

T.C.
ALANYA ALAADDİN KEYKUBAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AŞINMA AMAÇLI UYGULAMALAR İÇİN ALÜMİNA İLE
TOKLAŞTIRILMIŞ ZİRKONYA-TİTANYUM DİBORÜR (ATZ-TİB₂)
SERAMİK KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Osman BALCI

Ana Bilim Dalı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
Program Adı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Arife YURDAKUL

(Haziran-2019)

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.



Osman BALCI

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda bilgi birikimleri ile beni yönlendiren desteklerini hiç esirgemeyen değerli danışmanım Dr. Öğr.yesi Arife YURDAKUL'a, çalışmalarda desteklerini ve bilgilerini hiç esirgemeyen Doç.Dr. Hilmi YURDAKUL hocama, yüksek lisansa başlama vesile olan Dr. Öğr. Üyesi Fatma Aydın NAL hocama, laboratuvar çalışmalarında desteklerini ve yardımlarını hiç esirgemeyen araştırma görevlisi Ercan ŐENER'e, laboratuvar ve tez yazım çalışmalarında desteklerini esirgemeyen kader arkadaşım İhsan NAL'a, her zaman çalışmalarımda arkamda duran manevi desteklerini hiç esirgemeyen fedekar eşim Seniha BALCI'ya, varlığından manevi g aldığım kızım Ayşe Nehir BALCI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca deney çalışmalarında bütün imkanlarını seferber eden Alanya Keykubat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne, Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümüne ve son olarak ALK Fen Bilimleri Enstitüsüne teşekkür ederim.

ÖZET

AŞINMA AMAÇLI UYGULAMALAR İÇİN ALÜMİNA İLE TOKLAŞTIRILMIŞ ZİRKONYA-TİTANYUM DİBORÜR (ATZ-TiB₂) SERAMİK KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ

Osman BALCI

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Haziran, 2019 (79 Sayfa)

Günümüzde geleneksel seramiklerden başka üstün özelliklere ve birçok kullanım alanına sahip seramikler üretilmeye başlanmıştır. Bu seramikler teknolojik seramikler diğer bir deyişle ince seramikler olarak adlandırılmaktadır. İnce seramikleri geleneksel seramiklerden ayıran en önemli özellikleri hammaddesinin çeşitli sentezleme metotları kullanarak yapay olarak hazırlanması ve pudra şeklindeki çok ince tozlardan üretilmesidir. Bu tez çalışmasında yüksek sıcaklığa ve aşınmaya dayanıklı alümina ile toklaştırılmış zirkonya titanyum diborür (ATZ-TiB₂) seramik kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir.

ATZ-TiB₂ kompozit malzeme üretimi için eşit mol oranlarında hazırlanan Mg-Y-TZP (%3 mol Y₂O₃ ve %8 mol MgO) tozuna, ağırlıkça %1 Alümina(Al₂O₃) ve ağırlıkça %0,5-%1-%1,5-%2 oranlarında TiB₂ tozları ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımda homojenliği sağlamak için bağlayıcılar ilave edilerek alkol ortamında gezegensel değirmende karıştırılmıştır. Elde edilen toz karışımı sırasıyla kurutma, eleme ve şekillendirme (tek eksenli pres ve CIP) aşamalarından sonra bağlayıcı uzaklaştırma ve belirlenen sıcaklık değerlerinde sinterleme işlemi yapılmıştır. Elde edilen numunelerin yoğunluk, sertlik-tokluk, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, istenen mekaniksel özelliklere sahip ATZ-TiB₂ kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen bu kompozit malzemenin ısı motorlarında, enerji santrallerinde, kesici takımlarda ve otomotiv sektöründe sürtünmenin ve sıcaklığın fazla olduğu parçaların yapımı gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

Anahtar Sözcükler: ATZ-TiB₂ seramik kompozit, Mg-Y-TZP, Aşınma dirençli seramikler, Tetragonal polikristalin zirkonya, Teknolojik seramikler.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ALUMINA TOUGHENED ZIRCONIA-TITANIUM DIBORIDE (ATZ-TiB₂) CERAMIC COMPOSITES FOR WEAR APPLICATIONS

Osman BALCI

Department of Material Science and Engineering

Alanya Alaaddin Keykubat University, Institute of Science

June, 2019

Nowadays, ceramics with superior properties and many areas of use are being produced besides traditional ceramics. These ceramics are called technological ceramics, in other words fine ceramics. The most important characteristics that distinguish the fine ceramics from traditional ceramics are the artificial preparation of the raw material using various synthetic methods and the production of very thin powders in the form of powders. In this thesis, high temperature and abrasion resistant alumina hardened zirconia titanium diboride (ATZ-TiB₂) ceramic composite was produced.

For the production of ATZ-TiB₂ composite material in equal molar amounts of Mg-Y-TZP (3 mol% Y₂O₃ and 8 mol% MgO) powder, 1% Alumina (Al₂O₃) by weight and 0.5%, 1%, 1.5%, 2% by weight TiB₂ powders were added. In order to ensure homogeneity of the prepared mixture, the binders were added and mixed in the alcohol environment in the planetary mill. The resulting powder mixture was separated from the drying, sieving and shaping (uniaxial press and CIP) steps, followed by binder removal and sintering at the determined temperature values. Densities, hardness-toughness, XRD and SEM analyzes of the samples were made. According to the results, ATZ-TiB₂ composite production with desired mechanical properties was realized. It is concluded that this composite material produced can be used in industrial applications such as heat engines, power plants, cutting tools and friction in the automotive sector and construction of parts with high temperature.

Keywords: ATZ-TiB₂ ceramic composite, Mg-Y-TZP, Wear-resistant ceramics, Tetragonal Polycrystalline zirconia, technological ceramics.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	i
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	1
2. LİTERATÜR	5
2.1. Zirkonya(ZrO_2)	5
2.1.1. Zirkonyanın yapısı ve özellikleri.....	5
2.1.2. Zirkonyanın stabilizasyonu	9
2.1.2.1. Kısmi stabilize zirkonya (KSZ)	10
2.1.2.2. Tamamen stabilize zirkonya (TSZ).....	10
2.1.2.3. Tetragonal zirkonya polikristalin (TZP)	10
2.1.3. Zirkonyanın dönüşüm toklaşması ve faz dönüşümü	11
2.2. Alümina (Al_2O_3).....	12
2.3. Alümina ile Toklaştırılmış Zirkonya(ATZ)	13
2.4. Titanyum Diborür (TiB_2)	13
2.4.1. Kullanım alanları	16
2.5. ATZ- TiB_2 Üretimine Yönelik Daha Önce Yapılan Çalışmalar	16
3. YÖNTEM	20
3.1. ATZ- TiB_2 Kompozit Malzeme Üretim Prosesi	20
3.1.1. Süspansiyon hazırlama, karıştırma ve kurutma süreci	20
3.1.2. Eleme ve kalıplama süreci.....	22
3.1.3. Bağlayıcı uzaklaştırma(ön sinterleme) ve Sinterleme	26

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.4. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçülmesi	32
3.1.5. Sinterlenmiş numunelerin kalıplanma ve parlatma süreci	34
3.2. Deneyde Uygulanan Test ve Analizler	37
3.2.1. Sertlik ve tokluk ölçümü	37
3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analiz süreci.....	39
3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	41
4. BULGULAR.....	42
4.1. Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri	42
4.2. Sertlik ve Tokluk Ölçümleri	44
4.3. X-ışını Kırınımı (XRD) Faz Analizi.....	58
4.4. Sinterlenmiş Numunelerin SEM/EDS Mikroyapı Analizi.....	68
5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	74
6. KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	79

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Saf zirkonya'nın tane boyutuna bağlı olmayan faz dönüşümleri	6
Şekil 2.2 ZrO ₂ fazlarının kristal yapısının şematik gösterimi (a) kübik, (b) tetragonal, (c) monoklinik.....	6
Şekil 2.3 ZrO ₂ -MgO faz diyagramı	8
Şekil 2.4 ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ faz diyagramı.....	8
Şekil 2.5 Zirkonyada gerilmeye bağlı T→M dönüşümü	12
Şekil 2.6 Titanyum - Bor faz denge diyagramı	14
Şekil 2.7 Titanyum diborür'ün kristal yapısı.....	15
Şekil 3.1 Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler	21
Şekil 3.2 Tozların karıştırıldığı gezegensel değirmenin iç kısmı	21
Şekil 3.3 MSK-SFM-1 model gezegensel değirmenin dış görüntüsü	21
Şekil 3.4 Etüve işlemi için kullanılan BGD-802 model hassas fırın	22
Şekil 3.5 Katı haldeki tozların öğütüldüğü havan	22
Şekil 3.6 Tozların elendiği 182 micron'luk elek	23
Şekil 3.7 Tozların tartımında kullanılan RADWAG marka hassas terazi.....	23
Şekil 3.8 Pelet basımında kullanılan tek eksenli hidrolik pres	24
Şekil 3.9 Presleme işleminde kullanılan kalıplar.....	24
Şekil 3.10 Presleme işlemi sonrasında elde edilen peletler	24
Şekil 3.11 Vakum pompası.....	25
Şekil 3.12 Elastik kılıf içerisindeki numunelerin görünümü	25
Şekil 3.13 Son şekillendirme için kullanılan soğuk izostatik pres (CIP)	25
Şekil 3.14 Bağlayıcı uzaklaştırma işleminde kullanılan sıcaklık grafiği.....	26
Şekil 3.15 Bağlayıcı uzaklaştırma sonrası numunelerin görünümü	26
Şekil 3.16 Sinterleme işlemi için hazırlanmış numunelerin görüntüsü	28
Şekil 3.17 Sinterleme işlemi için kullanılan optosense marka fırın	28
Şekil 3.18 Sinterleme işlemi sonrası numunelerin görünümü (1550°C 1saat).....	29
Şekil 3.19 Birinci sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1500°C 1 saat)	29
Şekil 3.20 İkinci sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1550°C 1 saat)	30
Şekil 3.21 Üçüncü sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1600°C 1 saat)	30
Şekil 3.22 Dördüncü sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1500°C 2 saat).....	31

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devam)

Sayfa

Şekil 3.23	Beşinci sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1550°C 2 saat).....	31
Şekil 3.24	Altıncı sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1600°C 2 saat)	31
Şekil 3.25	Yoğunluk ölçümü için numunelerin kaynatıldığı ocak	33
Şekil 3.26	Numunenin yaş ve askıdaki ağırlık ölçümlerinin yapıldığı hassas terazi	33
Şekil 3.27	Reçine ilave edilmiş kalıpların görüntüsü	34
Şekil 3.28	Kalıptan çıkarılmış bakalit halindeki numuneler	34
Şekil 3.29	Parlatma işleminde kullanılan cihaz.....	35
Şekil 3.30	ATZ-TiB ₂ kompozit malzeme üretimi prosesinde izlenen sıra	36
Şekil 3.31	Vickers Sertlik Ölçümünde yüzeye batırılan ucun oluşturduğu iz.....	38
Şekil 3.32	Sertlik ölçümünde kullanılan Emco Test M1C 010 model cihaz.....	38
Şekil 3.33	Tokluk ve sertlik ölçümleri için indent görüntüsü	39
Şekil 3.34	Bragg yasası	40
Şekil 3.35	X-ışını kırınımı (XRD) analizi için kullanılan cihaz.....	41
Şekil 4.1	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1500°C 1 saat, E=205).....	44
Şekil 4.2	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1550°C 1 saat, E =205).....	45
Şekil 4.3	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1600°C 1 saat, E =205).....	46
Şekil 4.4	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1500°C 1 saat, E=210).....	47
Şekil 4.5	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1550°C 1 saat, E=210).....	48
Şekil 4.6	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1600°C 1 saat, E=210).....	49
Şekil 4.7	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1500°C 2 saat, E=205).....	50
Şekil 4.8	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1550°C 2 saat, E=205).....	51
Şekil 4.9	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1600°C 2 saat, E=205).....	52
Şekil 4.10	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1500°C 2 saat, E=210).....	53
Şekil 4.11	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1550°C 2 saat, E=210).....	54
Şekil 4.12	TiB ₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1600°C 2 saat, E=210).....	55
Şekil 4.13	30kg(HV 30)'lık yük altında oluşan TiB ₂ katkısız ATZ sertlik çentik görüntüsü	56
Şekil 4.14	30kg(HV 30)'lık yük altında oluşan 0,5%TiB ₂ katkılı ATZ-TiB ₂ sertlik çentik görüntüsü.....	56
Şekil 4.15	30kg(HV 30)'lık yük altında oluşan 1%TiB ₂ katkılı ATZ-TiB ₂ sertlik çentik görüntüsü	56

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devam)

Sayfa

Şekil 4.16 30kg(HV 30)'lık yük altında oluşan 1,5%TiB ₂ katkılı ATZ-TiB ₂ sertlik çentik görüntüsü.....	57
Şekil 4.17 30kg(HV 30)'lık yük altında oluşan 2%TiB ₂ katkılı ATZ-TiB ₂ sertlik çentik görüntüsü	57
Şekil 4.18 Referans numunelerinin (ATZ) sıcaklık artışına bağlı olarak XRD kırınım desenleri.....	58
Şekil 4.19 0,5%TiB ₂ katkılı numunelerin sıcaklık artışına bağlı olarak XRD kırınım desenleri.....	59
Şekil 4.20 1%TiB ₂ katkılı numunelerin sıcaklık artışına bağlı olarak XRD kırınım desenleri.....	59
Şekil 4.21 1,5%TiB ₂ katkılı numunelerin sıcaklık artışına bağlı olarak XRD kırınım desenleri.....	60
Şekil 4.22 2%TiB ₂ katkılı numunelerin sıcaklık artışına bağlı olarak XRD kırınım desenleri.....	60
Şekil 4.23 1500°C 1saat'lik numunelerin XRD kırınım desenleri.....	61
Şekil 4.24 1550°C 1saat'lik numunelerin XRD kırınım desenleri.....	61
Şekil 4.25 1600°C 1saat'lik numunelerin XRD kırınım desenleri.....	62
Şekil 4.26 Referans numunelerinin 70°-80° aralığındaki sıcaklık artışına bağlı XRD kırınım deseni	62
Şekil 4.27 0,5%TiB ₂ katkılı numunelerinin 70°-80° aralığındaki sıcaklık artışına bağlı XRD kırınım deseni.....	63
Şekil 4.28 1%TiB ₂ katkılı numunelerinin 70°-80° aralığındaki sıcaklık artışına bağlı XRD kırınım deseni.....	63
Şekil 4.29 1,5%TiB ₂ katkılı numunelerinin 70°-80° aralığındaki sıcaklık artışına bağlı XRD kırınım deseni.....	64
Şekil 4.30 2%TiB ₂ katkılı numunelerinin 70°-80° aralığındaki sıcaklık artışına bağlı XRD kırınım deseni.....	64
Şekil 4.31 1500°C 1 saatlik numunelerin 70°-80° aralığındaki XRD kırınım deseni ...	65
Şekil 4.32 1550°C 1 saatlik numunelerin 70°-80° aralığındaki XRD kırınım deseni ...	65
Şekil 4.33 1600°C 1 saatlik numunelerin 70°-80° aralığındaki XRD kırınım deseni ...	66
Şekil 4.34 Garvie Nicholson yönteminde kullanılan monoklinik-tetragonal faz yüzde hesaplaması için kullanılan fazlar.....	66
Şekil 4.35 1500°C 1 saatte sinterlenmiş referans numunesine ait SEM görüntüsü (3.00KX).....	68
Şekil 4.36 1500°C 1 saatte sinterlenmiş referans numunesine ait SEM görüntüsü (5.00KX).....	68

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devam)

Sayfa

Şekil 4.37 1500°C 1 saatte sinterlenmiş referans numunesine ait SEM görüntüsü (10.00KX).....	69
Şekil 4.38 1500°C 1 saatte sinterlenmiş referans numunesine ait SEM görüntüsü (10.00KX).....	69
Şekil 4.39 1500°C 1 saatte sinterlenmiş referans numunesinin SEM-EDS analizi.....	70
Şekil 4.40 1500°C 1 saatte sinterlenmiş 0,5%TiB ₂ katkılı numunenin SEM görüntüsü ((3.00KX).....	71
Şekil 4.41 1500°C 1 saatte sinterlenmiş 0,5%TiB ₂ katkılı numunenin SEM görüntüsü ((5.00KX).....	71
Şekil 4.42 1500°C 1 saatte sinterlenmiş 0,5%TiB ₂ katkılı numunenin SEM görüntüsü ((10.00KX).....	72
Şekil 4.43 1500°C 1 saatte sinterlenmiş 0,5%TiB ₂ katkılı numunenin SEM görüntüsü ((15.00KX).....	72
Şekil 4.44 1500°C 1 saatte sinterlenmiş 0,5%TiB ₂ numunesinin SEM-EDS analizi....	73

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1 Zirkonyanın fiziksel özellikleri.....	7
Tablo 2.2 Üç farklı kısmi ZrO ₂ 'ya ait mekanik özellikler	10
Tablo 2.3 TZP'nin özellikleri.....	11
Tablo 2.4 Titanyum diborürün fiziksel ve mekaniksel özellikleri	15
Tablo 3.1 Hazırlanan tozların karışım oranları	20
Tablo 3.2 Ön sinterleme öncesi ve sonrası numune ağırlıkları.....	27
Tablo 4.1 Hazırlanan numunelerin yoğunluk değerleri (1500-1550-1600°C 1saat).....	42
Tablo 4.2 Hazırlanan numunelerin yoğunluk değerleri (1500-1550-1600°C 2 saat).....	43
Tablo 4.3 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500°C 1 saat, E=205)	44
Tablo 4.4 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550°C 1 saat, E=205)	45
Tablo 4.5 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600°C 1 saat, E=205)	46
Tablo 4.6 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500°C 1 saat, E=210)	47
Tablo 4.7 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550°C 1 saat, E=210)	48
Tablo 4.8 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600°C 1 saat, E=210)	49
Tablo 4.9 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500°C 2 saat, E=205)	50
Tablo 4.10 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550°C 2 saat, E=205)	51
Tablo 4.11 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600°C 2 saat, E=205)	52
Tablo 4.12 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500°C 2 saat, E=210)	53
Tablo 4.13 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550°C 2 saat, E=210)	54
Tablo 4.14 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600°C 2 saat, E=210)	55
Tablo 4.15 Garvie Nicholson methodu monoklinik-tetragonal faz yüzdeleri.....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat derece
°K	Kelvin derece
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
Al(OH) ₃	Alüminyum hidroksit
atm.	Atmosfer
gr	Gram
kg	Kilogram
GPa	Giga Pascal
MPa.m ^{1/2}	Mega Pascal
Hv	Vicker sertliği
c	Çatlak uzunluğu
d	İndent köşegenleri arası mesafe
K _{1c}	Kırılma tokluğu
E	Elastik modülü
T	Sıcaklık
t	Zaman
rpm	Dakikadaki devir sayısı
ZrO ₂	Zirkonya
TiB ₂	Titanyum diborür
Y ₂ O ₃	İtriyum
MgO	Magnezyum oksit
CaO	Kalsiyum oksit
CeO	Seryum Oksit
α-	Alfa
nm	Nanometre
gr/cm ³	Yoğunluk
%	Yüzde

Kısaltmalar

XRD	X-Ray difraksiyon
CIP	Soğuk İzostatik Pres
m	Monoklinik
t	Tetragonal
k	Kübik
TZP	Tetragonal Zirkonya Polikristalin
KSZ	Kısmi Stabilize Zirkonya
TSZ	Tamamen Stabilize Zirkonya
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı

Günümüzde teknolojinin ilerlemesiyle birlikte başta savunma sanayisi olmak üzere otomotiv endüstrisi, havacılık, enerji ve haberleşme gibi birçok alanda gelişen iş piyasasının ihtiyaçlarını karşılamak üzere üstün özelliklere sahip yeni malzemeler geliştirilmesi kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda da polimerler, seramikler ve kompozit malzemeler geliştirilerek metal malzemelerle birlikte kullanılmaya başlanmış, böylece malzeme çeşitliliği açısından mühendislik malzemelerini zenginleştirmiştir. Günümüzde ön plana çıkan malzemelerden olan seramikler, genel olarak kil mineralleri ve kuvars tuzları gibi ham madde ürünlerinin birleşimiyle oluşan herhangi bir usul ile şekillendirilip pişirilmesi ile meydana gelen ürünlerdir. Seramik malzemeler, iyonik ve kovalent bağ yapısına sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda sertlik ve mukavemet dirençleri ayrıca yorulma ve korozyona karşı dirençleri yüksektir. Bu sebepten dolayı seramik malzemeler genellikle aşınma direncinin yüksek olduğu uygulamalarda daha çok tercih edilir hale gelmiştir.

Seramikler genel olarak geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikleri olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden elde edilir ve maliyetleri düşüktür. Porselen eşya, fayans, tuğla ve çinicilik gibi alanlarda tercih edilmektedir. 20. yüzyılın son çeyreğinde 1980'lerde keşfedilen geleneksel seramikler yerine tercih edilen ileri teknoloji seramiklerin en önemli ayırt edici özelliği, hammaddesinin farklı metotlarla sentezlenmek suretiyle yapay olarak elde edilmesi ve pudra şeklinde çok ince yüksek saflık ve kalitede tozlardan imal edilmesidir. İleri teknoloji seramiklerinin esnek modüllerinin ve sertliklerinin metallere göre yüksek olmasının sebebi, yapıyı oluşturan atomlar arasındaki bağın iyonik ve kovalent bağlı olmasıdır. İleri teknoloji seramiklerini üstün kılan özelliklerinden bazıları;

- Yüksek sıcaklıklara dayanımları,
- Isıl genleşme katsayılarının düşük olması,
- Kimyasal kararlılığın yüksek oluşu,
- Sertliklerin yüksek oluşu,
- Metallere göre daha hafif olmaları,
- Sürtünme katsayılarının düşük olması,
- Aşınma ve erozyona karşı dayanıklılık göstermeleri,

- Oksitlenmeye karşı dirençli olmaları olarak sıralanabilir

(<https://malzemebilimi.net/ileri-teknoloji-seramik-cesitleri.html>).

Ancak istenmeyen en önemli özellikleri ise gevrek olmalarıdır. İleri teknoloji seramikleri uygulama alanına göre, fonksiyonlarına ve malzeme türüne göre 3 grupta sınıflandırılabilir. Bu gruplandırmalardan elektrik-elektronik parçalar ve mekanik-yapısal parçalar uygulama alanlarına göre sınıflandırma grubuna, mekaniksel, elektriksel, kimyasal, optik ve nükleer özelliklerine göre sınıflandırmalar fonksiyonlarına göre gruplandırmaya, oksitler (Al_2O_3, ZrO_2, MgO vd.) ve oksit olmayan (Karbürler (ZrC, TiC, WC vd.), Nitrürler (TiN, BN, AlN vd.), Borürler (TiB₂, ZrB₂ vd.)) seramiklerde malzeme yapısına göre gruplandırmaya girmektedir (Palacı, 2001).

Bu tez çalışmasına da konu olan ileri teknoloji seramiklerinden olan Zirkonya, seramik kompozitleri için gelecek vadeden bir matris malzemedir. Fakat bu kompozitlerin düşük seviyedeki sertliği, aşınma uygulamaları için bu malzemelerin kullanımını sınırlamaktadır. Bu problemi çözmek için sert ikincil bir fazın yapıya katılması önerilmiştir. Seramik matris kompozitlerin gelişimi için itici güç kırılma tokluğunu ve yapısal uygulamalar için güvenilirliği artırmaktadır. Partikül takviyeli seramik matris kompozitlerde ikincil bir fazın varlığı, termal genleşme katsayısı uyumsuzluğundan dolayı kalıntı streslerin oluşmasıdır. Kalıntı streslerin büyüklüğü farklı fazlar arasındaki E modülünün uyumsuzluğuna bağlıdır (Basu, Vleugels ve Van Der Biest, 2004).

Bir metalik bileşik olan titanyum diborid (TiB₂), yüksek erime noktası ve sertliği, mükemmel yüksek sıcaklık oksidasyon direnci ve iyi ısı iletkenliği nedeniyle yüksek sıcaklıklarda yapısal bir malzeme olarak ilgi çekicidir. Bununla birlikte bu malzemedeki sorun neredeyse tüm metaliklerde olduğu gibi tokluk ve mukavemetin düşük olmasıdır. Watanabe ve Shoubu, bu malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirmek için zirkonyanın kullanma olasılığını önermişlerdir (Muraoka, Yoshinaka, Hirota ve Yamaguchi, 1996).

TiB₂, istenen sertliğe sahip olan birkaç borür yapılarından birisidir ve yüksek sıcaklıklarda ZrO₂ ile kimyasal açıdan uyumludur. Son yıllarda TiB₂ içeriği yüksek olan TiB₂-ZrO₂ kompozisyonları ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Hacimce %50'den daha az olan TiB₂ içerikli Y-TZP kompozitleri oldukça sınırlıdır. Literatürde sadece ağırlıkça %75-80 ZrO₂ içeren ZrO₂-TiB₂ kompozisyonları 1,94 mol Y₂O₃ ile kararlaştırılmış zirkonya nano tozlarından oluşmaktadır. Bu tozlara 1500°C ısıl işlem yapılmıştır. 1800-1900°C sinterleme sıcaklıklarının kullanıldığı, saf ZrO₂ ve saf TiB₂'den üretilen

kompozitler için (TiB_2 -30 wt% ZrO_2) 800 Mpa'dan yüksek mukavemet ve 7-9 $MPa.m^{1/2}$ tokluk değeri elde edilmiştir. Stabilize edilmemiş zirkonya ile hazırlanan TiB_2 - ZrO_2 sistemlerinde tane boyutu inceliği ötesinde ZrO_2 'ya Ti difüzyonunun bir sonucu olarak tetragonal ZrO_2 fazın kısmi stabilizasyonu ve $(Ti,Zr)B_2$ katı çözeltili oluşumu ile sonuçlanır (Sarbu, Vleugels, ve Van der Biest, 2007).

TiB_2 - %30 ZrO_2 kompozisyonlarının önemli bir oranını t- ZrO_2 oluşturmaktadır. Burada başlangıç tozunda stabilizer kullanılmadan m- ZrO_2 ve 2073-2173°C sinterleme sıcaklığı tercih edilmiştir. (Sarbu vd. 2007).

%70 TiB_2 ve monoklinik ZrO_2 tozları ile hazırlanan sıcak preslenmiş kısmi stabilize zirkonya seramikleri literatürde çok iyi anlaşılabilir değildir. Burada ZrO_2 tanelerindeki katı çözeltilerde titanyumun önemli miktarının katkıda bulunabileceği belirtilmiştir. Diğer taraftan ZrO_2 tanelerindeki titanyum konsantrasyonunu EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy) tekniği ile tahmin edilebileceği belirtilmiştir (Sarbu vd. 2007).

Bu çalışmada, ileri teknoloji seramiklerinin diğer bir ifade ile ince seramiklerden olan zirkonya seramiğinin kırılma tokluğu ve aşınma direnci özelliklerini geliştirebilmek amacıyla alümina ile katkılandırılmış zirkonyaya titanyum diborür ilavesi ile ATZ- TiB_2 seramik kompozit malzeme üretimi yapılarak üretilen bu kompozit malzemenin mekanik özellikleri mikro yapı ile ilişkilendirilmesi amaçlanmıştır.

Üretim yöntemi olarak başlangıçta mekanik karıştırma yöntemiyle tozlar değirmende homojen bir karışım elde edilmesi için 4 saat karıştırılmış, karıştırma sonucunda elde edilen bu ıslak toz karışımı 80 °C sıcaklıktaki fırında 14 saat etüve işlemine tabi tutularak kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutma işleminden sonra öğütülüp elekten geçirilerek tekrar ince toz haline gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra önce tek eksenli preste sonrasında ise soğuk izostatik presleme yöntemi kullanılarak (CIP) şekillendirilmiştir. İstenilen fiziksel, mekanik ve termal özellikleri sağlamak için şekillendirilen numuneler 700°C 'de bağlayıcı uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuş daha sonra 1500°C, 1550°C ve 1600°C sıcaklıklarda argon atmosferi altında basınçsız sinterleme tekniği ile 1-2 saat değişen sürelerde sinterlenmiştir.

Sinterleme sonucunda elde edilen nihai ürünlerin istenilen yoğunluk değerlerini belirlemek için Archimedes, Vickers (HV 30) vb. teknik ve cihazları kullanarak ilgili fiziksel ve mekanik testler uygulanmıştır. Ayrıca sinterleme sonrasında beklenen fazlar ile bunların istenilen tane boyut aralığında gelişip gelişmediğini kontrol etmek için X-ışınları kırınım (XRD) ve elektron mikroskopu (SEM) mikroyapı analizleri yapılmıştır.

Bu alışma sonucunda elde edilen ATZ-TiB₂ seramik kompozit malzemenin yüksek aşınma direncine sahip, sertlik ve mukavemet değeri yüksek olan malzemelere ihtiyaç duyulan otomotiv sektörü, havacılık sektörü, kesici uçların kullanıldığı endüstrilerde yaygın olarak ve uzun süreli kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



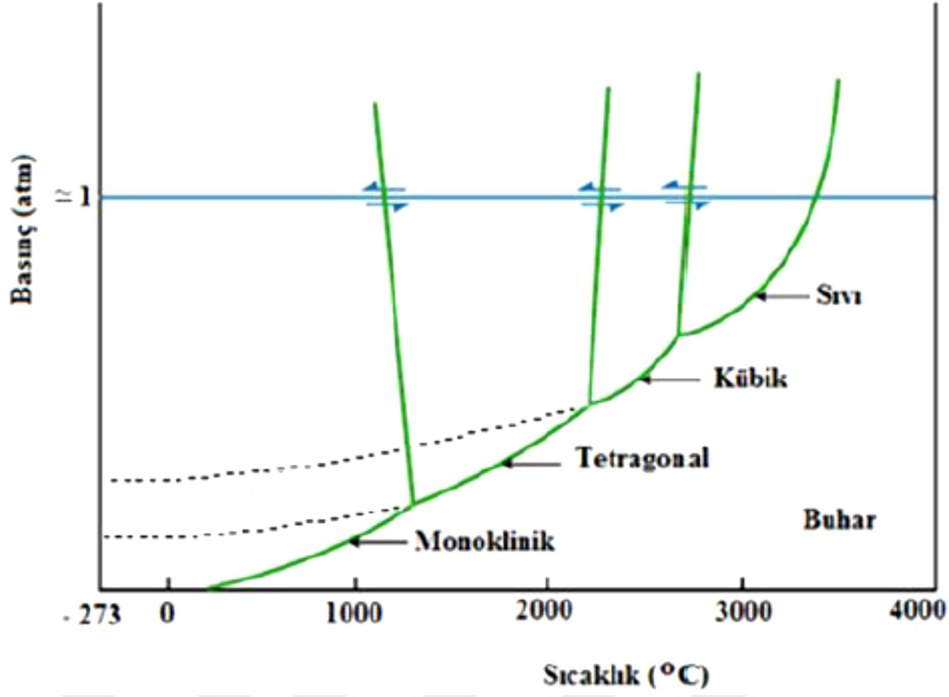
2. LİTERATÜR

2.1. Zirkonya(ZrO_2)

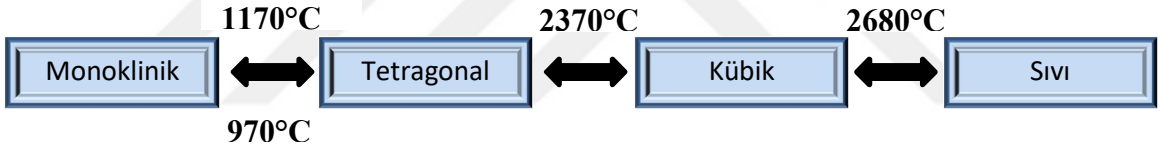
2.1.1. Zirkonyanın yapısı ve özellikleri

İleri teknoloji seramikleri olarak isimlendirilen ince seramiklerde genellikle tercih edilen malzemelerden biri olan zirkonya (ZrO_2), tabiatta badeleyit ve zirkon ($ZrO_2.SiO_2$) şeklinde karşımıza çıkmaktadır (Eserci, 2007). ZrO_2 , zirkonyum elementinin oksitlenmesi sonucu ortaya çıkan, farklı sıcaklıklarda farklı kristal yapılar dönüşen bir teknolojik seramiktir. Zirkonya, yüksek erime sıcaklığı, yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenlik, yüksek kırılma indisi, erozyon ve kırılmaya karşı üstün mekanik direnç göstermesi gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikleri daha da geliştirilebilen zirkonya yer kabuğunda %0,02-0,03 oranında bulunur (<http://www.kuark.org/2014/06/zirkonya-teknolojisi-ve-uretimi/>).

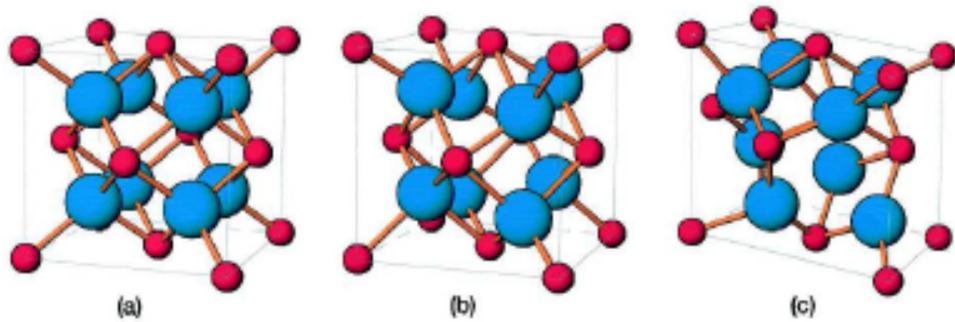
Zirkonya, $0,5\mu m$ 'den daha küçük çaplı taneciklerden oluşur (Kırmalı ve Özdemir, 2012). ZrO_2 , korozyon ve aşınma direncinin yüksek olması, yüksek mukavemet, tokluk ve yüksek biyouyumluluk gibi özelliklerinden dolayı ilgi çekici özelliğe sahiptir. Mekanik özellikleri birçok metal ile benzerlik göstermektedir. Bu sebeple zirkonyanın iyi mekanik özelliklerini tanımlamak için 1975 yılında Garvie tarafından bu malzeme "Seramik Çelik" olarak adlandırılmıştır (Garvie, Hannink ve Pascoe, 1975; Piconi ve Maccauro, 1999). Esasında ZrO_2 'nin mekanik özellikler açısından kendisine "Seramik Çelik" denilecek kadar ön planda olması çatlak ilerlemesine karşı direnç gösteren bir faz dönüşüm toklaştırması sergilemesinden kaynaklanmaktadır (Garvie vd. 1975). Katkısız ZrO_2 , yaklaşık olarak $2880^\circ C$ gibi oldukça yüksek erime sıcaklığı vardır. Üç farklı kristal faz yapısına sahip olan zirkonya, oda sıcaklığındaki kararlı monoklinik faz yapı, sıcaklık artışıyla birlikte tetragonal faz yapıya, daha sonra kübik faz yapıya dönüştükten sonra erime meydana gelir. 1 atmosfer basınç altında saf zirkonya $1170^\circ C$ sıcaklığa kadar monoklinik faz yapısını muhafaza eder. Bu sıcaklık değerinin üstüne çıkıldığında dönüşüm gerçekleşmeye başlar ve monoklinik faz yapı tetragonal faz yapıya dönüşür. Sıcaklık değeri yaklaşık $2370^\circ C$ değerine ulaştığında ise Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi kübik yapıya dönüşüm gerçekleşir (Aydın, 2013). Yaklaşık 1 atmosfer basınç altında gerçekleşen saf zirkonyaya ait faz dönüşümleri Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Saf zirkonya'nın tane boyutuna bağlı olmayan faz dönüşümleri (Shukla ve Seal, 2003)



Zirkonyanın monoklinik (M), kübik (C) ve tetragonal (T) olmak üzere üç farklı polimorfa sahip yapısı Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. (Gupta, Bechtold, Kuznickie, Cadoff, Rossing, 1978).



