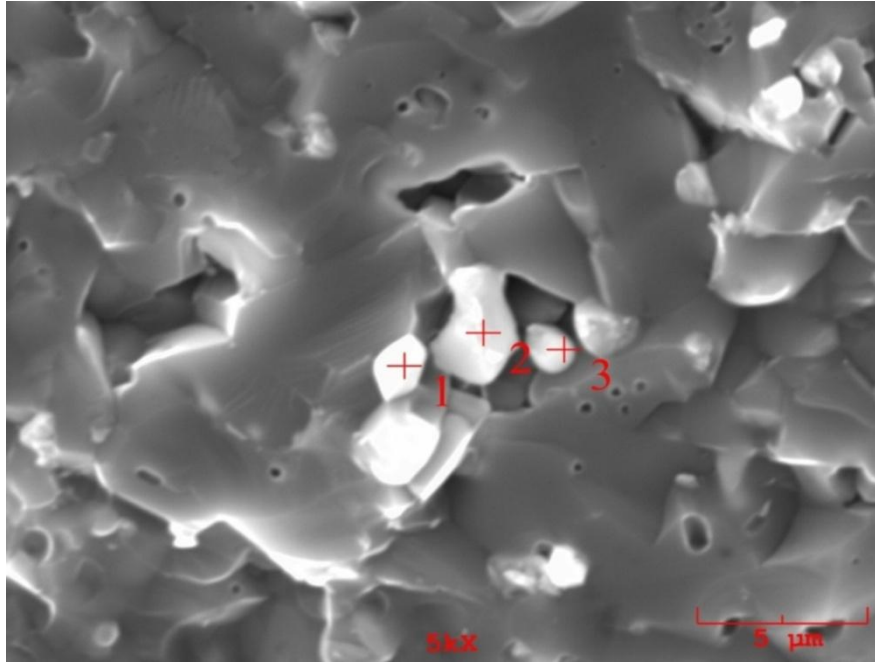


Element	1	2	3	4	5
O	30.176	40.959	42.297	49.777	27.441
Al	48.090	59.041	57.703	48.577	72.559
Zr	21.734	-	-	-	-
Si	-	-	-	1.646	-
Fazlar	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Müllit	Al ₂ O ₃

Şekil 4.59. 1600°C‘de 2 saat sinterlenen % 2.5 zirkon katkılı alümina numunelerin noktasal analizleri

4.6.4.4. 1600 °C 'de 2 Saat Sinterlenen % 5 Zirkon Katkılı Alüminanın EDS Analiz Sonuçları

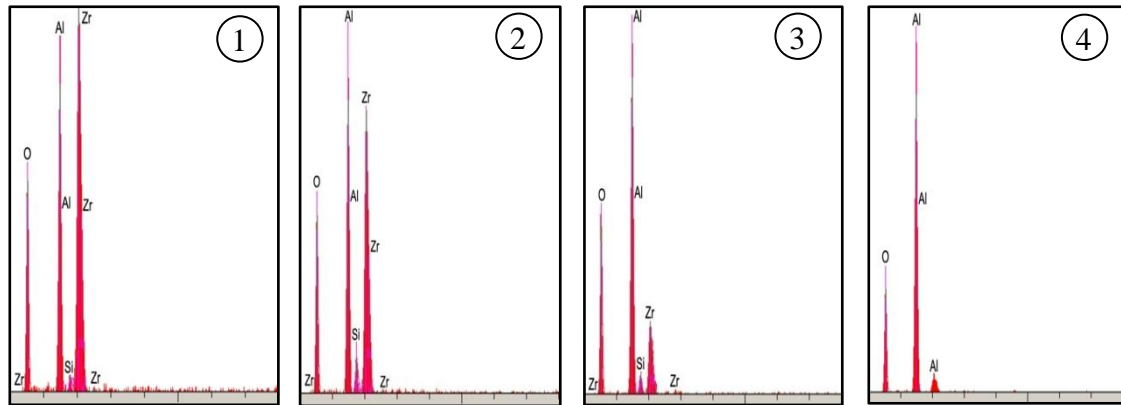
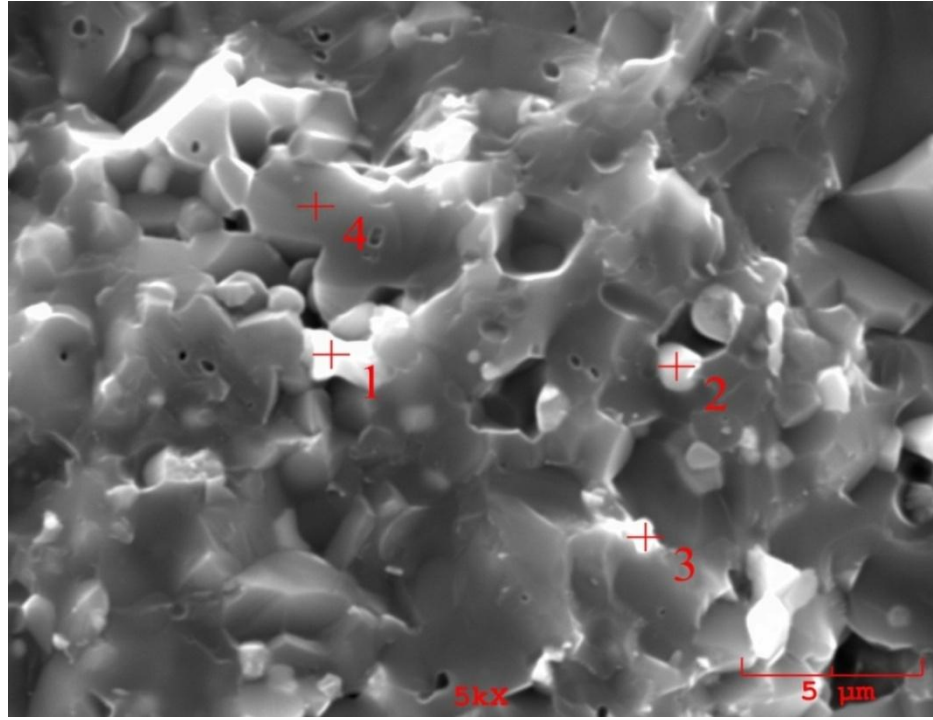
1600 °C 'de 2 saat sinterlenen % 5 zirkon katkılı alüminanın EDS analiz sonuçları Şekil 4.60 ' da sunulmuştur.



Şekil 4.60. 1600°C'de 2 saat sinterlenen % 5 zirkon katkılı alümina numunelerinin noktasal analiz sonuçları

4.6.4.5. 1600 °C ‘de 2 Saat Sinterlenen % 7.5 Zirkon Katkılı Alüminanın EDS Analiz Sonuçları

1600 °C ‘de 2 saat sinterlenen % 7.5 zirkon katkılı alüminanın EDS analiz sonuçları Şekil 4.61 ‘ de sunulmuştur.

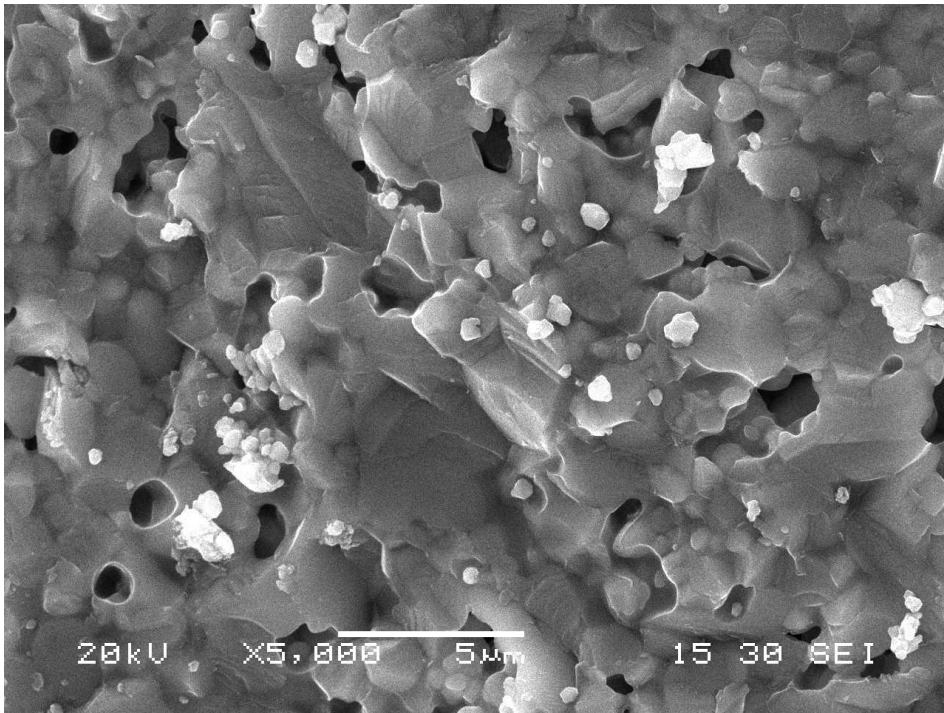
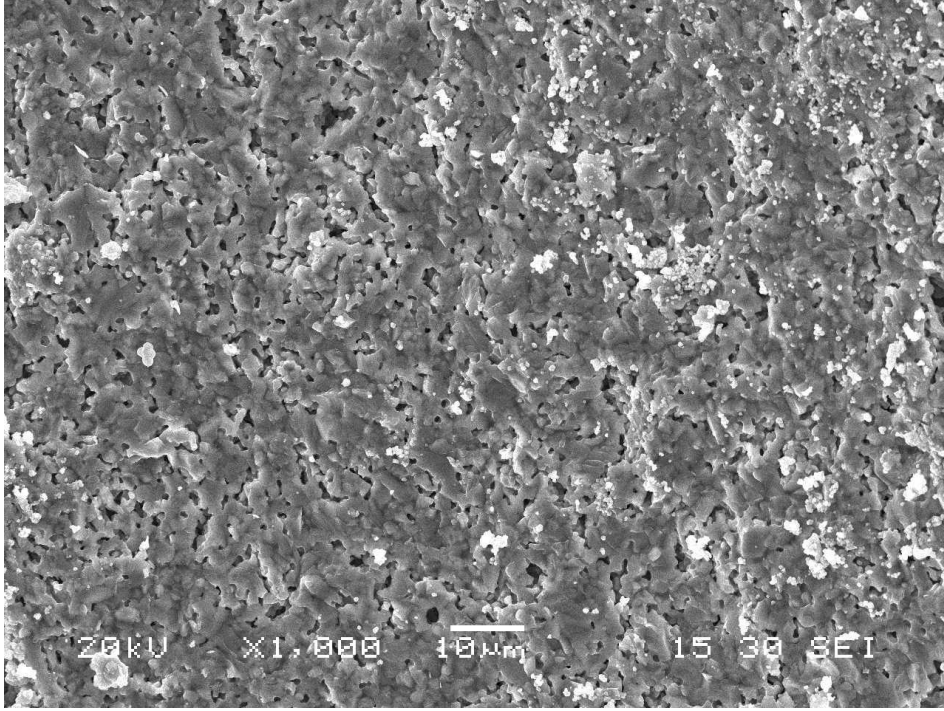


