

T.C.
ALANYA ALAADDİN KEYKUBAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SANAYİSİ İÇİN ALÜMİNA İLE TOKLAŞTIRILMIŞ
ZİRKONYA-ZİRKONYUM DİBORÜR (ATZ-ZrB₂) SERAMİK
KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ

Yüksek Lisans Tezi

İhsan ÖNAL

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

Danışman
Doç. Dr. Hilmi 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 çalışmamın 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.


Ihsan ÖNAL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin oluşumunda bilgi ve birikimleriyle beni yönlendiren hocam ve danışmanım Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL 'a, çalışmalarım da bilgilerini ve zamanını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Arife YURDAKUL hocama, yüksek lisans ders döneminde akademik gelişimime katkı sağlayan Dr. Öğr. Üyesi Fatma Aydın ÜNAL hocama, laboratuvar çalışmalarım boyunca yanımda olan ve desteğiyle bana moral veren araştırma görevlisi Ercan ŞENER'e, lisans yıllarımdan beri her konuda yardımına koşan, tezimin laboratuvar ve tez yazım aşamalarında da desteğini esirgemeyen canım kardeşim Osman BALCI'ya, manevi desteğini her zaman hissettiğim değerli eşim Öğr. Gör. Dr. Aysun GÜNDÜZ ÖNAL'a ve benimle oyun oynamak istediği zamanlarda "işim var " diyerek umudunu kırdığım, zamanından çaldığım canım oğlum Arhan Demir ÖNAL'a teşekkürlerimi sunarım.

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 ALKÜ Fen Bilimleri Enstitüsüne teşekkür ederim.

ÖZET

OTOMOTİV SANAYİSİ İÇİN ALÜMİNA İLE TOKLAŞTIRILMIŞ ZİRKONYA-ZİRKONYUM DİBORÜR (ATZ-ZrB₂) SERAMİK KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ

İhsan ÖNAL

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Haziran, 2019 (90 Sayfa)

Günümüzde fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri daha üst seviyelere çıkarılmış malzemelere olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu malzemelerin üretiminde ise geleneksel yöntemlerin ve kullanılan hammaddelerin yetersiz kaldığı noktalarda ileri teknolojik malzemeler ve üretimleri devreye girmektedir. İleri teknolojik malzemeler havacılık, askeriye, enerji, haberleşme ve otomotiv sanayisi gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Endüstrinin giderek artan ihtiyaçları üstün performanslı yeni malzemelerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Bunun sonucunda ileri teknolojik malzemeler arasında yer alan polimer, seramik ve kompozitlerin mühendislik uygulamalarındaki kullanım oranı artmıştır. İleri teknolojik malzemelerin en önemli özelliği ise bu malzemelerin üretimlerinde kullanılan ham maddelerin yapay yollarla elde edilmiş, yüksek saflıkta ve nano boyutta tanecik yapısına sahip tozlardan oluşmasıdır.

İleri teknoloji seramiklerinden, son yıllarda endüstride kullanımı ile dikkat çeken malzemelerden biride Zirkonyadır. Zirkonya (ZrO₂) sahip olduğu yüksek aşınma direnci, tokluk, sertlik, biyouyumluluk gibi fiziksel ve mekanik özellikleri ile ileri teknolojik seramikler grubuna girmiştir. Otomotiv sektöründe de kullanılan zirkonya yüksek tokluk değerlerine sahip olsa da kısmen orta seviyede bir sertlik değerine sahiptir. Bu değer yüksek yük altındaki uygulamaları için uygun değildir. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için zirkonyanın sert takviyeler ile güçlendirilmesi gerekir. Bunun için yüksek sertliğe sahip TiB₂ ve ZrB₂ kullanılır. Bu noktada tezimizin konusu olan ZrB₂ ortaya çıkmaktadır. Ultra yüksek sıcaklık seramiği (UHTC) olan ZrB₂ üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda endüstriyel uygulamalarda takviyeli kompozit malzeme üretiminde tercih edilmektedir. Bu amaçla hem tokluk hem de sertlik değeri

açısından otomotiv sektörünün ihtiyaçlarına cevap verebilecek seramik kompozit elde etmek için bu tez çalışmasında alümina ile toklaştırılmış zirkonya-Zirkonyum diborür (ATZ-ZrB₂) seramik kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir.

ATZ-ZrB₂ kompozit malzeme üretimi için eşit mol oranlarında hazırlanan Mg-Y-TZP (%3 mol Y₂O₃ ve %8 mol MgO) karışımına, ağırlıkça %1 Alümina (Al₂O₃) ve ağırlıkça %0,5 - %1 - %1,5 - %2 oranlarında ZrB₂ 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-ZrB₂ kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen bu kompozit malzemenin otomotiv sektöründe sürtünmenin ve sıcaklığın fazla olduğu parçaların yapımı veya kaplanması gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tetragonal Polikristal Zirkonya, ZrB₂, ATZ-ZrB₂ kompozit, İleri teknoloji seramikleri.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION AND DEVELOPMENT OF ALUMINA TOUGHENED ZIRCONIA-ZIRCONIUM DIBORIDE (ATZ-ZrB₂) COMPOSITES FOR AUTOMOTIVE INDUSTRY

İhsan ÖNAL

Department of Material Science and Engineering

Alanya Alaaddin Keykubat University, Institute of Science

June, 2019

Today, we increasingly need materials with higher physical, chemical, and mechanical properties. High-tech materials and manufacturing techniques come into play when traditional methods and raw materials used are insufficient to produce this kind of materials. High-tech materials are used in many industries such as aviation, military, energy, communication, and automotive. The growing needs of these industries force to develop new high-performance materials. As a result, polymer, ceramic and composites usage rates in the engineering applications are increasing. The most important feature of the high-tech materials is that the raw materials used in the production of these materials are made up of artificial particles obtained with high purity and nano-sized granules.

Zirconia (ZrO₂) is one of the most remarkable materials of high technology ceramics. With its high wear resistance, toughness, hardness, and biocompatibility, Zirkonya has entered into advanced technological ceramics with its physical and mechanical properties. Zirconia, which is used in the automotive industry, has a high hardness value although it has high toughness values. This value is not suitable for high load applications. To overcome these limitations, zirconia must be reinforced with rigid reinforcements. For this purpose, TiB₂ and ZrB₂ with high hardness are used. This dissertation studies ZrB₂, which is an ultra-high temperature ceramic (UHTC), and is preferred in the production of reinforced composite materials in industrial applications in recent years due to its superior properties. For this purpose, in order to obtain a ceramic composite which can meet the needs of the automotive sector in terms of both toughness and hardness value, zirconia-Zirconium diboride (ATZ-ZrB₂) ceramic composite production was performed in this study.

For the production of ATZ-ZrB₂ composite material in equal molar amounts of Mg-Y-TZP (3 mol% Y₂O₃ and 8 mol% MgO) mixture, 1% Alumina (Al₂O₃) by weight and 0,5%- 1% - 1.5%- 2% by weight ZrB₂ 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. Density, hardness-toughness, XRD and SEM analyzes of the samples were performed. According to the results, ATZ-ZrB₂ composite production with desired mechanical properties was reported. It is concluded that this composite material produced can be used in industrial applications where friction is a problem in the automotive sector and construction or coating of parts with high temperature.