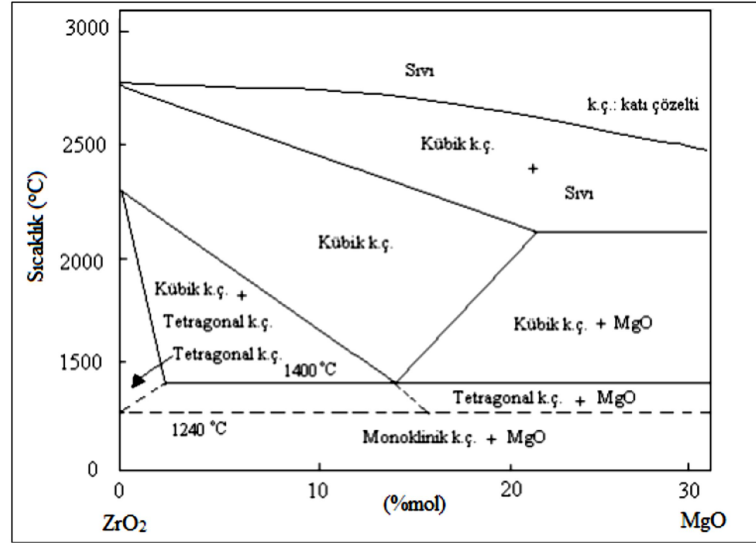
Şekil 2.2 ZrO_2 fazlarının kristal yapısının şematik gösterimi (a) kübik, (b) tetragonal, (c) monoklinik (Üşümezel, 2016)

Isıtma ve soğutma aşamasında ZrO_2 'de meydana gelen faz dönüşümleri neticesinde yapısında hacimsel değişim meydana gelmektedir. Zirkonya oda sıcaklığından $1170^\circ C$ kadar olan sıcaklıkta monoklinik fazda kararlı haldedir. Bu sıcaklık aşıldığında monoklinik yapı hacimce yaklaşık %4-5 azalarak daha yoğunluğa sahip tetragonal yapıya dönüşmektedir. Zirkonya tetragonal kararlı faz yapısını $1170^\circ C$ ile $2370^\circ C$ korumaktadır. Tablo 2.1.'de görüldüğü gibi kübik yapı sıcaklık $2370^\circ C$ 'yi aştığında görülür. (Kisi and Howard, 1998). ZrO_2 'nin kristal yapılarının fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de sunulmuştur.

Tablo 2.1 Zirkonyanın fiziksel özellikleri (Tuncer, 2011)

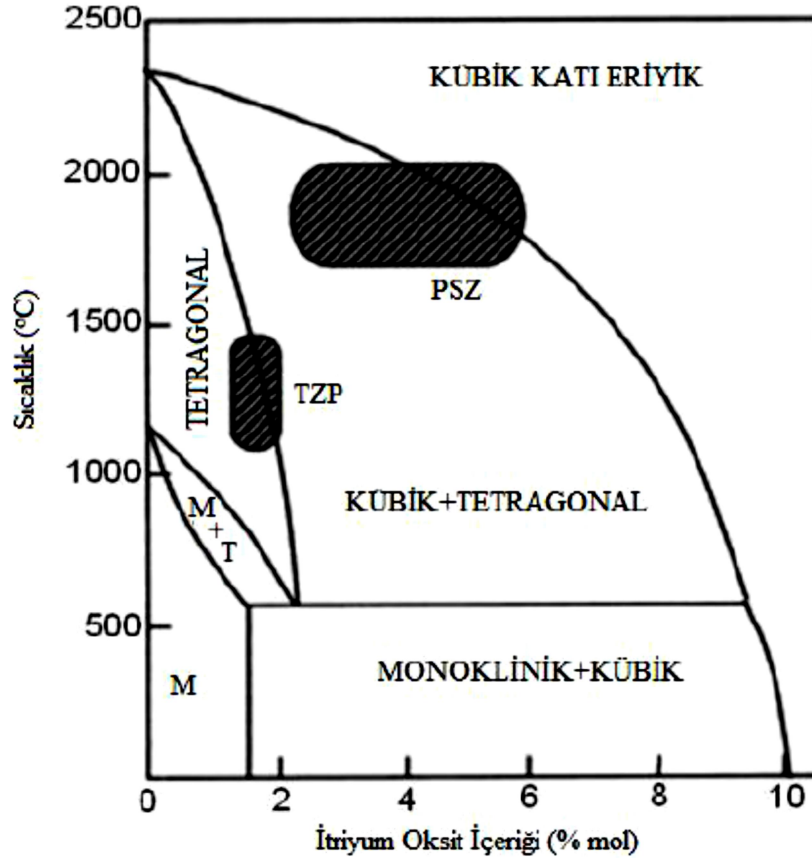
Kristal Yapı		Kafes Parametreleri (Å)			Yoğunluk (gr/cm ³)	Faz Dönüşüm Sıcaklığı (°C)
Monoklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	5,156	5,191	5,304	5,83	<1170
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	5,094	5,094	5,177	6,1	1170-2370
Kübik	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	5,124	5,124	5,124	6,090	2370-2680

$1170^\circ C$ üzerinde sıcaklıklara kadar ısıtılan saf zirkonya oda sıcaklığına soğutulduğunda, $1170^\circ C$ ve altı sıcaklıkta yapısı değişerek tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçiş yapar. Soğutma aşamasında meydana gelen tetragonal (T) monoklinik (M) dönüşümü sırasında yaklaşık %4-5 aralığında hacim artışı meydana gelmektedir. Bu durum zirkonyanın kristal yapısında değişikliğe sebep olmaktadır. Bundan dolayı saf zirkonyanın mekanik özellik ve performans açısından zayıf özellik göstermesine sebep olur. Bu sebeple zirkonyanın yüksek sıcaklıktaki tetragonal ve kübik fazlarını oda sıcaklığında da koruyabilmesi yani kararlı fazlar elde edebilmek için, itriyum oksit (Y_2O_3), magnezyum oksit (MgO), Kalsiyum oksit (CaO) ve seryum oksit (CeO_2) gibi kararlaştırıcılardan bir miktar ilave etmek gerekir (Yurdakul, 2015). Bu oksitlerden olan yapacağımız çalışmada kullanılan MgO- ZrO_2 faz diyagramı Şekil 2.3.'de verilmiştir. MgO- ZrO_2 faz diyagramında da görüldüğü üzere bu tetragonal ZrO_2 dönüşüm sıcaklığına kadar monoklinik ZrO_2 'da MgO çözünürlüğü yok denecek kadar azdır. Sıcaklığın artmasıyla çözünürlük artmaya başlar. MgO oranının artması tetragonal-kübik yapının oranın değişimine sebep olur.



Şekil 2.3 ZrO₂-MgO faz diyagramı (Koroğlu, 2003)

ZrO₂'nin oda sıcaklığında kararlı hale getirmek için genellikle itriyum oksit (Y₂O₃) kullanılmaktadır. İtriyum oranının artması ile tetragonal-monoklinik dönüşümün sıcaklığı düşmektedir. Zirkonya ve itriyum oksit faz diyagramı Şekil 2.4.'de verilmiştir.



Şekil 2.4 ZrO₂-Y₂O₃ faz diyagramı (Koroğlu, 2013)

Y_2O_3 ile stabilize edilmiş zirkonya aynı zamanda tetragonal polikristalin zirkonya (TZP) olarak da bilinmekte ve günümüzde çalışmalarda en çok tercih edilen formudur (Gremillard, Epiciir, Chevalier, Fantozzi, 2000).

Kararlaştırıcı bir oksit ile stabilize edilmemiş saf zirkonya, yeterli sıcaklıkta sinterlendikten sonra soğutulması aşamasında, hacimsel artışa sebep olan $t \rightarrow m$ faz dönüşümü meydana geldiğinden mekanik performansı düşüktür. Tersi durumda ise, stabilize edilmiş ZrO_2 'de, faz dönüşümleri engellendiğinden, yüksek sıcaklıkta elde edilen kübik veya tetragonal yapı oda sıcaklığında değişmemektedir. Mekanik performansı orta sayılacak değerdedir. Kısmen kararlaştırılmış zirkonya (PSZ) seramiği kırmak için gerekli iş 500 J/m² iken, aynı boyutta ve gözeneksiz S ve SZ ürünlerde bu değer yaklaşık 1/5 dolayındadır. Kısmen kararlaştırılmış zirkonyanın yüksek kırılma tokluğu, diğerlerinden farklı mikro yapısından kaynaklanmaktadır (Ge, Lei, Mao ve Zhou, 1993).

2.1.2. Zirkonyanın stabilizasyonu

Zirkonyada tetragonal faz yapısından soğutulma aşamasında monoklinik faz yapısına dönüşümde ilgi çekici nokta %3-5 'lik hacimsel büyüme yönündeki değişimdir. Bu hacimsel büyüme saf zirkonyanın yapısında çatlak oluşumuna sebep olacaktır. Saf zirkonyada kendiliğinden meydana gelen bu değişim yapısal bozukluğa aynı zamanda mekaniksel özelliğini zayıflamasına sebep olduğundan saf zirkonyanın kullanım alanını sınırlamaktadır.

Zirkonyanın mekaniksel özelliklerini artırmak için tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüşüm sırasında tokluk ve sertliğin iyileştirilmesi gerekir. Dönüşüm mekanizmasını kontrol altında tutmak için stabilize etmek gerekir. Stabilize edici oksitler olarak MgO, CeO₂, CaO ve Y_2O_3 ilave etmek gerekir. Bu ilaveler neticesinde zirkonya oda sıcaklığında kararlı hale gelmektedir. Stabilizasyon sonucunda elde edilen malzeme stabilize edilmiş zirkonya olarak adlandırılmaktadır (Köroğlu, 2013).

Stabilizasyon işlemi üç değişik şekilde yapılabilir. Bunlar; kısmi stabilize zirkonya (KSZ), tetragonal stabilize polikristalleri (TZP) ve tamamen stabilize zirkonya (TSZ)'dir (Kayış, 2006).

Bu üç stabilizasyon yöntemlerinden hangisinin tercih edileceği amaçlanan fiziksel özelliklere ve çalışma yapılacak ortama göre değişiklik göstermektedir. TZP'de oda sıcaklığı şartlarında tetragonal fazı kararlı durumdadır, KSZ'da oda sıcaklığı

ortamında kübik ve tetragonal fazı birlikte kararlı durumdadır ve son olarak tamamen stabilize zirkonyada ise oda sıcaklığında kübik fazı stabil durumdadır.

2.1.2.1. Kısmi stabilize zirkonya (KSZ)

Kısmi stabilize (kararlaştırılmış) zirkonyanın mikro yapısında tetragonal faz (yarı kararlı) ve kübik faz birlikte bulunur. ZrO_2 'ya kübik faz elde edilecek kadar kararlaştırıcı oksitler ilave edilmediği için mikro yapıda hem kübik hem de tetragonal (yarı kararlı) zirkonya fazları vardır. KSZ bileşiminde $> \%8$ mol ($>$ ağı. $\%2,77$) CaO veya $> \%8$ mol ($>$ ağı. $\%3,81$) MgO veya $> \%3-4$ mol ($>$ ağı. $\%5,4-7,1$) Y_2O_3 vardır. Kübik yapı içerisinde tetragonal yapının bulunması malzemenin mekanik özelliklerinin önemli ölçüde gelişmesini sağlamaktadır. Kısmen kararlı hale getirilen ZrO_2 seramiğinde ısıl değişim, korozyon ve aşınma dirençleri yüksek, ısıl iletkenlik ve ısıl genleşme özelliği düşüktür. Elektriksel iletkenliği de zayıftır. Tablo 2.2. de üç farklı kısmi stabilize zirkonyaya ait mekanik özellikler verilmiştir.

Tablo 2.2 Üç farklı kısmi ZrO_2 'ya ait mekanik özellikler (Kayış, 2006)

Özellik	Ca-KSZ	Mg-KSZ	Y-KSZ
Stabilleştirici oksit (ağı.%)	3-4.5	2.5-3.6	5-10
Sertlik (GPa)	14-17	10-14	8-12
Young Modülü (GPa)	200-220	170-210	180-220
Eğme Mukavemeti (MPa)	400-650	440-720	650-1000
Kırılma Tokluğu (MPam ^{1/2})	6-12	6-20	6-8

2.1.2.2. Tamamen stabilize zirkonya (TSZ)

Tamamen stabilize ZrO_2 'nın mikro yapısında tamamen kübik faz bulunur. Sinterleme sıcaklığı (1600-1800) sadece kübik fazdan oluştuğu için yüksektir. İyonik iletkenliği yüksektir. TSZ seramikler mekanik özellikleri düşük olup darbelere karşı çok hassastırlar. Isıl değişim dayanımı zayıftır.

2.1.2.3. Tetragonal zirkonya polikristalin (TZP)

TZP yapıya sahip malzemelerde mikroyapı, ince tane boyutuna sahip tetragonal tanelerden meydana gelmektedir. Kararlı kübik ZrO_2 matris fazı içinde küçük çökelti partikülleri şeklinde dağılmış halde bulunurlar. Yarı kararlı haldeki TZP faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlı tetragonal yapıdadır. Bu da TZP'ye metalografik işlemler boyunca kırılmalara karşı malzemeye direnç sağlar ve yüksek tokluk verir. TZP'nin özelliklerini gösteren bilgiler Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3 TZP'nin özellikleri (Esen, 2015)

Renk	Beyaz
Erime Noktası	2720 °C
Kütle Yoğunluğu	6.05 g / cm ³
Termal İletkenlik	0.007 cal / cm.sn°C
Termal Genleşme Katsayısı	100 °C 8.3 x 10 ⁻⁶ / °C, 800 °C 10.5 x 10 ⁻⁶ / °C
Termal Şok Direnci	360 ΔT°C

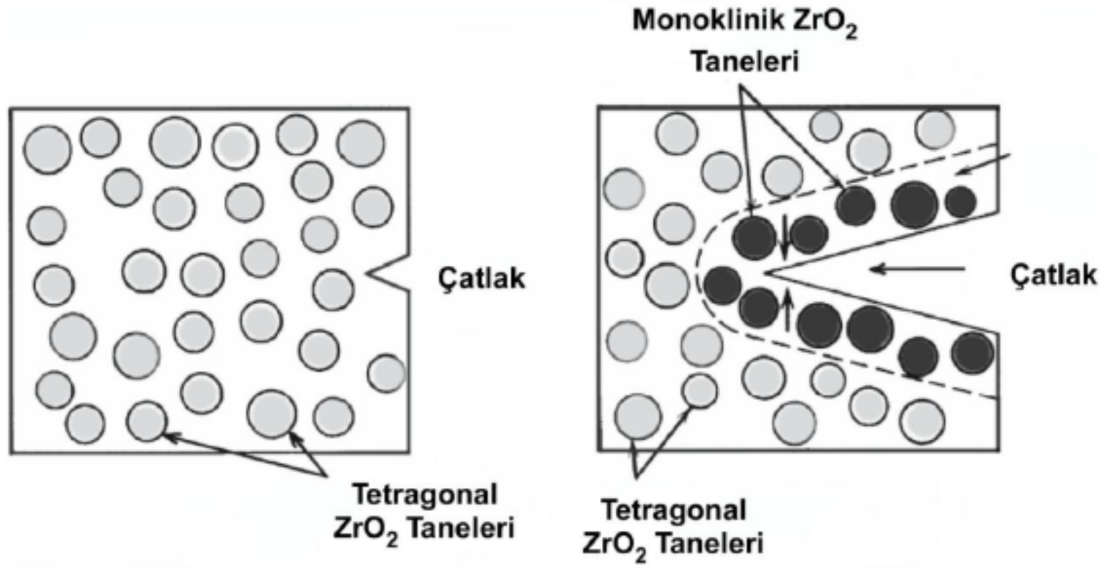
TZP seramiklerinin mekanik özellikleri genellikle stabilizör amaçlı yaygın olarak kullanılan Y₂O₃ içeriğine bağlıdır. Saf zirkonya yapısının içerisine %2-3 oranında Y₂O₃ ilavesi ile oda sıcaklığında tetragonal zirkonya polikristali (Y-TZP) elde edilir. Y₂O₃ oranının artması tetragonal faz oranının azalmasına sebep olur. Bununla birlikte partikül boyutları büyür, sinterleme sıcaklığı düşer ve kırılma dayanımı azalır.

2.1.3. Zirkonyanın dönüşüm toklaşması ve faz dönüşümü

Zirkonyum metalinin oksitlenmiş formu olan Zirkonya'ya oksitli bileşenlerden olan kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO), itriyum oksit (Y₂O₃) gibi bileşenlerin az miktarda ilave edilmesiyle kararlı fazlar elde edilebilir (Gupta vd. 1978).

Y₂O₃ ile stabilize edilmiş zirkonya aynı zamanda tetragonal polikristalin zirkonya (TZP) olarak ta bilinmekte ve günümüzde en çok üzerinde çalışmalar yapılan yapıdır (Gremillard vd. 2000). Saf zirkonya, stabilizörlerin katkılanması ile 1100 °C üzerinde bir sıcaklıkla ısıtıldığında tetragonal faza geçiş sağlar, bu aşamadan sonra sıcaklık oda ısısına ulaşıncaya kadar düşürüldüğünde ise artık zirkonya monoklinik yapıya dönüşmez, tetragonal ve kübik fazın karışımı halinde kalır (Bultan, Öngül ve Türkoğlu, 2010).

Dışardan baskı veya ani soğutmalar sonucu hareket geçen kararlı halde bulunan ZrO₂'deki T→M faz dönüşümü yaklaşık %4-5 aralığında bir hacim artışına sebep olur ve sıkıştırma gerilmeleri artar. Oluşan bu gerilmeler daha çok çatlak ucu civarında veya yüzeye daha yakın bölgelerde genellikle gelişir. Gerçekleşen bu olay Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Çatlağın ucundaki bu sıkıştırma etkisi onun daha fazla ilerlemesini engelleyerek diğer seramik malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek bir kırılma tokluğuna sahip olmasını sağlar. Bu durum ZrO₂'nin dönüşüm toklaştırması olarak ta bilinmektedir (Witek ve Butler, 1986).



Şekil 2.5 Zirkonyada gerilmeye bağlı T→M dönüşümü (Ormancı, 2012)

Dönüşüm toklaşması sayesinde monoklinik yapıya dönüşen kısımda hacimsel artış meydana gelmesine bağlı olarak çatlakların meydana geldiği bölgeye baskı oluşturmakta ve çatlakların ilerlemesi engellenmektedir. Bu üstün özelliğinden dolayı ZrO₂, yüksek mukavemet ve tokluk gerektiren aşınma parçaları ve kesici uçlar gibi yapısal uygulamalar da oksit esaslı malzeme olarak tercih edilmekte ve yıllardır bu alanlarda kullanılmaktadır (Kelly ve Denry, 2008). Son yıllarda ise sahip olduğu üstün özelliğinden dolayı otomotiv sektöründe de geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Wampers, 2008).

2.2. Alümina (Al₂O₃)

Alüminyumun oksitlenmiş hali alümina (Al₂O₃) olarak adlandırılır. Korendon olarakta isimlendiren alümina doğada saf olarak bulunur. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden birisidir (Coşkun, 2007). Farklı kristal formları bulunan alüminanın kararlı olan formları α-alümina ve γ-alümina olarak adlandırılır. Mühendislik uygulamalarında daha çok α-alümina tercih edilmektedir. α-alümina Al(OH)₃ (alüminyum hidroksit)'in 1200 °C'de kalsinasyonu (parçalanması) ile elde edilir. Alümina, oda sıcaklığından yaklaşık 2050°C olan ergime sıcaklığına ısıtıldığında, çok sayıda polimorfik dönüşüm gösterir. Al₂O₃ tozu, teknolojik seramikler arasında büyük oranda kullanım alanına sahip tozlardandır. Alümina kompakt kristal yapıya, güçlü kimyasal bağlanma ve kararlılığa sahip bir malzemedir (Eserci, 2007). Alümina 1700-1800°C gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir.

Alümina oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900°C sıcaklıklara kadar kullanılabılır. Yüksek sertliği, elektriksel iletkenliğinin ve ısıl iletkenliğinin düşüklüğü, asit ve alkalilere karşı dayanımı, yüksek sıcaklıklara dayanımı (ergime sıcaklığının yüksek olması) bu malzemeyi çoğu uygulamalarda çekici kılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı, bu seramik tozların elektrik yalıtkanlarında, kesici uçlarda, ısı motorları gibi birçok alanda kullanımını artırmaktadır (Palacı, 2001).

2.3. Alümina ile Toklaştırılmış Zirkonya(ATZ)

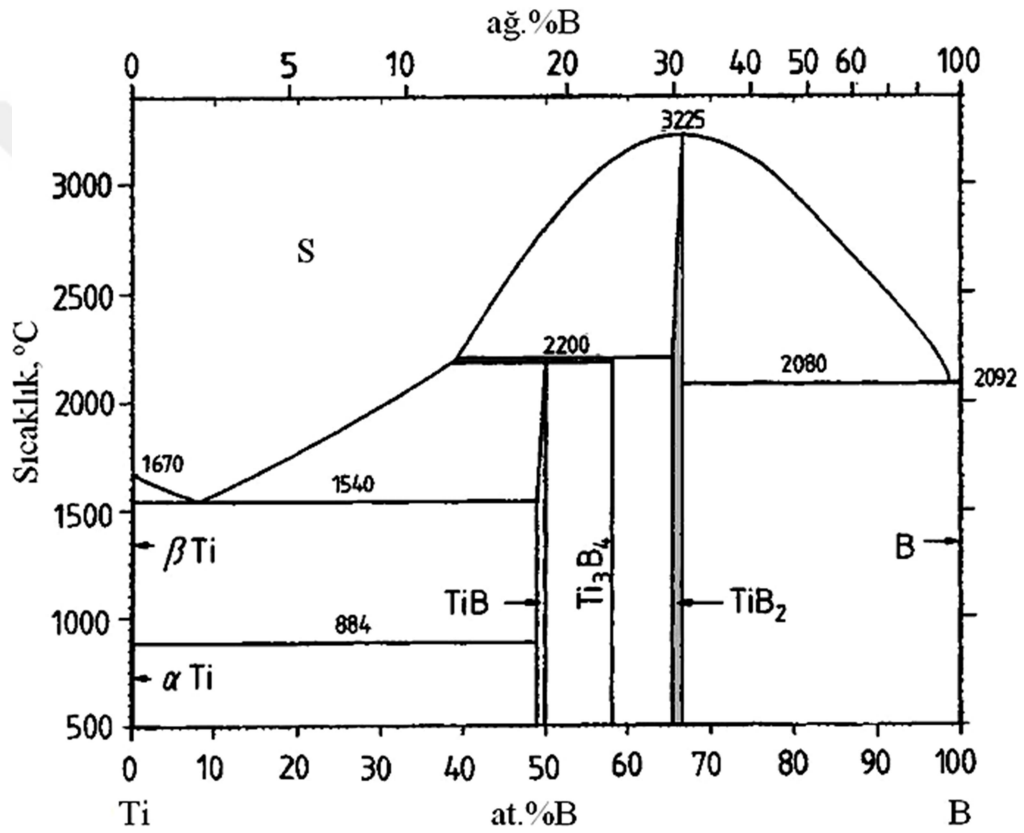
Alümina toklaştırılmış zirkonya (ATZ), nano boyutlu zirkonya matris bünyesinde çok küçük (pişme sonrası 1µm büyüklüğünde) alümina tanelerinden oluşan bir kompozit esaslı seramik malzemedir. Literatürde bahsedilen kırılma tokluğu değerleri (ATZ için 5-6 MPa.m^{1/2}) zirkonya içerikli seramiklere (zirkonya içerikli seramikler için bu değer 15 MPa.m^{1/2}) nazaran düşüktür. Ancak ATZ seramikleri oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda oldukça iyi eğme mukavemeti gösterir (sıcak izostatik preslenmiş seramikler için 1800-2400 MPa). Ayrıca, zirkonya ($\lambda=1-3\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve $\alpha=6.8-10.6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ kararlaştırıcı türüne ve içeriğine bağlı olarak) ile karşılaştırıldığı zaman alümina seramiklerinin yüksek ısıl iletkenliği, benzer termal genişleme katsayısı nedeni ile ATZ seramiklerinin termal şok direnci çok yüksektir ($\Delta T=470^\circ\text{C}$). TZP seramiklerinin (tetragonal zirkonya polikristal) önemli problemi kinetik olarak nispeten düşük sıcaklıklarda (150-250°C) yüzeyde meydana gelen tetragonal monoklinik faz dönüşümünden dolayı mukavemet değerinin azalmasıdır. Bu durum alüminanın varlığında önemli ölçüde azaltılabilir. Hatta alümina içeriği ağırlıkça % 0,25 oranından daha az oranlarda bile düşük sıcaklıklarda yüzey bozunma direncini geliştirir. Şimdiye kadar ATZ kompozisyonları ile ilgili birçok araştırma yapılmış olmasına rağmen, çok az sayıda kompozisyon ticari olarak geliştirilmiştir. Özellikle %20 alümina ve %80 zirkonya (%3 mol Y₂O₃ ile kararlaştırılmış) içeren ATZ bileşimlerine, yüksek üretim ve enerji maliyetine sahip olan sıcak izostatik presleme (HIP) tekniği ile ulaşılmıştır (Pabst, Havrda, Gregorova ve Krcmova, 2000).

2.4. Titanyum Diborür (TiB₂)

Geçiş metal borürü grubuna dahil olan TiB₂, kovalent bağ yapısına sahiptir. Şekil 2.6'daki Titanyum-Bor faz denge diyagramında görüldüğü gibi ağırlıkça %31,1 oranında bor içerir. TiB₂'den başka TiB ve Ti₃B₄ olmak üzere iki tane titanyum borür bulunmakla birlikte en kararlısı TiB₂'dir. TiB₂, hegzagonal kristal yapısına sahip

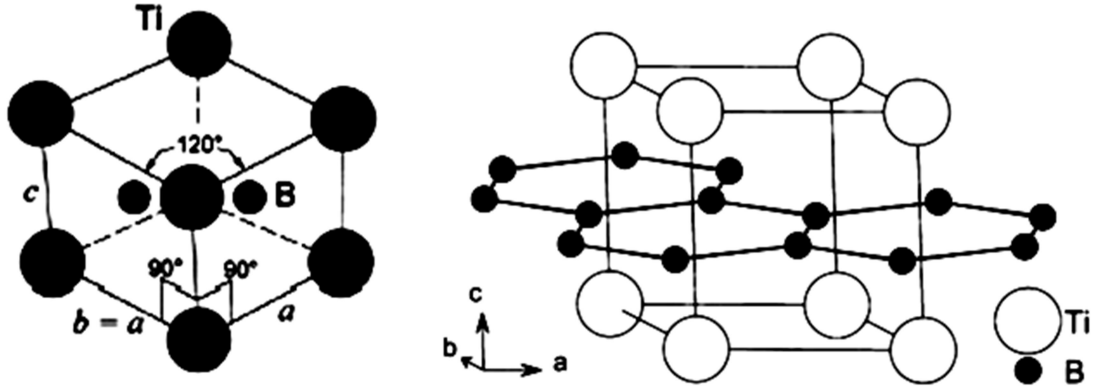
hafniyum ve zirkonyumun seramik bileşikleri gibi metalik bağ yapısına sahip seramik malzemedir (https://malzemebilimi.net/titanyum-diborur-nedir-nerelerde-kullanilir-ozellikleri-nelerdir.html). TiB_2 'nin kristal yapısı Şekil 2.7'de verilmiştir.

Metal diborür grubundan olan TiB_2 , yüksek sertlik, aşınma direnci, yüksek mukavemet ve yüksek erime sıcaklığı gibi mükemmel özelliklere sahiptir (Maraşlıoğlu, 2015). Sinterlenebilirliğinin düşük olması, eğme mukavemeti, kırılma tokluğu gibi özelliklerinin kötü olmasından dolayı TiB_2 'ün uygulama alanını kısıtlamaktadır. Bu yüzden TiB_2 'ün yoğunlaşması için oldukça yüksek sıcaklıklar (~ 2000 °C) gerekmektedir (Trizuku ve Nishio, 1991).



Şekil 2.6 Titanyum - Bor faz denge diyagramı

4B grubu geçiş metal oksitleri olan diboridler, yüksek mukavemet, oldukça iyi sertlik, yüksek erime noktası, yüksek termal (ısı) ve elektriksel iletkenlik yanı sıra termal şok direnci ve kimyasal bakımdan oldukça iyi kararlılık göstermektedir. Böylesi çekici özelliklerinden dolayı özellikle yüksek sıcaklıklarda yapısal uygulamalarda kullanmak için oldukça avantajlıdır.



Şekil 2.7 Titanyum diborür'ün kristal yapısı

TiB₂ özellikle ticari ve endüstriyel uygulamalarda tercih edilmesine rağmen yoğunluğunun yüksek olması, şekillendirilmesinin zor olması sebebiyle işlenebilirliğini zorlaştırdığından dolayı tek başına kullanmak yerine kompozit olarak kullanmaya yönelmektedir (Maraşlıoğlu, 2015). TiB₂'nin mekanik ve fiziksel özelliklerine ait bilgileri içeren veriler Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4 Titanyum diborürün fiziksel ve mekaniksel özellikleri (Maraşlıoğlu, 2015; Kurtoğlu, 2007)

Kristal Yapısı	Hekzagonal
Yoğunluk (10 ³ kg/m ³)	4,52
Erime Noktası (°C)	2970
Kırılma Modülü (Mpa)	410-448
Sertlik (Knoop) (0.1kg)	2600
Saflığı (%)	>98,5
Termal İletkenliği (W/m.K)	25
Elektriksel Direnç (10 ⁻⁸ Ω.m)	9-15

Normal şartlarda, Titanyum diborid esaslı malzemeler yüksek kovalent bağ yapısına sahip olduğundan dolayı, malzemeyi tek başına düşük sıcaklıklarda basınçsız sinterleme ile atmosfer koşullarında sinterlemek zor olduğundan dolayı örneğin zirkonya matrisli seramik malzeme içerisinde ağırlıkça belli oranlarda katkılandırma yapılmak suretiyle basınçsız sinterlemek mümkündür.

2.4.1. Kullanım alanları

TiB₂, üstün mekanik özelliklere sahip olması, yüksek mukavemet, iyi sertlik düzeyi ve erime noktasının yüksek olmasından dolayı kesme takımları, zırh malzemeleri ve aşınma dirençli malzemeler gibi uygulamalar için çekiciliği yüksek geniş bir kullanım alanına sahiptir. TiB₂ ayrıca yüksek sıcaklığa maruz kalan yerlerde kontak malzemesi olarak, korozyon ve aşınmaya karşı dirençli olduklarından dolayı nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu, fiber kablo sistemlerinde koruma altığı gibi alanlarda kullanılmaktadır. Diğer oksit seramiklerle kombinasyonlarıyla, TiB₂'nin mevcut olan mukavemet ve matristeki çatlak tokluğu diğer var olan malzemelerle birleştirilerek artırılabilir (<http://nanokar.com/blog/makale/TITANYUM-DIBORUR-TiB2-16.html>).

2.5. ATZ-TiB₂ Üretimine Yönelik Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Yoğun sinterlenmiş yapıdaki TiB₂-ZrO₂ kompozitleri, 196 MPa basınç altında 1500°C'de 2 saat süreyle sıcak izostatik presleme ile üretilmiştir. Kompozitteki zirkonya partikülleri monoklinik ve yüksek miktarda tetragonal fazlardan oluşmaktadır. Başlangıç hammaddesi monoklinik yapıda olsa da, kompozisyonlarda önemli miktarda tetragonal (t) faz gözlemlenmiştir. Kısmen stabilize edilmiş t-ZrO₂ varlığı sinterlemede oluşan (TiZr)B₂ katı çözeltilere katkıda bulunmuştur. Kompozitlerde stres kaynaklı transformasyon ve mikro çatlak nedeniyle artan tokluk gözlenmiştir. Özellikle ağırlıca %40 ilaveli bir kompozit, 640 MPa'lık bir mukavemet değeri ile birlikte 8,4 MPa kadar yüksek bir tokluğa sahiptir. Bu çalışmada sıcak izostatik presleme ile üretilen TiB₂-ZrO₂ (%2 mol Y₂O₃) kompozitlerde tokluğun önemli ölçüde iyileştirildiğine değinilmektedir (Muraoka vd. 1996).

Düşük sinterleme sıcaklığından dolayı, TiB₂ ve ZrO₂ partikülleri arasında herhangi bir reaksiyon gerçekleşmemiştir. Mikroyapı ve mekaniksel özellikleri incelendiğinde yapıdaki zirkonya artışına bağlı olarak artış gözlemlenmiştir. Kompozitlerin kırılma tokluğu ve eğme mukavemetleri molce %30 oranında ZrO₂ içeriği ile 11,2 MPa.m^{1/2} ve 680 MPa olarak ölçülmüştür. %2 mol Y₂O₃ içeren toz ve TiB₂ başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Tozlar yüksek saflıkta 0,023 µm ortalama tanecik boyutuna sahiptir. Kırılma tokluğu değerleri Niihara denklemine göre hesaplanmıştır. Saf haldeki TiB₂ 3.7 MPa.m^{1/2} iken TiB₂-30 mol% ZrO₂ kompozisyonları 11,2 MPa.m^{1/2} değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Daha önceki yapılan çalışmalarda bu değer (7-8.4 MPa.m^{1/2}) olarak bildirilmiştir. Çeşitli ZrO₂ seramik malzemelerinin dayanıklılığını açıklamak için birkaç olası mekanizma

önerilmiştir ancak bunların ikisi önemlidir. Bunlardan birisi mikroçatlak ile toklaştırma mekanizması diğeri ise sadece t-ZrO₂ mevcutsa stres kaynaklı dönüşüm ile toklaştırmadır. ZrO₂ partikülleri monoklinik olduğunda mikroçatlak toklaştırma en önemli olaydır. Monoklinik zirkonyanın %90 oranlarda olduğu durumlarda, kırılma tokluğunu artırmak için ana mekanizma mikroçatlak oluşumudur. Yüksek miktarda m-ZrO₂ içeren seramik kompozitleri düşük oranda mukavemet değerleri gösterir. (Muraoka vd. 1996).