Elementler	1	2	3	4
O	52.149	52.230	59.165	56.756
Al	12.400	14.382	24.621	43.244
Si	0.000	1.438	1.697	-
Zr	35.451	31.949	14.517	-
Fazlar	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃

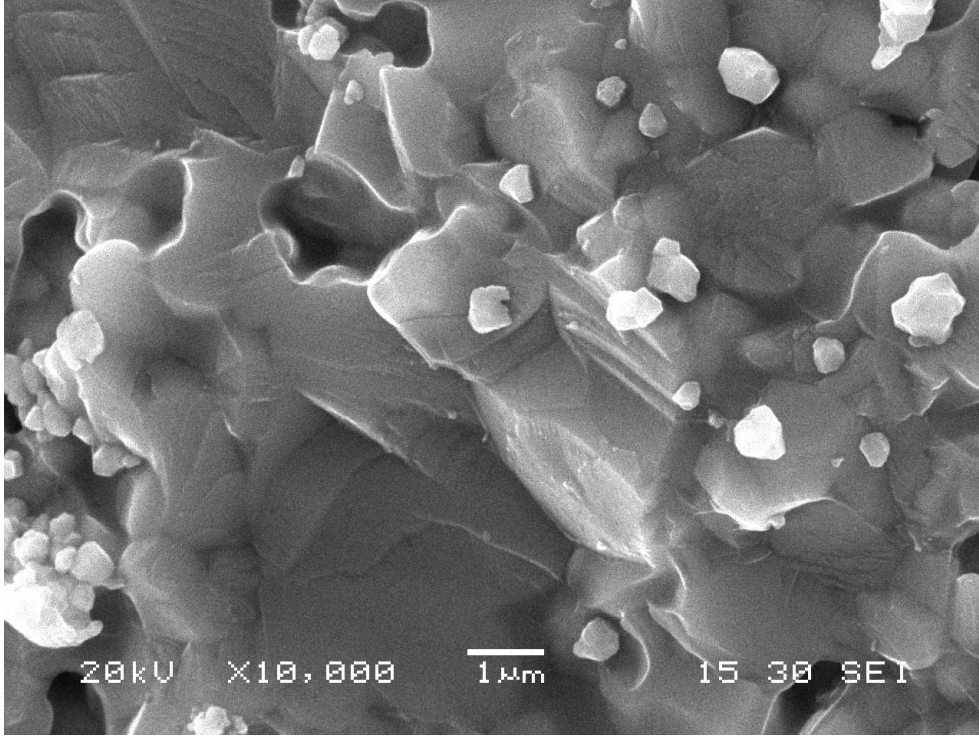
Şekil 4.61. 1600°C‘de 2 saat sinterlenen % 7.5 zirkon katkılı alümina numunelerinin noktasal analiz sonuçları

4.6.5. Zirkon

1500 °C’de sinterlenen zirkonun SEM görüntüleri Şekil 4.62’de sunulmuştur.



Şekil 4.62. 1500 °C’de sinterlenen zirkonun değişik büyütmelelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri.



Şekil 4.62(devam) . 1500 °C’de sinterlenen zirkonun değişik büyütmelerdeki kırık yüzey SEM görüntüleri.

1500°C’de sinterlenmiş zirkon numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde sinterleşmenin tam olarak gerçekleşmediği taneler arasında büyük gözenekler bulunduğu görülmektedir.

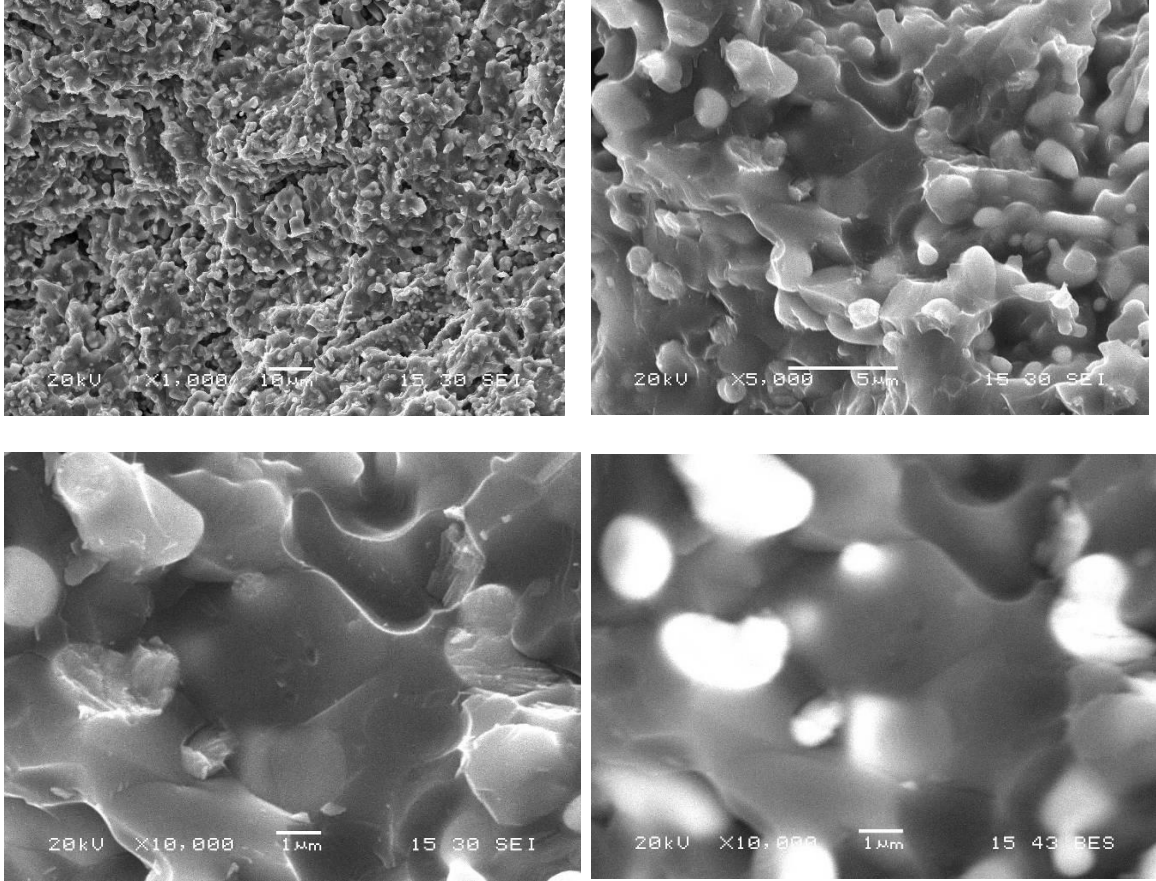
Kırık yüzey genel olarak tane içi kırılma davranışı göstermektedir.

Zirkon 1730 °C’de zirkon ve silika camı olarak parçalanmaktadır. Bazı durumlarda parçalanma 1600 °C’de de kısmen başlayabilmekte ve bunun sonucu olarak da zirkonun mekanik özellikleri bozulmaktadır.

Açık renkli küçük taneler zirkonun parçalanması sonucu ortaya çıkan zirkonya olabilir.

4.6.6. Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit

1600 °C’de 2 saat süre ile sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunesinin SEM görüntüleri Şekil 4.63’de sunulmuştur.