Keywords: Tetragonal Polycrystalline Zirconia, ZrB₂, ATZ-ZrB₂ composite, High-tech ceramics.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	i
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR	5
2.1. Zirkonya (ZrO ₂)	5
2.1.1. Zirkonyanın yapısı ve özellikleri	5
2.1.2. Zirkonyanın Stabilizasyonu	8
2.1.2.1. Tetragonal stabilize polikristalleri (TZP)	8
2.1.2.2. Kısmi stabilize edilmiş zirkonya (PSZ).....	11
2.1.2.3. Tamamen stabilize edilmiş zirkonya (SZ).....	13
2.2. Zirkonyada Dönüşüm Toklaşması	13
2.2.1. Mikro çatlak oluşumu ile dönüşüm toklaştırması	14
2.2.2. Gerilim güdümlü (kontrollü) dönüşüm toklaştırması	14
2.2.3. Baskı gerilim yüzey tabakası ile dönüşüm toklaştırması	15
2.3. Zirkonyum Diborür (ZrB ₂).....	16
2.3.1. Zirkonyum diborürün (ZrB ₂) yapısı	17
2.3.2. Zirkonyum diborürün (ZrB ₂) kullanım alanları	20
2.4. Zirkonyum diborür-Zirkonyum oksit kompozitlerinin üretimi ile ilgili yapılmış çalışmalar	20
2.5. Alümina (Al ₂ O ₃).....	24
2.6. Alümina ile toklaştırılmış zirkonya (ATZ).....	26
3. YÖNTEM	27
3.1. ATZ-ZrB ₂ Kompozit Malzeme Üretim Prosesi	27
3.1.1. Süspansiyon hazırlama, karıştırma ve kurutma süreci.....	27

3.1.2. Toz eleme ve kalıplama işlemi.....	30
3.1.3. Bağlayıcı uzaklaştırma ve Sinterleme.....	33
3.1.4. Sinterlenmiş numunelerde yoğunluk hesaplaması.....	40
3.1.4. Sinterlenmiş numunelerin kalıplanma ve parlatma süreci	42
3.2. Deneyde Uygulanan Test ve Analizler	45
3.2.1. Sertlik ve tokluk ölçümü.....	45
3.2.2. XRD (X-ışını kırınımı) analiz süreci.....	47
3.2.3. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve EDS (enerji saçınımlı X-ışınları spektrometre) analiz süreci	48
4. BULGULAR.....	50
4.1. Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri	50
4.2. Numunelerin Sertlik ve Tokluk Ölçümleri	52
4.3. Numunelerin XRD Faz Analizi	68
4.4. Numunelerin SEM/EDS Mikroyapı Analizi.....	78
5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	84
6. KAYNAKLAR	86
ÖZGEÇMİŞ	90

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Saf zirkonyanın tane boyutuna bağlı olmayan faz dönüşümleri	6
Şekil 2.2	Saf Zirkonya (ZrO_2) (a) kübik, (b) tetragonal, (c) monoklinik polimorf yapısı	6
Şekil 2.3	ZrO_2 'nin sıcaklık basınç faz diyagramı.....	7
Şekil 2.4	Tetragonal-monoklinik dönüşüm sıcaklığının Y_2O_3 konsantrasyonuna ve kristalit boyutuna bağlılığı.....	8
Şekil 2.5	Y_2O_3 konsantrasyonunun partikül boyutuna etkisi.....	9
Şekil 2.6	Partikül boyutunun mukavemete etkisi	10
Şekil 2.7	Zirkonyanın çatlak gerilme ile t-m ZrO_2 dönüşümü	12
Şekil 2.8	Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi	14
Şekil 2.9	Gerilim güdümlü (Stress induced) dönüşüm toklaştırma mekanizmasının şematik gösterimi	15
Şekil 2.10	Baskı gerilimli yüzey tabakalarının oluşumu.....	16
Şekil 2.11	Bazı element ve bileşiklerin ergime sıcaklıkları	16
Şekil 2.12	Zirkonyum-Bor faz denge diyagramı	17
Şekil 2.13	ZrB_2 kristal yapısının görünüşleri	18
Şekil 2.14	Alümina spinel yapısı	25
Şekil 3.1	Karışımda kullanılan kimyasal malzemeler	28
Şekil 3.2	Plastik değirmen kapları-tozlar-zirkonya bilyaları.....	28
Şekil 3.3	Tozların karıştırıldığı gezegensel değirmenin hazneleri	28
Şekil 3.4	MSK-SFM-1 model gezegensel değirmen	29
Şekil 3.5	BGD-802 model hassas etüv fırını	29
Şekil 3.6	Etüve sonrası katı tozların öğütüldüğü havan	30
Şekil 3.7	Tozların elendiği 182 micron'luk elek	30
Şekil 3.8	RADWAG model hassas terazi	31
Şekil 3.9	Tek eksenli hidrolik pres	31
Şekil 3.10	Tozların yerleştirildiği pres kalıpları	32
Şekil 3.11	Tek eksenli pres işlemi sonrasında elde edilen peletler	32
Şekil 3.12	Vakum pompası.....	32
Şekil 3.13	Lateks kılıf içerisindeki numunelerin görünümü	33

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devam)

Sayfa

Şekil 3.14 Soğuk izostatik pres (CIP) cihazı	33
Şekil 3.15 Bağlayıcı uzaklaştırma fırın sıcaklık grafiği	34
Şekil 3.16 Bağlayıcı uzaklaştırma sonrası numunelerin görünümü	34
Şekil 3.17 Sinterleme için fırına yerleştirilen numunelerin görüntüsü.....	36
Şekil 3.18 Sinterleme işlemi için kullanılan fırın.....	36
Şekil 3.19 1550°C 1saat sinterleme sonrası numunelerin görünümü.....	37
Şekil 3.20 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1500°C 1 saat)	37
Şekil 3.21 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1550°C 1 saat)	38
Şekil 3.22 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1600°C 1 saat)	38
Şekil 3.23 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1500°C 2 saat)	39
Şekil 3.24 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1550°C 2 saat)	39
Şekil 3.25 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1600°C 2 saat)	39
Şekil 3.26 Numunelerin kaynatıldığı ısı ocağı	41
Şekil 3.27 Arşimet ölçümü için hazırlanmış hassas terazi	41
Şekil 3.28 Reçine ilave edilmiş kalıpların görüntüsü	42
Şekil 3.29 Kalıptan çıkarılmış bakalit halindeki numuneler	42
Şekil 3.30 Struers TegraPol-25 marka otomatik parlatma cihazı.....	43
Şekil 3.31 ATZ-ZrB ₂ kompozit malzeme üretimi prosesinde izlenen sıra.....	44
Şekil 3.32 Vickers çentik görünümü	46
Şekil 3.33 Emco Test M1C 010 model vickers sertlik ölçüm cihazı	46
Şekil 3.34 Vickers indentasyon görüntüsü	47
Şekil 3.35 Bragg yasası X-ışını yansımaları	48
Şekil 3.36 X-ışını kırınımı (XRD) analizi için kullanılan cihaz.....	48
Şekil 4.1 Sertlik ve tokluk grafiği 1500 °C 1 saat E=205.....	53
Şekil 4.2 Sertlik ve tokluk grafiği 1550 °C 1 saat E=205.....	54
Şekil 4.3 Sertlik ve tokluk grafiği 1600 °C 1 saat E=205.....	55
Şekil 4.4 Sertlik ve tokluk grafiği 1500 °C 1 saat E=210.....	56
Şekil 4.5 Sertlik ve tokluk grafiği 1550 °C 1 saat E=210.....	57
Şekil 4.6 Sertlik ve tokluk grafiği 1600 °C 1 saat E=210.....	58
Şekil 4.7 Sertlik ve tokluk grafiği 1500 °C 2 saat E=205.....	59
Şekil 4.8 Sertlik ve tokluk grafiği 1550 °C 2 saat E=205.....	60