Sarbu ve arkadaşları tarafından, hacimce %30 TiB₂ içeren %2,5 mol Y₂O₃ ile stabilize edilmiş zirkonya kompozitleri sıcak pres tekniği ile 1450°C de çalışılmıştır. Sonuçlar EELS ve TEM (Elektron energy loss spectroscopy ve transmission elektron microscope) ile açıklanmıştır. Bor'un titanyum borid taneleri dışına difuze olduğu görülmüştür. Aynı zamanda BN aglomeraları stokiometrik olmayan TiB₂ kristal taneleri ile birlikte gözlemlenmiştir. Bunu sebebi, hekzagonal BN ile kaplı grafit kalıpta grafit ve numune arasında BN oluşumu görülmüştür. BN oluşumu vakum atmosferinde 1450°C'de oksijen ve nitrojen varlığında TiB₂ tanelerinin reaksiyonu ile gerçekleşmiştir. Titanyumun zirkonya taneleri içerisinde yer aldığı, hatta zirkonya tanelerinin üçlü bileşim noktalarında Y, Si, O, Al ve B gibi granül arası fazlar gözlemlenmemiştir. Ti sadece amorf haldeki geniş titanyum borid taneleri ve BN aglomeraları arasında tespit edilmiştir. Zr fazı ise titanyum borid taneleri ve amorf taneleri arasında gözlemlenmemiştir. Literatürde önerildiği gibi, Ti atomunun t-ZrO₂ fazına difüzyonu ve aynı zamanda (Ti,Zr)Br₂ katı çözeltili oluşumu sıcak preslenmiş (1450°C) ZrO₂-TiB₂ kompozitleri için mümkün olmadığı belirtilmiştir (Sarbu vd. 2007).

Bu çalışmada, Basu vd. (2004) tarafından hacimce %30 TiB₂ esaslı Y-TZP (itriyum ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya) kompozitleri birlikte çöktürme yöntemi ile üretilmiş ticari tozların sıcak preste üretimini açıklamaktadır. Kompozitlerin E modülü ve sertliği Y-TZP malzemelerinden daha yüksektir. Sertlik 13 GPa olarak hesaplanmıştır. Kompozitte kaba TiB₂ partiküllerin varlığı sertliği sınırlamaktadır. Kırılma tokluğu değerleri hem monolitik ZrO₂ hemde TiB₂ katkılı numuneler için incelenmiş ve TiB₂ malzemelerindeki faz dönüşümünün diğer seramiklere göre fazla olduğu belirtilmiştir. Kırılma tokluğu için 10 MPa.m^{1/2} değeri elde edilmiştir. ZrO₂-TiB₂ kompozitinin ZrO₂ matrisindeki kalıntı stresler, tetragonal ZrO₂ matrisin dönüşümüne ve kompozitin tokluğuna etki edeceği söylenmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanan Y-TZP tozlarda dönüşüme kalıntı streslerin etkisinin itriyum ile kaplı ZrO₂ tozlarına göre daha çok fazla olduğu

vurgulanmıştır. TiB_2 fazları ile çatlak sapması aktif rol almakta ve önemli toklaştırma mekanizmasını oluşturmaktadır. Tetragonal tane boyunun kırılma tokluğu üzerine herhangi bir etkisi yokmuş gibi görünse de, ZrO_2 matrisinde itriyum dağılımı dönüşümü etkileyen diğer bir değişkendir (Basu vd. 2004).

Nava ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Ce-TZP'nin düşük mukavemet ve sertlik değerlerini telafi etmek amacıyla 12Ce-TZP ve hacimce %0-30 Al_2O_3 takviyeli nano kompozitleri çalışılmıştır. Dahası TiO_2 'nin mukavemet ve tokluk değerine etkisi %30 Al_2O_3 takviyeli kompozit ile maksimum değere ulaşmıştır. TiO_2 'nin tetragonal ZrO_2 latisi içinde çözüldüğü, granüller arasında dağılımı desteklediği, tetragonal fazın faz kararlılığına katkıda bulunduğu bildirilmiştir. 12 Ce-TZP/0-30 (hacimce % Al_2O_3) kompozitleri 1500-1650°C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Kübik faz izlerine rastlanılmamıştır. % 0-3 mol TiO_2 katkılı kompozitle de benzer kristal fazlar elde edilmiştir. Kompozitin maksimum mukavemet değeri 949 MPa'dır. Sinterleme sıcaklığı ve bekleme süresi arttıkça 1012 MPa değere ulaşılmıştır. %1 mol üzerinde TiO_2 katkısı ile oldukça kötü mukavemet değeri ve toklukta düşme görülmüştür (Nawa, Bamba, Sekino, ve Niihara, 2017).

Khaskhoussi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Al_2O_3 - ZrO_2 (%12 mol CeO_2 ile kararlaştırılmış) ve Al_2O_3 - ZrO_2 (12 mol % CeO_2) seramiklerine TiO_2 katkısının etkisi araştırılmıştır. Karışım tozları tek eksenli pres ile preslendikten sonra 1400°C de 2 saat süre ile basınçsız sinterleme yapılmıştır. Faz kompozisyonu ve dağılımı, yoğunlaşması ve seramik kompozitlerin mikroyapısı XRD (x-ışını difraktometresi), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Enerji dağılımı spektrometre (EDS), kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlara göre, %0,27 ağırlıkça TiO_2 katkısı ile alümina ve zirkonya yoğunluk değerlerinde kayda değer bir artış gözlemlenmiştir. SEM sonuçlarına göre, TiO_2 katkısının farklı seramik kompozitlerinde tane büyümesi ve geometrisine, porozite oranı kontrolü için önemli katkısının olduğu bildirilmiştir. Yapılan çalışmalar ZrO_2 seramiklerine TiO_2 ilavesi ile, mikroyapı ve sinterleme davranışı üzerine olumlu katkı sağladığı belirtilmiştir (Khaskhoussi, Calebrese, Bouaziz, ve Proverbio, 2017).

Yapılan çalışmalarda, zirkonya-alümina sistemlerine titanyum oksit ilavesi yoğunluk, mikroyapı ve faz oluşumuna olumlu katkısının olacağına mümkün olabilirliği gözlemlenmiştir. Dahası alümina ile titanyum oksitin birlikte bulunduğu sistemlerde alümina tane büyümesi engellenmekte ve granüller arası porozite de azalmaktadır. Fakat zirkonya-alümina-titanyumoksit kompozitlerinde tane büyümesi

belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu durum da malzemenin mekanik özelliklerini etkilemektedir (Khaskhoussi vd. 2017).

Basu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sert TiB_2 partikülleri kuvvetlendirilmiş itriyum ile stabilize tetragonal zirkonya (Y-TZP) kompozitlerinin yüksek tokluk eldesi tartışılmıştır. Hacimce %30 TiB_2 içeren tamamen yoğun Y-TZP kompozitlerinin sertlik değerinin 13GPa, mukavemetin 1280MPa ve mükemmel kırılma tokluğu değerine ($10MPa m^{1/2}$) $1450^{\circ}C$ 'de vakumda sıcak pres tekniği ile ulaşıldığı yapılan çalışmada ortaya çıkmıştır. Kompozitlerin tokluk değerinin ZrO_2 matrisinde bulunan itriyumun içeriğine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Optimum tokluk değerine %2,5 mol itriyum ile ulaşılmıştır. TiB_2 ilavesine bağlı olarak zirkonya matrisinde oluşan termal kalıntı çekme stresleri göz önünde bulundurulmalıdır. Bu çekme streslerinin t- ZrO_2 'deki dönüşümü hızlandırdığı görülmüştür. %2 mol itriya içeren tetragonal zirkonya kompozitlerindeki dönüşüm nedeniyle mikroçatlak ve sertlik, tokluk, mukavemet ve sinter yoğunluğunda azalma gözlemlenmiştir. Dönüşüm toklaşması %2,5 ve %3 mol itriya içeren kompozitlerde en büyük toklaştırma mekanizması olduğu bunun yanı sıra çatlak sapmasının da etkin olduğu bildirilmiştir (Basu, Vleugels, Van der Biest, 2005).

Hayk ve arkadaşları tarafından, TiB_2-ZrO_2 kompozitleri yanma metodu kullanılarak iki farklı yaklaşım ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, elementel titanyum ve bor tozları ile zirkonyanın ilavesi yapılarak direk sentezi yapılmıştır. İkincisinde, zirkonyanın katkılı ve katkısız durumda, ZrO_2 , B_2O_3 ve TiO_2 'in birleşiminden sentezi yapılmıştır. İkinci durumda TiB_2 kristallerinin daha ince olduğu vurgulanmıştır. Bor reaktantı içerisinde yer alan magnezyumun zirkonyanın kararlaştırılmasında önemli rolü olduğunu savunmuştur. Üründeki zirkonyanın toplam konsantrasyonuna bağlı olarak, kısmi veya tamamen stabilize etmek için itriya ilavesinin gerektiği de belirtilmiştir. Ayrıca inorganik esaslı bir çok refrakter malzemeleri (SHS) kendi kendine yayılan yüksek sıcaklık sentezi yada yanma metodu (CS) olarak isimlendirilen yöntemlerle ekonomik şekilde üretilebilir (Hayk, Suren, 2018).

Yapılan çalışmalarda her ne kadar ZrO_2-TiB_2 kompozitlerinin kırılma tokluğunda artış sağlandığı görülse de farklı dopant ilaveli (bimodal) (Y-Mg)/ $ZrO_2-TiB_2-Al_2O_3$ kompozitleri ile ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır.

3. YÖNTEM

3.1. ATZ-TiB₂ Kompozit Malzeme Üretim Prosesi

3.1.1. Süspansiyon hazırlama, karıştırma ve kurutma süreci

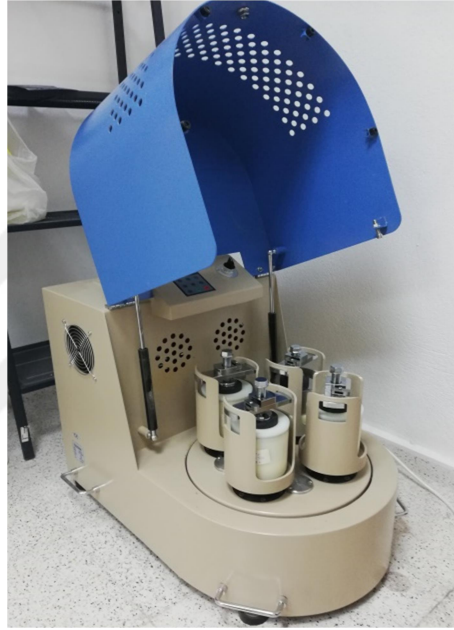
%8 mol magnezyum stabilize tetragonal zirkonya polikristal (Mg-TZP) ve %3 mol itriyum stabilize tetragonal zirkonya polikristal (Y-TZP) tozları ağırlıkça birebir eşit miktarlarda karıştırılmış ve ağırlıkça %1 oranında Alümina (Al₂O₃) ilavesi ile elde edilen ATZ ((Alümina ile Toklaştırılmış ZrO₂)'ye ağırlıkça %0,5, %1, %1,5 ve 2 aralığında ABCR firmasından alınan %99 saflıkta 2-6 micron TiB₂ tozu ilave edilmiştir. TiB₂ oranına bağlı olarak bir tanesi referans numunesi olmak üzere toplam 5 adet 250gr ATZ-TiB₂ tozu hazırlanmıştır. Hazırlanan toz karışımlarına %2 (5gr) Zag kimya firmasından alınan P.V.A. (Polyvinyl Alcohol), %1,5 (3,75gr) Acros organik firmasından alınan %97 saflıkta Stearic acid, ve 125ml 2-Propanol ilave edilmiştir. Toz karışımında kullanılan malzemeler Şekil 3.1'de verilmiştir. Plastik değirmen kalıplarına konularak hazırlanan süspansiyona daha iyi homojen karışım elde edebilmek için çapları 3-8 mm arasında değişen 125gr zirkonya bilyeleri ilave edilmiştir. Daha sonra toz karışımın bulunduğu kaplar homojen bir karışım elde edebilmek için gezegensel değirmende 4 saat boyunca 400 devirde karıştırılmıştır. Hazırlanan tozların karıştırıldığı Bench-Top Planetary Ball Mill MSK-SFM-1 model gezegensel değirmene ait görüntüler Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de verilmiştir. Hazırlanan numunelere ait karışım oranları da Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Hazırlanan tozların karışım oranları

Numune Kodu	Karışım Oranları (ağırlıkça %)					
	Mg-Y-TZP	Al ₂ O ₃	TiB ₂	P.V.A.	Stearic acid	2-Propanol
Karışım-1	%99	%1	%0	%2	%1,5	%50
Karışım-2	%98,5	%1	%0,5	%2	%1,5	%50
Karışım-3	%98	%1	%1	%2	%1,5	%50
Karışım-4	%97,5	%1	%1,5	%2	%1,5	%50
Karışım-5	%97	%1	%2	%2	%1,5	%50



Şekil 3.1 Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler



Şekil 3.2 Tozların karıştırıldığı gezegensel değirmenin iç kısmı



Şekil 3.3 MSK-SFM-1 model gezegensel değirmenin dış görüntüsü

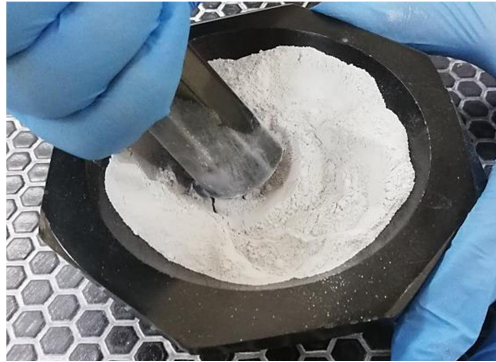
Değirmene konulan toz karışımları 4 saat sonra değirmenden çıkarılmıştır. Plastik değirmen kaplarının içindeki ıslak toz karışımı içindeki zirkonya bilyaların çıkartılması için 242 micron elekten süzülerek cam beherlere boşaltılmıştır. Cam beher içindeki toz karışımları 80°C sıcaklıktaki Şekil 3.3’de verilmiş BGD 802 hassas fırında karışımdaki alkolün uzaklaştırılması için 20 saat civarında etüve işlemi için bekletilmiştir.



Şekil 3.4 Etüve işlemi için kullanılan BGD-802 model hassas fırın

3.1.2. Eleme ve kalıplama süreci

Etüve işlemi sonrasında plaka şeklinde katı hale gelen toz karışımı Şekil 3.5’de verilen havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Daha sonra elde edilen toz karışımı Şekil 3.6’da verilen 182 micron elekten geçirilerek şekillendirme aşaması için paketlere konulmuştur.



Şekil 3.5 Katı haldeki tozların öğütüldüğü havan



Şekil 3.6 Tozların elendiği 182 micron'luk elek

Hazırlanan kaplarda muhafaza edilen toz karışımları Şekil 3.8'de verilen RAD WAG AS.220.R2 model hassas terazide 7 gr olacak şekilde peletler elde etmek için tartım işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.7 Tozların tartımında kullanılan RADWAG marka hassas terazi

Tartım işleminden sonra 7 gr'lık tozlar ön şekillendirme işlemi için Şekil 3.9'da verilen OptoSense marka Pc-24 model tek eksenli hidrolik preste 10 ton basınçla preslenmiştir. Her karışım için ikisi yedek numune olmak üzere 14 numune toplamda 70 numune preslenmiştir. Pres işlemi için kullanılan kalıplar presleme işlemine geçilmeden önce peletlerin kalıptan parçalanmadan daha kolay çıkması için hafif yağlama işlemi yapılmıştır. Presleme işleminde kullanılan kalıplar Şekil 3.9'da verilmiştir. Presleme işleminden sonra kalıplardan çıkarılan 7gr'lık peletler Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.8 Pelet basımında kullanılan tek eksenli hidrolik pres



Şekil 3.9 Presleme işleminde kullanılan kalıplar



Şekil 3.10 Presleme işlemi sonrasında elde edilen peletler

Hazırlanan peletlerin yüzeyindeki prüzlerin giderilmesi için 1200'lük zımpara ile yüzey temizliği yapılarak peletler lateks kılıf içerisine konulmuştur. CIP (Soğuk izostatik pres) işlemi öncesi lateks kılıf içerisinde kalan hava Şekil 3.11'de verilen vakum pompası ile alınmıştır. Lateks kılıf içerisine konulan hava alınmış numunelerin görünümü Şekil 3.12'de verilmiştir.

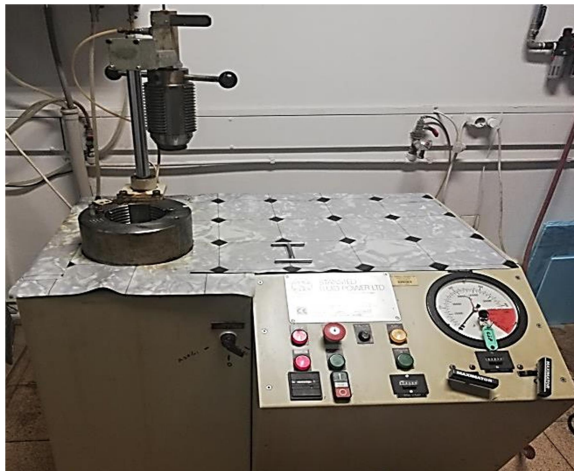


Şekil 3.11 Vakum pompası



Şekil 3.12 Lateks kılıf içerisindeki numunelerin görünümü

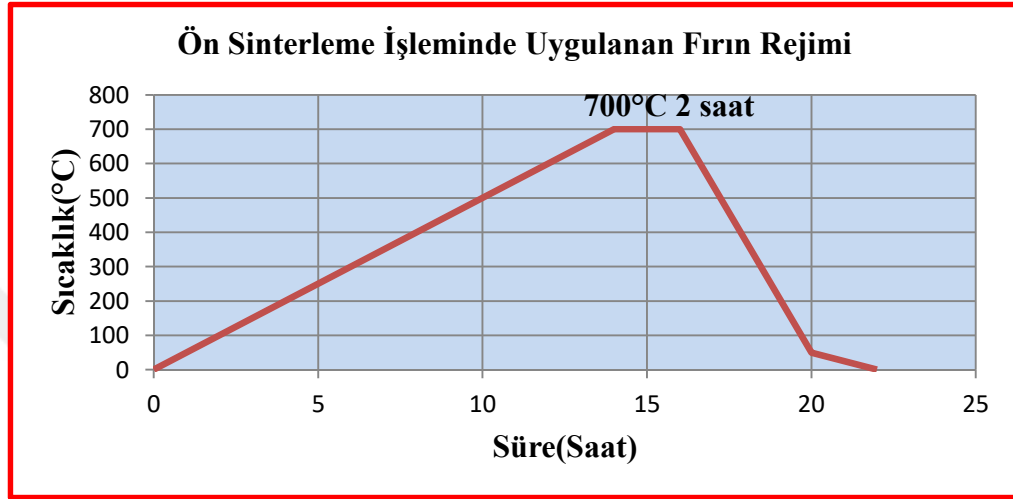
Lateks kılıf içerisindeki numunelerin her taraftan eşit oranlarda sıkıştırılarak yüksek yaş yoğunluk elde etmek için soğuk izostatik presleme (CIP: Cold Isostatic Press) işlemine tabi tutulmuştur. Presleme yaklaşık 250MPa basınç altında yapılmıştır. CIP işlemi yapılan cihaz Şekil 3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.13 Son şekillendirme için kullanılan soğuk izostatik pres (CIP)

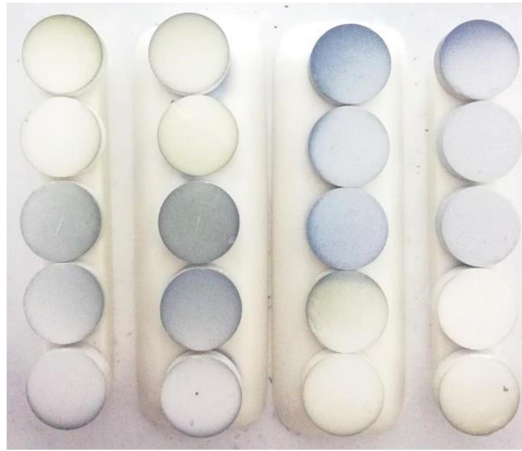
3.1.3. Bağlayıcı uzaklaştırma(ön sinterleme) ve Sinterleme

Preslenen numuneler ön sinterleme öncesinde hassas terazide ağırlıkları tartılarak, ön sinterleme aşamasından sonra meydana gelen ağırlık kayıplarının tespiti yapılmıştır. Numuneler 2 saat boyunca 650-700°C sıcaklıklarda argon atmosferi altında ön pişirme işlemine tabi tutulmuştur. Ön sinterleme işlemi için uygulanan fırın rejimi grafiği Şekil 3.14’de verilmiştir.



Şekil 3.14 Bağlayıcı uzaklaştırma işleminde kullanılan sıcaklık grafiği

Ön sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra numuneler tekrar fırından çıkarılarak tekrar hassas terazide tartım işlemi yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda numunelerin ağırlıklarında yaklaşık %3-4 oranında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Ön sinterleme öncesi ve sonrasına ait numunelerin ağırlıkları Tablo 3.2’de verilmiştir. Bağlayıcı uzaklaştırma işlemi tamamlanan numunelerin görüntüsü Şekil 3.15’de verilmiştir.



Şekil 3.15 Bağlayıcı uzaklaştırma sonrası numunelerin görünümü

Tablo 3.2 Ön sinterleme öncesi ve sonrası numune ağırlıkları

Numune Kodu	Ön Sinterleme Öncesi Ağırlık (gr)	Ön Sinterleme Sonrası Ağırlık (gr)	Numune Kodu	Ön Sinterleme Öncesi Ağırlık (gr)	Ön Sinterleme Sonrası Ağırlık (gr)
Referans-1.numune	6,8589	6,6183	1TiB ₂ -7.numune	6,9042	6,6627
Referans-2.numune	6,8097	6,5682	1TiB ₂ -8.numune	6,8824	6,6409
Referans-3.numune	6,7423	6,5008	1TiB ₂ -9.numune	6,7501	6,5847
Referans-4.numune	6,8133	6,5718	1TiB ₂ -10.numune	6,7492	6,5831
Referans-5.numune	6,8898	6,6483	1TiB ₂ -11.numune	6,8827	6,7059
Referans-6.numune	6,721	6,4795	1TiB ₂ -12.numune	6,7215	6,5291
Referans-7.numune	6,7721	6,5306	1,5TiB ₂ -1.numune	6,9075	6,6660
Referans-8.numune	6,622	6,3805	1,5TiB ₂ -2.numune	6,9385	6,6970
Referans-9.numune	6,5654	6,3199	1,5TiB ₂ -3.numune	6,9663	6,7248
Referans-10.numune	6,7807	6,5360	1,5TiB ₂ -4.numune	6,899	6,6575
Referans-11.numune	6,7293	6,4878	1,5TiB ₂ -5.numune	6,8888	6,6473
Referans-12.numune	6,7953	6,5332	1,5TiB ₂ -6.numune	6,8868	6,6453
0,5TiB ₂ -1.numune	6,8872	6,6457	1,5TiB ₂ -7.numune	6,9244	6,6829
0,5TiB ₂ -2.numune	6,8652	6,6237	1,5TiB ₂ -8.numune	6,8859	6,6444
0,5TiB ₂ -3.numune	6,8031	6,5616	1,5TiB ₂ -9.numune	6,8139	6,6820
0,5TiB ₂ -4.numune	6,8938	6,6523	1,5TiB ₂ -10.numune	6,8401	6,6512
0,5TiB ₂ -5.numune	6,8298	6,5883	1,5TiB ₂ -11.numune	6,5715	6,4369
0,5TiB ₂ -6.numune	6,8451	6,6036	1,5TiB ₂ -12.numune	6,8414	6,7158
0,5TiB ₂ -7.numune	6,8257	6,5842	2TiB ₂ -1.numune	5,7166	5,4751
0,5TiB ₂ -8.numune	6,8632	6,6217	2TiB ₂ -2.numune	6,9244	6,6829
0,5TiB ₂ -9.numune	6,6546	6,4351	2TiB ₂ -3.numune	6,7536	6,5121
0,5TiB ₂ -10.numune	6,8080	6,5919	2TiB ₂ -4.numune	6,9659	6,7244
0,5TiB ₂ -11.numune	6,7834	6,5647	2TiB ₂ -5.numune	5,1759	4,9344
0,5TiB ₂ -12.numune	6,6590	6,4385	2TiB ₂ -6.numune	7,0151	6,7736
1TiB ₂ -1.numune	6,8666	6,6251	2TiB ₂ -7.numune	6,9308	6,6893
1TiB ₂ -2.numune	6,8748	6,6333	2TiB ₂ -8.numune	7,013	6,7715
1TiB ₂ -3.numune	6,9316	6,6901	2TiB ₂ -9.numune	6,8189	6,7087
1TiB ₂ -4.numune	6,9583	6,7168	2TiB ₂ -10.numune	6,8159	6,6989
1TiB ₂ -5.numune	6,927	6,6855	2TiB ₂ -11.numune	6,8696	6,7228
1TiB ₂ -6.numune	6,9389	6,6974	2TiB ₂ -12.numune	6,8303	6,6715

Bağlayıcı uzaklaştırma(Ön sinterleme) aşaması tamamlandıktan sonra sinterleme işlemine geçilmiştir. Numuneler fırına konulmadan önce yüksek sıcaklığa dayanıklı refrakter altlık malzemelerin üzerine sıralanmıştır. Numunelerin fırın içerisindeki sıralanmış görüntüsü Şekil 3.16’da verilmiştir. İstenilen fiziksel, mekanik ve termal özellikleri sağlamak için numuneler 1500°C –1550°C -1600°C sıcaklıklarda argon atmosferi altında 1–2 saat değişen sürelerde sinterlenmiştir. Sinterleme işleminde kullanılan fırın Şekil 3.17’de verilmiştir. Her sıcaklık ve saat için 2 numune kullanılmış toplamda 60 numunenin sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

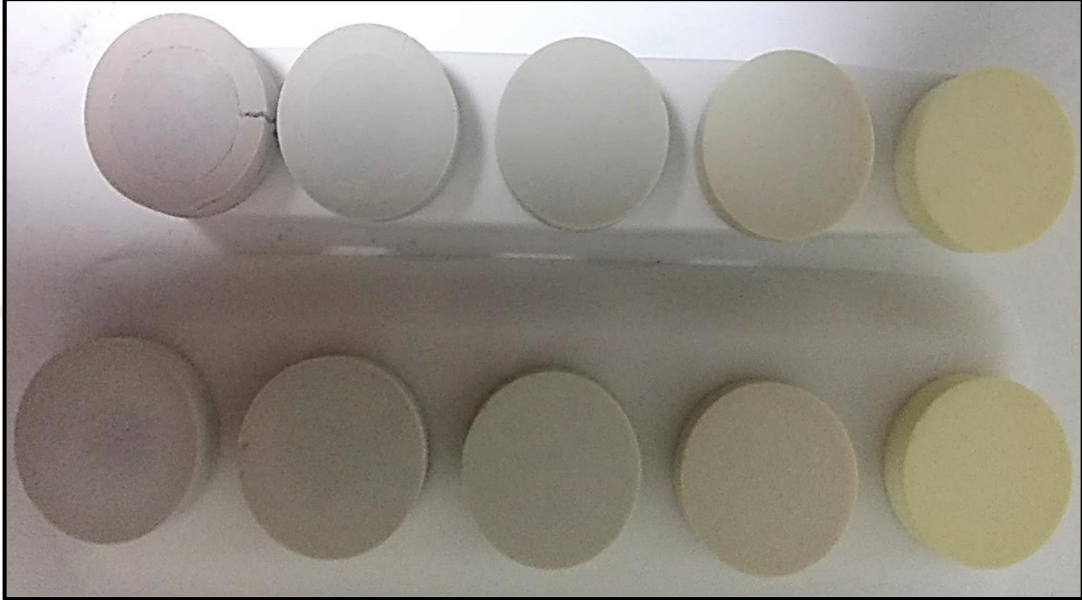


Şekil 3.16 Sinterleme işlemi için hazırlanmış numunelerin görüntüsü

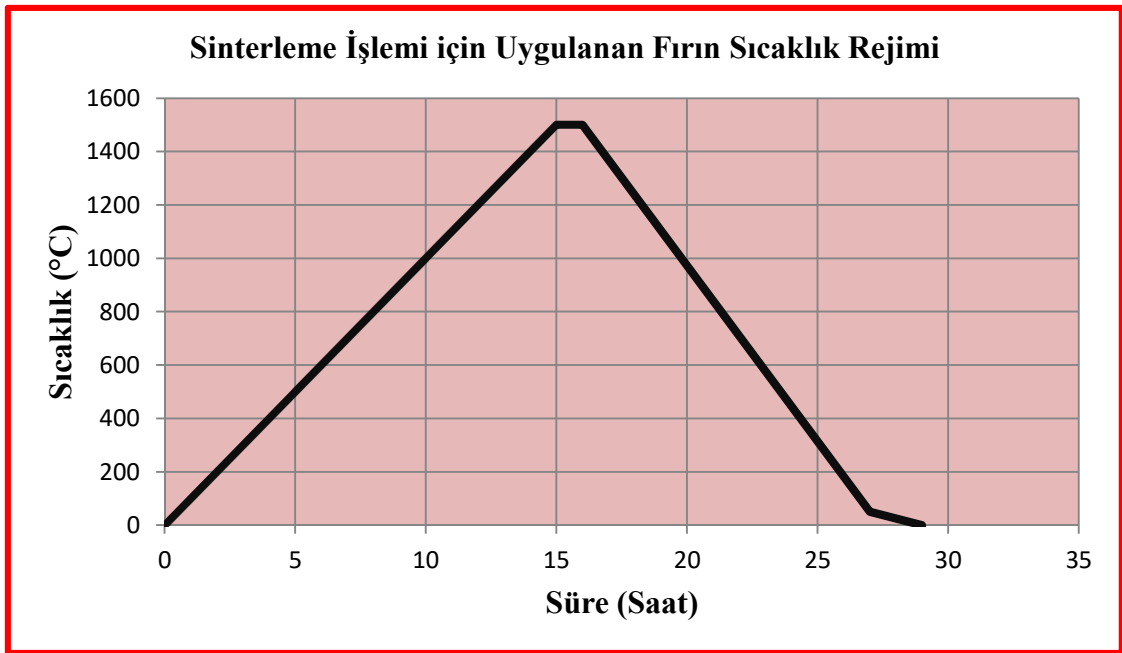


Şekil 3.17 Sinterleme işlemi için kullanılan optosense marka fırın

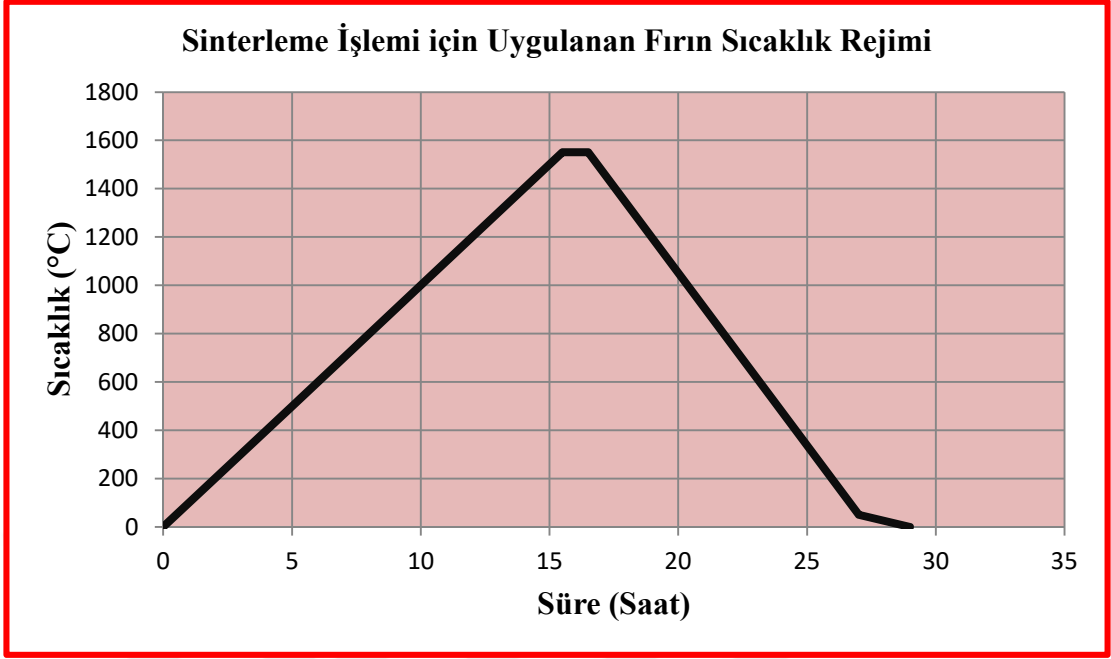
Sinterleme işlemi sonrasında fırından çıkarılan numunelerin görünümü Şekil 3.18’de verilmiştir. Sinterleme aşamasında kullanılan ısı fırın rejim grafikleri Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22, Şekil 3.23 ve Şekil 3.24’de gösterilmiştir. TiB2 oranı ve sinterleme sıcaklığı artıkça bazı numunelerde kılcal çatlaklıklar gözlemlenmiştir. Sinterleme işlemi tamamlanan numunelerin hassas terazide ağırlık ölçümleri yapılmıştır.