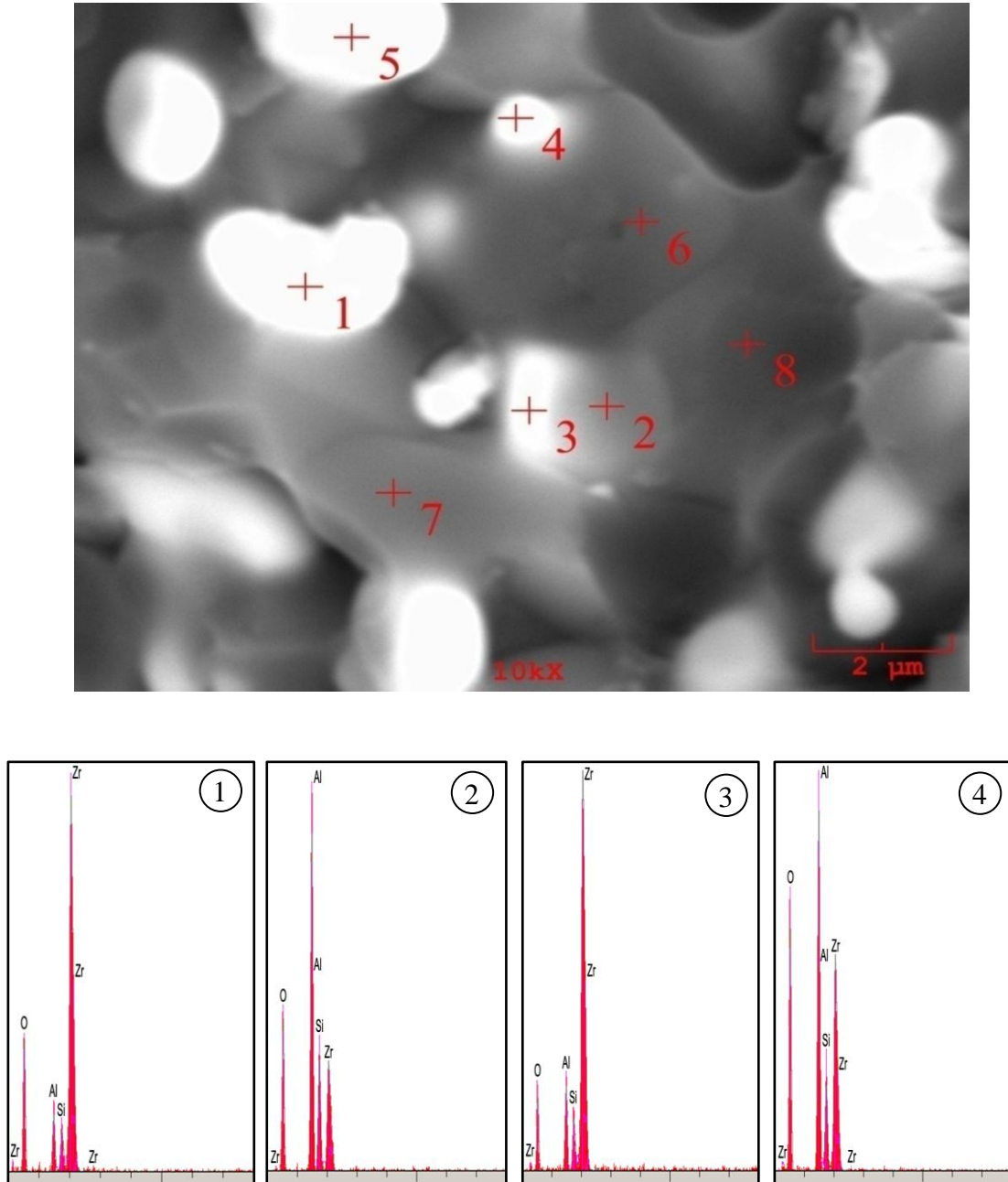


Şekil 4.63. 1600 °C’de 2 saat süre ile sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunesinin kırık yüzey SEM görüntüleri

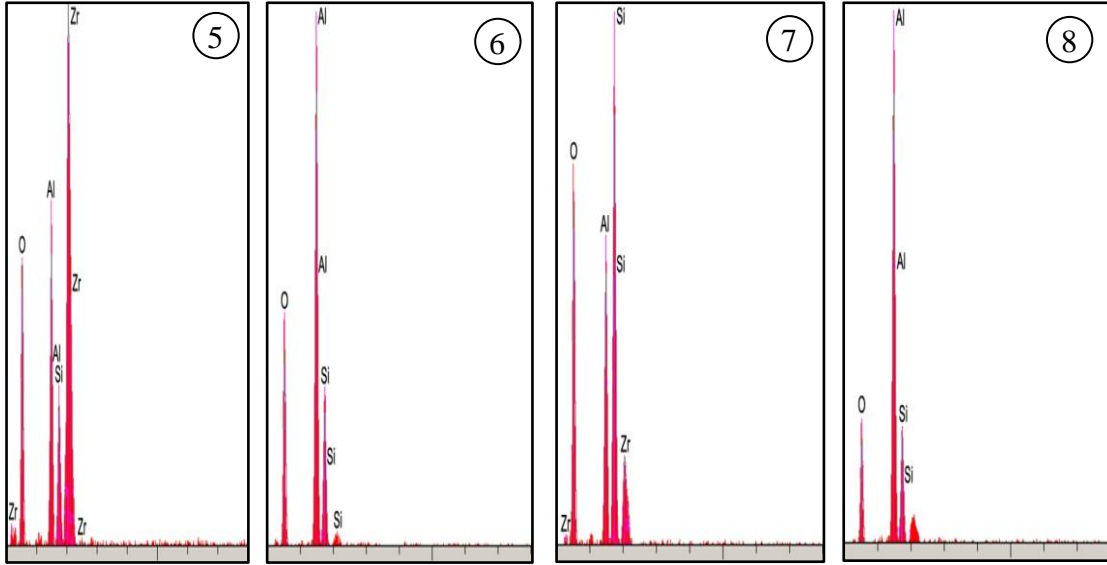
1600°C ‘de 2 saat süre ile sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde açık renkli küçük tanelerin zirkonya olduğu ve büyük koyu renkli bölgelerin müllit fazı içerdiği EDS analizlerinden görülmektedir. Zirkonya tanelerinin düzensiz kırılma göstererek pürüzlü bir kırık yüzey görüntüsü vermesinden bunların tetragonal monoklinik dönüşümüne uğradığını söyleyebiliriz. Görüntülerden yapının genelde tane içi kırılma tavrı gösterdiği anlaşılmaktadır. Sinterleşme tam olarak tamamlanmamış ve taneler arasında boşluklar görülmektedir.

4.6.6.1. 1600 °C ‘de 2 Saat Sinterlenen Zirkonya ile Toklaştırılmış Müllit EDS Analiz Sonuçları

1600 °C ‘de 2 saat sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllitin EDS analiz sonuçları Şekil 4.64 ‘ de sunulmuştur.



Şekil 4.64. 1600°C‘de 2 saat sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin EDS analizleri



Element	1	2	3	4	5	6	7	8
O	50.79	51.95	37.58	56.67	51.53	55.69	60.99	45.47
Al	3.20	21.16	5.33	16.07	8.57	31.23	10.94	39.65
Si	1.75	8.35	2.64	4.05	3.82	13.08	18.37	14.88
Zr	44.26	18.54	54.45	23.22	36.09	–	9.69	–
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.0
FAZ	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	Müllit	Müllit	Müllit

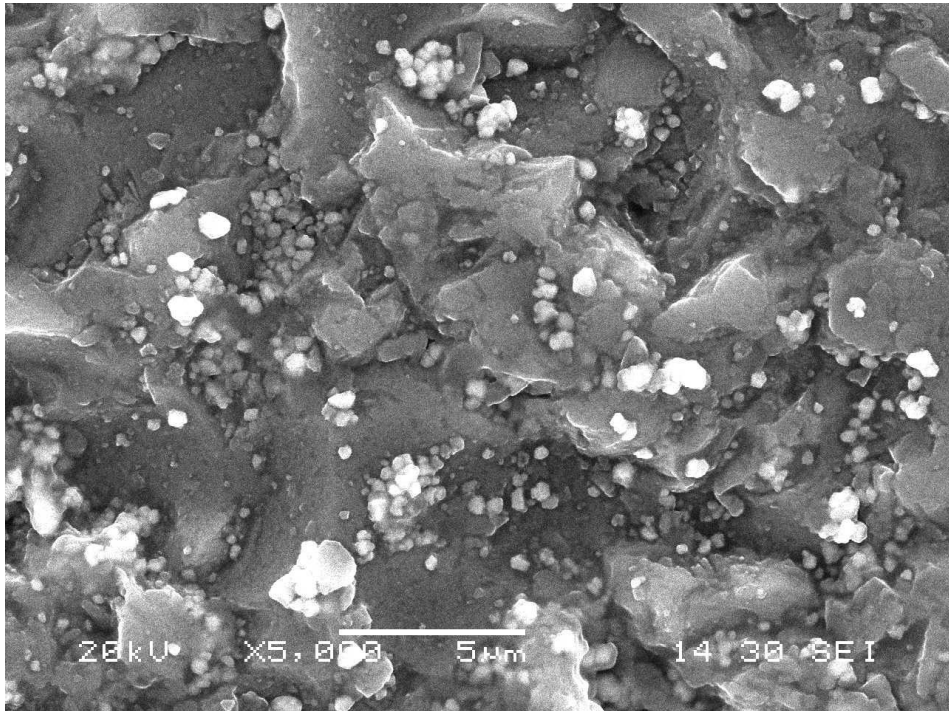
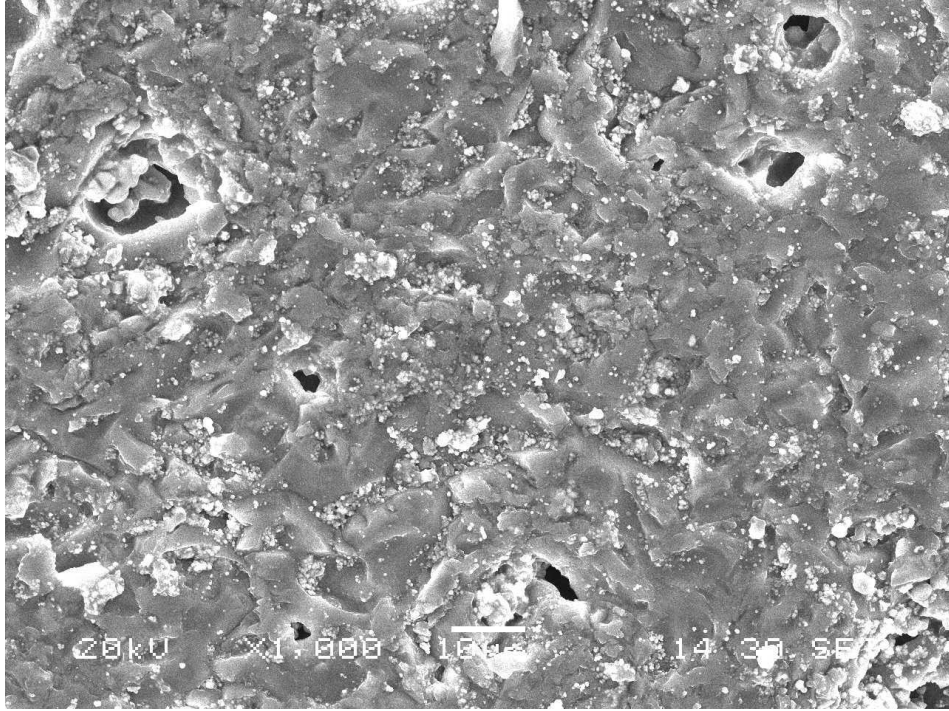
Şekil 4.64 (devam) . 1600°C’de 2 saat sinterlenen zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerin EDS analizleri