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devam)

Sayfa

Şekil 4.9 Sertlik ve tokluk grafiği 1600 °C 2 saat E=205.....	61
Şekil 4.10 Sertlik ve tokluk grafiği 1500 °C 2 saat E=210.....	62
Şekil 4.11 Sertlik ve tokluk grafiği 1550 °C 2 saat E=210.....	63
Şekil 4.12 Sertlik ve tokluk grafiği 1600 °C 2 saat E=210.....	64
Şekil 4.13 Referans (ZrB ₂) katkılı numunenin Vickers çentik görüntüsü (HV 30)	65
Şekil 4.14 %0,5 ZrB ₂ katkılı numunenin Vickers çentik görüntüsü (HV 30).....	65
Şekil 4.15 %1 ZrB ₂ katkılı numunenin Vickers çentik görüntüsü (HV 30).....	66
Şekil 4.16 %1,5 ZrB ₂ katkılı numunenin Vickers çentik görüntüsü (HV 30).....	66
Şekil 4.17 %2 ZrB ₂ katkılı numunenin Vickers çentik görüntüsü (HV 30).....	67
Şekil 4.18 Referans numunelerde sinterleme sıcaklık etkisinin XRD grafikleri.....	68
Şekil 4.19 %0,5 ZrB ₂ katkılı numunelerde sinterleme sıcaklık etkisinin XRD grafikleri	69
Şekil 4.20 %1 ZrB ₂ katkılı numunelerde sinterleme sıcaklık etkisinin XRD grafikleri.	69
Şekil 4.21 %1,5 ZrB ₂ katkılı numunelerde sinterleme sıcaklık etkisinin XRD grafikleri	70
Şekil 4.22 %2 ZrB ₂ katkılı numunelerde sinterleme sıcaklık etkisinin XRD grafikleri.	70
Şekil 4.23 1500 °C'deki numunelerin XRD grafikleri	71
Şekil 4.24 1550 °C'deki numunelerin XRD grafikleri	71
Şekil 4.25 1600 °C'deki numunelerin XRD grafikleri	72
Şekil 4.26 Referans numunelerde 70°-80° arası XRD grafikleri	72
Şekil 4.27 %0,5 ZrB ₂ katkılı numunelerde 70°-80° arası XRD grafikleri.....	73
Şekil 4.28 %1 ZrB ₂ katkılı numunelerde 70°-80° arası XRD grafikleri.....	73
Şekil 4.29 %1,5 ZrB ₂ katkılı numunelerde 70°-80° arası XRD grafikleri.....	74
Şekil 4.30 %2 ZrB ₂ katkılı numunelerde 70°-80° arası XRD grafikleri.....	74
Şekil 4.31 1500 °C'deki numunelerin 70°-80° arası XRD grafikleri.....	75
Şekil 4.32 1550 °C'deki numunelerin 70°-80° arası XRD grafikleri.....	75
Şekil 4.33 1550 °C'deki numunelerin 70°-80° arası XRD grafikleri.....	76
Şekil 4.34 Garvie Nicholson yönteminde m/t-ZrO ₂ faz tepe noktaları	77
Şekil 4.35 Referans numunenin 3.00KX SEM görüntüsü.....	79
Şekil 4.36 Referans numunenin 5.00KX SEM görüntüsü.....	79
Şekil 4.37 Referans numunenin 10.00KX SEM görüntüsü.....	79

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devam)

Sayfa

Şekil 4.38 Referans numunenin 16.00KX SEM görüntüsü.....	80
Şekil 4.39 Referans numunede spot EDS analizinin alındığı görüntü	80
Şekil 4.40 Referans numuneye ait spot EDS analizi	80
Şekil 4.41 %0,5 ZrB ₂ katkılı numunenin 3.00KX SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.42 %0,5 ZrB ₂ katkılı numunenin 5.00KX SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.43 %0,5 ZrB ₂ katkılı numunenin 10.00KX SEM görüntüsü.....	82
Şekil 4.44 %0,5 ZrB ₂ katkılı numunenin 15.00KX SEM görüntüsü.....	82
Şekil 4.45 %0,5 ZrB ₂ katkılı numunede spot EDS analizinin alındığı görüntü	82
Şekil 4.46 %0,5 ZrB ₂ katkılı numunede spot EDS analizi	83

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1 Zirkonyanın polimorflarına ait kafes parametreleri.....	7
Tablo 2.2 Y-TZP'nin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	10
Tablo 2.3 Zirkonyum Diborürün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	19
Tablo 2.4 Çeşitli alüminalarda ölçülen sertlik değerleri	25
Tablo 3.1 Hazırlanan tozların karışım oranı	27
Tablo 3.2 Ön sinterleme öncesi ve sonrası numune ağırlıkları.....	35
Tablo 4.1 Hazırlanan numunelerin yoğunluk değerleri (1500-1550-1600°C 1saat).....	50
Tablo 4.2 Hazırlanan numunelerin yoğunluk değerleri (1500-1550-1600°C 2 saat).....	51
Tablo 4.3 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500 °C 1 saat, E=205)	53
Tablo 4.4 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550 °C 1 saat, E=205)	54
Tablo 4.5 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600 °C 1 saat, E=205)	55
Tablo 4.6 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500 °C 1 saat, E=210)	56
Tablo 4.7 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550 °C 1 saat, E=210)	57
Tablo 4.8 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600 °C 1 saat, E=210)	58
Tablo 4.9 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500 °C 2 saat, E=205)	59
Tablo 4.10 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550 °C 2 saat, E=205)	60
Tablo 4.11 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600 °C 2 saat, E=205)	61
Tablo 4.12 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500 °C 2 saat, E=210)	62
Tablo 4.13 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1550 °C 2 saat, E=210)	63
Tablo 4.14 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1600 °C 2 saat, E=210)	64
Tablo 4.15 Garvie Nicholson yönteminde hesaplanan % m-t faz oranı	78
Tablo 4.16 Referans numunede EDS analizine göre elementlerin % dağılımı.....	81
Tablo 4.17 %0,5 ZrB ₂ katkılı numunede EDS analizine göre elementlerin % dağılımı	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

m	: Monoklinik
t	: Tetragonal
k	: Kübik
PSZ	: Kısmi Stabilize Zirkonya
TZP	: Tetragonal Stabilize Polikristalleri
SZ	: Stabilize Zirkonya
YSZ	: İtiryum oksit stabilize edilmiş zirkonya
CSZ	: Kübik stabilize zirkonya
Y-Mg-PSZ	: İtiryum magnezyum oksit stabilize zirkonya
Y-TZP	: İtiryum oksit ile kısmı stabilize zirkonya
Mg-PSZ	: Magnezyum oksit ile kısmi stabilize edilmiş zirkonya
ATZ	: Alümina ile toklaştırılmış Zirkonya
UHTC	: Ultra Yüksek Sıcaklık Seramiği
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
PVA	: Polivinil Alkol
İPA	: İzopropil Alkol
SIP	: Soğuk İzostatik Pres
CIP	: Cold Isostatic Pressing
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
W_s	: Kaynatılan numunenin saf su içerisindeki ağırlığı
W_k	: Numunenin kuru ağırlığı
W_D	: Numunenin havadaki yaş ağırlığı