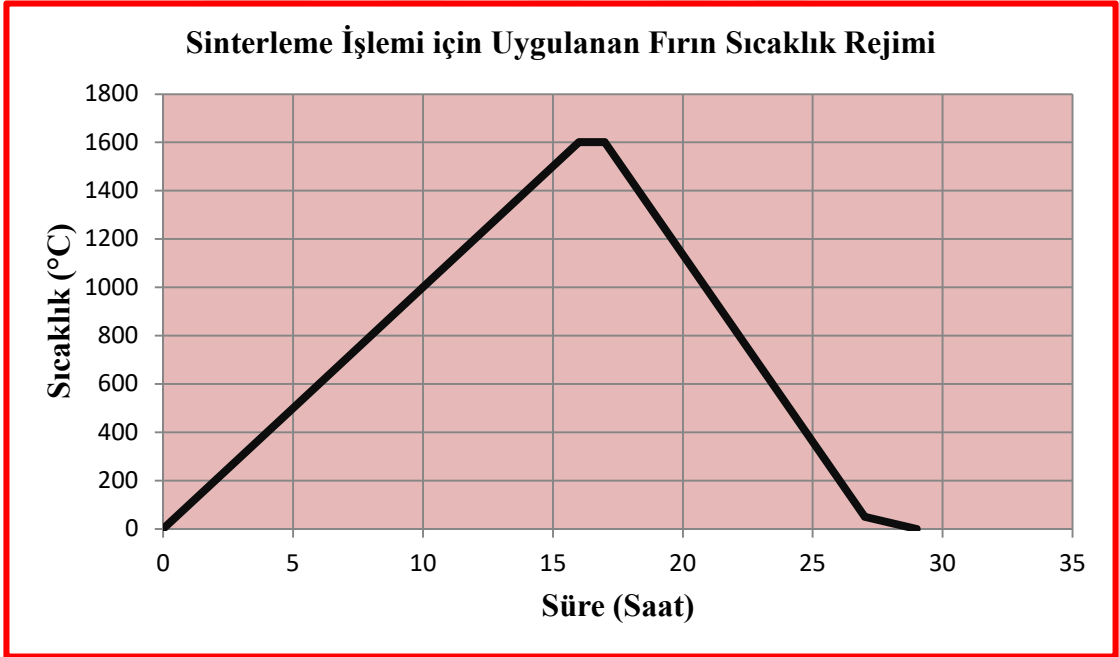
Şekil 3.18 Sinterleme işlemi sonrası numunelerin görünümü (1550°C 1 saat)



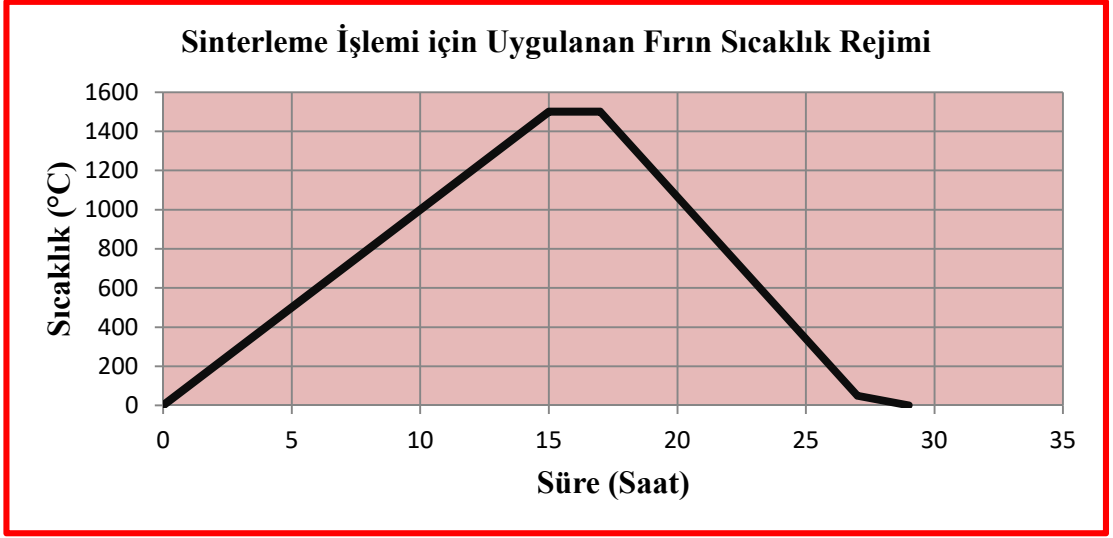
Şekil 3.19 Birinci sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1500°C 1 saat)



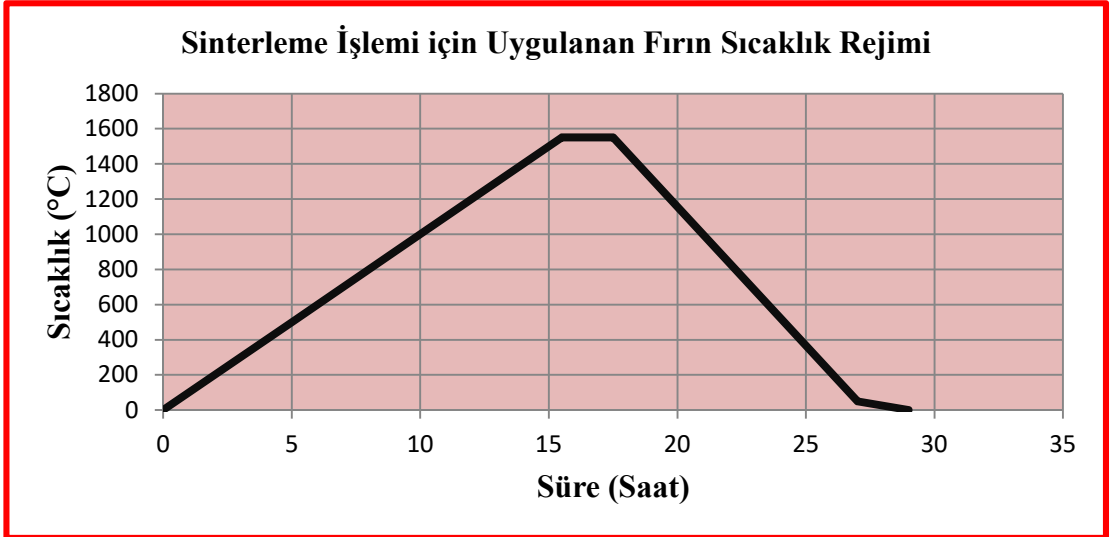
Şekil 3.20 İkinci sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1550°C 1 saat)



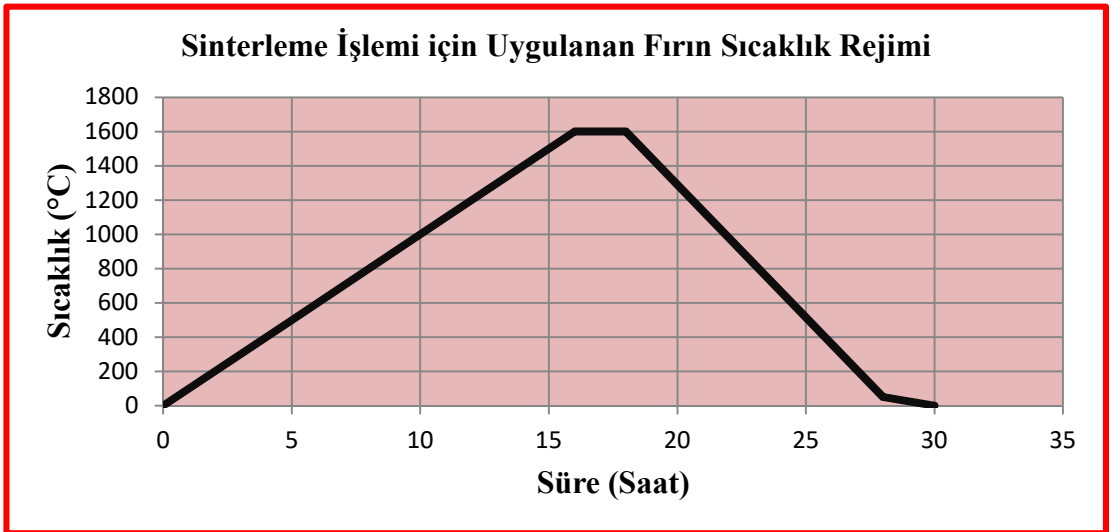
Şekil 3.21 Üçüncü sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1600°C 1 saat)



Şekil 3.22 Dördüncü sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1500°C 2 saat)



Şekil 3.23 Beşinci sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1550°C 2 saat)



Şekil 3.24 Altıncı sinterleme işleminde uygulanan fırın rejimi (1600°C 2 saat)

3.1.4. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçülmesi

Sinterlenmiş numunelerin ağırlık ölçümlerinden sonra %teorik yoğunluğunu hesaplamak için Arşimet (Archimedes) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem sinterleme işlemi sonrası malzemedeki tanecikler arasında kalan açık porozite miktarlarının suyun kaldırma kuvvetini kullanarak hesaplama prensibine dayanmaktadır.

Bu aşamada öncelikle cam beherler yeterince saf suyla doldurularak numuneler içerisine koyulmuştur. Ayrıca numunelerin içerisindeki gözeneklere daha iyi su girebilmesi için manyetik balık kullanılmıştır. Manyetik balık numunelere çarparak titreşim oluşturmaktadır. Sonraki aşamada cam beherin ağzı alüminyum folya ile kapatılıp buhar çıkışı için küçük bir delik açılmıştır. Daha sonra cam beher 4 saat boyunca ocakta kaynatılmıştır. Numuneleri kaynatmak için kullanılan ocak Şekil 3.25’de verilmiştir. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra numuneler biraz soğuduktan sonra beherlerden çıkarılarak, hazırlanan tartım düzeneğinde hassas terazide ağırlık ölçümüne geçilmiştir. Ağırlık ölçümü için kullanılan düzenek Şekil 3.26’da verilmiştir. Numunelerin saf su doldurulmuş beher içerisindeki askıdaki ağırlığı tartılmıştır. Askıda ağırlığı tartılan numunenin üzerinde ıslaklığı gidermek amacıyla hafif şekilde peçete ile kurularak havadaki yağ ağırlığı tartılmıştır. Ağırlık ölçüm sonuçlarına göre açık porozite, su emme, bulk yoğunluğu ve %teorik yoğunluk için aşağıda verilen formüllerden kullanılmıştır.

W_S = Kaynatılan numunenin saf su içerisindeki ağırlığı

W_K = Numunenin kuru ağırlığı

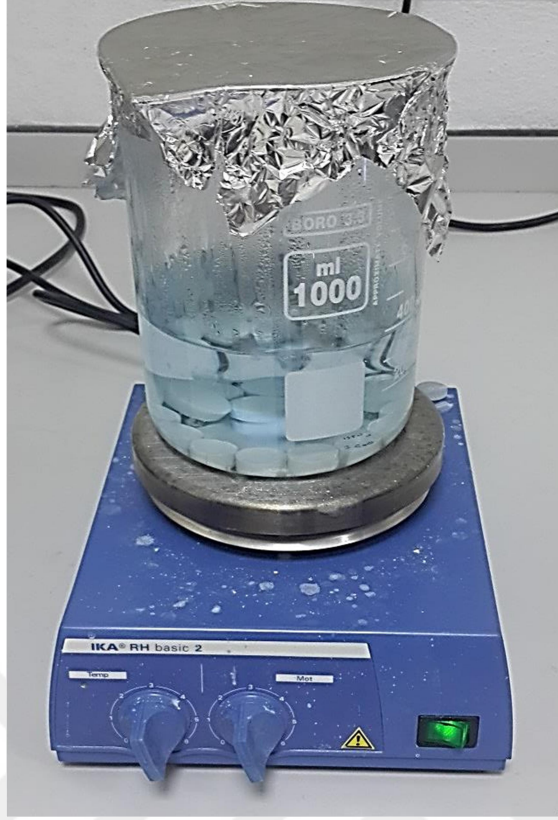
W_D = Numunenin havadaki yağ ağırlığı

$$\text{Su Emme (\%)} = \frac{W_K - W_S}{W_K} \times 100 \quad (3.1)$$

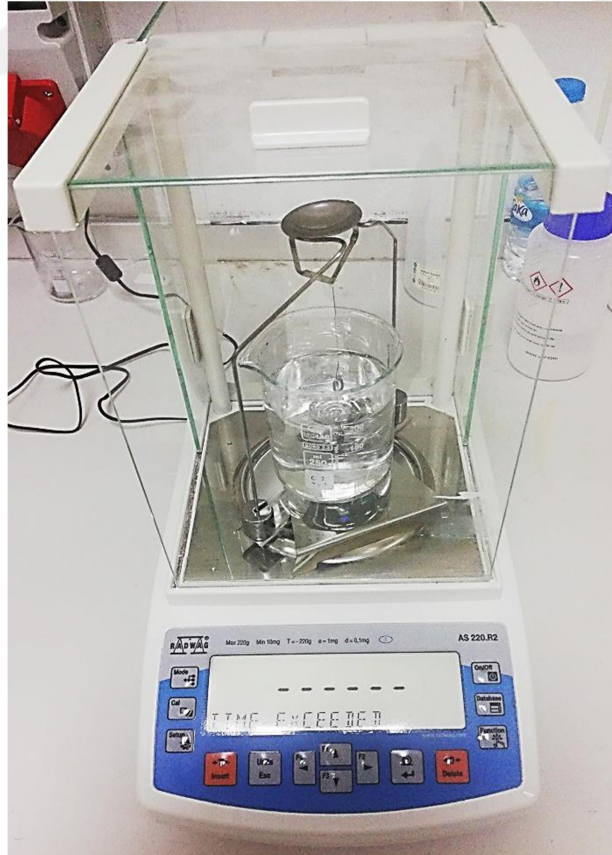
$$\text{Açık Porozite(\%)} = \frac{W_D - W_K}{W_D - W_S} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Bulk Yoğunluk} = \frac{W_K}{W_D - W_S} \quad (3.3)$$

$$\% \text{ Teorik Yoğunluk} = \frac{\text{Bulk Yoğunluk}}{\text{Teorik Yoğunluk}} \times 100 \quad (3.4)$$



Şekil 3.25 Yoğunluk ölçümü için numunelerin kaynatıldığı ocak



Şekil 3.26 Numunenin yaş ve askıdaki ağırlık ölçümlerinin yapıldığı hassas terazi

3.1.5. Sinterlenmiş numunelerin kalıplanma ve parlatma süreci

Sinterlenmiş numuneler sertlik, tokluk, XRD, TEM gibi analiz işlemlerine hazırlamak amacıyla bakalit kalıplama ve parlatma işlemlerine geçilmiştir. Kalıplama numunelerin elle tutulmasını kolaylaştırmak ve zımparalama-parlatma işlemi sırasında otomatik parlatma cihazlarına standart büyüklükte numune yerleştirmek için yapılır. Kalıplamanın diğer bir faydası da parlatma işlemi sırasında aşındırıcı tozların numune üzerinden temizlenmesinde kolaylık sağlamasıdır. Aşındırıcı tozların numune üzerinde kalması bir sonraki parlatma işlemi sırasında yüzeyde istenmeyen çiziklerin oluşmasına sebep olur. Kalıplama işleminde soğuk kalıplama ve sıcakta-basınç altında kalıplama olmak üzere iki yöntem vardır. Bu deney çalışmasında soğuk kalıpla tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemde reçine, hızlandırıcı ve sertleştirici kullanılır. Belirli oranlarda karıştıran karışım plastik kalıp içerisine yerleştirilen numunelere dökülür. Bu amaçla her numune için 20 ml hacminde kalıplama reçinesi kullanılmıştır. Kullanılan reçine oranına bağlı olarak 1/20 oranında sertleştirici kimyasal madde ilave edilmiştir. Reçine ilave edilerek kalıplara alınmış numuneler Şekil 3.27’de verilmiştir. Karışım oda sıcaklığında egzotermik polimerizasyona uğrayarak katılaşır. Kalıplara dökülen sıvı haldeki reçinenin sertleşme süreci ortalama 30 dakika sürmektedir. Kalıplardan çıkarılan bakalit halindeki numuneler Şekil 3.28’de verilmiştir. Katılaştıran numuneler kalıplardan çıkarılarak daha sonraki süreç olan parlatma işlemine geçilmiştir.

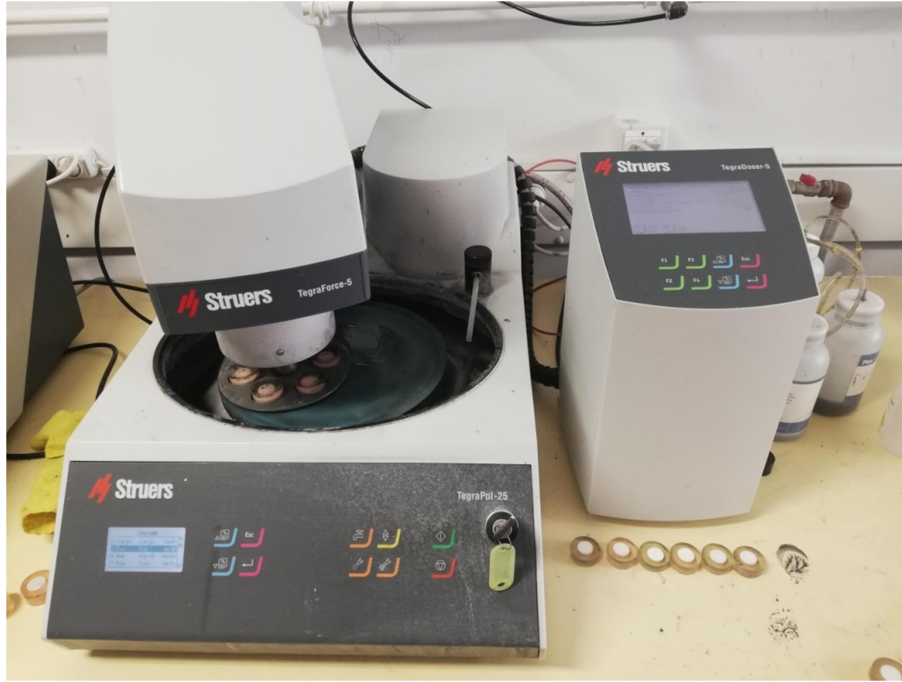


Şekil 3.27 Reçine ilave edilmiş kalıpların görüntüsü



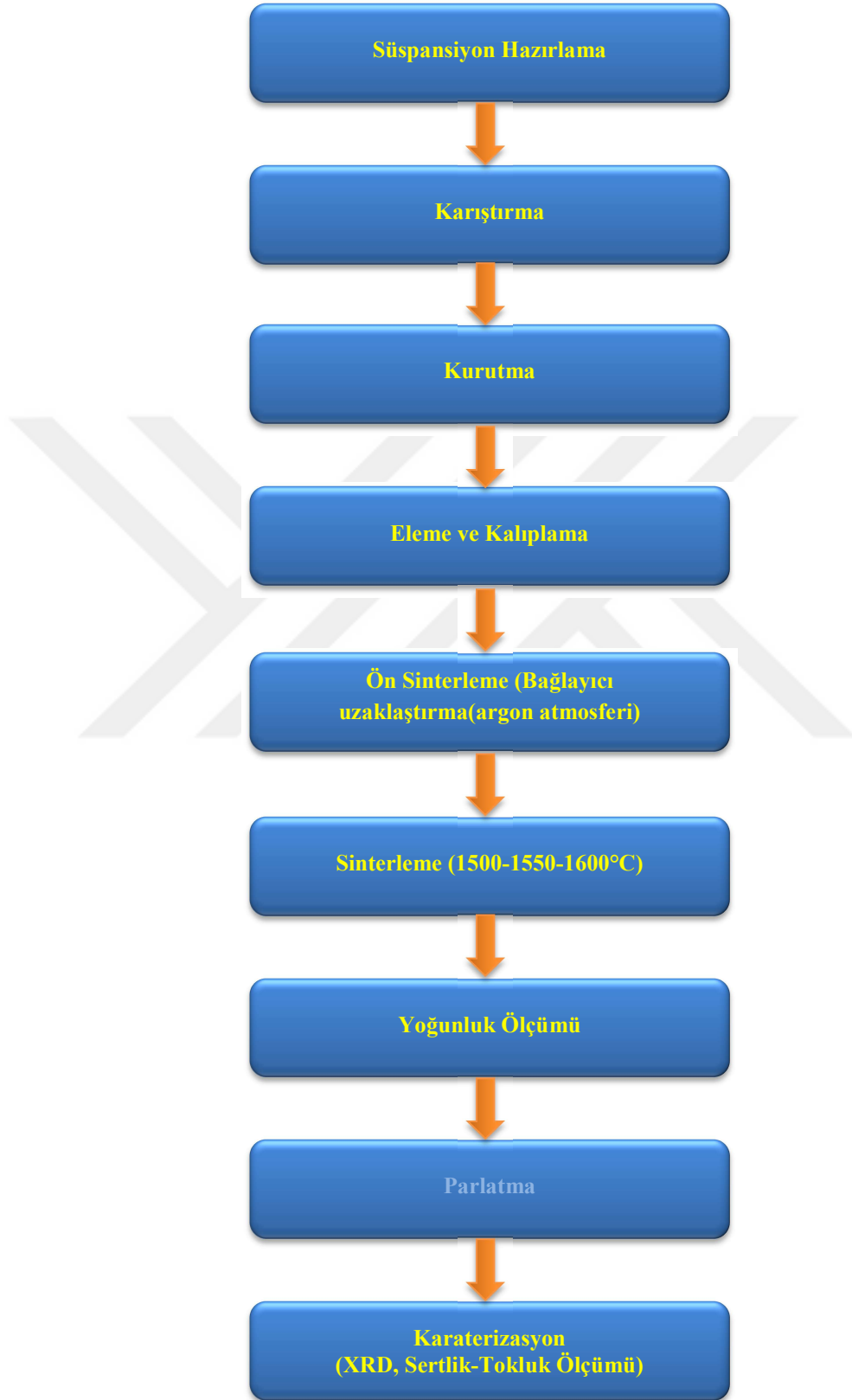
Şekil 3.28 Kalıptan çıkarılmış bakalit halindeki numuneler

Parlatma işlemi numunelerin analizi için önemli bir işlem basamağıdır. Parlatma işlemi genel olarak 4 kademedен oluşur. Her kademedе kalından inceye doğru aşındırıcı kullanılır. Bu şekilde son kademedе mümkün oldukça pürüzsüz (ayna görüntüsü) bir yüzeyin elde edilmesi amaçlanır. Parlatmada kullanılacak aşındırıcıların seçiminde parlatılacak numune cinsine dikkat etmek gerekir. Aşındırıcıların büyüklük-küçüklük değeri mikron seviyesinden ifade edilir. Parlatma işleminin ilk iki aşaması kaba zımpara ve ince zımpara işlemlerinden oluşur. Üçüncü ve dördüncü aşaması ise kaba parlatma ve son parlatma işleminden oluşmaktadır. Parlatma işleminde özellikle her kademe geçişinde numunenin ve ellerin yıkanarak temizlenmesine özen gösterilmelidir. Ayrıca her kademedeki parlatma işlemi bir önceki sürenin en az iki katı olacak şekilde seçilmesi gerekir. Bu hususlar dikkate alınarak, hazırlamış olduğumuz numuneler kaba zımpara işleminde 150 mikronluk aşındırıcıda 3 dakika süre ile aşındırılmıştır. İnce zımpara kademesinde 800 mikronluk aşındırıcıda 6 dakika aşındırma işlemi uygulanmıştır. Kaba parlatma işlemi 0,9 micron elmas parçacıklı yağ 4 dakika, son parlatmada 0,3 mikron elmas parçacıklı yağ 8 dakika uygulanarak parlatma işlemi tamamlanmıştır. Parlatma işleminde kullanılan Struers marka TegraForce-5 model cihaz Şekil 3.29’da verilmiştir. Numunelerin parlatma işlemi tamamlandıktan sonra karakterizasyon aşamasına geçilmiştir.



Şekil 3.29 Parlatma işleminde kullanılan cihaz

Bu tez çalışmasında ATZ-TiB₂ kompozit malzeme üretim sürecinde izlenen işlem sırasına ait akış şeması Şekil 3.30'da verilmiştir.



Şekil 3.30 ATZ-TiB₂ kompozit malzeme üretimi prosesinde izlenen sıra

3.2. Deneyde Uygulanan Test ve Analizler

3.2.1. Sertlik ve tokluk ölçümü

Malzemelerde sertlik, yüzeyin kalıcı olarak şekil değiştirmeye göstermiş olduğu zorluk(direnç) veya malzemenin çizilmeye karşı göstermiş olduğu direnç olarak tanımlanabilir. Bir başka deyişle malzemenin belirli bir bölgesine uygulanan batma kuvvetine karşı malzemenin göstermiş olduğu direnç olarak da tanımlanabilir.

Sertlik ölçme yöntemi olarak ilk başlarda Mohs skalası kullanılması karşın artık günümüzde Vickers, Tukon, Knoop ve Rockwell yöntemleri kullanılmaktadır. Sertlik ölçme teknikleri genel olarak malzemenin yüzeyine uygulanan kuvvetin malzemenin yüzeyinde oluşturduğu etkiyi ölçmeye dayanır (Palacı, 2001).

Sertlik değeri, malzemenin hangi amaçla kullanılabileceğini, işlenebilirliği ve şekillendirilebilirliği hakkında bilgi verir. Çok sert bir malzemenin işlenmesi ve şekillendirilmesi oldukça zordur. Bir malzemenin sertliği birçok faktörden etkilenebilir. Örneğin sıcaklık artışı ile malzemenin tane boyutunda büyümeye ve esneklik katsayısında azalmaya sebep olacağından malzemenin sertliğinde de azalma meydana gelir. Diğer bir faktörde malzemenin yapısındaki gözenek miktarıdır. Malzemedeki gözenek miktarındaki artış sertlik değerinde azalmaya sebep olur.

Bu deney çalışmasında sertlik değerleri ölçümü için malzemenin yapısına da uygun olan Vickers tekniği kullanılmıştır. Vickers tekniği yönteminde sertlik, malzemenin yüzeyine tabanı kare olan piramit şeklinde elmas bir ucun belirli bir süre boyunca belirli bir yük altında batırılması ve yük kaldırıldıktan sonra meydana gelen izin köşegenlerinin ölçülmesi ile hesaplanır. Meydana gelen iz taban köşegeni olan kare bir piramit şeklindedir. Vickers sertlik değeri, kg olarak ifade edilen uygulanan deney yükünün mm^2 olarak ifade edilen izin alanına bölümü ile hesaplanır. Vickers tekniğine ait görsel Şekil 3.31'de verilmiştir.

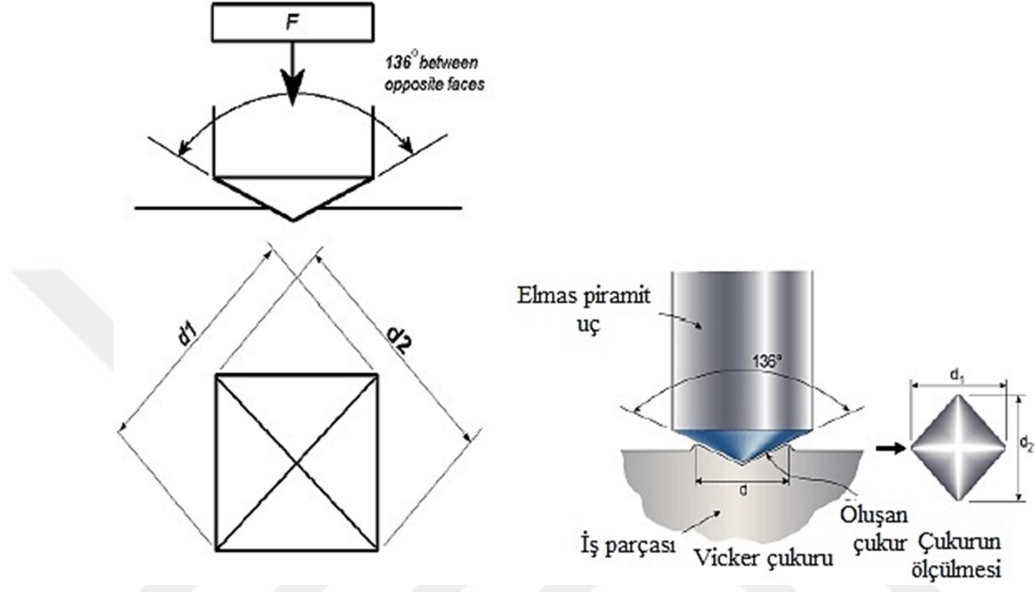
Sertlik değeri ölçümünde Emco Test M1C 010 cihazı kullanılmıştır. Ölçüm yapılacak numuneler bakalit kalıba alınıp parlatıldıktan sonra pürüzsüz hale getirilerek 30 kg yük altında (HV 30) numunelerin sertlik değerleri ölçülmüştür. Sertlik ölçümü yapılırken uygulanan yükün numuneye dik olarak uygulanmasına ve numunede oluşturulacak izin kenarlara çok yakın olmamasına dikkat edilmiştir. Sertlik değerleri hesabında denklem 3.5 kullanılmıştır. Sertlik ölçümünde kullanılan cihaz Şekil 3.32'de verilmiştir.

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (3.5)$$

HV= Vickers sertlik değeri (N/mm²)

F= Uygulanan test yükü (N)

d= İzin alanı (mm²)

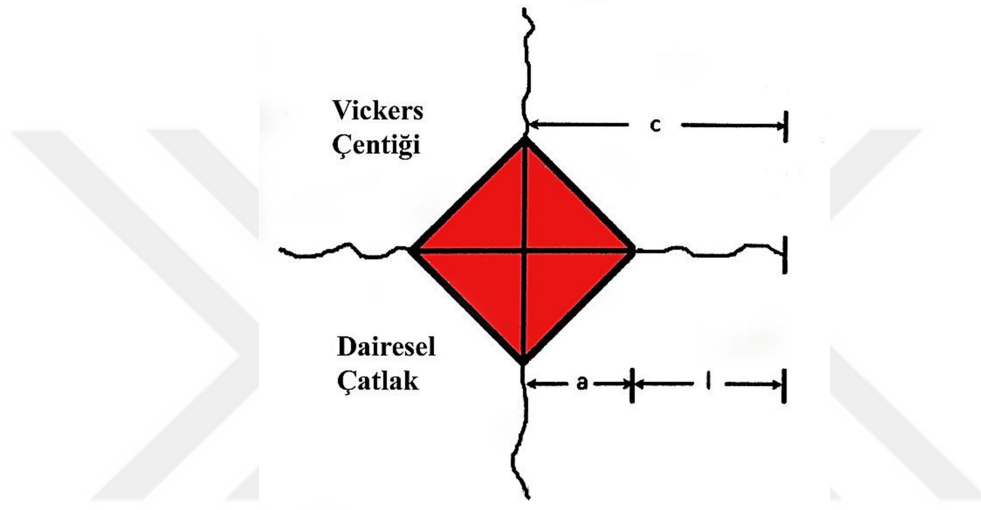


Şekil 3.31 Vickers Sertlik lmnde yüzeye batırılan ucun oluşturduğu iz



Şekil 3.32 Sertlik lmnde kullanılan Emco Test M1C 010 model cihaz

Kırılma tokluğu, malzemede meydana gelebilecek bir çatlağın ilerlemesine engel olmak amacıyla göstermiş olduğu dirençtir. Kırılma tokluğunun belirlenmesinde “Vickers İndentasyonu” ile elde edilen izler kullanılmıştır. Elmas piramit ucu, epoksi reçine ile kalıba alındıktan sonra parlatılan numunelerin yüzeyine 30 kg yük 10 saniye süreyle uygulanmıştır. Numunenin yüzeyinde oluşan piramit şeklindeki izin köşelerinde meydana gelip ilerleyen çatlakların boyutu hesaplanmıştır. Numunenin tokluk değeri için malzemede oluşan Şekil 3.33’de gösterilen mikro çatlakların boyları ölçülerek denklem 3.5’de verilen Niihara formülü kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.33 Tokluk ve sertlik ölçümleri için indent görüntüsü

$$K_{IC} = 0.018 \cdot H \cdot a^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{0.4} \cdot \left(\frac{a}{c} - 1\right)^{-1/2} \quad (3.5)$$

3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analiz süreci

Doğada birçok madde bileşik halinde ve büyük bir çoğunluğu yaklaşık %95'e yakını kristal yapıda bulunur. Bunun için maddelerin bileşik halindeki durumunu veya onu oluşturan elementleri bilmeye ihtiyaç vardır. Bu analiz yöntemi bir maddenin karakteristiğini içeren kırınım desenine dayanır. Kırınım ise, üzerine düşen elektromanyetik radyasyonun dalga boyuyla uyumlu farklı geometrik varyasyonlar içeren periyodik yapılara çarpması sonucu gözlenen bir etkidir.

XRD metodu, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, aynı mertebedeki dalga boyuna sahip X-ışını dalgalarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. X-ışınları ile etkileşen her bir kristal faz, kendi

yapısına özgü olacak şekilde X-ışını kırınım deseni oluşturur ve bu desenler sanki bir parmak izi gibi o kristali tanımlar. XRD metodu, analiz aşamasında numuneye hiçbir şekilde zarar vermez ve çok az miktarda numunelerin bile analizi yapılabilmesine imkan sağlar (<http://daytam.atauni.edu.tr/cihaz/jsr-inkubator>).

X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, bu katı yüzeyden geliş açılarıyla yansımaya uğrarlar ve kristal yapıdaki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılıma yani kırınıma uğrarlar. Bu ışınların kristal yapıdaki kırınımı Bragg kanunu ile açıklanabilir. Bragg yasasına ait görsel Şekil 3.34'de verilmiştir. Bragg yasasının formülü denklem 3.6'da verilmiştir.

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.6)$$

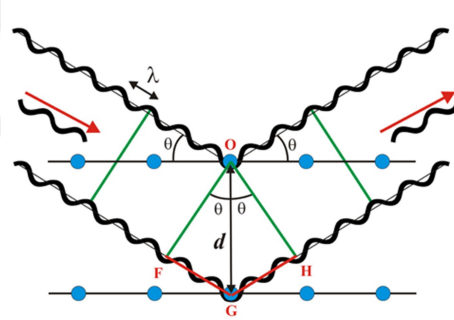
Burada;

n: Kırınım sabiti

λ : Dalga boyu

d: Kafes aralığı

θ : Kırılma açısı olarak ifade edilir.



Şekil 3.34 Bragg yasası (http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html)

XRD analizi öncesi doğru sonuçlar elde edebilmek için pelet şeklindeki numuneler epoksi reçine kalıbına alınıp yüzey temizlendikten ve parlatıldıktan sonra epoksi kalıptan çıkarılarak temizlenmiş pürüzsüz yüzey kullanılarak analiz yapılmıştır.

XRD ölçümleri Şekil 3.35'de verilen Rigaku Miniflex600 marka cihaz kullanılarak 5° ile 80° arasında alınmıştır. Ölçümler 2°/dk. tarama hızı ve 0,02 ölçüm adımı ile gerçekleştirilmiştir. Zirkonyanın kristal piklerinin 70-80 derece arasında karakteristik olması ve düşük şiddet göstermesi sebebiyle ölçümler ayrıca 70°-80° aralığında 0,5°/dk. ölçüm hızında ve 0,01 ölçüm adımında detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.35 X-ışını kırınımı (XRD) analizi için kullanılan cihaz

3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM mikroyapı analizi prensip olarak, elektron tabancasından çıkan elektronların yüksek voltajla hızlandırılarak numune üzerine odaklandırılması suretiyle numune yüzeyinin taratılması esasına dayanır. Numune yüzeyindeki atomlarla elektronların etkileşimi sonucunda oluşan etkiler detektörler vasıtasıyla toplanır ve elde edilen sinyaller bilgisayar ekranına aktarılmak suretiyle görüntü elde edilir. Numunelerin SEM mikroyapı analizinde, temel olarak 5-30 keV arasındaki hızlandırma voltajları kullanılmıştır. Kimyasal analiz yönteminde enerji saçınımlı x-ışını (EDS) tekniği kullanılmıştır. EDS tekniği, atomlara çarpan elektronların atomun cinsine göre ışının yayılması prensibine dayanır. Bu yöntem ile numunelerde bulunan elementler hakkında detaylı bilgi elde edilmektedir.