4.6.7. Yer ve Duvar Karosu

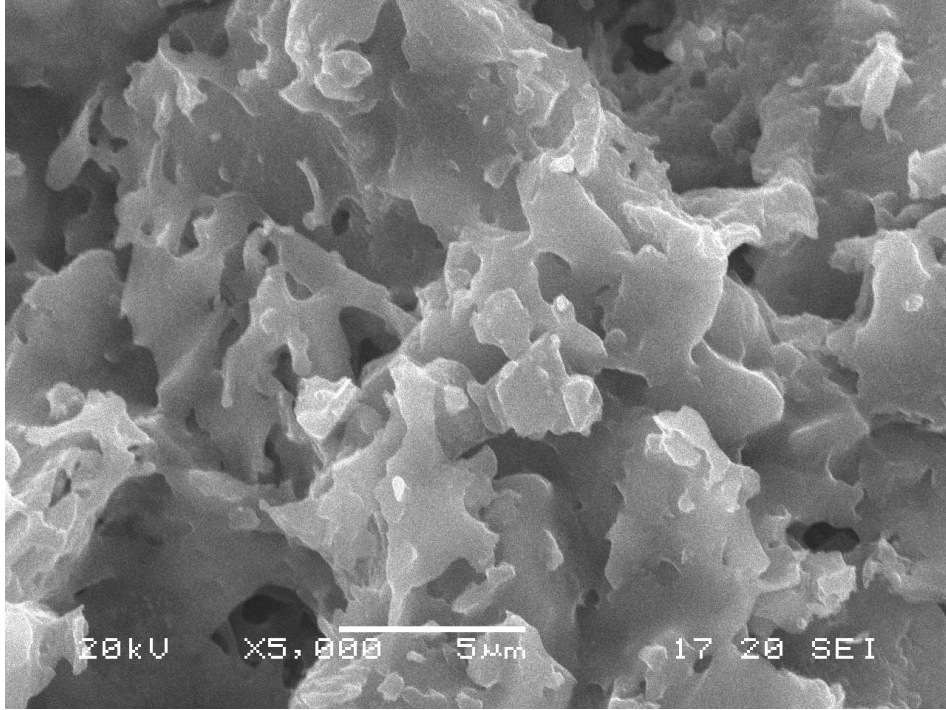
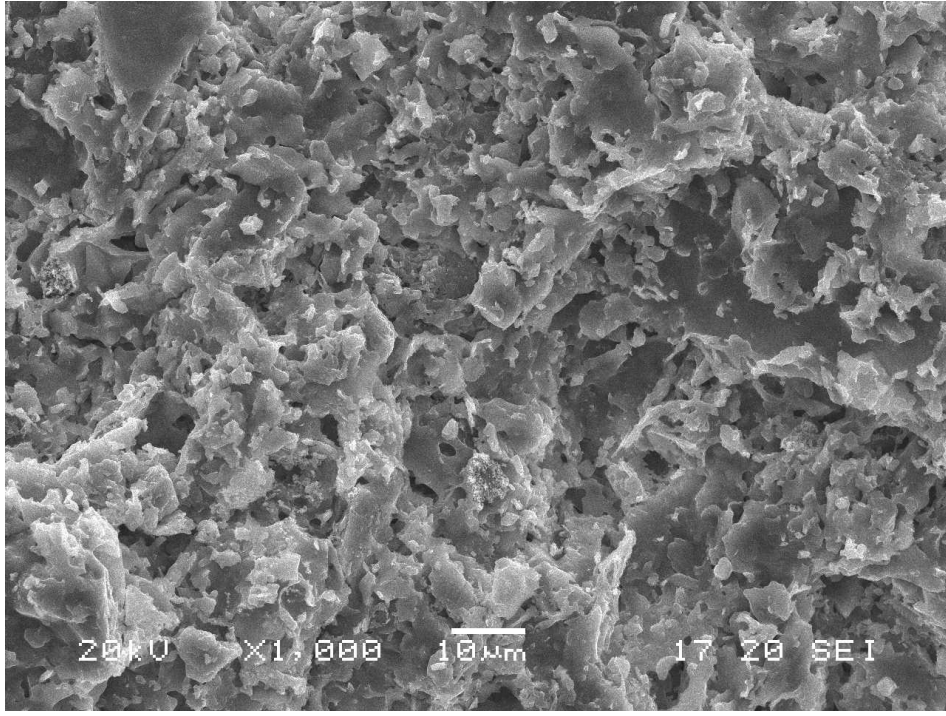
1180 °C’de 38 dakika süre ile sinterlenen yer karosu ve 1090 °C’de 28 dakika süre ile sinterlenen duvar karosu numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 4.65 ve 4.66 ’da sunulmuştur.

Şekil 4.65 ve 4.66’daki SEM görüntüleri incelendiğinde yer karosu numunesinin duvar karosuna göre daha az gözenekli olduğu görülmektedir.

Su emme deneylerinden de alınan sonuçlar aynı şekildedir. Yer karoları kullanım sırasında suya daha fazla maruz kalacağından su emme oranı düşük yani daha az gözenekli olması gerekmektedir.



Şekil 4.65. Yer karosu numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri



Şekil 4.66. Duvar karosu numunesine ait kırık yüzey SEM görüntüleri

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, alümina, müllit ve zirkonya gibi bazı ileri teknoloji seramik malzemeleri ile yer ve duvar karosu gibi bazı geleneksel malzemelerin kırılma toklukları ASTM E399 Standardına göre belirlenmiştir.

İlk olarak, % 100 alümina içeren tozlar, alüminaya % 2.5-5-7.5 monoklinik zirkonya ilave edilerek hazırlanan toz karışımları, alüminaya % 5-7.5-10-20 oranlarında kendi ürettiğimiz tetragonal zirkonya ilave edilerek hazırlanan toz karışımları, alüminaya % 7.5 yittria ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya ilave edilerek hazırlanan toz karışımları, alümina'ya stokiyometrik olarak % 2.5-5-7.5 oranlarında zirkonya oluşacak şekilde zirkon ilave edilerek hazırlanan toz karışımları, % 100 zirkon, zirkonya ile toklaştırılmış müllit, yer ve duvar karosu numuneleri slip döküm tekniği ile ASTM E399 Standardı'na uygun ebatlarda tek tarafı çatlaklı çubuk şeklinde şekillendirilmiştir. Böylece 16 farklı reçeteye göre numuneler hazırlanmıştır. Şekillendirilen numuneler 1400 - 1500 - 1600 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiş ve fiziksel, mekaniksel testler uygulanmış, mikroyapı incelemeleri yapılmıştır.

Yapılan ön çalışmalarda, elimizdeki Ukrayna DVS zirkonya tozuna % 10 MgO katkısı ile 1400 °C yapılan sinterlemenin yapıyı tamamen tetragonal faza dönüştürdüğü görülmüştür. Bu şekilde yeterli miktarda tetragonal zirkonya hazırlanarak, tetragonal zirkonya katkılı numunelerde bu toz kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır;

- % 100 Alümina içeren numunelerde; kırılma tokluğu değerleri sinterleme sıcaklığının artması ile artmıştır ve 1400 °C'de 3,2 MPa√m iken 1500°C'de 4.9, 1600°C'de ise 5.9 MPa√m değerine ulaşmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte bu numunelerin nispi yoğunlukları da artmış ve % 90'dan % 95'lere çıkmıştır. Mikroyapı incelemelerinde 1400 °C'de sinterleşmenin düşük seviyede ve tanelerin küçük olduğu, 1500 ve 1600 °C'lerde sinterlenen numunelerde ise sinterlemenin ilerlediği ve tanelerin büyüdüğü görülmektedir. 1500 ve 1600 °C'lerde bazı tanelerin yaklaşık 10 µm boyutuna ulaştığı ve anormal tane büyümesine uğradığı görülmektedir.

- Monoklinik zirkonya katkılı alümina numunelerinde; 1400°C’lerde yapılan sinterleme işlemi ile yapıdaki zirkonya tamamen monoklinik iken sinterleme sıcaklığının artması ile 1500 ve 1600 °C’lerde monoklinik zirkonyanın bir kısmının tetragonal zirkonyaya dönüştüğü görülmüştür. Sinterleme sıcaklığının artması ile her üç katkı oranında da kırılma tokluğunda artış sağlanmış, en yüksek kırılma tokluğu değerleri 1600°C’de sinterlenen numunelerde elde edilmiştir. Monoklinik zirkonya katkı oranının % 2.5’tan % 7.5’a çıkması kırılma tokluğu değerinde çok önemli bir artışa neden olmamış ve en yüksek kırılma tokluğu değeri 1600°C’de sinterlenen % 5 m-zirkonya katkılı numunede elde edilmiştir (7.0 MPa√m). Mikroyapı incelemelerinde bazı alümina tanelerinin anormal büyüdüğü görülmüştür.
- Tetragonal zirkonya katkılı alümina numunelerinde; alüminaya ilave edilen zirkonya tamamen tetragonal yapıda olmasına rağmen sinterleme sonrası yapıda hem monoklinik hem de tetragonal zirkonya bulunmaktadır. İlave edilen tetragonal zirkonyanın bir kısmı sinterleme sonrası monoklinik zirkonyaya dönüşmüştür. t-ZrO₂ katkısındaki artış ile birlikte sinterleme sonrası yapıda bulunan t- ZrO₂ oranında artış meydana gelmiştir. Sinterleme sonrası yapıda kararlı halde kalan en yüksek t- ZrO₂ oranı, % 10 tetragonal zirkonya katkılı alümina numunelerinde görülmüştür. Piyasadan hazır halde temin edilen yittria ile stabilize edilmiş t- ZrO₂ katkılı alümina numunelerinde ise sinterleme sonrası herhangi bir değişiklik olmamış, ilave edilen t- ZrO₂ yine yapıda t- ZrO₂ olarak kalmıştır. Sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte tüm katkı oranlarında tetragonal zirkonya yüzdelerinde artış meydana gelmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve tetragonal zirkonya katkısının artması ile genel olarak kırılma tokluğu değerlerinde artış meydana gelmiştir. 1400°C’de sinterlenen numunelerde en yüksek kırılma tokluğu değeri 6.05 MPa√m olarak % 10 t- ZrO₂ katkılı numunede elde edilmiştir. 1500 ve 1600°C’de sinterlenen numunelerde ise en yüksek kırılma tokluğu değerlerini % 20 t- ZrO₂ katkılı numune vermiştir, kırılma tokluğu 1500°C’de 8.1 MPa√m iken, 1600°C’de 11.5 MPa√m değerine yükselmiştir. % 10 t-ZrO₂ katkılı numunelerin sinterleme sonrası yapısında % 20

t- ZrO₂ katkılı numunelere göre daha yüksek oranda t- ZrO₂ bulunmasına rağmen kırılma tokluğu değerleri daha düşüktür, bu beklenmeyen bir durumdur.