Simgeler

Zr	: Zirkonyum
ZrO₂	: Zirkonyum oksit
ZrB₂	: Zirkonyum diborür
MgO	: Magnezyum oksit
Al₂O₃	: Alümina
CaO	: Kalsiyum oksit
Y₂O₃	: İttriyum oksit
HfO₂	: Hafnium dioksit
CeO₂	: Seryum oksit
Ar	: Argon
GPa	: Giga Pascal
MPa	: Mega Pascal
Kıc	: Kırılma Tokluğu
µm	: Mikron
°C	: Derece
gr	: Gram
%	: Yüzde
Å	: Angström
ml	: Mililitre
lt	: Litre
kg	: Kilogram
g/mol	: Molekül Ağırlığı
α-	: Alfa
nm	: Nanometre

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisindeki gelişmelerle malzeme üretim teknolojisi de gelişmekte ve daha teknolojik ürünlerin ortaya çıkması, yeni pazarların oluşması dolayısıyla tüm sektörleri etkileyen bir yapıya dönüşmüştür. İleri teknoloji malzemelerini, katma değeri yüksek, ileri teknoloji ve bilgi gerektiren malzemeler olarak tanımlayabiliriz. İleri teknoloji malzemelerinin kullanımı ülkelerin gelişmişlik düzeyleri ve ekonomileri ile de paralellik arz etmektedir. İleri malzemelerin birçok alanda kullanımı bulunmaktadır. Havacılık, askeriye, enerji, haberleşme ve otomotiv sanayisi gibi birçok sektörün giderek artan ihtiyaçları üstün performanslı yeni malzemelerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri daha üstün seviyelere çıkarılmış malzemelere olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bunun sonucunda polimer, seramik ve kompozitlerin mühendislik malzemeleri içerisindeki kullanım oranı artmıştır. İleri teknoloji seramik malzemelerin önemi ise sahip oldukları özelliklerden kaynaklanmaktadır. Geleneksel seramikler, doğadaki doğal organik olmayan hammaddelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekil verildikten sonra sırlanarak veya sırlanmayarak sertleştirilip dayanıklılık kazanıncaya kadar pişirilmesi sonucunda elde edilen ürünlerdir. İleri teknolojik seramiklerin ham maddeleri ise yapay olarak yüksek saflıkta elde edilen ham maddelerin tozlarından oluşur. Sentezleme yöntemiyle ham maddeler, istenmeyen maddelerden arındırılarak saflaştırılır ve saf halde istenen fiziksel özelliklere getirilir. Yapay ham maddelerin elde edilmesinde ileri teknolojik yöntemler kullanılmaktadır. İleri teknoloji seramiklerini geleneksel seramiklerden ayıran en önemli özellik, bu seramiklerin çok küçük tane boyuna sahip tozlardan üretilmeleridir. Günümüzde ileri teknoloji seramiklerinde, 1 mikronun altında tane boyutuna sahip seramik tozlar kullanılmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile daha yoğun malzemeler üretilmektedir (Monteverde, 2006).

Teknolojinin hızla ilerlemesine bağlı olarak yüksek sıcaklıklara dayanım, özgül elektrik iletkenliği, kimyasal dayanım, mekanik ve ısıl zorlamalara dayanım, biyolojik uyum, ısı iletimi veya yalıtımı, süper iletkenlik gibi özellikleri olan ileri teknoloji seramiklerin endüstride kullanımı da artmaktadır. Endüstride kullanım alanına göre ileri teknoloji seramikleri; nükleer, optik, biyolojik-kimyasal, mekanik, elektrik-manyetik ve termal alanlar olarak sınıflandırabiliriz. Aynı şekilde seramik malzemelerin kırılma dayanımı ve aşınma direnci gibi mikro yapısal değişkenlerden etkilenen özellikleri ile

sertlik, yoğunluk, ısı dayanım, yüksek elastik modülü gibi kristal yapısının önem kazandığı ileri teknolojik seramikler yapısal seramikler olarak sınıflandırılırlar. Bu grupta özellikle ZrO_2 , TiC , TiB_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC , B_4C , TiN , AlN gibi bileşiklerin ikili, üçlü ya da çoklu karışımlarından yararlanılır. Bu karışımlar; aşınmaya dayanıklı makine parçalarında, kesici uçlarda, otomobil parçalarında, zırhlı araç ve yelek koruyucu katmanlarında, spor malzemelerinde, nozullar, ortopedik protezlerde, bilyalar, potalarda, kimya sanayisinde yüksek sıcaklık parçaları gibi endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmaktadır. İleri teknoloji seramikleri kendi içinde kimyasal bileşimine göre sınıflandırmak da mümkündür. Borürler, silistler, karbürler ve nitrürler şeklinde dört gruba ayrılabilirler. Borürler ileri teknoloji seramikler içerisinde önemli grubu oluştururlar. Borürler, Bor elementinin metal veya ametal ile yaptığı bileşikler sonucunda oluşurlar. Tezimizin konusu olan ZrB_2 (zirkonyum diborür) IVB grubu metal borürlerindedir. ZrB_2 bu grubun genel özellikleri olan kimyasal kararlılık, yüksek sertlik oranı, yüksek ergime derecesi, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, düşük yoğunluk gibi özellikleri sahiptir. Bu özellikleri sayesinde metalurji, uçak-uzay sanayisi, nükleer uygulamalar gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır (Yıldızçelik, 2015). Borürlerin üstün özelliklerinden birisi de yüksek sıcaklığa göstermiş oldukları dayanımıdır. Yüksek sıcaklıklarda yapısal olarak bozunmaya karşı direnç gösteren malzemeler aşırı yüksek sıcaklık seramikleri (UHTC) olarak isimlendirilir. Bu sınıfa giren malzemelere hafniyum diborür, zirkonyum diborür ve titanyum diborür bileşikleri örnek verilebilir. Bor elementinin bu tür bileşiklerde kullanım alanlarının olması ülkemiz açısından da önemlidir. Dünya bor rezervlerinin büyük bir kısmının ülkemizde bulunması, bor esaslı ileri teknoloji malzemelerin geliştirilmesi ve yeni kullanım alanlarının oluşturulmasının ülke ekonomisi açısından da önemi büyüktür. Ultra yüksek sıcaklık seramiği olan ZrB_2 üstün özelliklerinden dolayı endüstride son yıllarda takviyeli kompozit malzeme üretiminde tercih edilmektedir. Fakat yüksek yoğunlukta ZrB_2 üretimi zor ve maliyeti yüksektir. Yüksek yoğunluk değerlerine $1900\text{ }^\circ\text{C}$ gibi yüksek ileri teknoloji sinterleme yöntemleri ile ulaşılabilmekte buda maliyeti arttırmaktadır.