4.BULGULAR

4.1. Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri

Sinterleme işlemi sonrası yoğunluk ölçümlerinden elde edilen değerler Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Hazırlanan numunelerin yoğunluk değerleri (1500-1550-1600°C 1saat)

No	Numune Adı	Kuru Ağırlık	Yaş Ağırlık	Askıda Ağırlık	Bulk Yoğunluk	% Açık Porozite	Su emme	Teorik Yoğunluk	Deneyisel Yoğunluk (%)
1	Referans-1-1500°C-1saat	6,5794	6,6058	5,4568	5,7261967	2,2977	0,4013	5,851	97,8670
2	Referans-2-1500°C-1saat	6,5284	6,5614	5,4013	5,6274459	2,8446	0,5055	5,851	96,1792
3	%0,5TiB ₂ -1-1500°C-1saat	6,5954	6,6027	5,4189	5,5713803	0,6167	0,1107	5,841	95,3840
4	%0,5TiB ₂ -2-1500°C-1saat	6,5726	6,5815	5,4298	5,7068681	0,7728	0,1354	5,841	97,7036
5	%1TiB ₂ -1-1500°C-1saat	6,557	6,5793	5,3992	5,5563088	1,8897	0,3401	5,832	95,2728
6	%1TiB ₂ -2-1500°C-1saat	6,5667	6,5888	5,3967	5,5085144	1,8539	0,3365	5,832	94,4533
7	%1,5TiB ₂ -1-1500°C-1saat	6,572	6,6012	5,4111	5,522225	2,4536	0,4443	5,825	94,8021
8	%1,5TiB ₂ -9-1500°C-1saat	6,6109	6,6268	5,3948	5,3659903	1,2906	0,2405	5,825	92,1200
9	%2TiB ₂ -2-1500°C-1saat	5,08	5,1155	4,1612	5,3232736	3,7200	0,6988	5,816	91,5281
10	%2TiB ₂ -9-1500°C-1saat	6,6313	6,6897	5,4304	5,265862	4,6375	0,8807	5,816	90,5410
11	Referans-3-1550°C-1saat	6,4663	6,4865	5,3258	5,5710347	1,7403	0,3124	5,851	95,2151
12	Referans-4-1550°C-1saat	6,5433	6,5616	5,4011	5,6383455	1,5769	0,2797	5,851	96,3655
13	%0,5TiB ₂ -3-1550°C-1saat	6,5213	6,5399	5,3524	5,4916211	1,5663	0,2852	5,841	94,0185
14	%0,5TiB ₂ -4-1550°C-1saat	6,6132	6,6287	5,4305	5,5192789	1,2936	0,2344	5,841	94,4920
15	%1TiB ₂ -3-1550°C-1saat	6,6361	6,6657	5,4509	5,4627099	2,4366	0,4460	5,832	93,6679
16	%1TiB ₂ -4-1550°C-1saat	6,6611	6,6872	5,4554	5,4076149	2,1189	0,3918	5,832	92,7232
17	%1,5TiB ₂ -3-1550°C-1saat	6,28	6,3291	5,2012	5,5678695	4,3532	0,7818	5,825	95,5857
18	%1,5TiB ₂ -4-1550°C-1saat	6,561	6,5911	5,357	5,3164249	2,4390	0,4588	5,825	91,2691
19	%2TiB ₂ -3-1550°C-1saat	5,05	5,0815	4,1823	5,6161032	3,5031	0,6238	5,816	96,5630
20	%2TiB ₂ -4-1550°C-1saat	5,22	5,2612	4,2789	5,3140588	4,1942	0,7893	5,816	91,3696
21	Referans-5-1600°C-1saat	6,6109	6,6581	5,4663	5,5469877	3,9604	0,7140	5,851	94,8041
22	Referans-6-1600°C-1saat	6,4451	6,4762	5,325	5,5985928	2,7015	0,4825	5,851	95,6861
23	%0,5TiB ₂ -5-1600°C-1saat	6,5398	6,5832	5,4017	5,5351672	3,6733	0,6636	5,841	94,7640
24	%0,5TiB ₂ -6-1600°C-1saat	6,5565	6,5943	5,4094	5,5333783	3,1901	0,5765	5,841	94,7334
25	%1TiB ₂ -5-1600°C-1saat	6,6182	6,6669	5,4253	5,3303802	3,9224	0,7358	5,832	91,3988
26	%1TiB ₂ -6-1600°C-1saat	6,6233	6,6672	5,4306	5,3560569	3,5501	0,6628	5,832	91,8391
27	%1,5TiB ₂ -5-1600°C-1saat	6,24	6,2737	5,0849	5,2489906	2,8348	0,5401	5,825	90,1114
28	%1,5TiB ₂ -6-1600°C-1saat	6,12	6,1534	5,0521	5,5570689	3,0328	0,5458	5,825	95,4003
29	%2TiB ₂ -5-1600°C-1saat	4,7907	4,8213	3,9712	5,6354547	3,5996	0,6387	5,816	96,8957
30	%2TiB ₂ -6-1600°C-1saat	5,51	5,539	4,5084	5,3464002	2,8139	0,5263	5,816	91,9257

Tablo 4.2 Hazırlanan numunelerin yoğunluk değerleri (1500-1550-1600°C 2 saat)

No	Numune Adı	Kuru Ağırlık	Yaş Ağırlık	Askıda Ağırlık	Bulk Yoğunluk	Açık Porozite	Su emme	Teorik Yoğunluk	Deneyisel Yoğunluk (%)
1	Referans-8-1500°C-2saat	6,3521	6,3802	5,275	5,7474665	2,5425	0,4424	5,851	98,2305
2	Referans-9-1500°C-2saat	6,3036	6,3273	5,2352	5,7719989	2,1701	0,3760	5,851	98,6498
3	0,5TiB ₂ -8-1500°C-2saat	6,5777	6,5869	5,4127	5,6018566	0,7835	0,1399	5,841	95,9058
4	0,5TiB ₂ -9-1500°C-2saat	6,4	6,4143	5,2837	5,6607111	1,2648	0,2234	5,841	96,9134
5	1TiB ₂ -8-1500°C-2saat	6,5747	6,6177	5,4126	5,4557298	3,5682	0,6540	5,832	93,5482
6	1TiB ₂ -9-1500°C-2saat	6,5356	6,5685	5,3863	5,528337	2,7829	0,5034	5,832	94,7932
7	1,5TiB ₂ -10-1500°C-2saat	6,49	6,5271	5,3905	5,7100123	3,2641	0,5716	5,825	98,0260
8	1,5 TiB ₂ -11-1500°C-2saat	6,3822	6,4173	5,2326	5,3871866	2,9628	0,5500	5,825	92,4839
9	2TiB ₂ -10-1500°C-2saat	6,6292	6,6877	5,4268	5,2575145	4,6395	0,8825	5,816	90,3974
10	2TiB ₂ -11-1500°C-2saat	6,6492	6,7111	5,4466	5,258363	4,8952	0,9309	5,816	90,4120
11	Referans-7-1550°C-2saat	6,5245	6,5297	5,3739	5,6450078	0,4499	0,0797	5,851	96,4794
12	Referans-10-1550°C-2saat	6,52	6,5464	5,4067	5,7208037	2,3164	0,4049	5,851	97,7748
13	0,5TiB ₂ -7-1550°C-2saat	6,5333	6,5527	5,3904	5,6210101	1,6691	0,2969	5,841	96,2337
14	0,5TiB ₂ -10-1550°C-2saat	6,561	6,5937	5,4216	5,5976453	2,7899	0,4984	5,841	95,8337
15	1TiB ₂ -7-1550°C-2saat	6,599	6,6314	5,4258	5,4736231	2,6875	0,4910	5,832	93,8550
16	1TiB ₂ -10-1550°C-2saat	6,5353	6,5839	5,3547	5,3167101	3,9538	0,7437	5,832	91,1644
17	1,5TiB ₂ -7-1550°C-2saat	5,96	5,9746	4,9203	5,6530399	1,3848	0,2450	5,825	97,0479
18	1,5TiB ₂ -8-1550°C-2saat	5,98	6,0075	4,9452	5,6292949	2,5887	0,4599	5,825	96,6403
19	2TiB ₂ -7-1550°C-2saat	4,97	5,0091	4,0963	5,4447853	4,2835	0,7867	5,816	93,6174
20	2TiB ₂ -8-1550°C-2saat	5,4184	5,4609	4,4656	5,4439867	4,2701	0,7844	5,816	93,6036
21	Referans-11-1600°C-2saat	6,4704	6,502	5,3742	5,7371874	2,8019	0,4884	5,851	98,0548
22	Referans-12-1600°C-2saat	6,5133	6,5433	5,4059	5,7264814	2,6376	0,4606	5,851	97,8718
23	0,5TiB ₂ -11-1600°C-2saat	6,5315	6,5794	5,4003	5,5393945	4,0624	0,7334	5,841	94,8364
24	0,5TiB ₂ -12-1600°C-2saat	6,4014	6,4686	5,2737	5,3572684	5,6239	1,0498	5,841	91,7183
25	1TiB ₂ -11-1600°C-2saat	6,6457	6,7195	5,4773	5,3499436	5,9411	1,1105	5,832	91,7343
26	1TiB ₂ -12-1600°C-2saat	6,4792	6,5287	5,3065	5,30126	4,0501	0,7640	5,832	90,8995
27	1,5TiB ₂ -2-1600°C-2saat	5,74	5,8281	4,7947	5,5544804	8,5253	1,5348	5,825	95,3559
28	1,5TiB ₂ -13-1600°C-2saat	6,6055	6,6647	5,4477	5,427691	4,8644	0,8962	5,825	93,1792
29	2TiB ₂ -1-1600°C-2saat	5,21	5,2545	4,2961	5,4361436	4,6432	0,8541	5,816	93,4688
30	2TiB ₂ -12-1600°C-2saat	6,5834	6,6545	5,4373	5,4086428	5,8413	1,0800	5,816	92,9959

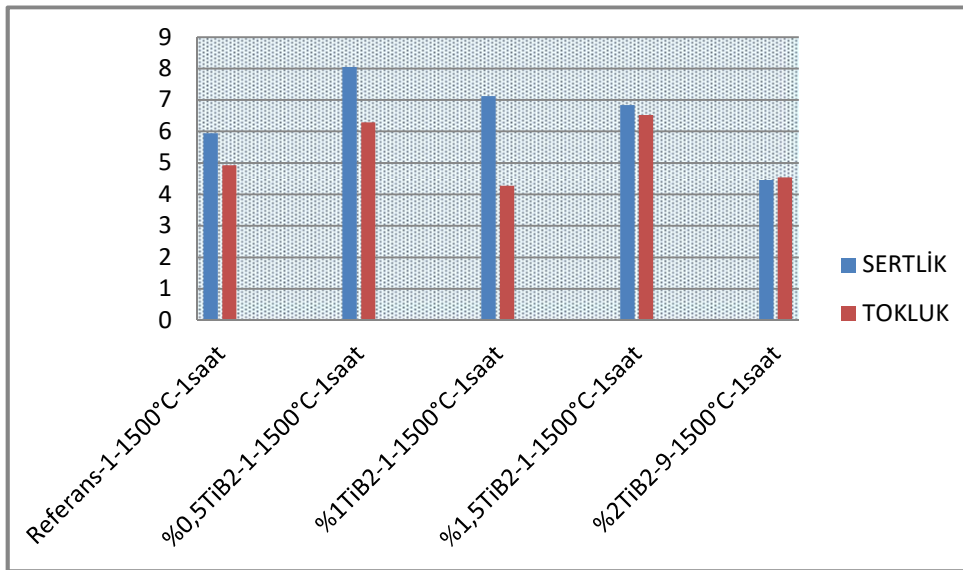
Yoğunluk ölçüm çalışmaları sonrasında farklı sıcaklık ve saatlerde 60 adet numunenin yoğunluk ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde, % teorik yoğunluk değerlerinin en düşük %90,1114, en yüksek 98,6498 olduğu görülmüştür. % teorik yoğunluğun %95 değerinden düşük olması yüzeydeki açık porozite miktarına ve TiB₂ oranının artmasından dolayı sinterleme sonrası numunede görülen çatlaklıklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.2. Sertlik ve Tokluk Ölçümleri

Epoksi reçine kalıba alınan numuneler daha iyi sonuç alabilmek için parlatıldıktan sonra sertlik ve tokluk ölçümüne geçilmiştir. TiB₂ katkı oranının malzemenin mekaniksel özelliklerinden olan sertlik ve tokluk üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sertlik ve tokluk ölçümü 30kg (HV-30) yük uygulanarak yapılmıştır. Bazı numunelere ait sertlik çentik görüntüsü Şekil 4.13 - 4.17 arasında verilmiştir. Ölçüm yapılırken her bir numunenin 3 farklı bölgesine yük uygulayarak değerler alınmış ve ortalaması alınarak gerçek sonuçlar bulunmuştur. Hesaplanan değerler Tablo 4.3-4.14’de verilmiştir. İkinci bir faz olarak katılan TiB₂ oranına bağlı numunelerin sertlik-tokluk grafiği Şekil 4.1-4.12 arasında verilmiştir.

Tablo 4.3 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500°C 1 saat, E=205)

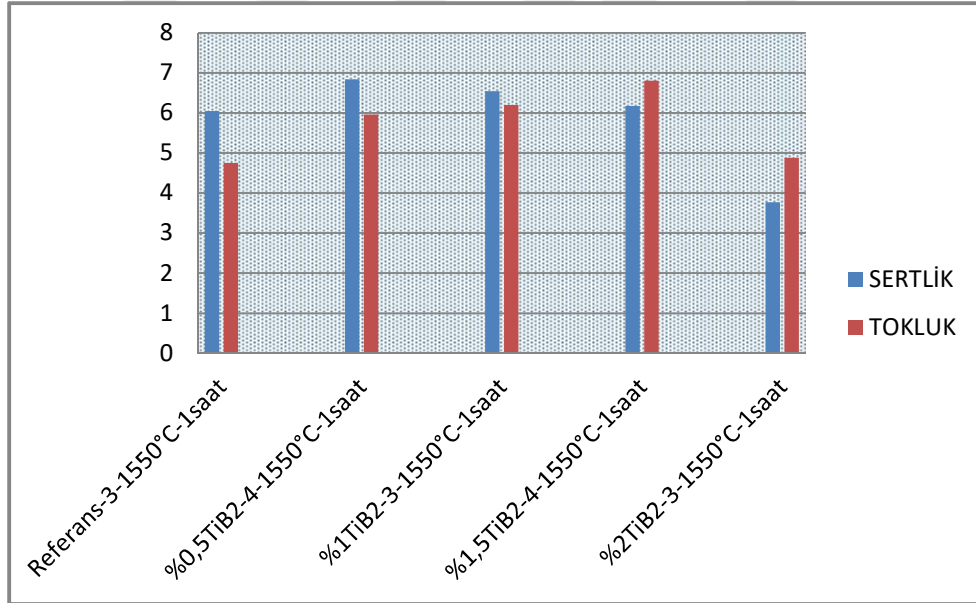
Numune Adı	Uygulanan Yük E Modülü	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortalama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,03	5,95	4,90	4,92
		İndent-2	5,91		5,11	
		İndent-3	5,89		4,76	
%0,5TiB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	8,28	8,05	6,47	6,29
		İndent-2	7,90		6,09	
		İndent-3	7,96		6,32	
%1TiB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,26	7,13	3,77	4,27
		İndent-2	7,15		4,37	
		İndent-3	6,97		4,67	
%1,5TiB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,74	6,84	5,35	6,52
		İndent-2	6,97		6,37	
		İndent-3	6,82		7,85	
%2TiB ₂ -9-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	4,58	4,45	5,03	4,54
		İndent-2	4,36		4,10	
		İndent-3	4,43		4,50	



Şekil 4.1 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1500°C 1 saat, E=205)

Tablo 4.4 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550°C 1 saat, E=205)

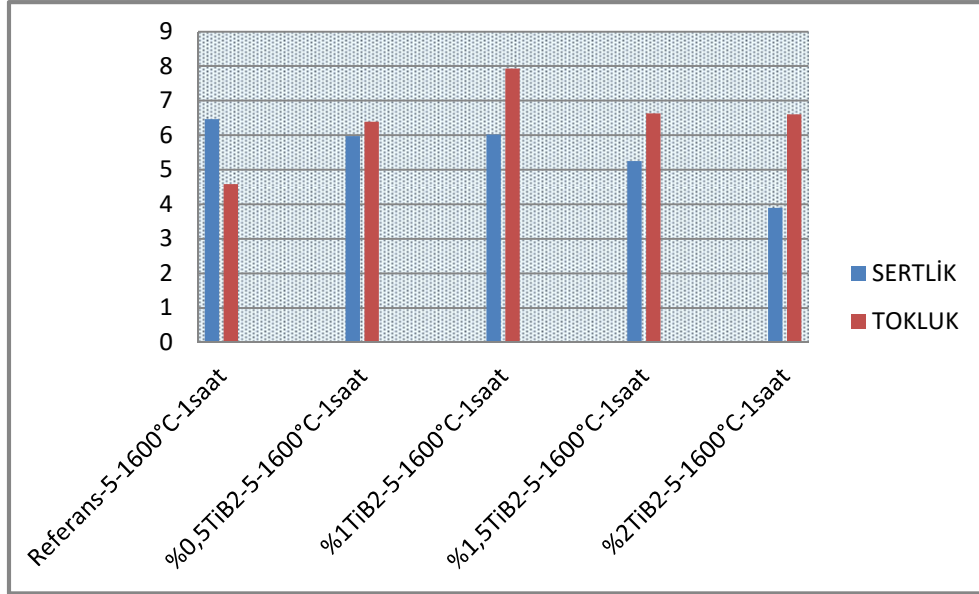
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,65	6,05	4,62	4,75
		İndent-2	5,68		5,07	
		İndent-3	5,81		4,58	
%0,5TiB ₂ -4-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,72	6,84	6,67	5,96
		İndent-2	7,02		5,66	
		İndent-3	6,78		6,55	
%1TiB ₂ -3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,59	6,54	5,41	6,20
		İndent-2	6,53		6,87	
		İndent-3	6,49		6,32	
%1,5TiB ₂ -4-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,10	6,17	6,08	6,80
		İndent-2	6,16		7,30	
		İndent-3	6,25		7,03	
%2TiB ₂ -3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	3,97	3,77	4,80	4,88
		İndent-2	3,86		5,36	
		İndent-3	3,48		4,48	



Şekil 4.2 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1550°C 1 saat, E =205)

Tablo 4.5 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600°C 1 saat, E=205)

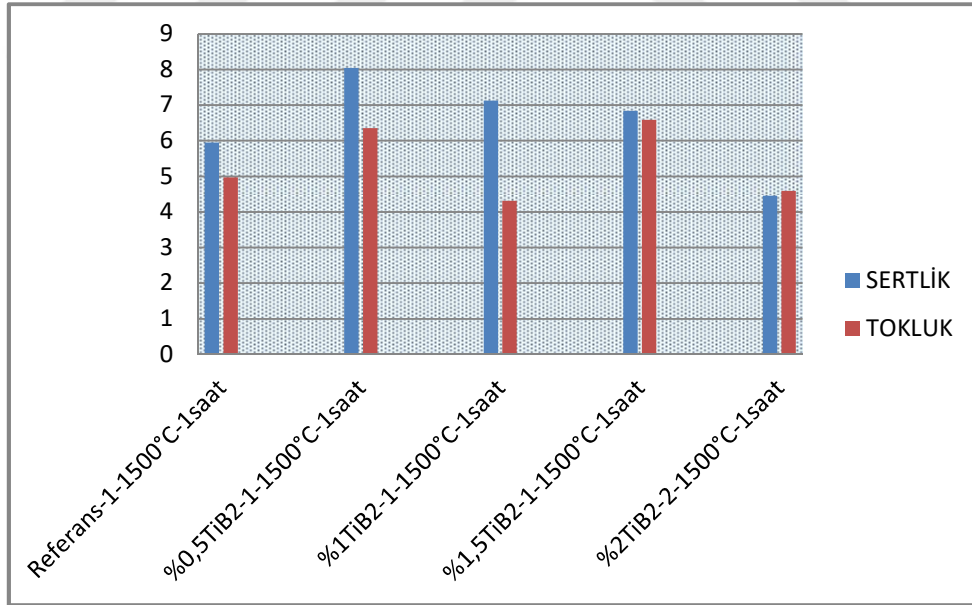
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortlama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,40	6,45	4,33	4,56
		İndent-2	6,65		4,91	
		İndent-3	6,34		4,50	
%0,5TiB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,2	5,97	6,36	6,40
		İndent-2	5,71		5,43	
		İndent-3	5,95		7,39	
%1TiB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,21	6,02	6,31	7,93
		İndent-2	6,02		9,82	
		İndent-3	5,83		7,67	
%1,5TiB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	5,26	5,25	7,03	6,63
		İndent-2	5,17		6,47	
		İndent-3	5,33		6,38	
%2TiB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	3,95	3,89	6,24	6,60
		İndent-2	3,86		7,84	
		İndent-3	3,86		5,73	



Şekil 4.3 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1600°C 1 saat, E =205)

Tablo 4.6 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500°C 1 saat, E=210)

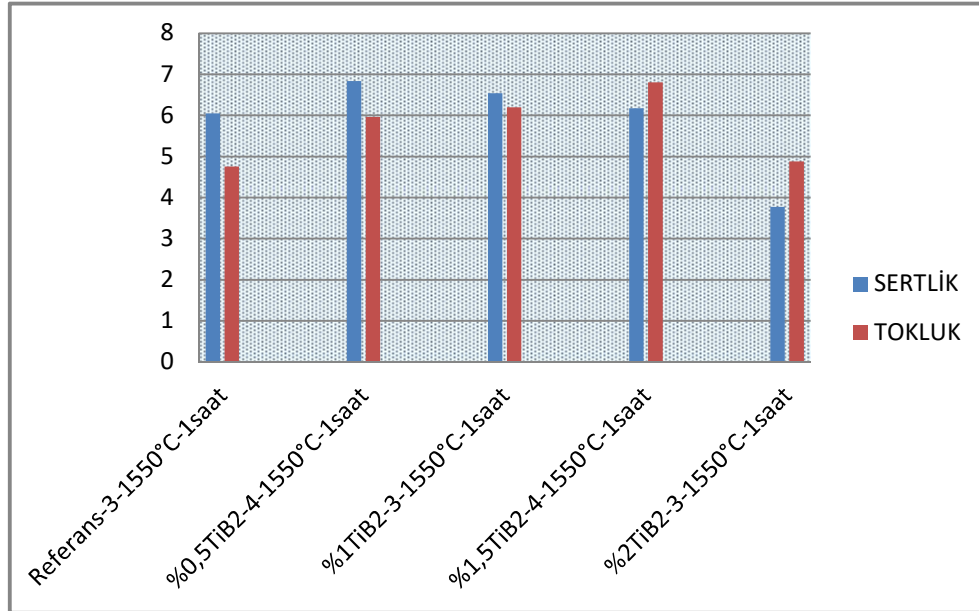
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortlama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,03	5,95	4,95	4,97
		İndent-2	5,91		5,16	
		İndent-3	5,89		4,80	
%0,5TiB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,28	8,05	6,53	6,35
		İndent-2	7,90		6,15	
		İndent-3	7,96		6,38	
%1TiB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	7,26	7,13	3,81	4,31
		İndent-2	7,15		4,41	
		İndent-3	6,97		4,72	
%1,5TiB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,74	6,84	5,40	6,59
		İndent-2	6,97		6,43	
		İndent-3	6,82		7,92	
%2TiB ₂ -2-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	4,58	4,45	5,08	4,59
		İndent-2	4,36		4,14	
		İndent-3	4,43		4,55	



Şekil 4.4 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1500°C 1 saat, E=210)

Tablo 4.7 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550°C 1 saat, E=210)

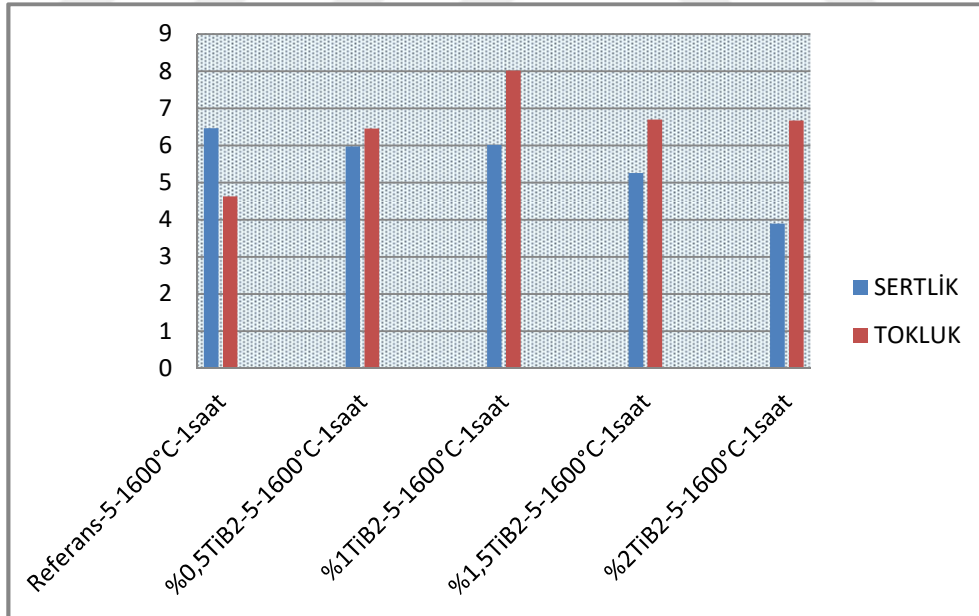
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,65	6,05	4,67	4,80
		İndent-2	5,68		5,12	
		İndent-3	5,81		4,62	
%0,5TiB ₂ -4-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,72	6,84	5,72	6,02
		İndent-2	7,02		5,72	
		İndent-3	6,78		6,62	
%1TiB ₂ -3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,59	6,54	5,47	6,26
		İndent-2	6,53		6,93	
		İndent-3	6,49		6,38	
%1,5 TiB ₂ -4-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,10	6,17	6,14	6,87
		İndent-2	6,16		7,37	
		İndent-3	6,25		7,10	
%2TiB ₂ -3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	3,97	3,77	4,85	4,93
		İndent-2	3,86		5,41	
		İndent-3	3,48		4,52	



Şekil 4.5 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1550°C 1 saat, E=210)

Tablo 4.8 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600°C 1 saat, E=210)

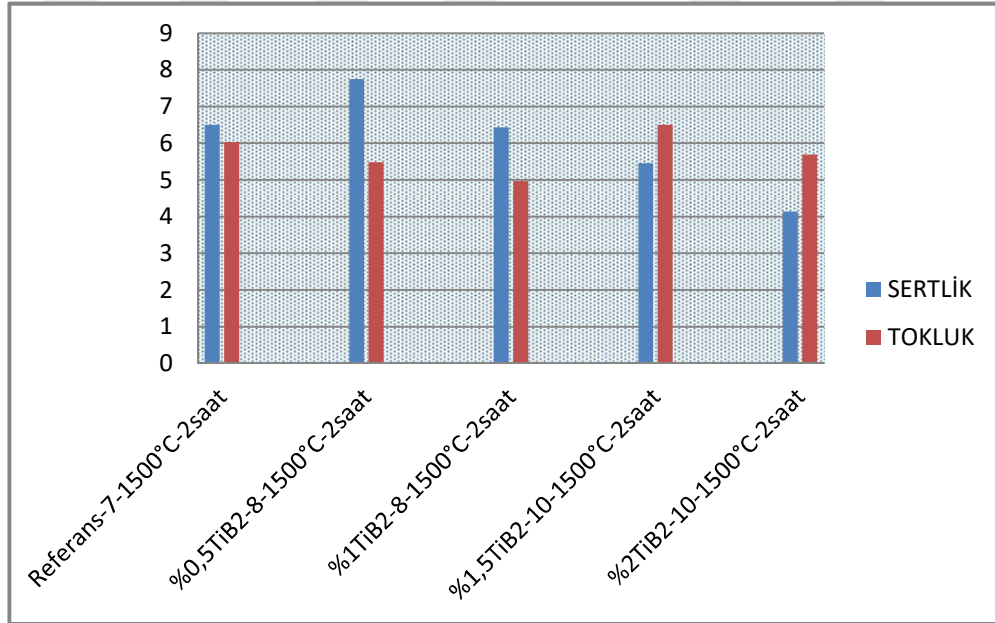
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortlama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,41	6,47	4,37	4,62
		İndent-2	6,65		4,96	
		İndent-3	6,34		4,54	
%0,5 TiB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,25	5,97	6,43	6,46
		İndent-2	5,71		5,48	
		İndent-3	5,95		7,46	
%1TiB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,21	6,02	6,37	8,01
		İndent-2	6,02		9,91	
		İndent-3	5,83		7,75	
%1,5TiB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	5,26	5,25	7,1	6,69
		İndent-2	5,17		6,54	
		İndent-3	5,33		6,44	
%2TiB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	3,95	3,89	6,30	6,67
		İndent-2	3,86		7,91	
		İndent-3	3,86		5,79	



Şekil 4.6 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1600°C 1 saat, E=210)

Tablo 4.9 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500°C 2 saat, E=205)

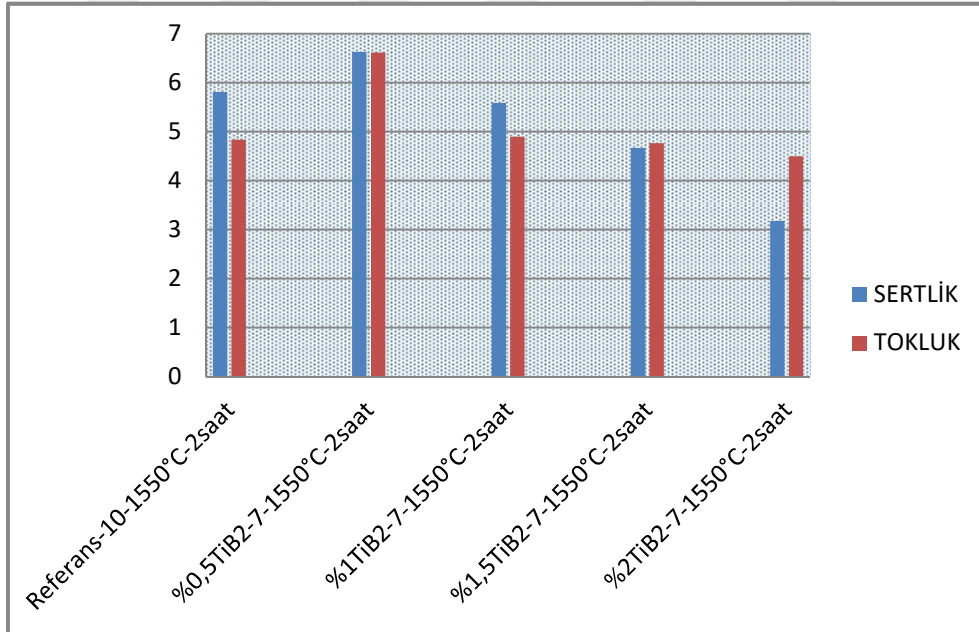
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortalama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-7-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,93	6,50	6,26	6,03
		İndent-2	6,28		6,31	
		İndent-3	6,28		5,52	
%0,5TiB ₂ -8-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,80	7,75	5,56	5,48
		İndent-2	7,35		4,48	
		İndent-3	8,09		6,39	
%1TiB ₂ -8-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,36	6,43	4,54	4,97
		İndent-2	6,52		5,72	
		İndent-3	6,42		4,64	
%1,5TiB ₂ -10-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	5,52	5,46	6,18	6,50
		İndent-2	5,45		5,73	
		İndent-3	5,40		7,59	
%2TiB ₂ -10-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	3,87	4,14	4,91	5,69
		İndent-2	4,27		6,13	
		İndent-3	4,28		6,02	



Şekil 4.7 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1500°C 2 saat, E=205)

Tablo 4.10 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550°C 2 saat, E=205)

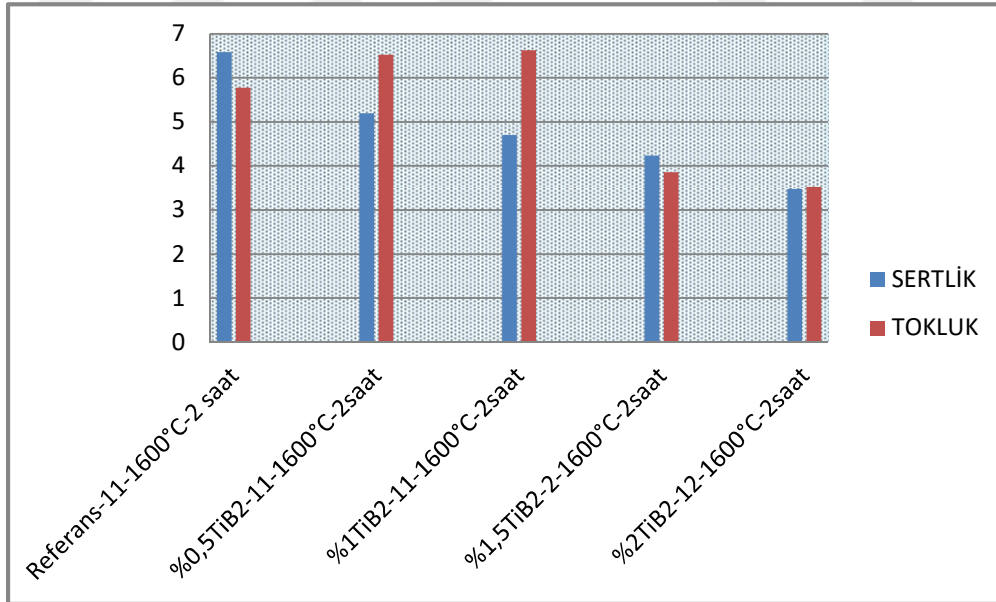
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortalama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-10-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	5,91	5,81	5,07	4,83
		İndent-2	5,91		4,72	
		İndent-3	5,60		4,71	
%0,5TiB ₂ -7-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,99	6,62	7,29	6,61
		İndent-2	6,42		5,50	
		İndent-3	6,46		7,05	
%1TiB ₂ -7-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	5,76	5,58	5,31	4,89
		İndent-2	5,48		4,25	
		İndent-3	5,51		5,12	
%1,5TiB ₂ -7-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	4,71	4,66	4,82	4,77
		İndent-2	4,44		5,18	
		İndent-3	4,84		4,30	
%2TiB ₂ -7-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	3,10	3,18	4,78	4,50
		İndent-2	3,21		4,21	
		İndent-3	3,23		4,50	



Şekil 4.8 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1550°C 2 saat, E=205)

Tablo 4.11 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600°C 2 saat, E=205)