- Alümina'ya stokiometrik olarak % 2.5-5-7.5 oranlarında zirkonya oluşacak şekilde zirkon ilave edilerek elde edilen numunelerde ise; 1600°C'de sinterleme sonrası yapıda korund fazının yanında müllit, t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ olduğu, zirkon katkısındaki artışının toplam müllit ve zirkonya oranında da artışa neden olduğu, zirkon miktarını artırmanın m-ZrO₂ miktarında artışa, t-ZrO₂ miktarında ise azalışa neden olduğu görülmüştür. Literatürde, ZrO₂-SiO₂ sisteminde, SiO₂'nin tetragonal zirkonyanın monoklinik zirkonyaya dönüşümünü engellediği bildirilmiştir. ZrSiO₄'in parçalanması üzerine ZrO₂ partikülleri amorf SiO₂ matriste gömülür ki, bu durum ZrO₂'nin tetragonal ZrO₂ olarak oda sıcaklığında kararlı halde kalmasını sağlar. Bununla birlikte, SiO₂, müllit oluşturmak için alümina ile reaksiyona girmeye başlayınca ZrO₂ stabilizasyonu sinterleme sıcaklığındaki artış ve monoklinik ZrO₂ oluşumunda artış ile birlikte kaybolmaya başlar. Zirkon katkısının % 5'ten % 7.5'a çıkması ile yapıda müllit oluşumu gözlenmiştir ve yukarıda bahsedilen nedenden dolayı müllit oluşumu tetragonal zirkonya oranının azalarak monoklinik zirkonyanın artmasına neden olmuştur. Bu gruptaki numunelerin kırılma tokluğu değerleri sinterleme süresindeki artış ile birlikte çok fazla değişiklik göstermemiştir ve en yüksek kırılma tokluğu değeri olan 4.9 MPa√m A7.5ZS numunesinin 1600°C'de ½ saat süre ile sinterlendiği durumda elde edilmiştir.
- % 100 zirkon içeren numunelerde ise 1400°C'de 2 saat süre ile sinterleme sonrası 1.6 MPa√m olan kırılma tokluğu 1500°C'de 3.0 MPa√m'ye yükselmiş ve 1600 °C'de ise bir miktar düşüş göstererek 2.8 MPa√m'ye düşmüştür.
- Zirkonya ile toklaştırılmış müllit numunelerinde ise; yapıda müllit, monoklinik ve tetragonal zirkonya fazları bulunmaktadır. Sinterleme süresinin artırılması ile faz oranlarında herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir. Kırılma tokluğu sonuçlarına göre 1600°C'de ½ saat süre ile yapılan sinterlemenin yeterli olmadığı 3.2 MPa√m değerinin elde edilmesinden anlaşılmaktadır. Sinterleme

sıcaklığının 1 saate çıkması ile kırılma tokluğu 4.0'a yükselmiştir, sürenin 2 saate yükselmesi ile kırılma tokluğu bir miktar daha yükselerek 4.7 MPa√m'ye çıkmıştır. Sinterleme süresi 4 saate çıktığında ise kırılma tokluğu değeri biraz düşmüş ve 4.3 MPa√m olmuştur.

- Yer ve duvar karosu numunelerinin deney sonuçları incelendiğinde; beklenildiği gibi yer karosu numunesinin su emme değerinin duvar karosuna göre oldukça düşük olduğu ve daha sık yapıldığı görülmüştür. Yer karosunun su emmesi % 0.111 iken, duvar karosunun su emmesi % 26.554 olarak hesaplanmıştır, yani duvar karosu oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir. Kırılma tokluğu sonuçlarına bakıldığında yer karosunun kırılma tokluğu 2.7 MPa√m iken duvar karosunun kırılma tokluğu 0.9 MPa√m'dir. Yer karosunun gözenek miktarının duvar karosuna göre oldukça düşük olması ve yapıda müllit fazının da bulunması göz önüne alınacak olursa bu, beklenen bir durumdur.
- Numunelerin sertlik değerlerine bakıldığında; 1600°C'de sinterlenen alümina numunesinin sertlik değeri 16.57 GPa'dır. Alüminaya artan oranlarda monoklinik zirkonya ilavesi sertlik değerinde az miktarda düşüşe sebep olmuş ve monoklinik zirkonya katkısının % 7.5'e çıkması sertlik değerinin 15.66 GPa'a düşmesine neden olmuştur. Alümina'ya tetragonal zirkonya ilavesi de aynı şekilde sertlikte bir miktar düşüşe sebep olmuştur. % 20 tetragonal zirkonya katkılı alümina numunesinde en düşük sertlik değeri elde edilmiştir.
- İndentasyon yöntemi ile yapılan kırılma tokluğu ölçümlerine bakıldığında; elde edilen kırılma tokluğu değerleri ASTM E399 standardına göre yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre genellikle daha yüksek çıkmıştır. Bazı numunelerde ise beklenmeyen değerler elde edilmiştir. A7.5YSZ numunesinde 10 kg yük uygulanarak çatlak oluşturulamadığı için kırılma tokluğu hesaplanamamıştır. Ayrıca yer ve duvar karosu numunelerinde 10 kg'lık yük fazla gelmiş ve numunelerde sertlik ucunun batırıldığı yerlerde göçmeler olmuştur ve kırılma tokluğu ölçümü yapılamamıştır. Bu nedenlerden dolayı ASTM E399 Standardına göre kırılma tokluğu ölçümünün seramik

malzemelerin kırılma tokluğunun belirlenmesinde daha kullanışlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu konuda bundan sonra yapılabilecek çalışmalar;

- Bu çalışmada toz karışımlarının slip döküm ile şekillendirilebilmesi için dispersiyon HCl ile sağlanmıştır fakat bu asitin kullanımı döküm çamurunda köpürmelere ve yapıda gözeneklerin kalmasına neden olmuştur. Bunu önlemek için farklı dispersantların kullanılması,
- Alümina'ya anormal tane büyümesini engellemek amacı ile MgO ilave edilmesi,
- Tetragonal zirkonya üretimi çalışmalarında katkı olarak yittria kullanılmasıdır.

6. KAYNAKLAR

- Ahn, J.H., Lee, J.H., Hong, S.H., Hwang, N.M., Kim, D.Y., 2003, "Effect of the Liquid Forming Additive Content on the Kinetics of Abnormal Grain Growth in Alumina", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 86-(8), pp. 1421-1423.
- Akgün, E., 2003, "Seydişehir Alüminyum Fabrika Atığı Kırmızı Çamurdan Hareketle Üretilen Pigmentlerin Seramik Sektöründe Kullanım Kapasitesinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Albakry, M., Guazzato, M. and Swain, M.V., 2003, "Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials", *Journal Dent.*, Vol. 31, pp. 181-188.
- Anderson, C.A. and Gupta, T.K., 1981, "Phase Stability and Transformation Toughening in Zirconia", *The American Ceramic Society*, Vol. 3, pp. 184-201, Columbus, Ohio.
- Anderson, C.A., Gregg, J. and Gupta, T.K., 1984, "Diffusionless Transformations in Zirconia Alloys", *The American Ceramic Society*, Vol. 12, pp. 78-85, Columbus, Ohio.
- Anstis, G.R., Chantikul, P. and Lawn, B.R., 1981, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 64-(9), pp. 533-538.
- ASTM E399-90, 2003, "Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials", *Annual Book of ASTM Standards, Metals Test Method and Analytical Procedures*, Vol. 3-(1), pp. 451-482.
- Awaji, H., Choi, S.M. and Yagi, E., 2002, "Mechanisms of Toughening and Strengthening in Ceramic-Based Nanocomposites", *Mechanics of Materials*, Vol.34, pp. 411-422.
- Awaji, H., Watanabe, T. and Sakaida, Y., 1992, "Fracture toughness measurements of ceramics by V notch technique", *Ceramics International*, Vol. 18, pp. 11-17.

- Aza, A.H., Chevalier, J., Fantozzi, G., Schehl, M. and Torrecillas, R., 2003, "Slow-Crack-Growth of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Processes by Different Methods", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 86-(1), pp. 115-120.
- Barsoum, M.W., 1997, "Fundamentals of Ceramics", Chapter 11 of *Mechanical Properties: Fast Fracture*, IOP Publishing Ltd., New York, 589 p.
- Calderon-Moreno, J.M. and Schehl, M., 2004, "Microstructure After Superplastic Creep of Alumina-Zirconia Composites Prepared by Powder Alcoxide Mixtures", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 393-397.
- Casellas, D., Nagl, M.M., Llanes, L. and Anglada, M., 2003, "Fracture Toughness of Alumina and ZTA Ceramics: Microstructural Coarsening Effects", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 143-144, pp. 148-152.
- Cesari, F., Esposito, L., Furgiuele, F.M., Maletta, C. and Tucci, A., 2006, "Fracture Toughness of Alumina-Zirconia Composites", *Ceramics International*, Vol. 32-(2), pp. 249-255.
- Chaim, R. and Brandon, D.G., 1984, "Microstructure Evolution and Ordering in Commercial Mg-PSZ", *Journal of Materials Science*, Vol. 19, pp. 2934-2942.
- Chiang, Y.M., Birnie D. and Kingery, W.D., 1997, "Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering", Wiley Publishing, New York, 522 p.
- Choi, S.R. and Bansal, N.P., 2005, "Mechanical Behaviour of Zirconia/Alumina Composites", *Ceramics International*, Vol. 31, pp. 39-46.
- Claussen, N., 1976, "Precipitation in Partially Stabilized Zirconia", *Journal American Ceramic Society*, Vol. 59, pp. 179.
- Claussen, N., 1984, "Microstructural Design of Zirconia Toughened Ceramics (ZTC)" *The American Ceramic Society*, Vol. 12, pp. 325-351.
- Claussen, N., and Rühle, M., 1981, "Design of Transformation Toughened Ceramics", *The American Ceramic Society*, Columbus, Ohio, Vol. 3, pp. 137-163.