İleri teknoloji seramiklerinden, son yıllarda endüstride kullanımı ile dikkat çeken malzemelerden biride Zirkonyadır. Zirkonya (ZrO_2) sahip olduğu yüksek aşınma direnci, tokluk, sertlik, biyouyumluluk gibi fiziksel ve mekanik özellikleri ile ileri teknolojik seramikler grubuna girmiştir. Zirkonyanın mekanik özellikleri birçok metal ile benzerlik göstermektedir. Öyle ki Garvie ve arkadaşları, zirkonyanın mekaniksel

özelliklerini tanımlarken “Seramik Çelik” olarak ifade etmişlerdir. (Garvie vd.1975). Zirkonyanın bu şekilde tanımlanmasının sebebi faz dönüşüm toklaşmasına sahip olmasıdır. Dönüşüm toklaşması ise zirkonyaya çatlak ilerlemesine karşı koyan bir yapı kazandırmaktadır. ZrO_2 farklı sıcaklıklarda 3 farklı faz yapısına sahiptir. Polimorfik yapı içerisinde Monoklinik (m), Tetragonal (t) ve Kübik (k) faz olarak isimlendirilen bu fazlar yapının sıcaklığına bağlı olarak değişir. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda bulunan saf zirkonya sıcaklık artışıyla sırasıyla tetragonal ve kübik faza geçiş yapar. Bu fazlardan tetragonal ve kübik faz mekaniksel özelliklerinden dolayı mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda elde edilen bu fazların oda sıcaklığında da koruna bilmesi veya kontrol edilebilmesi için zirkonyaya katkı maddelerinin ilave edilmesi gerekir. Katkı maddesi olarak CeO_2 (Seryum oksit), Y_2O_3 (İtriyum oksit), MgO (Magnezyum oksit) ve CaO (Kalsiyum oksit) gibi stabilizör oksitler kullanılır (Yurdakul, 2015). Stabilize edilmiş zirkonyanın özellikle tetragonal-monoklinik faz dönüşümü mühendislik uygulamalarında büyük önem taşımaktadır. Özellikle itriya ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya, t-m dönüşümün kazandırdığı mekaniksel özelliklerle bir çok mühendislik uygulamasında kullanılmasını sağlar (Gremillard vd. 2000). Tetragonal fazdan monoklinik faza geçişte %4 hacimsel bir büyüme meydana gelir. Bu büyüme iç stres (gerilme) meydana getirerek, yapıda meydana gelen çatlığa baskı yaparak çatlığın ilerlemesini durdurur. Bu ise malzemenin kırılma tokluğunu artırır. Bu olaya dönüşüm toklaşması adı verilir. Bundan dolayı yüksek mukavemet ve tokluk gerektiren birçok mühendislik uygulamalarında tercih edilmektedir (Kelly ve Denry, 2008).

Son yıllarda, malzeme bilminde yapılan çalışmalar maliyeti düşük proses teknikleri ile tokluğu ve mukavemeti yüksek seramikleri geliştirmek için araştırmalar üzerinedir. Yüksek sıcaklıklarda, yüksek sertlik, yüksek mukavemet, yüksek elastiklik modülü, aşınma direnci ve kimyasal olarak reaksiyona girmediğinden ilgi çekici özelliklere sahip olan seramikler, zayıf kırılma tokluğu seramiklerin yapısal uygulamalar için kullanımını sınırlandırmaktadır. Y-TZP içeren seramik matrisli kompozitlere, t- ZrO_2 katılmasının yanı sıra Al_2O_3 , intermetalik bileşikler ve cam gibi kırılğan malzemelerin yapıya toklaştırma amacıyla katılması yapılan çalışmalar arasındadır.

Seramikler arasında zirkonya, özellikle itriyum ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalleri (Y-TZP), mükemmel eğme mukavemeti (700-1200 Mpa) ile birlikte oldukça iyi bir kırılma tokluğu ($2-20 \text{ Mpa.m}^{1/2}$) sağladığı bilinmektedir.

Mükemmel tokluğun yanı sıra Y-TZP malzemeleri diğer yapısal malzemelerle kıyaslandığı zaman (WC - 22GPa, TiB₂ - 30GPa) yüksek olmayan bir sertlik değeri (10-11 GPa) göstermektedir. Bu değer yüksek yük altında aşınma uygulamaları için uygun değildir. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, Y-TZP seramikleri sert takviyeler ile güçlendirmek zorunlu hale gelmiştir. Bunun için yüksek sertliğe sahip TiB₂ ve ZrB₂ mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Daha önceden yapılmış çalışmalarda, ZrO₂ içerisine hacimce %30 oranında TiB₂ takviyesi ile tokluğun azalmadığı ve aynı zamanda TiB₂ artışına bağlı olarak sertlik değerinin yükseldiği görülmüştür. Sert malzemeler arasında bilinen ZrB₂ yaklaşık 20 GPa sertlik değerine sahiptir. Bu özellikleri ile boridler ZrO₂ seramiklerin mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesinde takviye elemanı olarak kullanılmaktadır.

Otomotiv sektöründe de kullanılan zirkonya yüksek tokluk (2-20 MPa) değerlerine sahip olsa da kısmen orta seviyede (9-11 GPa) bir sertlik değerine sahiptir. Bu sertlik değerinin üzerindeki çalışmalara cevap verebilmesi için kompozit kullanımına ihtiyaç duymaktadır. Bu noktada tezimizin konusu olan ZrB₂ ortaya çıkmaktadır. Zirkonyum Diborürün sahip olduğu yaklaşık 20 GPa'lık sertlik değeri kullanılarak kompozit malzemeler üretilmektedir (Üşümez, 2016). Bu şekilde hem tokluk hem de sertlik açısından otomotiv sektörünün ihtiyaçlarına cevap verebilecek seramik kompozitler elde edilmektedir.

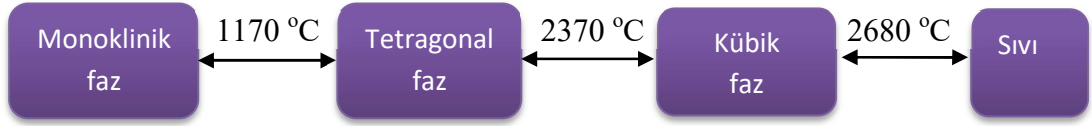
2. LİTERATÜR

2.1. Zirkonya (ZrO_2)

2.1.1. Zirkonyanın yapısı ve özellikleri

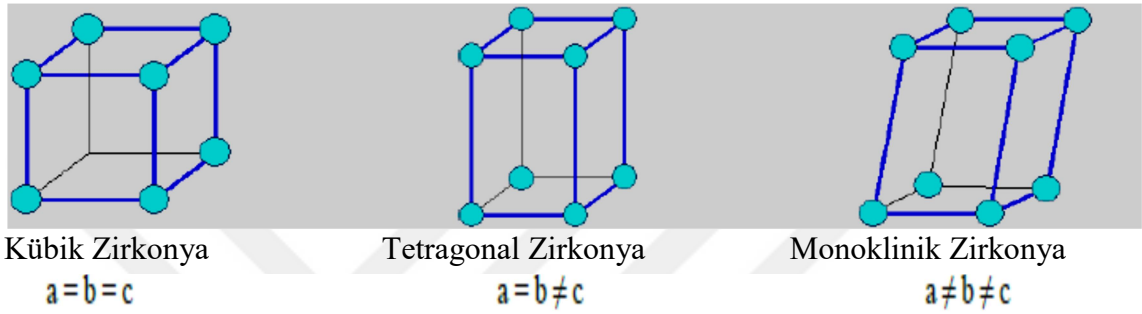
Zirkonya (ZrO_2), zirkonyumun oksitlenmesi sonucu ortaya çıkan elementtir. Zirkonyum bir geçiş elementidir. Periyodik tablonun D grubunda yer alır ve kimyasal sembolü “Zr” olarak ifade edilir. Atom numarası 40, yoğunluğu $6,49 \text{ g/cm}^3$, atom kütlesi 91,22 olan kaynama noktası $3580 \text{ }^\circ\text{C}$ ve ergime sıcaklığı $1852 \text{ }^\circ\text{C}$ dir. Aşınmaya, sıcaklığa ve korozyona karşı oldukça dirençli olan Zirkonyum hekzagonal kristal bir yapıya sahiptir. Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth tarafından 1789 yılında bulunan zirkonyum, doğada saf metal olarak değil bileşikler halinde bulunur. Bu bileşikler zirkon ($ZrSiO_4$) ve baddeleyit (ZrO_2)’tir. 1892’de Joseph Baddeley tarafından keşfedilen zirkonyaya (ZrO_2) baddeleyit denmesinin sebebi budur. Zirkonya, aynı zamanda zirkonyum oksit veya zirkonyum dioksit olarak da isimlendirilmektedir. Bu isimlerin hepsi aynı bileşiği ifade eder (Kırmalı ve Özdemir, 2012).