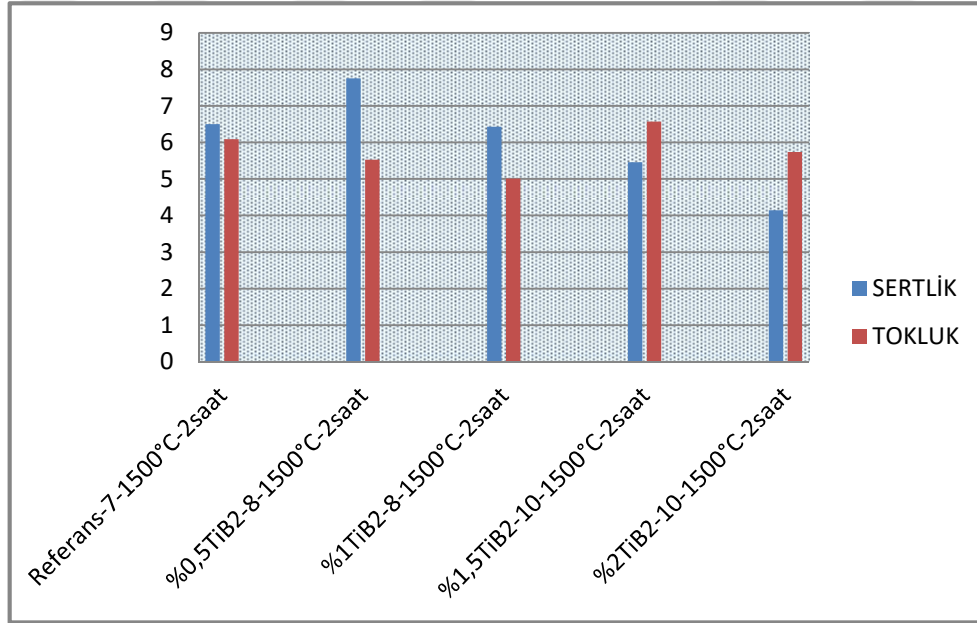
Numune Adı	Uygulanan Yük E Modülü	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortalama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-11-1600°C-2 saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,93	6,58	5,71	5,77
		İndent-2	6,08		5,40	
		İndent-3	5,73		6,21	
%0,5 TiB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	5,16	5,19	7,81	6,52
		İndent-2	5,12		5,49	
		İndent-3	5,30		6,26	
%1 TiB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	4,73	4,70	5,41	6,63
		İndent-2	4,67		6,68	
		İndent-3	4,71		7,79	
%1,5 TiB ₂ -2-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	4,39	4,23	4,28	3,86
		İndent-2	4,11		3,77	
		İndent-3	4,21		3,54	
%2 TiB ₂ -12-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	3,48	3,48	3,34	3,52
		İndent-2	3,41		3,26	
		İndent-3	3,54		3,97	



Şekil 4.9 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1600°C 2 saat, E=205)

Tablo 4.12 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500°C 2 saat, E=210)

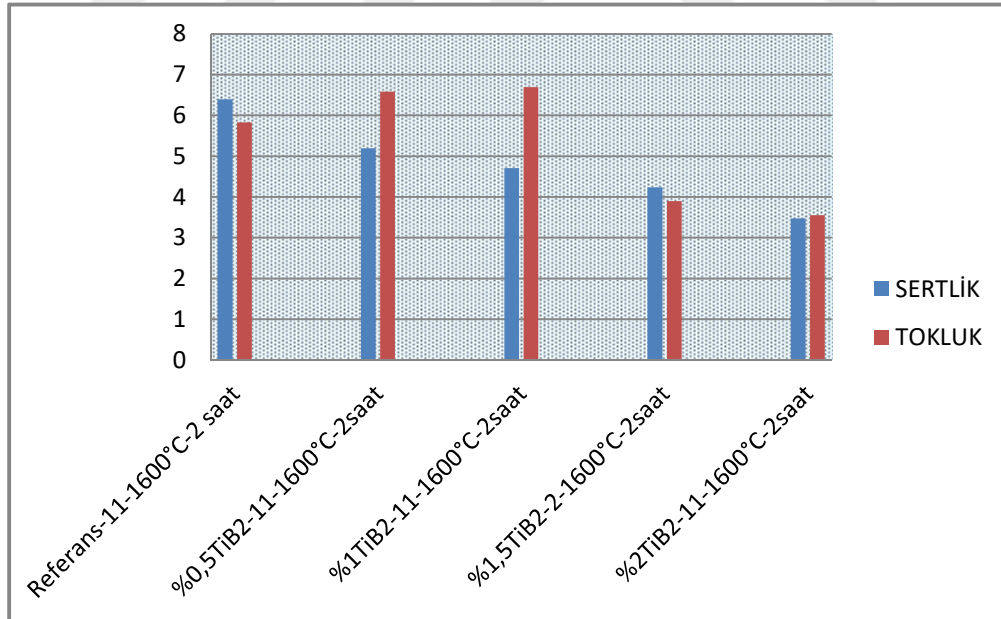
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortalama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-7-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,93	6,50	6,32	6,09
		İndent-2	6,28		6,38	
		İndent-3	6,28		5,57	
%0,5TiB ₂ -8-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	7,80	7,75	5,61	5,53
		İndent-2	7,35		4,53	
		İndent-3	8,09		6,45	
%1TiB ₂ -8-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,36	6,43	4,58	5,02
		İndent-2	6,52		5,78	
		İndent-3	6,42		4,69	
%1,5TiB ₂ -10-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	5,52	5,46	6,24	6,57
		İndent-2	5,45		5,79	
		İndent-3	5,40		7,67	
%2TiB ₂ -10-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	3,87	4,14	4,96	5,74
		İndent-2	4,27		6,19	
		İndent-3	4,28		6,08	



Şekil 4.10 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1500°C 2 saat, E=210)

Tablo 4.13 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550°C 2 saat, E=210)

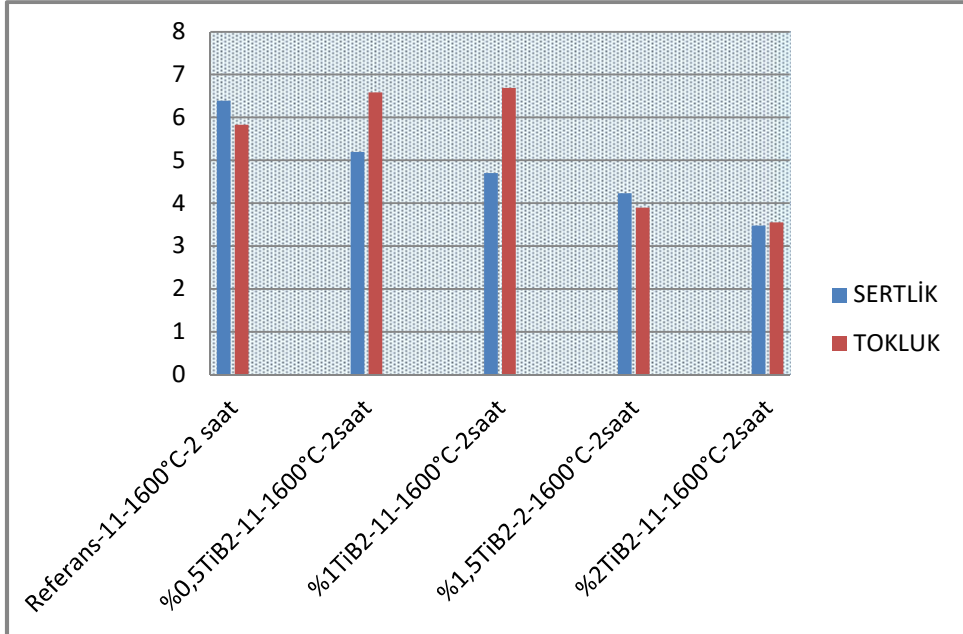
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortalama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-10-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	5,91	5,81	5,12	4,88
		İndent-2	5,91		4,77	
		İndent-3	5,60		4,76	
%0,5TiB ₂ -7-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,99	6,62	7,36	6,68
		İndent-2	6,42		5,55	
		İndent-3	6,46		7,12	
%1TiB ₂ -7-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	5,76	5,58	5,36	4,94
		İndent-2	5,48		4,29	
		İndent-3	5,51		5,16	
%1,5TiB ₂ -7-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	4,71	4,66	4,86	4,81
		İndent-2	4,44		5,23	
		İndent-3	4,84		4,34	
%2TiB ₂ -7-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	3,10	3,18	4,82	4,54
		İndent-2	3,21		4,25	
		İndent-3	3,23		4,54	



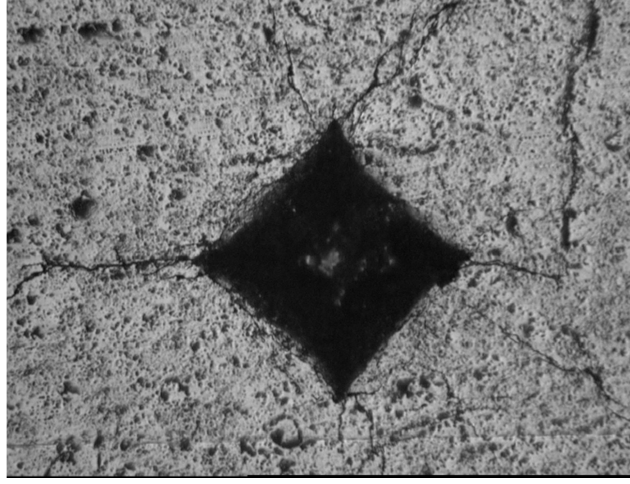
Şekil 4.11 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1550°C 2 saat, E=210)

Tablo 4.14 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600°C 2 saat, E=210)

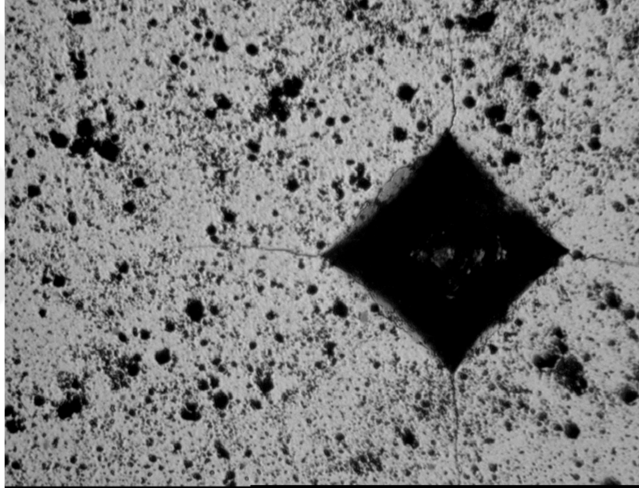
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-11-1600°C-2 saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,27	6,40	5,76	5,83
		İndent-2	6,50		5,46	
		İndent-3	6,42		6,27	
%0,5TiB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	5,16	5,19	7,89	6,58
		İndent-2	5,12		5,55	
		İndent-3	5,30		6,32	
%1TiB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	4,73	4,70	5,46	6,69
		İndent-2	4,67		6,74	
		İndent-3	4,71		7,86	
%1,5TiB ₂ -2-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	4,39	4,23	4,32	3,90
		İndent-2	4,11		3,80	
		İndent-3	4,21		3,57	
%2TiB ₂ -1-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	3,48	3,48	3,37	3,55
		İndent-2	3,41		3,29	
		İndent-3	3,54		4,00	



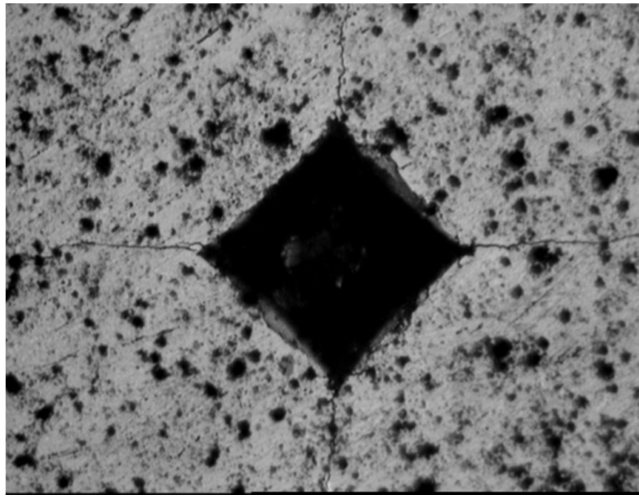
Şekil 4.12 TiB₂ oranına bağlı sertlik ve tokluk grafiği (1600°C 2 saat, E=210)



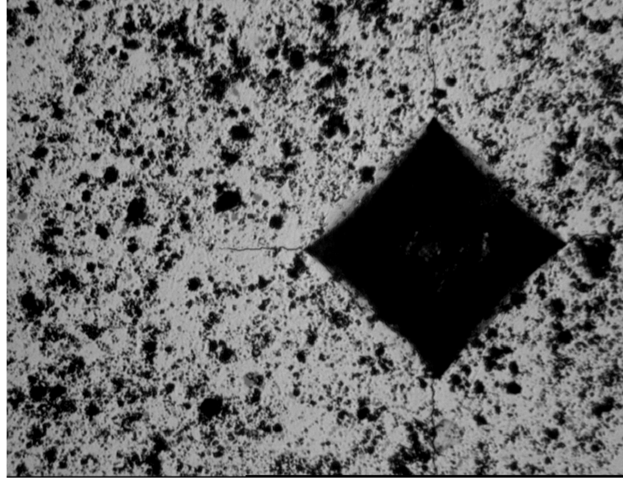
Şekil 4.13 30kg(HV 30)'lık yük altında oluşan TiB₂ katkısız ATZ sertlik çentik görüntüsü



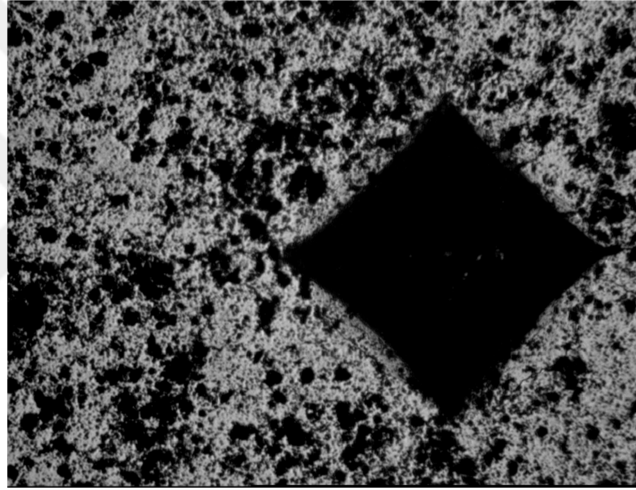
Şekil 4.14 30kg(HV 30)'lık yük altında oluşan 0,5%TiB₂ katkılı ATZ-TiB₂ sertlik çentik görüntüsü



Şekil 4.15 30kg(HV 30)'lık yük altında oluşan 1%TiB₂ katkılı ATZ-TiB₂ sertlik çentik görüntüsü



Şekil 4.16 30kg(HV 30)'lık yük altında oluşan 1,5%TiB₂ katkılı ATZ-TiB₂ sertlik çentik görüntüsü

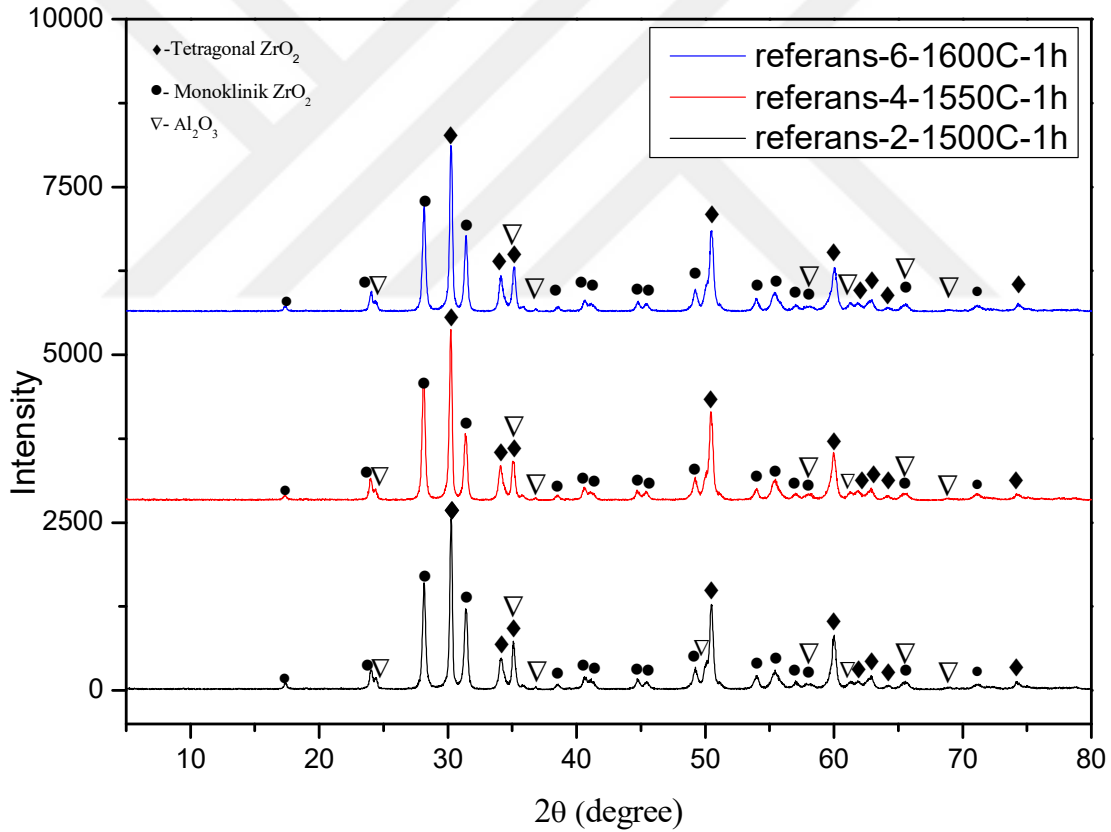


Şekil 4.17 30kg(HV 30)'lık yük altında oluşan 2%TiB₂ katkılı ATZ-TiB₂ sertlik çentik görüntüsü

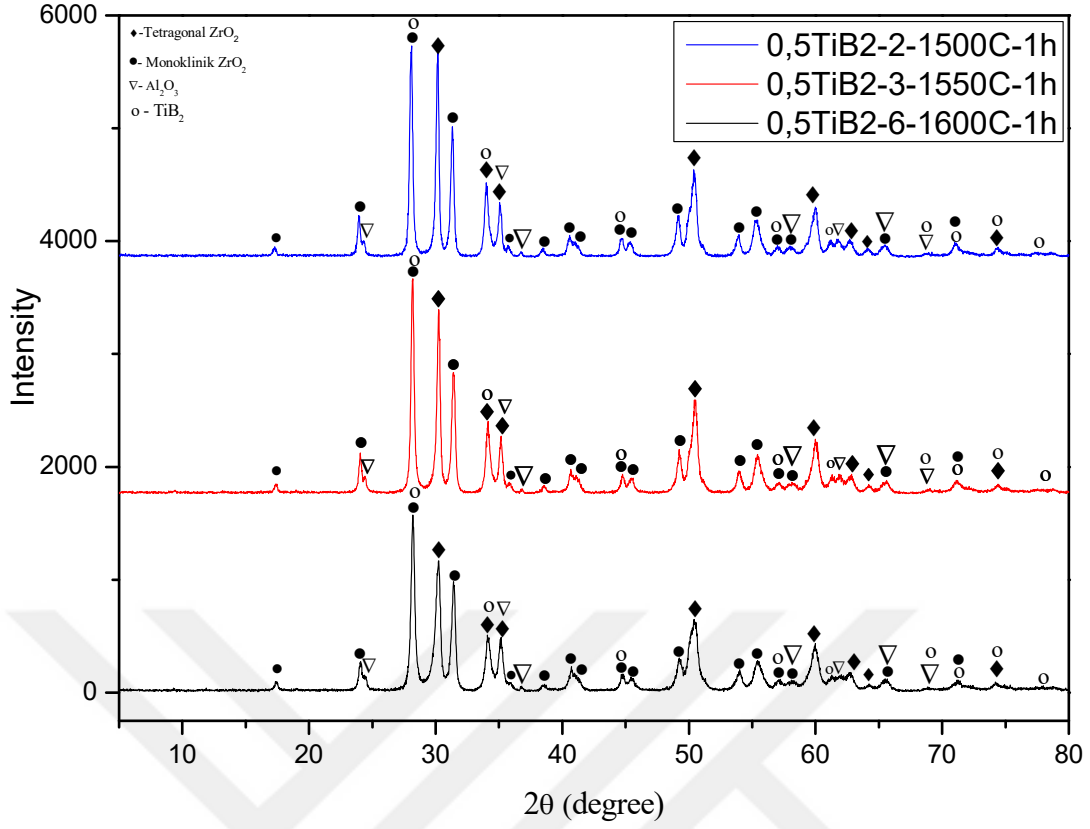
Yukarıdaki tablolarda verilen sertlik ve tokluk değerleri değerlendirildiğinde, Ağırılıkça %TiB₂ fazı ilave edilerek oluşturulan ATZ-TiB₂ kompozit malzemelerin sertlik ve tokluk değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Kırılma tokluğunun artması yapıya ikinci bir faz olarak ilave edilen TiB₂'nin çatlak önleyici mekanizma olarak çatlak köprüleme ve çatlağın yön değiştirmesini sağlamasıdır. Örneğin, 1 saat 1500°C'de sinterlenen TiB₂ fazı içermeyen referans numunesinin sertlik ve tokluk değerleri 5,94 GPa ve 4,92 MPa.m^{1/2} iken, ağırlıkça %0,5 TiB₂ fazı eklenmiş kompozit numunenin sertlik ve tokluk değeri ise, 8,05 GPa ve 6,29 MPa.m^{1/2} şeklinde hesaplanmıştır. Diğer bir fırın rejimi olan 1550°C 1 saatlik numunelere ait grafik incelendiğinde, referans aldığımız numuneye göre yapıya katılan %0,5, %1, %1,5 mol oranlarındaki TiB₂ ikinci faz ile numunenin sertlik ve tokluğunda artış gözlemlenmiştir.

4.3. X-Işını Kırınımı (XRD) Faz Analizi

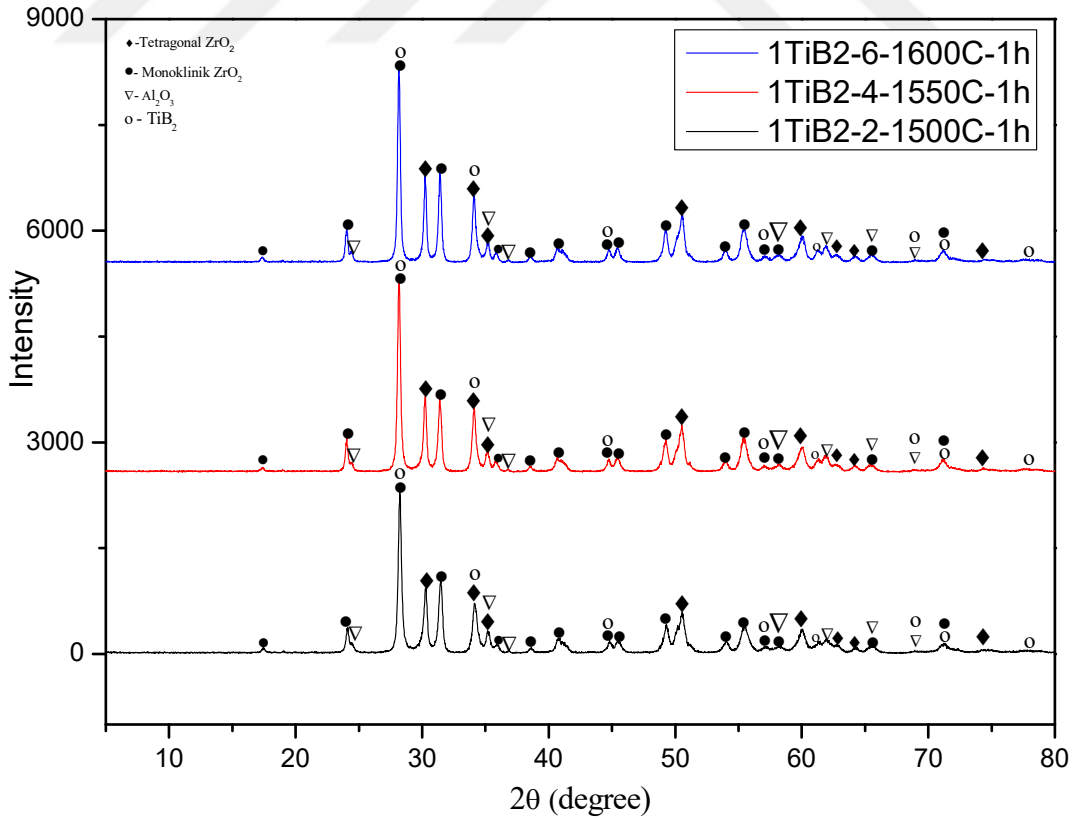
Kalıplama ve parlatma işlemi sonucunda elde edilen düzgün yüzeyli numuneler seçilerek XRD analizi yapılmıştır. Ölçümler 5° ile 80° arasında, $2^\circ/\text{dk}$. tarama hızı ve 0,02 ölçüm adımı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca zirkonyanın kristal piklerinin $70-80$ derece arasında karakteristik olması ve düşük şiddet göstermesi sebebiyle ölçümler ayrıca $70^\circ-80^\circ$ aralığında $0,5^\circ/\text{dk}$. ölçüm hızında ve 0,01 ölçüm adımında detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. TiB_2 katkısı içermeyen referans numunesi ile TiB_2 katkı oranına göre değişen numunelerin sıcaklık artışına bağlı olarak çekilen XRD grafikleri Şekil 4.18-4.22 arasında verilmiştir. Ayrıca aynı sıcaklıkta bütün numunelerin XRD grafikleri Şekil 4.23-4.25 arasında verilmiştir. $70^\circ-80^\circ$ aralığındaki detaylı ölçümlere ait grafikler Şekil 4.26-4.33 aralığında verilmiştir.



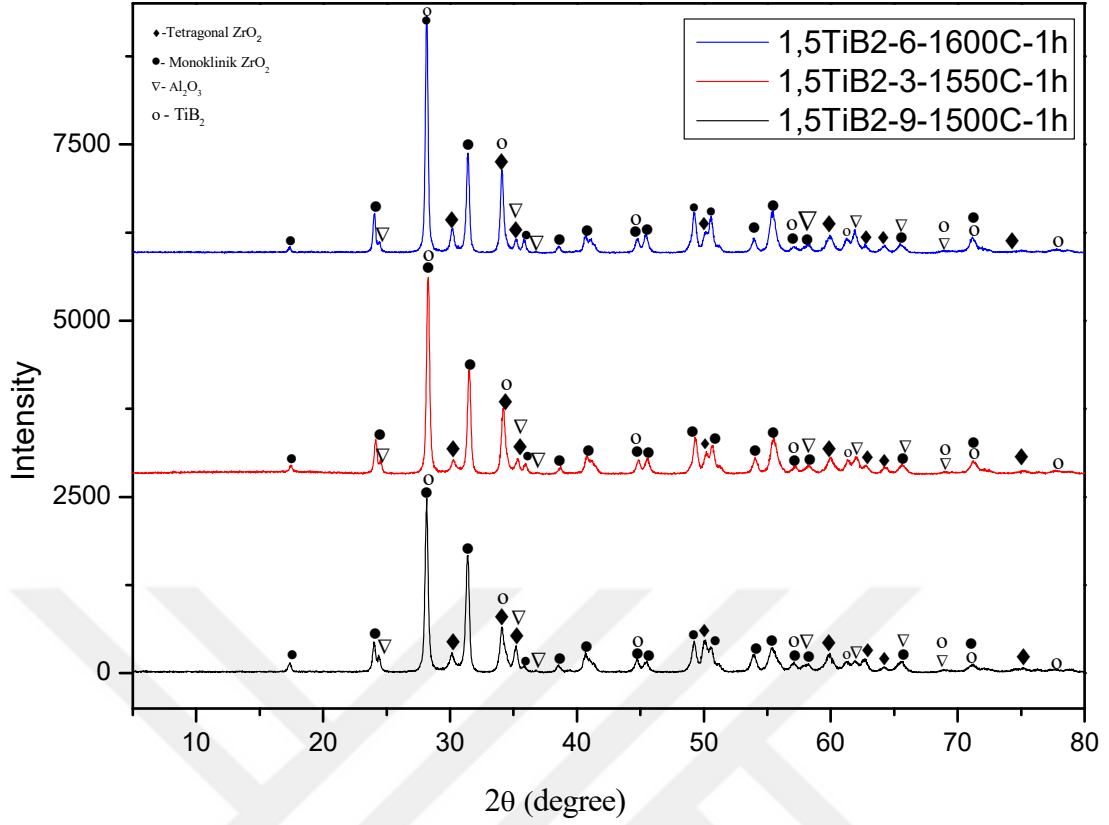
Şekil 4.18 Referans numunelerinin (ATZ) sıcaklık artışına bağlı olarak XRD kırınım desenleri



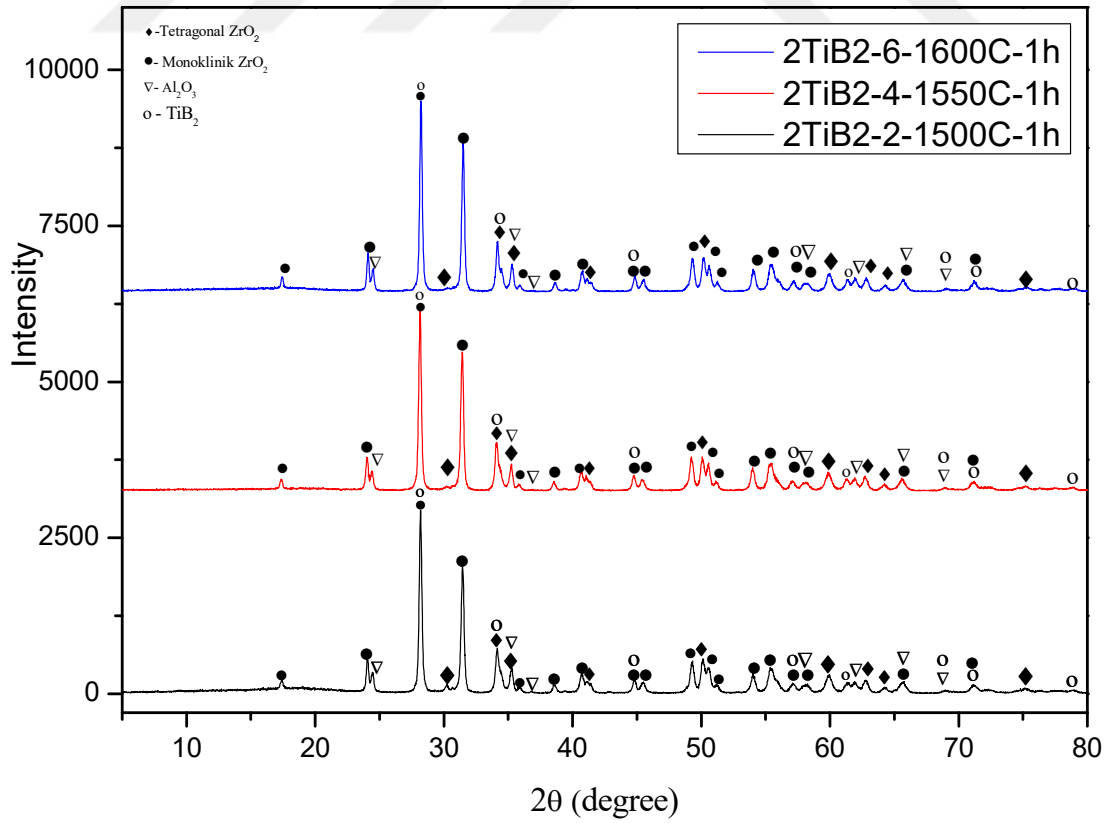
Şekil 4.19 0,5%TiB₂ katkılı numunelerin sıcaklık artışına bağlı olarak XRD kırınım desenleri



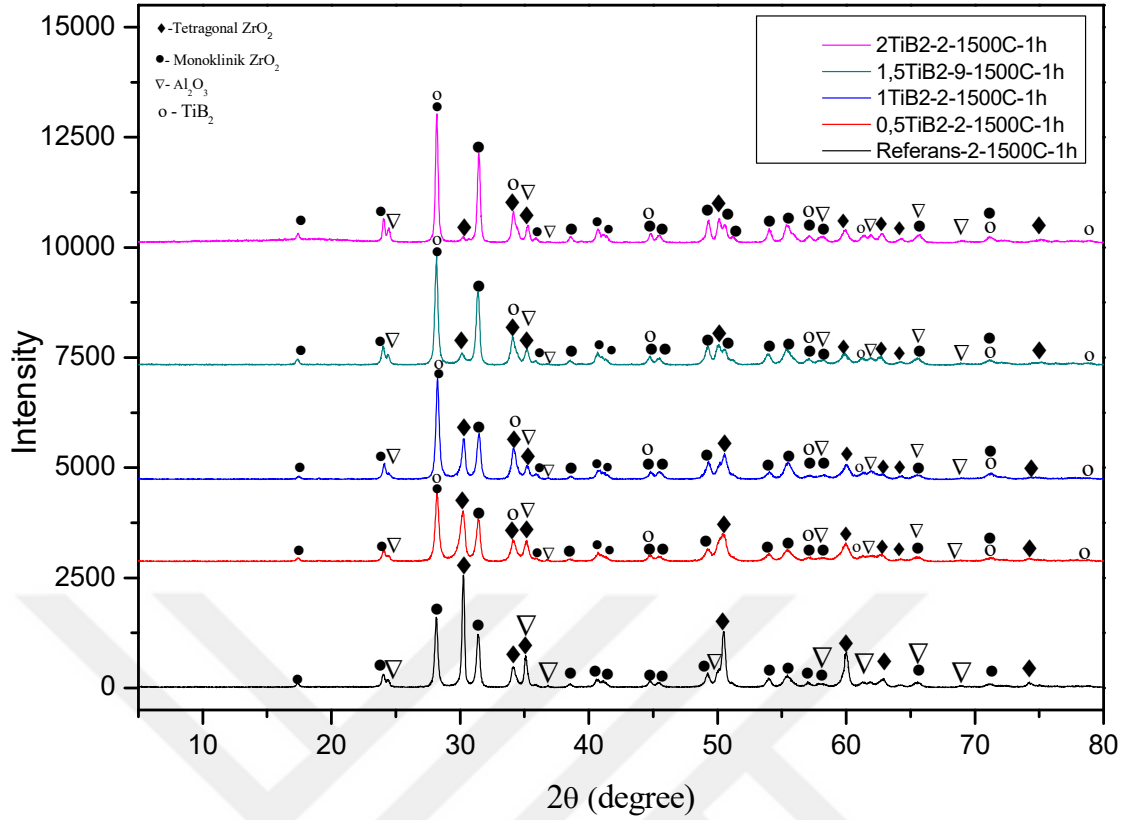
Şekil 4.20 1%TiB₂ katkılı numunelerin sıcaklık artışına bağlı olarak XRD kırınım desenleri