- Claussen, N.Z., 1982, "Werkstofftech", Vol. 13, pp. 138-147.
- Coyle, T.W., Coblenz, W.S. and Bender, B.A., 1983, "Toughness, Strength and Microstructures of Sintered CeO₂-Doped ZrO₂ Alloys", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 62, pp. 966.
- Das, K., Mukherjee, B. and Banerjee, G., 1998, Journal of European Ceramic Society. Vol. 18, pp. 1771.
- Davis, J.R. (ed.), 1995, "ASM Speciality Handbook: Tool Materials", USA, 501 p.
- Elssner, G., Hoven, H., Kiessler, G. And Wellner, P., 1999, "Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation", Chapter 6, Amsterdam, 175 p.
- Emrullahoğlu, Ö. F., 2002, "Alümina Ders Notları", Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Erkalfa, H., Mısırlı, Z. and Baykara, T., 1994, "Cr₂O₃ ve MnO₂ Katkısının Alüminanın Özelliklerine Etkisi", Tübitak MAM, Gebze/Kocaeli.
- Erkalfa, H., Mısırlı, Z. and Baykara, T., 1998, "The Effect of TiO₂ and MnO₂ on Densification and Microstructural Development of Alumina", Ceramics International, Vol. 24, pp. 81-90.
- Evans, A.G. and Cannon, R.M., 1986, "Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations", Acta Metallurgica, Vol. 34-(5), pp. 761-800.
- Evans, A.G. and Heuer, A.H., 1980, "Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformation in Crack Tip Stress Fields", Journal of American Ceramic Society, Vol. 63-(5-6), pp. 241-248.
- Evans, A.G., 1983, "Toughening Mechanisms in Zirconia Alloys", The American Ceramic Society, Vol. 12, pp. 193-212.
- Evans, A.G., 1984, "Fracture in Ceramic Materials: Toughening Mechanisms, Machining Damage, Shock", Noyes Publications, New Jersey, 420 p.

- Evans, P.A., Stevens, R. and Binner, J.G.P., 1984, "Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Polymorphic Mixes of Pure Zirconia", *Ceramic Transactions Journal*, Vol. 83-(22), pp. 39-43.
- Gao, L., Liu Hong, Q., Miyamoto, J.S., De La Torre, H., Kakitsuji, S.D., Liddell, A. and Thompson, K., 1998, "Phase Transformation in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ System", *Journal of Materials Science*, Vol. 33, pp. 1399–1403.
- Garrido, L.B., Aglietti, E.F., Martorello, E., Camerucci, M.A. and Cavaliari, A.L., 2006, "Hardness and Fracture Toughness of Mullite-Zirconia Composites Obtained By Slip Casting", *Materials Science and Engineering: A*, Vol.419-(1-2), pp. 290-296.
- Garvie, R.C. and Goss, M.F., 1986, "Intrinsic Size Dependence of the Phase Transformation Temperature in Zirconia Microcrystals", *Journal of Materials Science*, Springer Publisher, Vol.21-(4), pp. 1253-1257.
- Garvie, R.C., 1970, "Zirconium dioxide and Some of Its Binary Systems", Academic Press, New York, pp. 66-117.
- Garvie, R.C., Hannink, R.H. and Pascoe, R.T., 1975, "Ceramic Steel?", *Nature*, Vol.258, pp.703-704.
- Geçkinli, A.E., 1991, "İleri Teknoloji Malzemeleri", İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalürji Fakültesi, Metalürji Bölümü, İstanbul.
- Gogotsi G.A., 2003, "Fracture toughness of ceramics and ceramic composites", *Ceramics International*, Elsevier, Vol. 29, pp. 777-784.
- Gogotsi, G.A., Mudrik, S. and Galenko, V., 2007, "Evaluation of Fracture Resistance of Ceramics: Edge Fracture Tests", *Ceramics International*, Vol. 33-(3), pp. 315-320.
- Gong, J., Zhao, Z. and Guan, Z., 2001, "On the Local Crack Resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ Composites Evaluated by Direct Indentation Method", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 21, pp. 941-946.

- Grain, C.F., 1967, "Phase Relations in the ZrO₂-MgO System", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 50-(6), pp. 288-290.
- Griffith, A.A., 1920, "The Phenomenon of Rupture and Flaw in Solids", Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, Vol. 221, pp. 163-198.
- Hannink, R.H.J., 1983, "Microstructural Development of Sub-Eutectoid Aged MgO-ZrO₂ Alloys", Journal Materials Science, Vol. 18, pp. 457-470.
- Hart, L.D. and Lense, E., 2006, "Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook", The American Ceramic Society, USA.
- Hirata, T., Akiyama, K. and Yamamoto H., 2000, "Sintering Behavior of Cr₂O₃-Al₂O₃ Ceramics", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 20-(2), pp. 195-199.
- Hori, S., Yoshimura, M. and Somiya S., 1984, "Al₂O₃-ZrO₂ Ceramics Prepared from CVD Powders", The American Ceramic Society, Vol. 12, pp.794-865.
- Ibanez, A. and Sandoval, F., 2002, "Addition of Quartz to Fast Fired Wollastonite - Based Wall Tile", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 81-(6), pp. 53-55.
- Ingel, R.P. and Lewis D., 1986, "Lattice Parameters and Density for Y₂O₃-Stabilized ZrO₂", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 69-(4), pp. 325-332.
- ISO EN-13006, 1998, " Ceramic tiles -- Definitions, classification, characteristics and marking", International Organization for Standardization (ISO).
- İpek, M., 2005, "İki Farklı Yolla Üretilmiş Alümina-Zirkonya Kompozitlerinin Sinterlenme ve Kırılma Davranışlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Jerebtsov, D.A., Mikhailov, G.G. and Sverdina, S.V., 2000, "Phase Diagram of the System: Al₂O₃-ZrO₂", Ceramics International, Vol. 26-(8), pp. 821-823.
- Kalpakistan S., 1997, "Manufacturing Process for Engineering Materials", USA.

- Kawata, Y., Rouse I.M. and Van der Spuy R.C.M., 1986, "Baddeleyite Zirconia, Now and the Future", 7th Industrial Minerals International Congress, Monte Carlo.
- Kelly, P.M. and Ball C.J., 1986, "Crystallography of Stress Induced Martensitic Transformation in Partially Stabilised Zirconia", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 69-(3), pp. 259-264.
- Kerkwijk, B., Winnubst, A.J.A., Verweij, H., Mulder, E.J., Metselaar, H.S.C. and Schipper, D.J., 1999, "Tribological Properties of Nanoscale Alumina-Zirconia Composites", Wear, Vol. 225–229, pp.1293–1302.
- Kınıkoğlu, S., 1992, "Müllit-Zirkonya Seramik Kompozitlerinin Reaksiyon Sinterlemesi Yöntemiyle Elde Edilmesi ve Stronsiyum Oksit Katkısının Eldesi", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kırk, J.A., 1974, "SEM and Microprobe Investigation of High Speed Sliding Wear of Aluminium Oxide".
- Kopelman, L.A., 1978, "The resistance against brittle fracture in welded sections", Moskova.
- Kriven, W.M., Fraser, W.L. and Kennedy, S.W., 1981, "The Martensite Crystallography of Tetragonal Zirconia", Advances in Ceramics, Vol. 3, pp. 82.
- Kvam, K., Hero, H. and Oilo, G., 1991, "Fracture toughness measurements of some dental core ceramics: a methodologic study", Scand Journal Dent. Res., Vol. 99, pp. 527-532.
- Kwon O.S., Hong, S.H., Lee J.H., Chung U.J. and KIM D.Y., 2002, "Microstructural Evolution During Sintering of TiO₂/SiO₂-Doped Alumina: Mechanism of Anisotropic Abnormal Grain Growth", Acta Materialia, Vol.50-19, pp.4865-4872.
- Lange F.F., 1982, "Transformation Toughening", Journal of Materials Science, Vol.17, pp. 225-263.

- Lee, W.E. and Rainforth, W.M., 1994, "Ceramic Microstructures: Property Control by Processing", Chapter 6 of Structural Oxides II: ZrO₂, Chapman&Hall, London, 604 p.
- Lenz, L.K. and Heuer, A.H., 1982, "Stress-Induced Transformation During Subcritical Crack Growth in Partially Stabilized Zirconia", Journal of American Ceramic Society, Vol. 65-(11), pp. 192-194.
- Leon, A.B., Morikawa, Y., Kawahara, M. and Mayo, M.J., 2002, "Fracture Toughness of Nanocrystalline Tetragonal Zirconia with Low Yttria Content", Acta Materialia, Vol. 50-(18), pp. 4555-4562.
- Liebowitz, H., 1969, "Fracture", Engineering Fracture Design, Vol. 4, pp. 45-68.
- Lin Y.J., 1999, "Reaction synthesis of mullite-zirconia from mixtures of alumina, silica, and 3 mol% yttria-zirconia powders", Journal of Materials Research, Vol.14-(3), pp. 916-924.
- Maczura, G., Goodboy, K.P. and Koenig, J.J., (1987) Aluminum Compounds (Aluminum Oxides), Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 2 Third Edition, John Wiley & Sonc, Inc.
- Magnani, G. and Brillante, A., 2005, "Effects of the Composition and Sintering Process on Mechanical Properties and Residual Stresses in Zirconia-Alumina Composites", Journal of the European Ceramic Society, Vol.25-15, pp.3383-3392.
- Makhutov, N.A., 1973, "Resistance of constructional components against brittle fracture machinostroenie", Moskova.
- Marder, J.M., Mitchell, T.E. and Heuer A.H., 1983, "Precipitation from Cubic ZrO₂ Solid Solutions", Acta Metallurgica, Vol. 31-(3), pp.387-395.
- Mashio, S. and Sbaizero, O., 1989, "Fracture toughness of (Ce) stabilized ZrO₂/Al₂O₃ composites", Ceramics International, Vol. 15, pp. 363-368.