Zirkonyanın kimyasal maddelere karşı yüksek diren göstermesi, yüksek ergime sıcaklığının olması, termal genleşme katsayısının düşük olması, mekanik ve sertlik değerlerinin yüksek olması, biyouyumluluk sergilemesi, aşınmaya karşı yüksek direnç göstermesi ve elastik modülünün yüksek olması gibi üstün özellikleri vardır. Bu özelliklerden dolayı ileri teknolojik seramikler grubuna girmekte ve çeşitli endüstri dallarında kullanılmaktadır. Endüstride refrakter malzemesi, ızalasyon malzemesi, kesici aletlerin üretiminde, ekstrüzyon kalıplarında, ısıtıcı elemanlarda, aşınmaya dayanıklı makine parçalarında, termal bariyerlerde, filtre üretiminde, yakıt hücrelerinde, piezoelektrik ve elektrooptik devrelerde, oksijen sensörlerinde, otomobil ve jet motorları gibi birçok malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Endüstride kullanılmasında sahip olduğu özelliklerin etkisi vardır. Sahip olduğu bu özelliklere ise yapısındaki polimorfik dönüşümlerin etkisi vardır. Zirkonya üç farklı kristal yapıda bulunur. Bu polimorfik dönüşümler, monoklinik faz, tetragonal faz ve kübik faz olarak isimlendirilir. Monoklinik yapı oda sıcaklığı ile $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında, tetragonal yapı $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında ve kübik yapı $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ ile ergime sıcaklığı olan $2680 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında oluşur. Sıcaklık artışına bağlı olarak kristal yapılar arasında geçiş olur (Ramazanoğlu, 2002). Şekil 2.1’de Saf zirkonyanın tane boyutuna bağlı olmayan faz dönüşüm sıcaklıkları gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Saf zirkonyanın tane boyutuna bağlı olmayan faz dönüşümleri (Ge, Lei, Mao, Zhou, 1993)

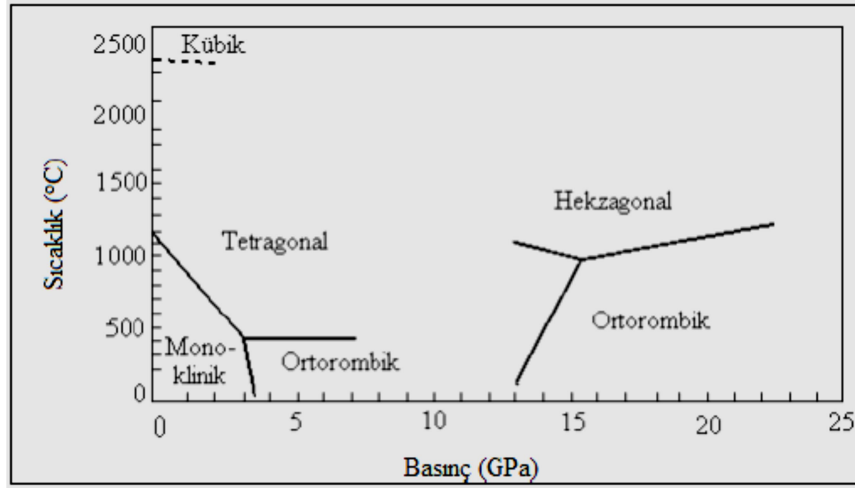
Zirkonyanın sıcaklığa bağlı faz dönüşümlerinde her fazın ayrı bir polimorfu vardır. Monoklinik zirkonya (m-ZrO₂), Tetragonal zirkonya (t-ZrO₂) ve Kübik zirkonya (k-ZrO₂) ait polimorfu Şekil 2.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Saf Zirkonya (ZrO₂) (a) kübik, (b) tetragonal, (c) monoklinik polimorf yapısı (Bultan, Öngül, Türkoğlu, 2010)

Zirkonyada fazlar arasında geçiş, sıcaklık artışı ile Monoklinik yapıdan Tetragonal yapıya, tetragonal yapıdan kübik yapıya şeklinde olur. Aynı şekilde soğuma sırasında da tersinir olarak faz dönüşümleri gerçekleşir. Bu dönüşümlerden özellikle zirkonyanın soğutulmasında meydana gelen tetragonal fazdan monoklinik faza geçişi önemlidir. Tetragonal fazdan monoklinik faza geçişte hacimsel olarak yaklaşık %4 oranında bir büyüme meydana gelir. Bu hacimsel büyüme ise kristal yapıda gerilmelere dolayısıyla çatlak oluşumuna ve malzemenin parçalanmasına neden olur (Koroğlu, 2013).

Bu hacimsel büyümenin seramik malzemenin mekanik özelliklerinin artırılmasında kullanılabileceğini ifade eden Garvie ve arkadaşları, zirkonyayı “seramik çelik” olarak tanımlamışlardır (Green, Hannink ve Swain, 1989). Şekil 2.3’de ZrO₂’nin sıcaklık basınç faz diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.3 ZrO₂'nin sıcaklık basınç faz diyagramı (Koroğlu, 2013)

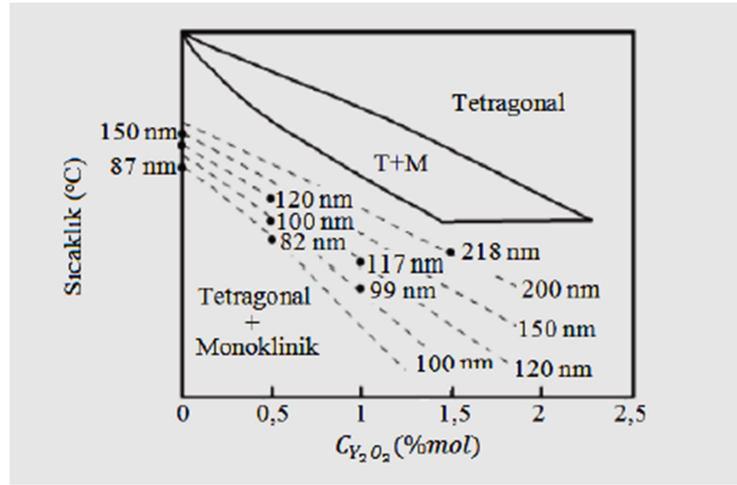
Zirkonyanın monoklinik, tetragonal ve kübik polimorfları arasında büyük benzerlikler vardır. Bu benzerlikten dolayı fazlar arasında geçiş daha kolay olmaktadır. Faz dönüşümleri atomsal difüzyon içermediğinden çok hızlı ve tersinir biçimde gerçekleşebilmektedir (Coşkun, 2007). Saf zirkonyanın polimorflarına ait kafes parametreleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Zirkonyanın polimorflarına ait kafes parametreleri (Coşkun, 2007)