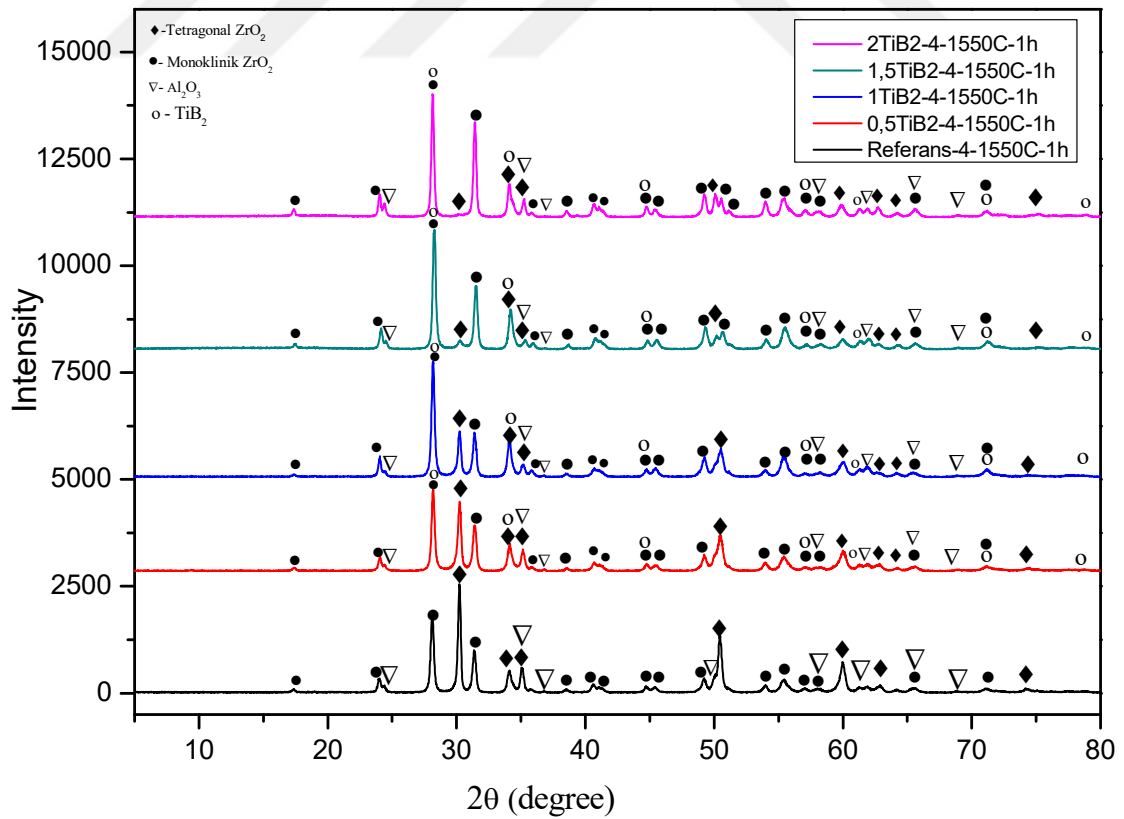
Şekil 4.21 1,5%TiB₂ katkılı numunelerin sıcaklık artışına bağlı olarak XRD kırınım desenleri



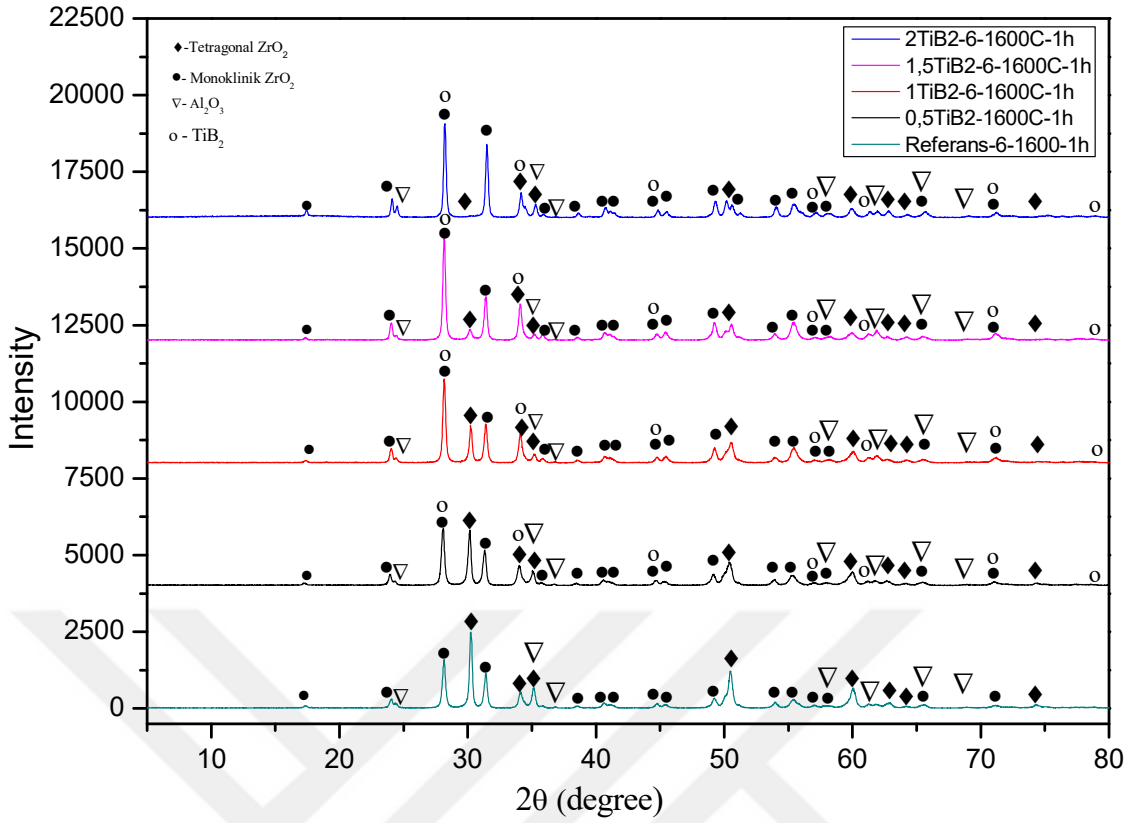
Şekil 4.22 2%TiB₂ katkılı numunelerin sıcaklık artışına bağlı olarak XRD kırınım desenleri



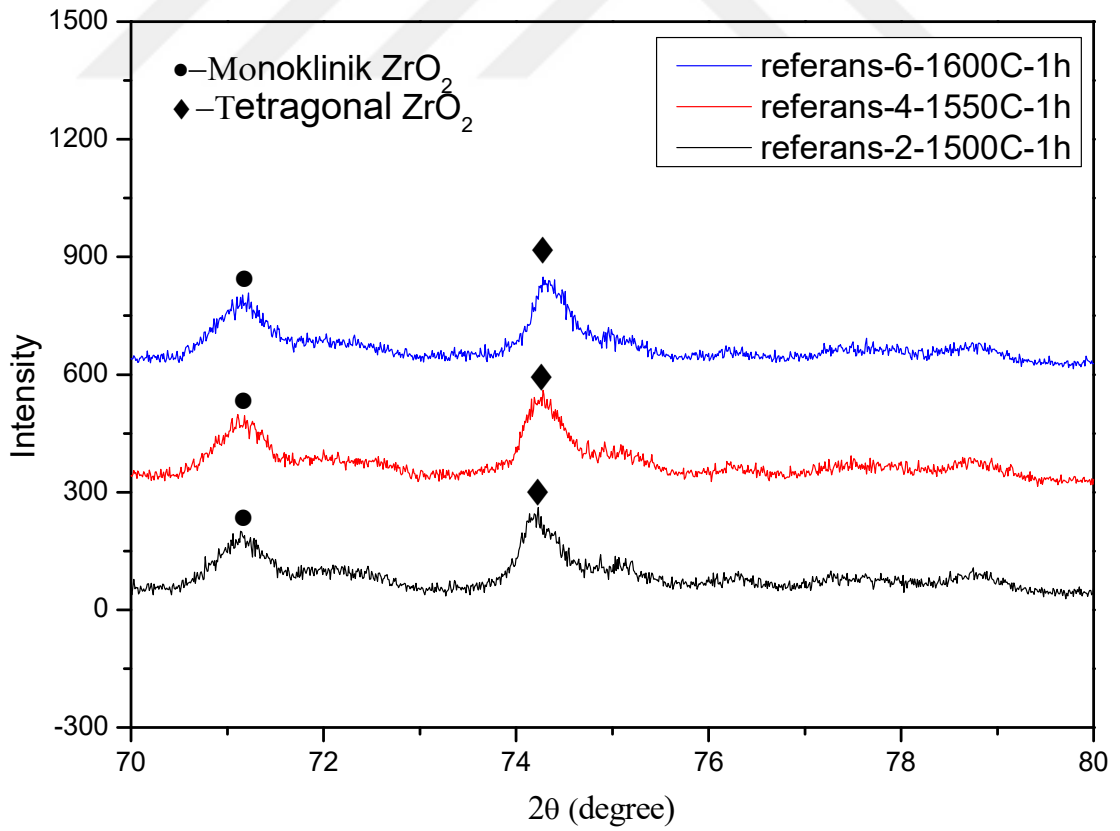
Şekil 4.23 1500°C 1saat'lik numunelerin XRD kırınım desenleri



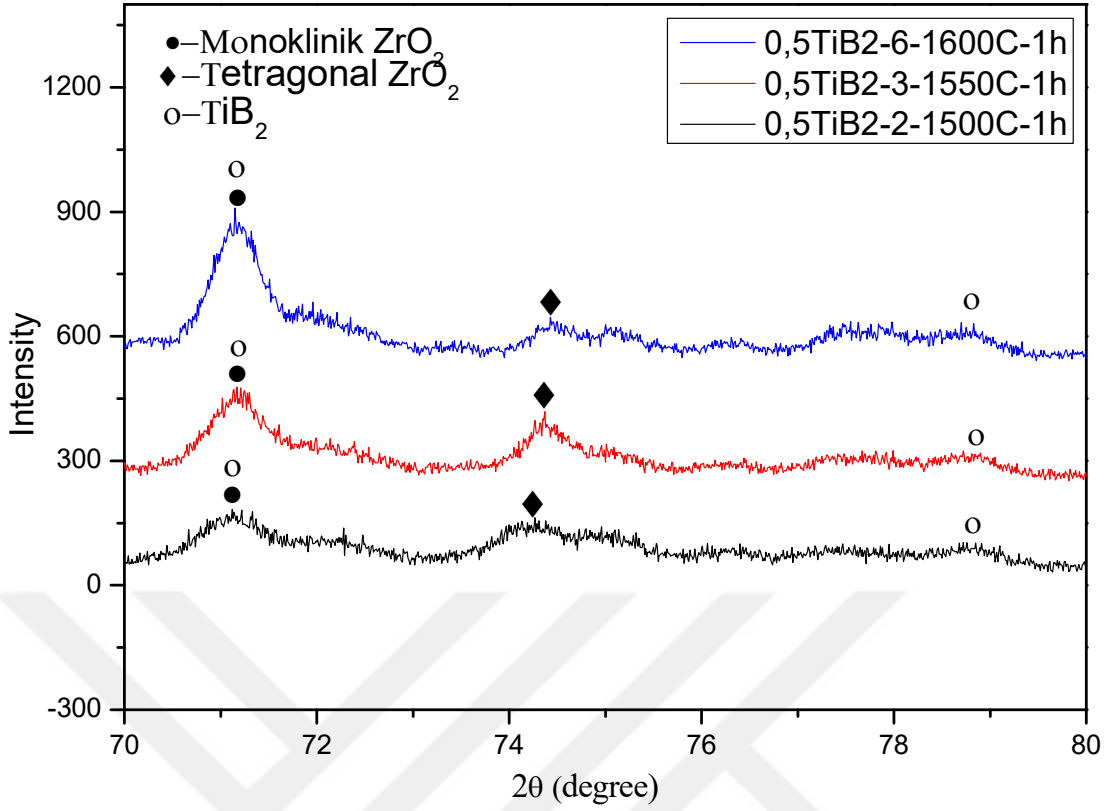
Şekil 4.24 1550°C 1saat'lik numunelerin XRD kırınım desenleri



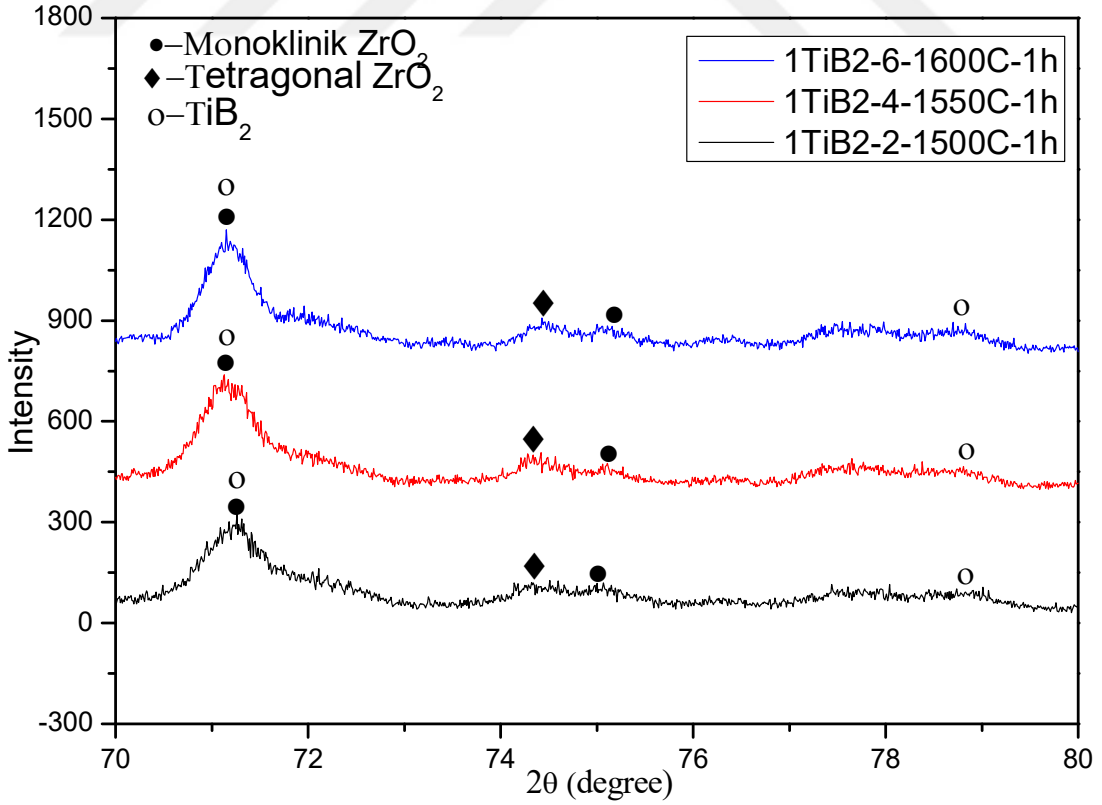
Şekil 4.25 1600°C 1saat'lik numunelerin XRD kırınım desenleri



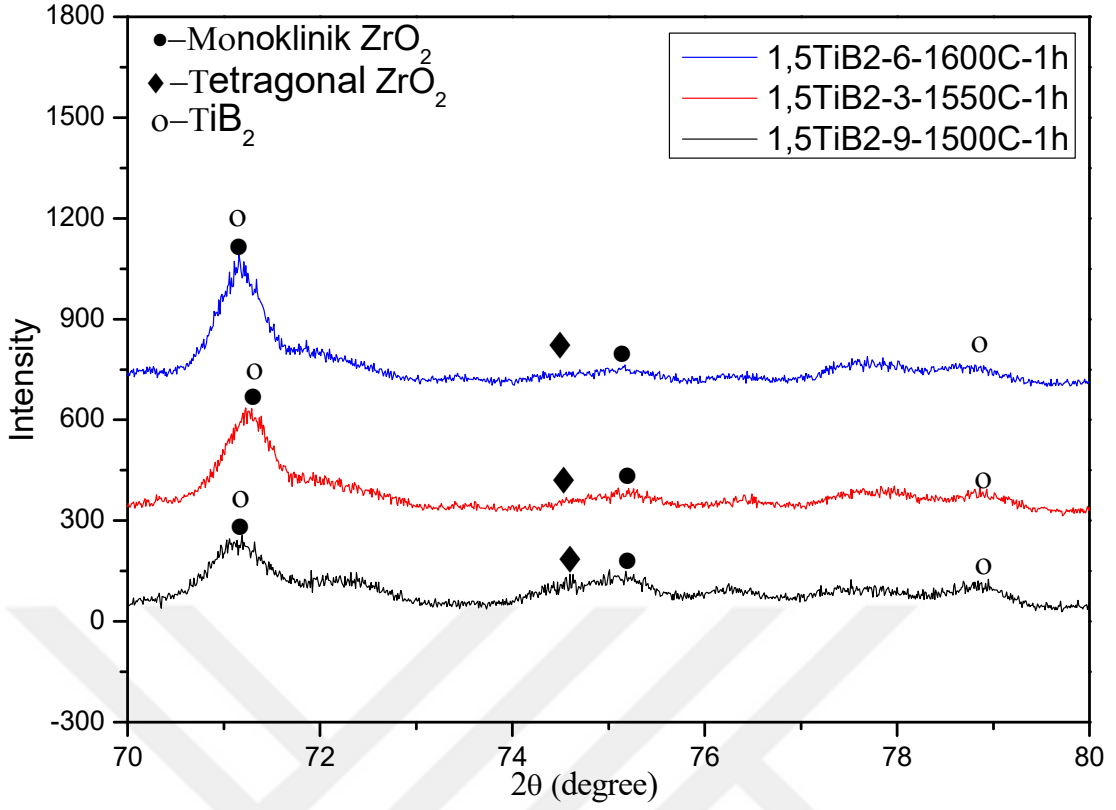
Şekil 4.26 Referans numunelerinin 70°-80° aralığındaki sıcaklık artışına bağlı XRD kırınım deseni



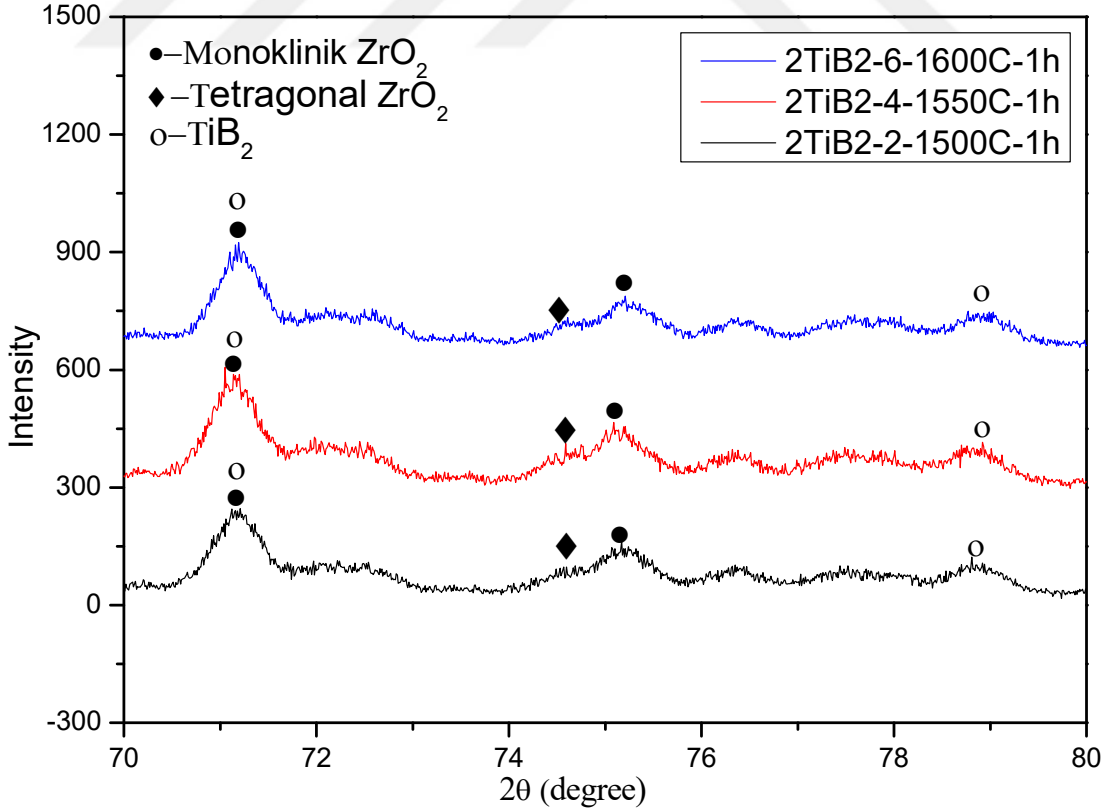
Şekil 4.27 0,5%TiB₂ katkılı numunelerinin 70°-80° aralığındaki sıcaklık artışına bağlı XRD kırınım deseni



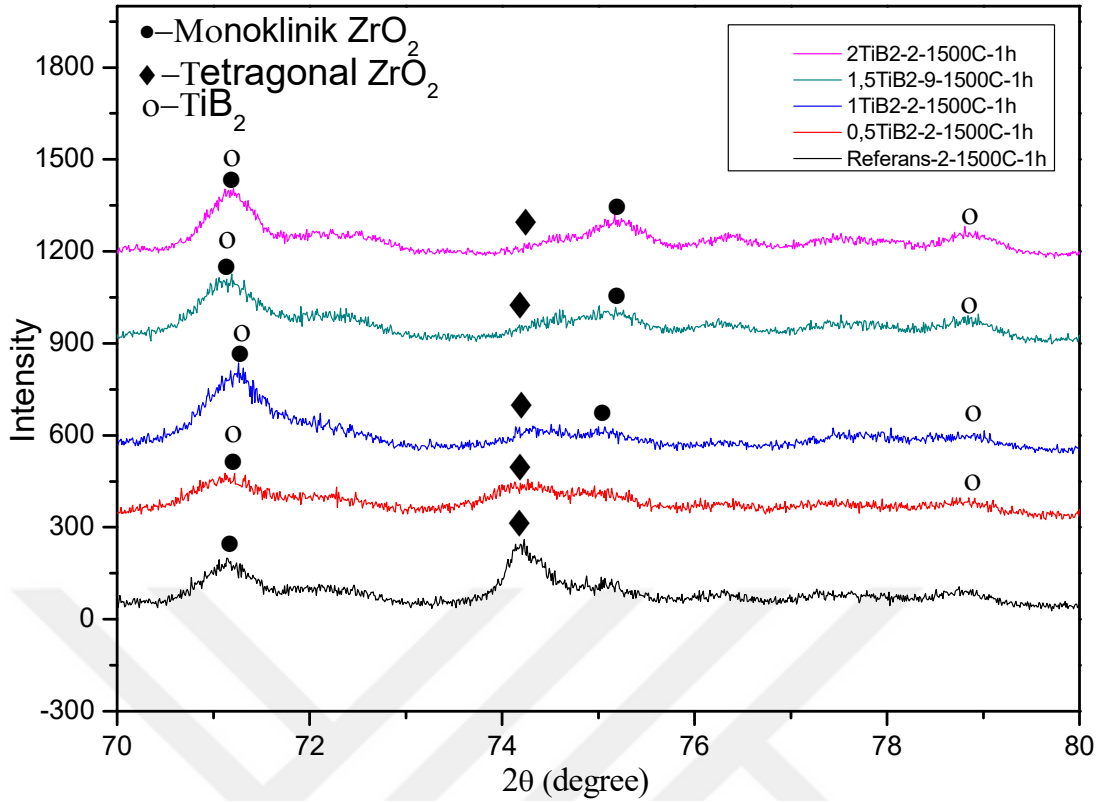
Şekil 4.28 1%TiB₂ katkılı numunelerinin 70°-80° aralığındaki sıcaklık artışına bağlı XRD kırınım deseni



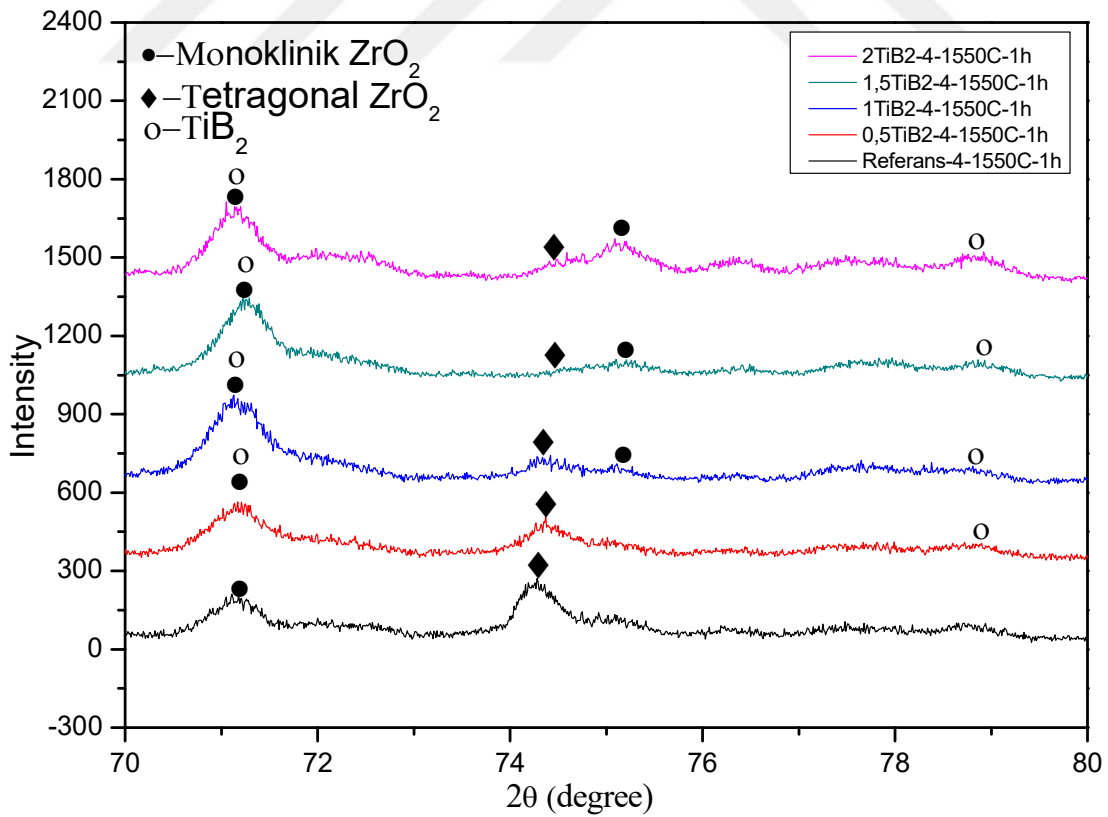
Şekil 4.29 1,5% TiB_2 katkılı numunelerinin 70°-80° aralığındaki sıcaklık artışına bağlı XRD kırınım deseni



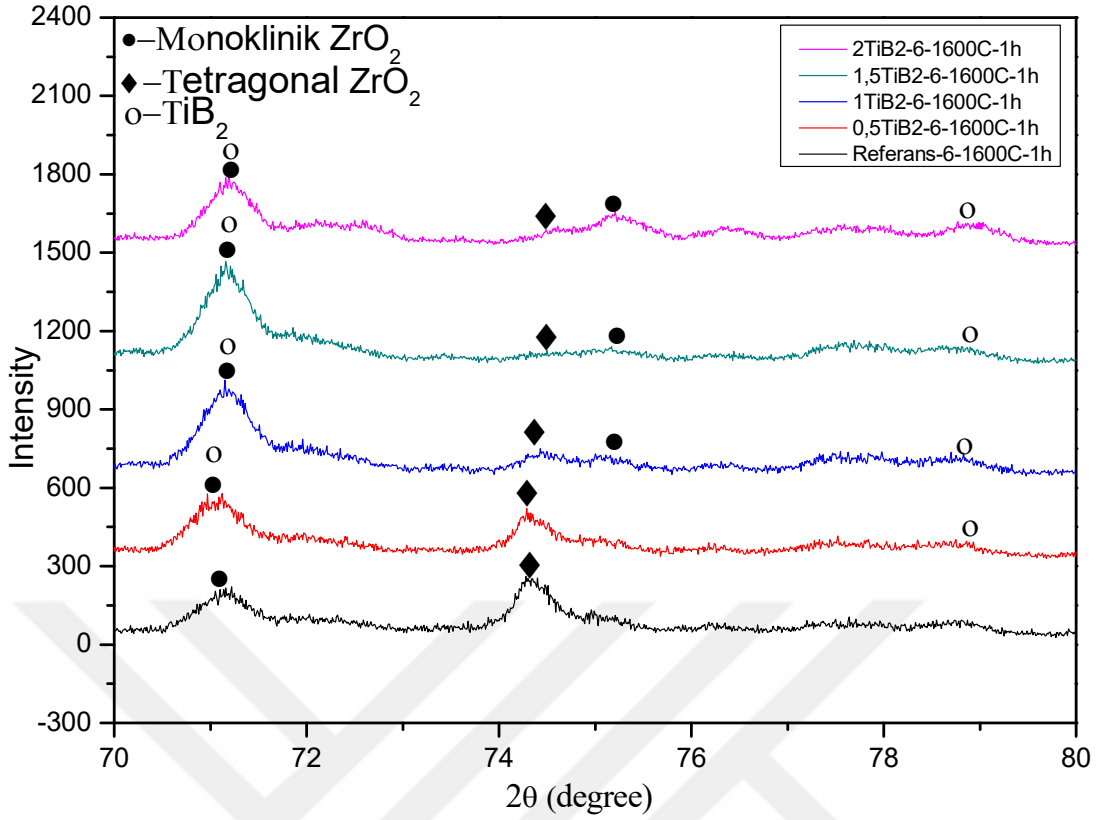
Şekil 4.30 2% TiB_2 katkılı numunelerinin 70°-80° aralığındaki sıcaklık artışına bağlı XRD kırınım deseni



Şekil 4.31 1500°C 1 saatlik numunelerin 70°-80° aralığındaki XRD kırınım deseni

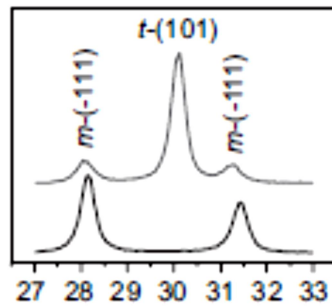


Şekil 4.32 1550°C 1 saatlik numunelerin 70°-80° aralığındaki XRD kırınım deseni



Şekil 4.33 1600°C 1 saatlik numunelerin 70°-80° aralığındaki XRD kırınım deseni

XRD kırınım desenleri incelendiğinde, genel olarak yapıya ikinci faz olarak ilave edilen TiB_2 oranı arttıkça yapıdaki monoklinik faz yüzdesinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Yapıdaki monoklinik- tetragonal faz yüzde oranlarını belirlemek için Garvie Nicholson metodu kullanılmıştır. Bu hesaplamada kullanılan bağlantılar denklem 4.1-4.4 aralığında verilmiştir. Bu denkleme göre Şekil 4.34’de verilen tepe faz noktaları dikkate alınarak hesaplama yapılmaktadır. Monoklinik fazlar için $28,07^\circ$ ve $31,2^\circ$ ‘deki tepe noktaları, tetragonal faz için $30,01^\circ$ ’deki tepe noktası dikkate alınarak hesaplama yapılır. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen monoklinik ve tetragonal faz yüzdeleri Tablo 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.34 Garvie Nicholson yönteminde kullanılan monoklinik-tetragonal faz yüzde hesaplaması için kullanılan fazlar (Gauna vd. 2015)

$$I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = I_t(101) \quad (4.1)$$

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_t(101)} \quad (4.2)$$

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad (4.3)$$

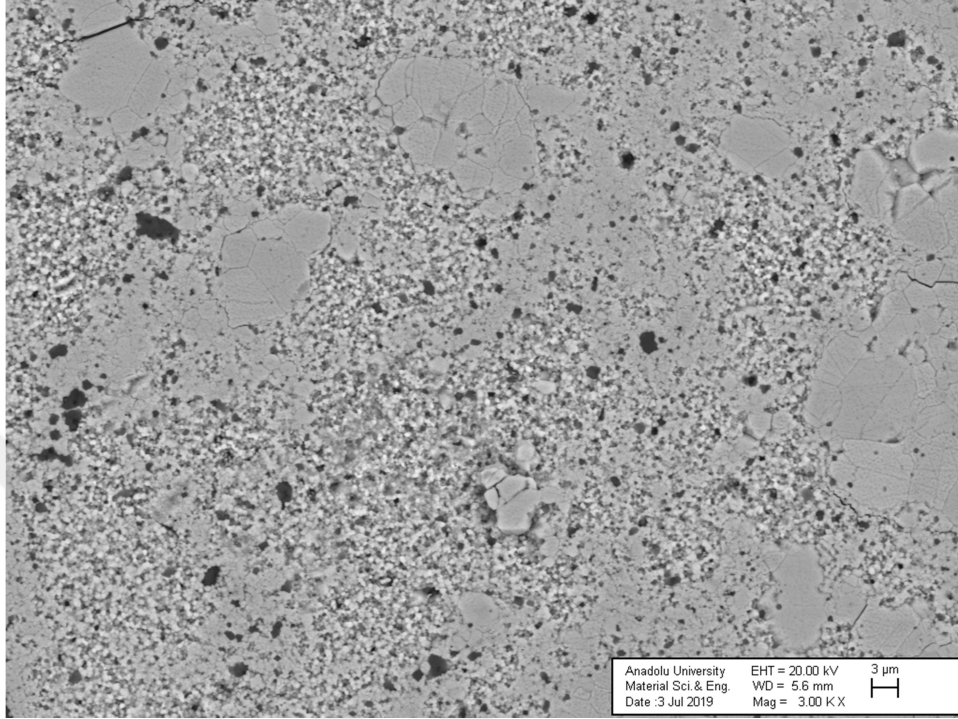
$$V_t = 1 - V_m \quad (4.4)$$

Tablo 4.15 Garvie Nicholson metodu monoklinik-tetragonal faz yüzdeleri

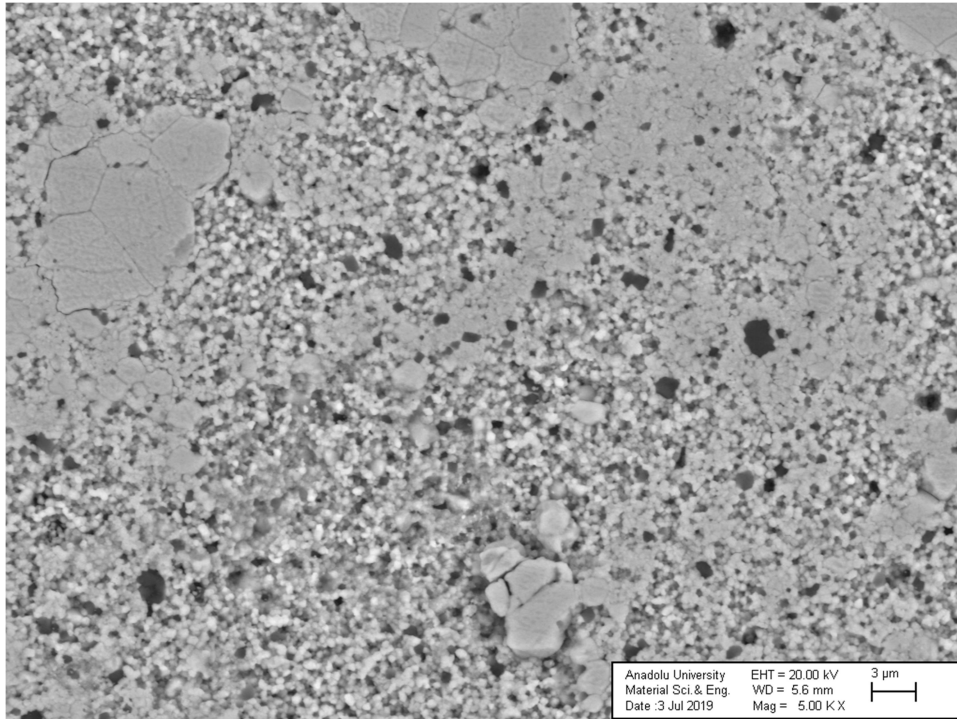
Numune Adı	V _m (%)	V _t (%)
Referans-1-1500°C-1saat	60,91	39,09
%0,5TiB ₂ -1-1500°C-1saat	72,62	27,38
%1TiB ₂ -1-1500°C-1saat	82,87	17,13
%1,5TiB ₂ -1-1500°C-1saat	95,52	4,48
%2TiB ₂ -2-1500°C-1saat	98,25	1,75
Referans-3-1550°C-1saat	59,15	40,85
%0,5TiB ₂ -4-1550°C-1saat	70,56	29,44
%1TiB ₂ -3-1550°C-1saat	82,24	17,76
%1,5TiB ₂ -3-1550°C-1saat	96,73	3,27
%2TiB ₂ -3-1550°C-1saat	99,16	0,84
Referans-5-1600°C-1saat	58,93	41,07
%0,5TiB ₂ -5-1600°C-1saat	68,79	31,21
%1TiB ₂ -5-1600°C-1saat	81,15	18,85
%1,5TiB ₂ -5-1600°C-1saat	94,88	5,12
%2TiB ₂ -5-1600°C-1saat	99,01	0,99