- McMeeking, R.M. and Evans, A.G., 1982, "Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 65-(5), pp.242.
- Medvedovski, E., 2006, "Alumina-Mullite Ceramics for Structural Applications", *Ceramics International*, Vol.32-(4), pp.369-375.
- Miller, R.A., Smialek, J.L. and Garlick, R.G., 1983, "Phase Stability in Plasma Sprayed Partially Stabilised Zirconia-Yttria", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol.62, pp.1355-1358.
- Mining Annual Review, 1985, pp.112.
- Mishra, R.S. and Mukherjee, A.K., 2001, "Processing of High Hardness-High Toughness Alumina Matrix Nanocomposites", *Materials Science&Engineering*, Vol.301-(1), pp.97-101.
- Mukhopadhyay, A.K., Datta, S.K. and Chakraborty, D., 1999, "Fracture toughness of structural ceramics", *Ceramics International*, Vol.25, pp. 447-454.
- Nagarajan, V.S. and Rao, K.J., 1989, "Crystallization studies of ZrO_2-SiO_2 composite gels", *Journal of Materials Science*, Vol.24-(6), pp.2140-2146.
- NILCRA-PSZ, 1984, "Technical Data", Nilcra Ceramics Pty Limited, Northcote, Victoria, Australia.
- Nishida, T., Hanaki, Y. and Pezzotti, G., 1994, "Effect of notch-root radius on the fracture toughness of a fine-grained alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77, pp. 606-608.
- Orange, G., Tanaka, H. and Fantozzi, G., 1987, "Fracture toughness of pressureless sintered silicon carbide: a comparison of K_{Ic} measurement methods", *Ceramics International*, Vol. 13, pp. 159-165.

- Palacı, Y., 2001, “Alüminanın Özelliklerine Şekillendirme Yönteminin Katkıları ve Sinterleme Sıcaklığının Etkisi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Paterson, A. and Stevens R., 1986, “Phase Analysis of Sintered Yttria-Zirconia Ceramics by X-ray Diffraction”, *Journal of Materials Research*, Vol.1-(2), pp.295-299.
- Pena P., Miranzo P., Moya J.S. and De Aza S., 1985, “Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering”, *Journal of Materials Science*, Vol.20, pp.2011-2022.
- Piconi, C. and Maccauro, G., 1999, “Zirconia as a Ceramic Biomaterial”, *Biomaterials*, Vol.20-(1), pp.1-25.
- Piconi, C., Maccauro, G., Muratori, F. and Brach Del Prever, E., 2003, “Alumina and Zirconia Ceramics in Joint Replacements”, *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, Vol.1, pp.19-32.
- Porter, D.L. and Heuer, A.H., 1977, “Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.60, pp.543.
- Quinn, G.D. and Salem, J.A., 2002, “Effect of lateral cracks on fracture toughness determined by the surface-crack-in-flexure method”, *Journal of the American Ceramics Society*, Vol. 85, pp. 873-880.
- Quinn, G.D., Swab, J.J. and Hill, M.D., 1997, “Fracture toughness by the surface crack in flexure (SCF) method: new test results”, *Ceramic Eng. Sci. Proc.*, Vol. 18, pp. 163-172.
- Ramachandran, N. and Shetty, D.K., 1991, “Rising Crack-Growth-Resistance (R-Curve) Behavior of Toughened Alumina and Silicon Nitride”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.74-(10), pp.2634–2641.

- Reimanis, I.E., 1997, "A Review of Issues in the Fracture of Interfacial Ceramics and Ceramic Composites", *Materials Science and Engineering : A*, Vol. 237-(2), pp.159-167.
- Riu, D., Kong, Y. and Kim H., 2000, "Effect of Cr₂O₃ Addition on Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Al₂O₃", *Journal European Ceramic Society*, Vol. 20-(10), pp. 1475-1481.
- Ross, I.M., Rainforth, W.M. and McComb, D.W., 2001, "The Role of Trace Additions of Alumina to Ytria-Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP)", *Scripta Materialia*, Vol. 45, pp. 653-660.
- Sacmi, 2002, "Applied Ceramic Technology, Volume 1, Editrice La Mondragora", S.R.L., Imola, Italy, 318,11-24,93.
- Saidov, G.I, 1989, "The Fracture Toughness of Low and .Medium Strength Steels", Taşkent.
- Said, G.,2004, "Kırılma Mekanikliği Doktora Ders Notları", Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Öğretmenliği Bölümü, Afyonkarahisar.
- Schehl, M., Diaz, L.A. and Torrecillas, R., 2002, "Alumina Nanocomposites from Powder-Alkoxide Mixtures", *Acta Materialia*, Vol. 50-(5), pp. 1125-1139.
- Scherrer, S.S., Denry, I.L. and Wiskott, H.W., 1998, "Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and dental ceramic", *Dent. Mater.*, Vol. 14, pp. 246-255.
- Scherrer, S.S., Kelly, J.R., Quinn, G.D. and Xu, K., 1999, "Fracture toughness (K_{1c}) of a dental porcelain determined by fractographic analysis", *Dent. Mater.*, Vol. 15-(5), pp. 342-348.
- Scott, H.G., 1975, "Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System", *Journal of Materials Science*, Vol. 10-(9), pp. 1527-1535.

- Sherman, D., 1997, "Fracture Toughness Evaluation of Small Thin Ceramic Specimens", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 80-(7), pp. 1904-1906.
- Smith, S.M. and Scattergood, O.R., 1992, "Crack Shape Effects for Indentation Fracture Toughness Measurements", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.75-(2), pp.305-315.
- Smuk, B., Szutkowska, M. and Walter, J., 2003, "Alumina Ceramics with Partially Stabilized Zirconia for Cutting Tools", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 133-(1-2), pp. 195-198.
- Soboyejo, W., 2002, "Mechanical Properties of Engineered Material", Chapter 12 of *Mechanisms of Fracture*", CRC Publisher, New York, 608 p.
- Song, H. and Coble, R.L., 1990, "Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.73-(7), pp. 2086–2090.
- Stevens, R., 1986, "Zirconia and Zirconia Ceramics", Magnesium Elektron Ltd., Manchester, 56 p.
- Stubican, V.S. and Hellman, J.R., 1981, "Reported in Phase Equilibria in Some Zirconia Systems", *Advances in Ceramics*, Vol. 3, pp. 25.
- Szutkowska, M., 2004, "Fracture Resistance Behavior of Alumina-Zirconia Composites", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 153-154, pp. 868-874.
- Tekeli, S., 2005, "Fracture Toughness (K_{IC}), Hardness, Sintering and Grain Growth Behaviour of 8YSCZ/ Al_2O_3 Composites Produced by Colloidal Processing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 391-(1-2), pp. 217-224.
- Timms, L.A. and Ponton, C.B., 2002, "Processing of Al_2O_3/SiC Nanocomposites-Part 1: Aqueous Colloidal Processing", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 1553-1567.

- Toraya, H., Yoshimura M. and Somiya S., 1984, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-ray Diffraction", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 67, pp. 119-121.
- Tsukuma, K. and Shimada M., 1985, "Strength, Fracture Toughness and Vickers Hardness of CeO₂-Stabilised Tetragonal ZrO₂ Polycrystals (Ce-TZP)", Journal of Material Science, Vol. 20, pp. 1178-1184.
- Uğuz, A., 1996, "Kırılma Mekaniğine Giriş", Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa.
- Uşak Seramik, 2006, Fabrika temsilcisi ile sözlü görüşme, Uşak.
- Van de Graff, M.A. and Burggraaf A.J., 1983, "Wet Chemical Preparation of Zirconia Powders: Their Microstructure and Behaviour", Advances in Ceramics, Vol. 12, pp. 744-765.
- Wachtman, J.B., 1996, "Mechanical Properties of Ceramics", Wiley Blackwell Publisher, 472 p.
- Wang, H., Isgro, G., Pallav, P., Feilzer, A.J. and Chao Y., 2005, "Influence of Test Methods on Fracture Toughness of a Dental Porcelain and a Soda Lime Glass", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 88, pp. 2868-2873.
- Wang, H., Pallav, P., Isgro, G. and Feilzer, A.J., 2007, "Fracture toughness comparison of three test methods with four dental porcelains", Dental Materials, Vol. 23-(7), pp. 905-910.
- Wolten, G.M., 1963, "Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia", Journal American Ceramic Society, Vol. 46, pp. 418.
- Zhao, S.K., Huang, Y., Wang, C.A., Huang X.X. and Guo J.K., 2003, "Sinterability of ZrSiO₄/-Al₂O₃ mixed powders", Ceramics International, Vol. 29-(1), pp. 49-53.

5.1. İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

1- <http://www.azom.com>

11.11.2006

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	<i>C. Betül ABİ</i>
Doğum Yeri	<i>Eskişehir</i>
Doğum Tarihi	<i>10.09.1977</i>
Medeni Hali	<i>Evli</i>
Yabancı Dili	<i>İngilizce</i>

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	<i>Afyon Kocatepe Anadolu Lisesi, 1995.</i>
Lisans	<i>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Müh. Bölümü, 2000.</i>
Yüksek Lisans	<i>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Müh. A.B.D., 2003.</i>
Doktora	<i>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi A.B.D., (2004 - Devam Ediyor.)</i>

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl aralığı

Afyon Kocatepe Üniversitesi 2000 – Halen Devam Ediyor.

Yayımları (SCI ve diğer)

1. Taktak, Ş., Emrulloğlu, C.B., Yılmaz, Ş. ve Bindal, C., 2002, “*Si₃N₄ Seramiğinin Aşınma ve Sürtünme Davranışı*”, 9. Malzeme Sempozyumu, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 8-10 Mayıs.
2. Sarpün, İ.H., Emrulloğlu, C.B. ve Doğan, M., 2002, “*Alümina Seramiklerinde Tanecik Boyutunun Belirlenmesi*”, 21. Fizik Kongresi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 11-14 Eylül.
3. Emrulloğlu, Ö.F., Emrulloğlu, C.B. ve Günaydın S., 2002, “*Bor Nitrür Üretimi*”, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 3-4 Ekim, 124-128.
4. Emrulloğlu, Ö.F., Emrulloğlu, C.B. ve Özçelik, F., 2002, “*Etibor Kırka Boraks Atığının Yer Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi*”, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 3-4 Ekim, 213-218.
5. Emrulloğlu, Ö.F., Emrulloğlu, C.B. ve Temel, P., 2002, “*Etibor Kırka Boraks Atığı ile Afyon Reis Mermer atığından Beyaz Tuğla Üretiminin Araştırılması*”, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi,

Kütahya, 3-4 Ekim, 229-23.