Kristal polimorf	Kafes parametreleri (Å)			Yoğunluk (gr/cm ³)
	a	b	c	
Monoklinik Zirkonya (m-ZrO₂) a ≠ b ≠ c	5,156	5,191	5,304	5,83
Tetragona Zirkonya (t-ZrO₂) a = b ≠ c	5,094	5,094	5,177	6,1
Kübik Zirkonya (k-ZrO₂) a = b = c	5,124	5,124	5,124	6,09

Saf zirkonyada, kübik fazdan tetragonal faza geçişte hacimsel küçülme, Tetragonal fazdan monoklinik faza geçişte hacimsel büyüme gösterir. Bu hacimsel değişimler ise gerilmelere sebep olmakta ve oda sıcaklığında seramikte çatlamalara, kırılmalara ve parçalanmalara sebep olur. Saf zirkonyanın yüksek sıcaklıklarda elde ettiği tetragonal ve kübik polimorflarını oda sıcaklığında da kararlı bir şekilde sürdürebilmesi için katkı maddeleri ilave edilir. Katkı maddesi olarak Seryum oksit (CeO₂), Kalsiyum oksit (CaO), Magnezyum oksit (MgO) ve İtiryum oksit (Y₂O₃)

sıklıkla kullanılmaktadır (Yurdakul, 2015). Şekil 2.4’de İtriyum oksit (Y_2O_3) katkısı ile tetragonal-monoklinik dönüşümün kristalit boyutuna bağlılığı gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Tetragonal-monoklinik dönüşüm sıcaklığının Y_2O_3 konsantrasyonuna ve kristalit boyutuna bağlılığı (Aydın, 2013).

Endüstriyel uygulamalarda Zirkonyanın kararlı tetragonal ve kübik polimorfları kullanılır. Bu polimorfların tercih edilmesinin sebebi ise endüstriyel uygulamalar için gereken yüksek kırılma tokluğuna cevap verebilmeleridir. Öyle ki kararlı hale getirilmiş kübik zirkonya seramiğinin $17 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerinde yüksek bir kırılma tokluğu vardır (Aydın, 2013).

2.1.2. Zirkonyanın Stabilizasyonu

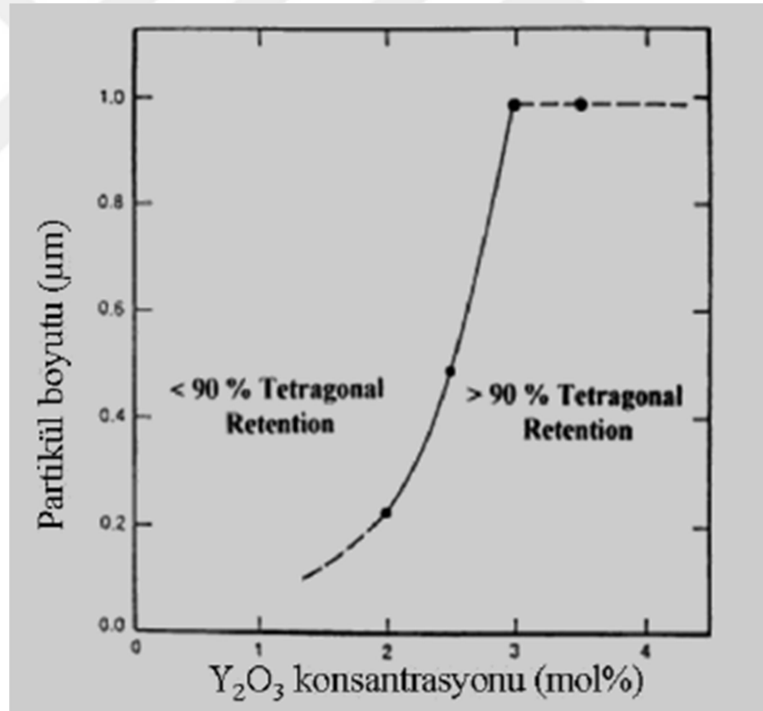
Saf zirkonya CeO_2 , CaO , MgO ve Y_2O_3 gibi oksitlerin katılması ile kararlı hale getirilmesine zirkonyanın stabilizasyonu denir. Stabilizasyon üç farklı şekilde yapılabilir. Kısmi stabilize zirkonya (PSZ), Tetragonal stabilize polikristalleri (TZP) ve tamamen stabilize zirkonya (FSZ) olarak isimlendirilirler. Stabilizasyonun hangisinin kullanılacağı istenilen mekanik özelliklere ve kullanılacağı ortama göre belirlenir. Oda sıcaklığında, kısmi stabilize zirkonyada tetragonal ve kübik faz, Tam stabilize zirkonya da kübik faz, Tetragonal stabilize polikristallerinde tetragonal faz kararlı halde bulunur (Koroğlu, 2013).

2.1.2.1. Tetragonal stabilize polikristalleri (TZP)

Saf zirkonya içerisine stabilize edici oksitlerin eklenmesiyle elde edilir. Yaygın olarak oksit madde olarak itriyum oksit tercih edilmektedir. Bu stabilizasyon tane boyutuna bağlı olan bir stabilizasyondur. Tane boyutunun $0,5 \mu\text{m}$ 'dan küçük olan saf zirkonyaya az miktarda (%2-3) oranında Y_2O_3 katılmasıyla %98 oranında yarı kararlı tetragonal fazın bulunduğu bir stabilizasyon elde edilir. İtriyum oksit ile stabilize

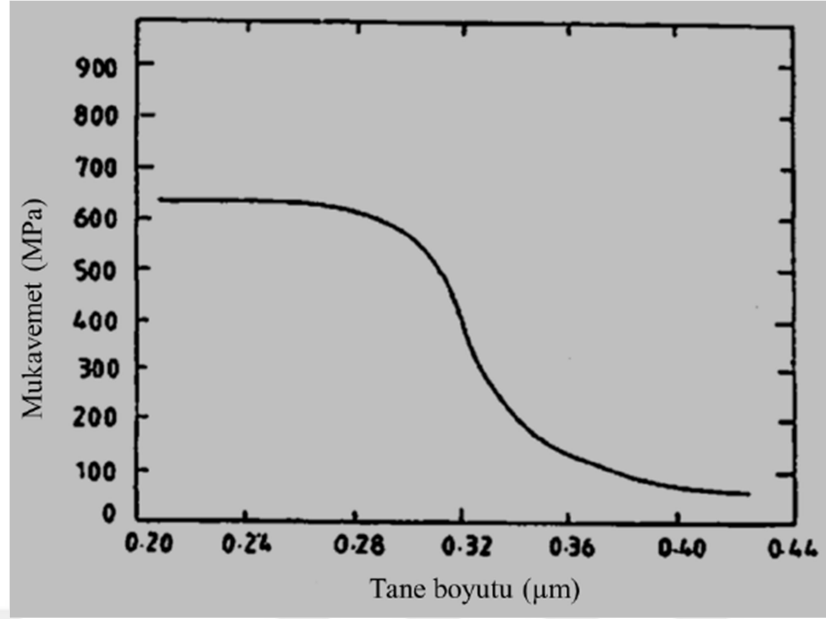
edildiğinde Y-TZP olarak isimlendirilir. Bu stabilizasyonda monoklinik faz oranı arttıkça yapının mukavemet değeri azalır. Saf zirkonyanın tane boyutu ne kadar küçük olursa elde edilecek mukavemet değeri büyümektedir. 0,3 μm küçük tane boyutlarında yaklaşık 700 MPa gibi yüksek bir mukavemet ve yaklaşık $6-9 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ tokluk değeri elde edilebilmektedir (Gupta, Bechtold, Kuznicki, Cadoff ve Rossing, 1977).