4.4. Sinterlenmiş Numunelerin SEM/EDS Mikroyapı Analizi

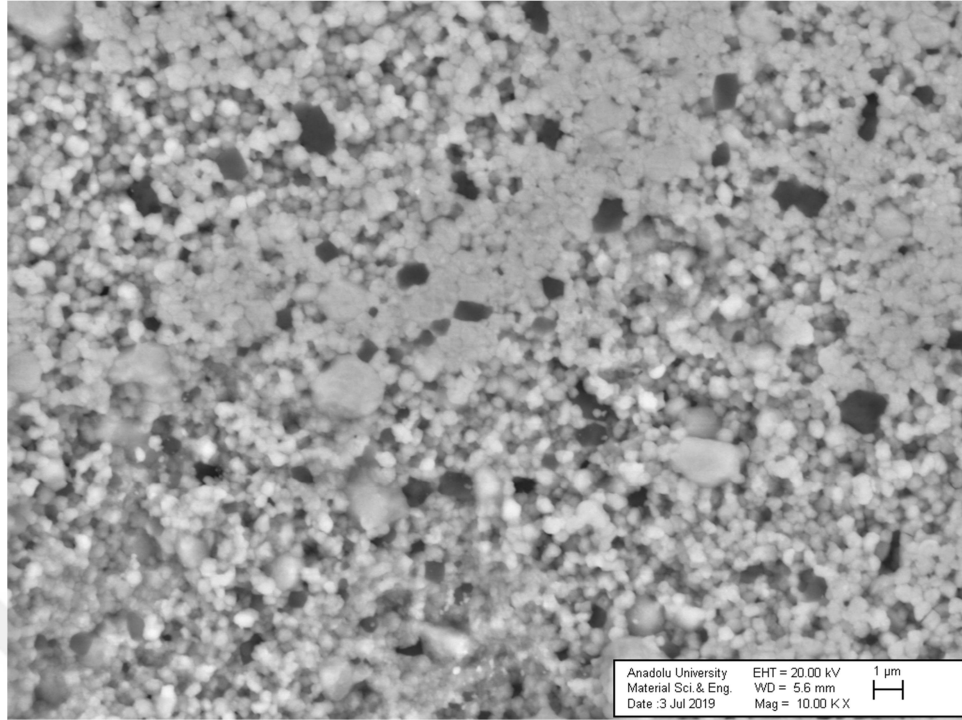
SEM analizi öncesinde numuneler 1200°C'de 15 dakika termal dağlama yapılmıştır. 1500°C 1 saatte sinterlenen referans numunesine (0,2 kodlu) ait SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 4.35 – Şekil 4.38 arasında verilmiştir.



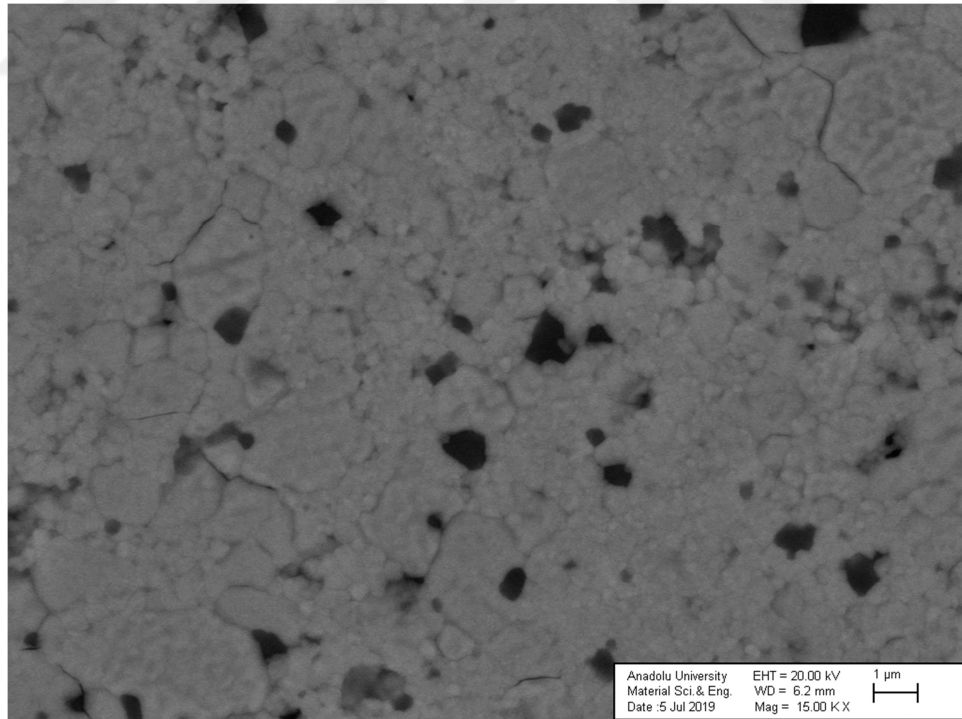
Şekil 4.35 1500°C 1 saatte sinterlenmiş referans numunesine ait SEM görüntüsü (3.00KX)



Şekil 4.36 1500°C 1 saatte sinterlenmiş referans numunesine ait SEM görüntüsü (5.00KX)

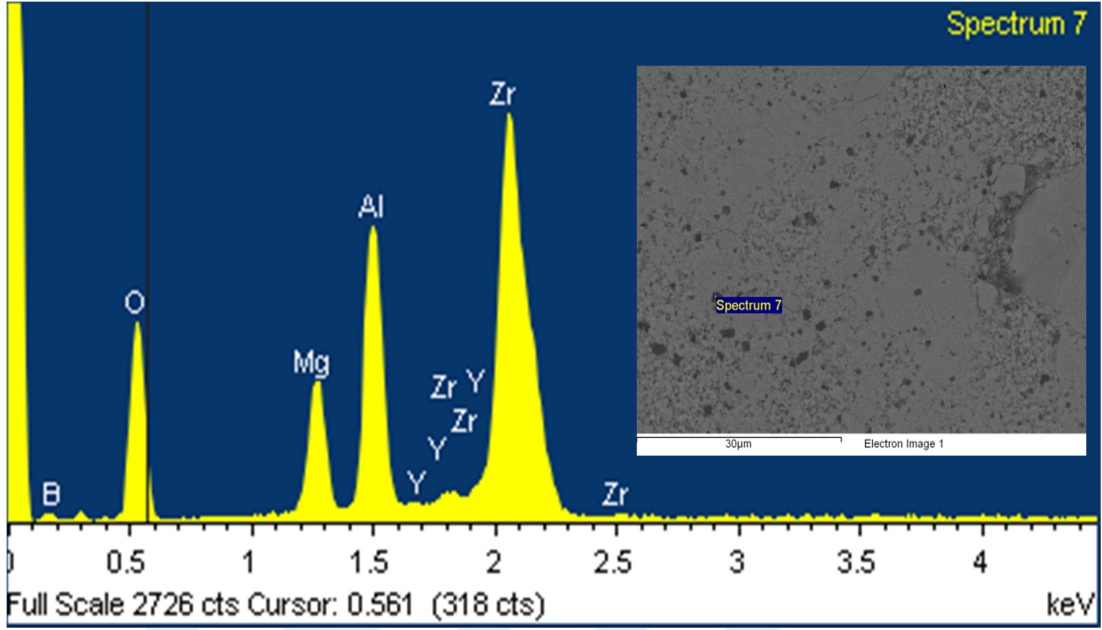


Şekil 4.37 1500°C 1 saatte sinterlenmiş referans numunesine ait SEM görüntüsü (10.00KX)



Şekil 4.38 1500°C 1 saatte sinterlenmiş referans numunesine ait SEM görüntüsü (10.00KX)

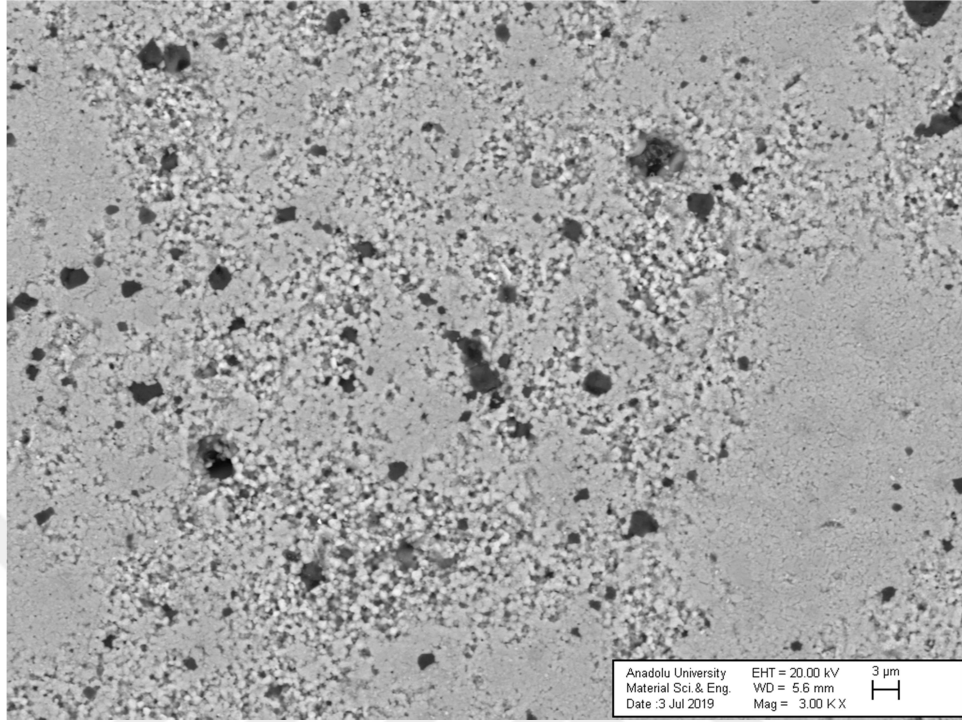
Şekil 4.39’da referans numunesine ait mikroyapı genelinden elde edilen EDS analizi verilmiştir.



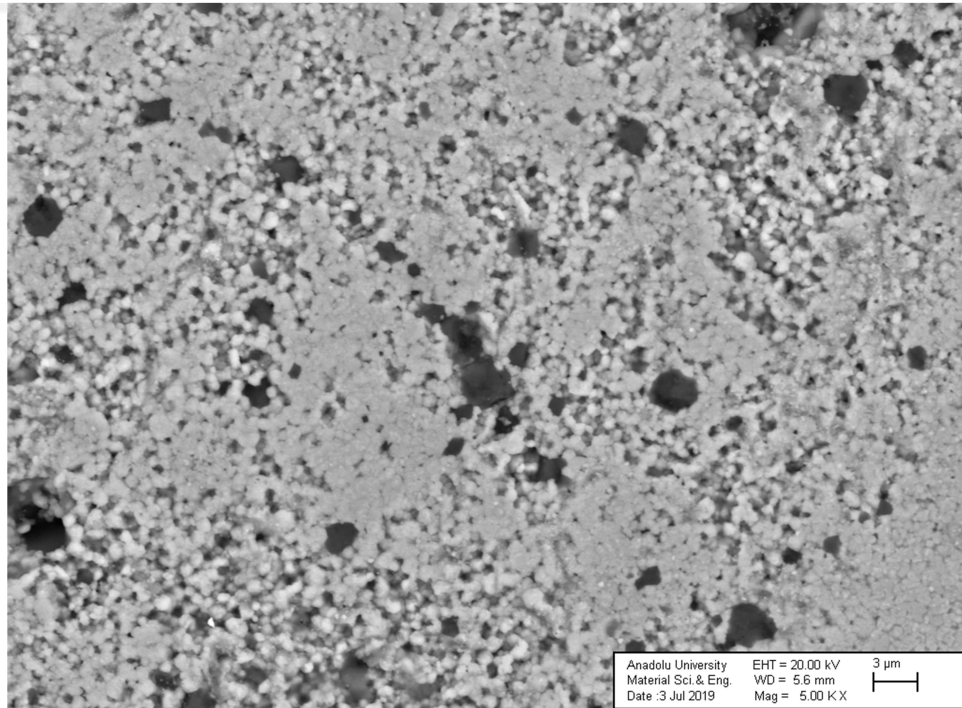
Element	Ağırlık %	Atomik %
B	0.00	0.00
O	40.08	68.94
Mg	5.99	6.78
Al	11.15	11.38
Y	0.00	0.00
Zr	42.78	12.91
Totals	100.00	

Şekil 4.39 1500°C 1 saatte sinterlenmiş referans numunesinin SEM-EDS analizi

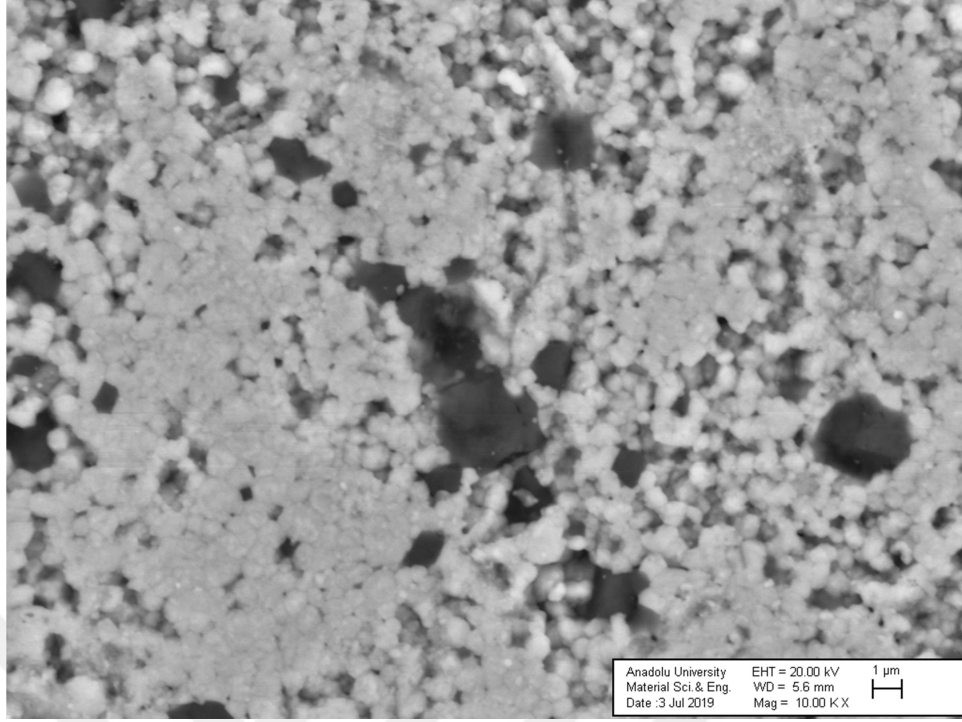
1500°C 1 saatte sinterlenen 0,5% TiB₂ katkılı (1,2 kodlu) numuneye ait SEM mikroyapı görüntüsü Şekil 4.40 – Şekil 4.43 arasında verilmiştir.



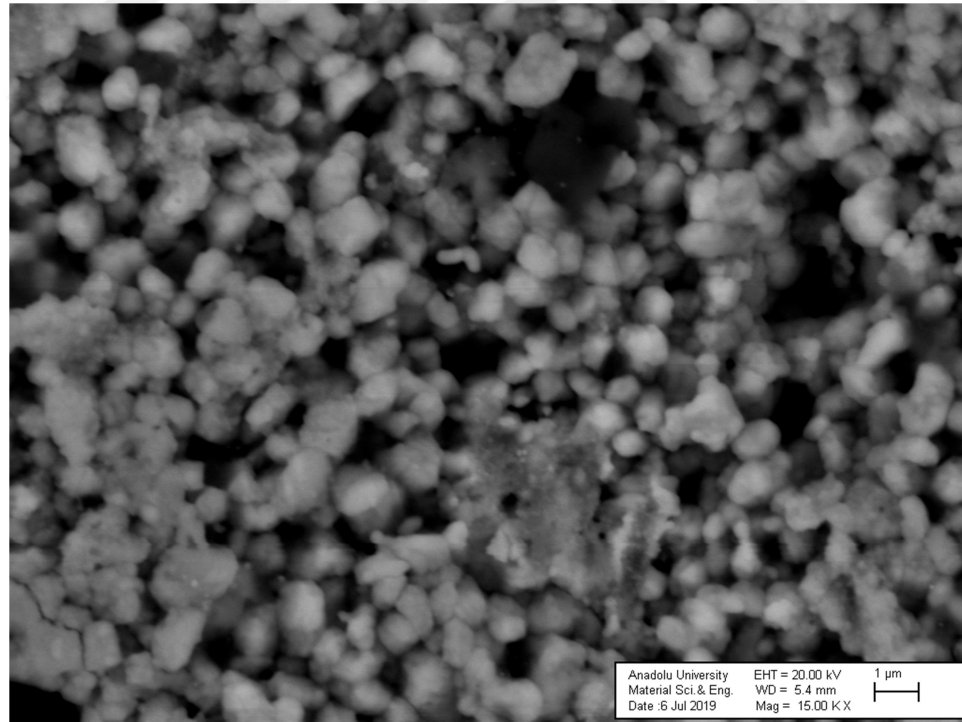
Şekil 4.40 1500°C 1 saatte sinterlenmiş 0,5%TiB₂ katkılı numunenin SEM görüntüsü (3.00KX)



Şekil 4.41 1500°C 1 saatte sinterlenmiş 0,5%TiB₂ katkılı numunenin SEM görüntüsü (5.00KX)

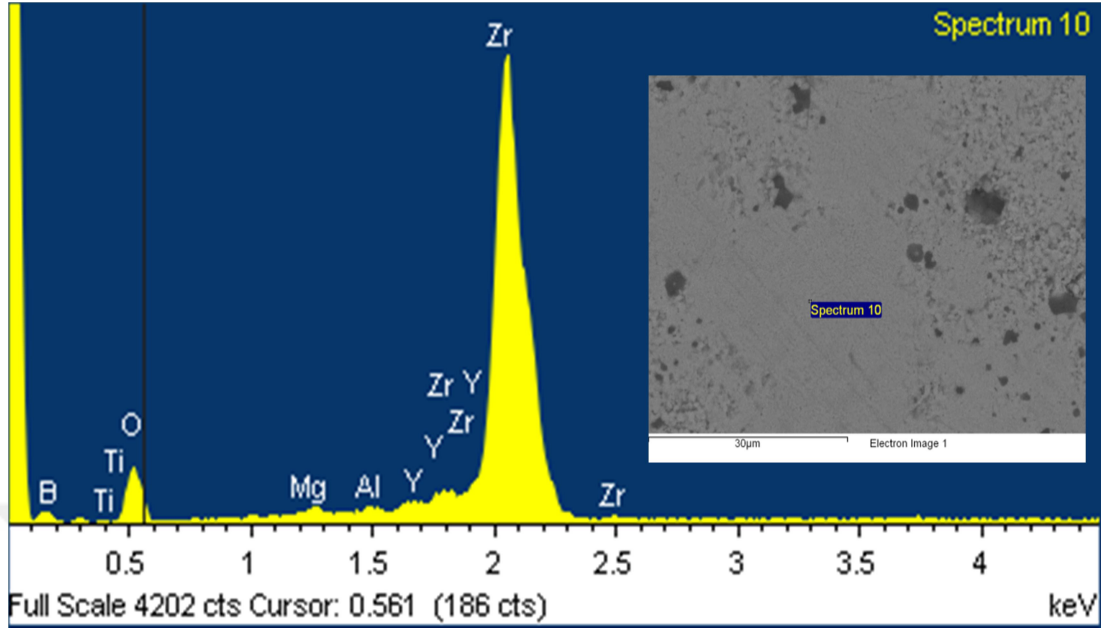


Şekil 4.42 1500°C 1 saatte sinterlenmiş 0,5%TiB₂ katkılı numunenin SEM görüntüsü (10.00KX)



Şekil 4.43 1500°C 1 saatte sinterlenmiş 0,5%TiB₂ katkılı numunenin SEM görüntüsü (15.00KX)

Şekil 4.44'da 0,5%TiB₂ katkılı numuneye ait mikroyapı genelinden elde edilen EDS analizi verilmiştir.



Element	Ağırlık%	Atomik%
B	0.00	0.00
O	27.92	67.92
Mg	0.61	0.98
Al	0.46	0.67
Ti	0.36	0.29
Y	0.00	0.00
Zr	70.65	30.14
Totals	100.00	

Şekil 4.44 1500°C 1 saatte sinterlenmiş 0,5%TiB₂ numunesinin SEM-EDS analizi

SEM ve EDS analizlerine göre siyah noktaların Al₂O₃ olduğu ve mikroyapı içerisinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği görülmektedir. Yapının homojen dağılım göstermesinin elde edilen mekaniksel özelliklerle örtüşmekte olup üstün özelliklerin elde edilmesinde etkin olmuştur. Benzer şekilde yapı içerisinde bulunan TiB₂'de homojen şekilde dağılım göstermektedir. Mikroyapı içerisinde az miktarda poroziteye de rastlanılmıştır.

5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında mekanik karıştırma yöntemi kullanılarak ATZ-TiB₂ seramik kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin yoğunluk değerleri, SEM ve XRD faz analizleri gerçekleştirilmiş, Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür.

Malzemenin sinterleme sonrası elde edilen yoğunluk değerleri mekanik özellikler için önemli olduğundan, genellikle deneysel yoğunluğun %100'e yakın olması tercih edilir. Bu çalışma kapsamında yoğunluğun genellikle %90 üzerinde olduğu, referans numunelerinden sonra en yüksek yoğunluğun %97,7 değeri ile 0,5%TiB₂ katkılı 1500°C 1 saatlik numuneye ait olduğu görülmüştür. Yapıya ikinci faz olarak eklenen TiB₂'nin katkı oranının artmasına deneysel yoğunluğun azalmasına sebep olmuştur. Bunun sebebinin TiB₂ oranının artmasına bağlı olarak numunenin yüzeyinde gözenek miktarının artması veya TiB₂'nin yapı içerisinde homojen bir şekilde dağılmayıp topaklanma oluşturmamasından kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir.

Malzemenin sertlik-tokluk değerlerini belirlemek için yapılan Vickers analiz sonuçları değerlendirildiğinde genellikle artış eğiliminde olduğu görülmüştür. 1500°C 1 saatlik fırın rejimi kullanılarak elde edilen TiB₂ katkısız referans numunesinde sertlik ve tokluk değerleri 5,95 GPa ve 4,92 MPa.m^{1/2}, ağırlıkça %0,5 TiB₂ ikinci fazın eklenmesi ile aynı fırın rejiminde sertlik ve tokluk değerleri artarak 8,05 GPa ve 6,29 MPa.m^{1/2} değerlerine yükselerek yaklaşık %35'lik artış göstermiştir. Yapıya eklenen TiB₂ ikinci fazın miktarındaki artış, özellikle ağırlıkça %2 TiB₂ ilavesi malzemenin sertlik değerinin düşmesine, tokluk değerinin artmasına sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Kırılma tokluğundaki bu artışın yapıya ikinci bir faz olarak ilave edilen TiB₂'nin, çatlak önleyici mekanizma olarak çatlak köprülüme ve çatlağın yön değiştirmesine sebep olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Referans ve TiB₂ katkılı numunelere uygulanan XRD faz analizi ve Garvie Nicholson analiz sonuçları değerlendirildiğinde yapıya eklenen TiB₂ ikinci fazın artması malzemenin yapısındaki m-ZrO₂ miktarında yüzde olarak artışa sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Referans ve %0,5 TiB₂ katkılı numunelere uygulanan SEM ve EDS analizinde genel olarak mikroyapı içerisinde ZrO₂, TiB₂ ve Al₂O₃ tanelerinin homojen bir şekilde

dağıldığı görülmüştür. Numunelerin mikroyapısı içinde siyah noktaların Al_2O_3 görülmüştür. Mikroyapı içerişinde az miktarda da olsa poroziteye rastlanmıştır.

Yapılan bu çalışmalarda elde edilen seramik kompozitin genel olarak aşınma dirençli, sertlik ve mukavemet değeri yüksek malzeme gerektiren uygulamalarda kullanılabileceğı değerlendirilmektedir. Ayrıca numunelere eğme mukavemet deneyi yapılması önerilmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Aydın, H. (2013). *Bor Mineral Katkılı Mullit/Zirkonya Kompozit Üretimi*. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Basu B., Vleugels J. and Van Der Biest O. (2004). Development of ZrO₂ –TiB₂ composites: role of residual stress and starting powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 365, 266-270. doi: 10.1016/S0925-8388(03)00662-5
- Basu B., Vleugels J. and Van Der Biest O. (2005). Processing and mechanical properties of ZrO₂-TiB₂ composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 3629-3637.
- Bultan, Ö., Öngül D. ve Türkoğlu P. (2010). *Zirkonyanın mikroyapılarına ve üretim şekillerine göre sınıflandırılması*, İstanbul Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 44 (3). <http://www.journals.istanbul.edu.tr/iudis/article/view/1023001850>. (Erişim Tarihi: 06.02.2019)
- Coşkun, S. (2007). *ZrO₂ ve Al₂O₃ Katkılı Biyoseramik Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu*. Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkahisar.
- Esen, H. (2015). *YbSZ ikili sisteminde ısı işlem sürecinin tanecik oluşumuna etkisi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Eserci, D. (2007). *Alümina-Zirkonya Kompozit Malzeme Üretimi, Karakterizasyonu ve Etkin Difüzyon Sabitinin Bulunması*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Garvie R.C., Hannink R.H. and Pascoe R.T.(1975). Ceramic steel. *Nature*, 258, 703-4.
- Gauno, M.R., Conconi, M.S., Gomez, S., Suarez G., Aglietti, E.F. and Rendtorff, N.M. (2015). Monoclinic-tetragonal zirconia quantification of commercial nanopowder mixtures by xrd and dta, *Ceramic-silikaty*, 59(4), 318-325.
- Ge, Q. L., Lei, T. C., Mao J. F. and Zhou,Y. (1993). In situ transmission electron microscopy observations of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of ZrO₂ in Al₂O₃- ZrO₂ (2 mol % Y₂O₃) composites, *J. Mat. Sc. Lett.*, 12, 819.
- Gremillard L., Epiciir T., Chevalier J. and Fantozzi G. (2000). Microstructural Study of Silica-Doped Zirconia Ceramics, *Acta mater.*, 48, 4647–4652.
- Gupta T.K., Bechtold J.H., Kuznickie R.C., Cadoff L.H. and Rossing B.R. (1978). Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia, *Journal of Materials Science*, 13, 1464.
- Hayk, K. and Suren K. (2008). Combustion synthesis of titanium diboride and zirconia composite powders., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 91, 3504-3509. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02694.x
- <http://daytam.atauni.edu.tr/cihaz/jsr-inkubator> (Erişim tarihi: 11.05.2019)
- <http://www.kuark.org/2014/06/zirkonya-teknolojisi-ve-uretimi/> (Erişim tarihi: 21.03.2019)
- <https://malzemebilimi.net/ileri-teknoloji-seramik-cesitleri.html> (Erişim tarihi: 24.03.2019)
- <https://malzemebilimi.net/titanyum-diborur-nedir-nerelerde-kullanilir-ozellikleri-nelerdir.html> (Erişim tarihi: 26.03.2019)

[http://nanokar.com/blog/makale/Titanyum-Diborür-TiB₂-16.html](http://nanokar.com/blog/makale/Titanyum-Diborür-TiB2-16.html)

(Erişim tarihi: 28.02.2019)

http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html

(Erişim tarihi: 11.05.2019)

Kayış, A. (2006). *Farklı Oranlarda Al₂O₃ Katkılı % 8 Mol Yitria İle Dengelenmiş Kübik Zirkonyada Mikroyapı-Elektriksel İletkenlik İlişkisi*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Khaskhoussi, A., Clabrese, L., Bouaziz, J. and Proverbio E. (2017). Effect of TiO₂ addition on microstructure of zirconia / alumina sintered ceramics, *Cremics International*, 43, 10392-10402.

Kırmalı, Ö. ve Özdemir A.K. (2012). Zirkonya Esaslı Seramikler. *İnönü Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 2, 15-18.

Kellya J.R. and Denry I. (2008). Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview, *Dental Materials*, 24, 289-298

Kisi, E.H. and Howard, C.J. (1998). "Crystal structures of zirconia phases and their interrelation". *Key Eng. Mater*; 153–154: 1–36.

Köroğlu, V. (2013). *Refrakter Üretimine Yönelik Olarak Zirkonya Stabilizasyon Çalışmaları*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kurtoğlu, K. (2007). *Titanyum diborürün karbotermik redüksiyon yöntemi ile üretimi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Maraşlıoğlu, D. (2005), *Titanyum diborür (TiB₂) üretimi*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Muraoka, Y., Yoshinaka, M., Hirota K. and Yamaguchi O. (1996). Hot Isostatic Pressing Of TiB₂- ZrO₂ (2 Mol %Y₂O₃) Composite Powders. *Materials Research Bulletin*, 31, 787-792.

Nawa, M., Bamba, N., Sekino, T. and Niihara K.(1998). The Effect of TiO₂ Addition on Strengthening and Toughening in Intragranular Type of 12Ce-TZP/Al₂O₃, Nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 209-219.

Ormancı, Ö. (2012). *Titanyum oksit ilaveli alümina zirkonya kompozitlerinin spark plazma sinterleme yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Öztürk, M. (2007). *SiC İlaveli Alümina Seramik Kompozitler*. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Pabst, W., Havrda, J., Gregorova, E. and Krcmova, B. (2000). Alumina toughened zirconia made by room temperature extrusion of ceramic pastes, *ceramics silikaty*, 44, 41-47.

Palacı, Y. (2001). *Alüminanın Özelliklerine, Şekillendirme Yönteminin, Katkılarının ve Sinterleme Sıcaklığının Etkisi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Piconi C. and Maccauro G. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*, 20, 1-25.

- Sarbu, C., Vleugels, J. and Van der Biest, O. (2007). Phase instability in ZrO_2 - TiB_2 composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2203-2208.
- Shukla, S.ve Seal, S. (2003), Phase Stabilization in Nanocrystalline Zirconia, *Rev. Adv. Materials Science*,5,117-120.
- Singhal S.C. and Bratton R.J. (1980). Stability of a ZrO_2 (Y_2O_3) thermal barrier coating in turbine fuel with contaminants. *Transactions of the ASME*, 102, 770–775.
- Trizuku S. and Nishio H. (1991). Fabrication and properties of sintered yttria/zirconia reinforced titanium boride. (NKK Corporation, Kawasaki,Japan.) *J.Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, Vol 38,no 6, 723-728. (In Japanese.).
- Tuncer, M. (2011). *Nanokristal Zirkonya İçerikli Kompozitlerin Sentezi ve Topaklanma Probleminin Önlenmesi*. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Üşümez, C. (2016). *Yapısal Amaçlı Uygulamalar için Zirkonya-Zirkonyum Diborür (ZrO_2 - ZrB_2) Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Wampers H. (2008). High performance ceramics for welding technology, *CFI-Ceramic Forum International*, 85, E40-E42.
- Witek S.R. and Butler E.P. (1986). Zirconia particles coarsening and the effect of zirconia additions on the mechanical properties of certain commercial aluminas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 523-529.
- Yılmaz, E. (2011). *Seryum Oksit İlaveli Alümina-Zirkonya Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle Üretimi ve Karakterizasyonu*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yurdakul, A. (2015). *Otomotiv Sanayisinde Kullanılan Kaynak Pimleri İçin Hidrotermal Yöntemle İtiryum Tetragonal Zirkonya Polikristal Toz Sentezi*. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Osman BALCI

E-Posta : osmanbalci07@hotmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi :

Lisans Öğrenimi : 2000, Gazi Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi

Elektronik-Bilgisayar Eğitimi Bölümü, Elektronik Öğretmenliği

Lisans Öğrenimi : 2015, Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi, Kamu Yönetimi

2010-2019 Müdür Yardımcısı Alanya Meziyet Köseoğlu Mesleki Eğitim Merkezi

2004 - 2006 Akdeniz Üniversitesi Teknik Bilimler M.Y.O. Bilgisayar Teknolojileri Bölümünde Bilgisayar Donanımı ve Entegre Ofis derslerini anlattım.

2000-2010 Öğretmen, Alanya Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi

Yabancı Dil Bilgisi: İngilizce