6. Emrulloğlu, S.B., Emrulloğlu, C.B. and Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "Syntetic wollastonite production from raw and tailing materials", Key Engineering Materials, Vol.264-268, Euro Ceramics VIII, p.2485.
7. Aktürk, M., Emrulloğlu, C.B. and Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "Effect of CaF_2 addition and type of alumina on production of aluminum nitride", Key Engineering Materials, Vol.264-268, Euro Ceramics VIII, p965.
8. Ayvaz, M., Emrulloğlu, C.B., Yazıcı, Z.Ö. and Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "Injection moulding of alumina and titania powders and production of aluminum titanate", Key Engineering Materials, Vol.264-268, Euro Ceramics VIII, p181.
9. Erten, R., Emrulloğlu, C.B., Yazıcı, Z.Ö. and Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "An investigation on injection moulding of seydişehir alumina", Key Engineering Materials, Vol.264-268, Euro Ceramics VIII, p.2523.
10. Emrulloğlu, C.B., Topcu, M.O. and Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "Shaping of titanium dioksidi using slip casting technique" International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2004 (ISIEM 2004) NKV&SIMJ. October 18-21, Eindhoven, The Netherlands.
11. Emrulloğlu, C.B., Beder, O. and Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "Production of Porous mullite Using poppy seed", International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2004 (ISIEM 2004) NKV&SIMJ. October 18-21, Eindhoven, The Netherlands.
12. Emrulloğlu, C.B., Kartal, A. and Emrulloğlu, Ö.F., "Steatit Production" International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2004 (ISIEM 2004) NKV&SIMJ. October 18-21, Eindhoven, The Netherlands.
13. Emrulloğlu, C.B., Yazıcı, Ö.Z., Caymaz, E. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "Reaksiyon sinterleme ile kurşun titanat üretimi", 10. Denizli Malzeme Sempozyumu, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 14-16 Nisan.
14. Emrulloğlu, C.B., Aybey, A. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "Demirci (Manisa) kyanit cevherinin zenginleştirilmesi ve seramik üretiminde kullanımı" 5.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 13-14 Mayıs.
15. Emrulloğlu, C.B., Türkdönmez, M. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "Kümaş ve ferrokrom elektrofiltre tozlarından forsterit-diopsit kompozit üretimi", 5.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 13-14 Mayıs.
16. Emrulloğlu, C.B., Karademir, H. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "Tuğla kırıklarının tuğla üretiminde kullanımı", 5.Endüstriyel Hammaddeler

Sempozyumu, İzmir, 13-14 Mayıs.

17. Bulgan, T., Emrulloğlu, C.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "*Yüksek fırın curufu katkılı Portland Çimentosu üretimi*", 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, 7-10 Eylül.
18. Acun, Ö., Emrulloğlu, C.B. ve Emrulloğlu Ö.F.,2004, "*Tankrom katkılı alumina üretimi-enjeksiyon kalıplama*", 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, 7-10 Eylül.
19. Şentürk, Ö, Emrulloğlu, C.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "*TiO₂ katkılı alumina üretimi-enjeksiyon kalıplama*", 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, 7-10 Eylül.
20. İnce, Ö, Emrulloğlu, C.B. ve Emrulloğlu, Ö.F.,2004, "*TiO₂ katkılı müllit üretimi-enjeksiyon kalıplama*", 6.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, 7-10 Eylül.
21. Öztürk, M., Emrulloğlu, C.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "*Gözenekli zirkon üretimi-slip döküm*", 6. Ulusal Kimya Müh. Kongresi, İzmir, 7-10 Eylül.
22. Deniz, A., Emrulloğlu, C.B. ve Doğan M., 2004, "*Alümina seramiklerinde tanecik boyutunun ultrasesle belirlenmesi*", 22. Fizik Kongresi, Bodrum, 14-17 Eylül.
23. Emrulloğlu, C.B., Emrulloğlu, S.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2004, "*TiB₂ üretimi*", 2.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 23-25 Eylül.
24. Emrulloğlu, C.B, Kırgız, E. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2005, "*Sentetik Müllit Üretim*", 1. Endüstriyel Fırınlara ve Refrakterler Sempozyumu, Sakarya, 24-26 Mart, 80-87.
25. Emrulloğlu, C.B, Öztürk, E. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2005, "*Kordiyerit-Spinel Kompozit Üretimi*", 1. Endüstriyel Fırınlara ve Refrakterler Sempozyumu, Sakarya, 24-26 Mart, 88-93.
26. Emrulloğlu, Ö.F, Uysal, S. ve Emrulloğlu C.B., 2005, "*Ekstrüzyonla Müllit Filtre ve Boru Üretim*", 1. Endüstriyel Fırınlara ve Refrakterler Sempozyumu, Sakarya, 24-26 Mart, 151-157.
27. Emrulloğlu, C.B, Hasanbaşoğlu, D. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2005, "*Müllit-Zirkonya Seramik Kompozit Üretimi*", 4. Uluslararası Toz Metalurjisi Sempozyumu, Sakarya, 18-22 Mayıs.
28. Ünersoy, Y., Emrulloğlu, C.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2005, "*Alüminanın Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi ile Şekillendirilmesi - Kalıplama Zamanının Etkisi*", 4.Uluslararası Toz Metalurjisi Sempozyumu, Sakarya, 18-22.Mayıs.

29. Emrulloğlu, C.B., Arpaözü, A. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2005, “*Zirkonun Dökümle Şekillendirilmesi*”, 12. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi ve Fuarı, İstanbul, 28 Eylül-2 Ekim.
30. Emrulloğlu, C.B., Babacan, Ş. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2005, “*Demirci Kyanit Konsantresinden Müllit-Alumina Kompozit Üretimi*”, 12. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi ve Fuarı, İstanbul, 28 Eylül-2 Ekim.
31. Emrulloğlu, C.B., Yavuz, İ. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2005, “*Zirkonya-Müllit kompozit üretiminde SrO katkısının etkisi*”, 12. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi ve Fuarı, İstanbul, 28 Eylül-2 Ekim.
32. Abi, C.B., Gürel, S.B., Babacan, Ş. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Concentration of kyanite ore and production of mullite*”, 23th International Mineral Processing Congress (IMPC), İstanbul, 3-8 Eylül.
33. Gürel, S.B., Mercan, F.S, Abi, C.B. ve Emrulloğlu Ö.F., 2006, “*Zirkondan zirkonyum diborür üretimi*”, VI. Uluslararası Seramik Kongresi, Sakarya Üniversitesi, Adapazarı, 30 Ekim -1 Kasım, 295-300.
34. Gürel, S.B., Zaman, A., Abi, C.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Antalya Ferro-krom tesisi baca tozundan silikon nitrid üretimi*”, VI. Uluslararası Seramik Kongresi, Sakarya Üniversitesi, Adapazarı, 30 Ekim -1 Kasım, 277-282.
35. Akdemir, B., Güneş, M., Abi, C.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Zirkonya ile toklaştırılmış kordiyerit üretimi*”, VI. Uluslararası Seramik Kongresi, Sakarya Üniversitesi, Adapazarı, 30 Ekim -1 Kasım, 325-329.
36. Abi, C.B., Özcan, A., Gürel, S.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Sentetik müllit üretimi*”, VI. Uluslararası Seramik Kongresi, Sakarya Üniversitesi, Adapazarı, 30 Ekim - 1 Kasım, 237-242.
37. Abi, C.B., Gürel, S.B., Balgan, H. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Zirkonya ile toklaştırılmış forsterit üretimi*”, VI. Uluslararası Seramik Kongresi, Sakarya Üniversitesi, Adapazarı, 30 Ekim -1 Kasım, 332-337.
38. Abi, C.B., Akdemir, B., Deveci, L., Demirer, A. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Borik asit katkısının kordiyerit oluşumuna etkisinin incelenmesi*”, III.Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 2-4 Kasım.
39. Abi, C.B., Dede, B.H., Yazıcı, Ö.Z. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Baryum ferrit mknatus üretiminde borik asit etkisinin incelenmesi*”, III.Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 2-4 Kasım.
40. Gürel, S.B., Abi, C.B., Yatır, M. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Seydişehir alüminasının dökümle şekillendirilmesi*”, 13.Uluslararası Metalurji ve Malzeme

Kongresi, İstanbul, 9-11 Kasım.

41. Ayaz, Y., Abi, C.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Steatit üretimi*”, 13.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 9-11 Kasım.
42. Gürel, S.B., Geredeli, H., Abi, C.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., “*Alüminanın enjeksiyon kalıplaması-kalıplama basıncının etkisi*”, 13.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 9-11 Kasım.
43. Akdemir, Z.B., Abi, C.B., Başaran, S., Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Reaksiyon sinterleme ile baryum titanat üretimi*”, 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 9-11 Kasım.
44. Abi, C.B., Taşçı, G., Akdemir, Z.B., Emrulloğlu, Ö.F., 2006, “*Müllit zirkonya seramik kompozit üretimi*”, 13.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 9-11 Kasım.
45. Abi, E., Türbedar, T., Abi, C.B., Gürel, S.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2007, “*Hematit ve mermer tozu katkısının tuğla özelliklerine etkisi*”, 6. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 1-3 Şubat, 308-312.
46. Abi, E., Ezerel, A., Abi, C.B., Gürel, S.B. ve Emrulloğlu Ö.F., 2007, “*Kırmızı çamur katkısının tuğla özelliklerine etkisi*”, 6. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 1-3 Şubat, 313-316.
47. Abi, C.B, Tütüncü, U., Gürel, S.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2007, “*Alümina-müllit-zirkonya seramik kompozit üretimi*”, 6. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 1-3 Şubat, 218-223.
48. Abi, C.B, Dündar, F.S., Gürel, S.B. ve Emrulloğlu, Ö.F., “*Krom katkılı Seydişehir alüminasının enjeksiyon kalıplaması*”, 6. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 1-3 Şubat 2007, İzmir, 213-217.
49. Abi, C.B, Erdoğan, C., Gürel, S.B. ve Emrulloğlu Ö.F., 2007, “*Sentetik kordiyerit üretimi*”, 6. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 1-3 Şubat, 305-307.
50. Abi, E., Uyar, K., Abi, B., Gürel, B. ve Emrulloğlu, Ö.F., 2007, “*Siderit Katkısı ile Tuğla Özelliklerinin Geliştirilmesi*”, 13. Ulusal Kil Sempozyumu, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 12-14 Eylül, 254-261.