TZP'nin mekanik özelliklerine partikül boyutunun büyük etkisi vardır. Partikül boyutu 1 μm ' den büyük olduğunda kristal yapının stabilitesini bozar. Kritik partikül boyutu olarak nitelendirilen bu değerden itibaren tetragonal-monoklinik spontan faz değişimi artarak yapı içerisindeki tetragonal faz miktarının azalmasına sebep olur (Scott, 1975). Yapı içerisinde mol olarak itriyum oksit miktarının artırılması tane boyutunda değişime neden olur. Tane boyutunun değişimi ise mekaniksel özellikleri değiştirir. İtriyum oksidin mol olarak %2-3 oranında artışı tane boyutunu artırır. Bu artış ise tetragonal fazların azalmasına neden olur (Bultan vd. 2010). Şekil 2.5'de mol oranının tane boyutuna etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Y₂O₃ konsantrasyonunun partikül boyutuna etkisi (Bultan vd. 2010)

Aynı şekilde partikül boyutundaki değişimde TZP'nin mukavemet değerlerinde değişime neden olur. Partikül boyutunun artmasının mukavemet değerinde azaltıcı bir etkisi vardır (Yurdakul, 2015). Şekil 2.6'da partikül - mukavemet ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Partikül boyutunun mukavemete etkisi (Yurdakul, 2015)

Zirkonyaya stabilize edici oksit olarak itriyum oksidin (Y_2O_3) tercih edilmesinin sebebi diğer oksitlere göre daha üstün özelliklerinin olmasıdır. Saf ZrO_2 stabilizör olarak %2-3 mol itriyum oksidin eklenmesi sonucunda %100 tetragonal fazda partiküllerden oluşan bir yapı elde edilir. Oluşan bu yapı Y-TZP olarak isimlendirilir (Piconi ve Maccauro, 1999). Tablo 2.2'de Y-TZP'nin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 2.2 Y-TZP'nin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Y-TZP
Kimyasal Karışım	$ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$
Bükülme direnci	900- 1200 MPa
Young modulus	210 GPa
Sertlik	1200 HV
Yoğunluk	$>6 \text{ g/cm}^3$
Baskı dayanımı	2000 MPa
Pörözite	$<0.1 \%$
Kırılma dayanımı	7-10 MPa
Isı genişleme katsayısı	$11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Termal iletkenlik	2 W m K^{-1}

Y-TZP'nin bu mekaniksel özelliklerinin oluşmasında birçok faktörün etkisi vardır. Bu faktörlerden başta stabilize edici itriyum oksidin (Y_2O_3) karışıma katılma oranı ve karışım içindeki homojen dağılımı gelir. Yapılan çalışmalarda itriyum oksidin %2 oranında stabilize edici olarak eklenmesinde en iyi mekanik özelliklerin elde

edildiği belirtilmiştir. Ayrıca stabilize edici maddenin artışının faz değişimlerini hızlandırıcı bir etkiye yol açtığı ifade edilmiştir (Piconi ve Maccauro,1999). Mekaniksel özelliklerin oluşumunda zirkonya taneciklerinin boyutu da önem kazanmaktadır. Tane boyutunun 0,3 µm daha büyük olmasının mekanik özellikleri azaltıcı bir etkisi olduğu belirtilmiştir (Chevalier, Deville, Münch, Jullian ve Lair, 2004). Aynı şekilde sıcaklık ve nem artışı da mekanik özellikleri azaltıcı bir etki yaratmaktadır. Düşük ısılarda bozulma olarak nitelendirilen bu olay ilk kez Koboyashi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada aktarılmıştır. LTD (low-temperature degradation) bozulması olarak ifade edilen bu olayda, Y-TZP'nin 150-400 °C'yi bulduğu düşük ısılarda tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm oranının artarak malzemenin mekanik özelliklerini bozduğu belirtilmiştir. Sıcaklıkla birlikte nem artışının da faz değişim hızını arttırdığı görülmüştür (Sato ve Shimada, 1985). Yapılan araştırmalarda zaman içerisinde Y-TZP'de yaşlanma görüldüğünü, kontrolsüz olarak tetragonal fazdan monoklinik faza geçişin artması sonucu yoğunluk ve sertlikte azalma olduğu tespit edilmiştir. (Chevalier vd. 2004).

2.1.2.2. Kısmi stabilize edilmiş zirkonya (PSZ)

Kısmi stabilize edilmiş zirkonya, tamamen stabilize edilmiş zirkonyaya katılan Kalsiyum oksit (CaO), Magnezyum oksit (MgO) ve İtriyum oksit (Y₂O₃) gibi oksit katkı maddelerinin daha düşük oranlarda katılması ile elde edilir. Bu oran molce %4 Y₂O₃, %8 MgO veya %8 CaO olarak seçilir. Partially Stabilized Zirconia kısaca PSZ olarak isimlendirilen kısmi stabilize zirkonya, içerisine katılan katkı maddesi ön takı olarak yazılarak belirtilir. Y-PSZ (İtriyum ile stabilize edilmiş), Mg-PSZ, Ca-PSZ gibi (Heuer, 1987). Kısmi stabilize edilmiş zirkonyada iki faz veya ikiden fazla faz bir arada bulunabilir. Tetragonal ve kübik polimorflar bir arada bulunur. Zirkonyanın oda sıcaklığına soğutulması sırasında tetragonal fazların bir kısmı monoklinik fazlara dönüşür. PSZ oda sıcaklığında multifaz durumundadır. Çoğunluğunu kübik fazların oluşturduğu yapı içerisinde az miktarda tetragonal ve monoklinik fazlar bulunur (Kelly ve Denry, 2008).

PSZ'nin ısı genleşme ve iletkenliği ile elektrik iletkenliği düşük olmasına karşın mukavemet, korozyon ve aşınma direnci yüksektir. PSZ'nin elde edilmesinde saf zirkonya ve ince taneli oksit katkıları kullanılır. Özel bir sinterleme aşaması kullanılır. Sinterleme işleminden sonra soğutma aşamasına geçilir. Soğutma işlemi iki şekilde yapılabilir. Bu aşamada hızlı soğutma veya kontrollü soğutma seçeneklerinden biri

2.1.2.3. Tamamen stabilize edilmiş zirkonya (SZ)

Zirkonya içerisine stabilize edici olarak Kalsiyum oksit (CaO), Magnezyum oksit (MgO) ve İtriyum oksit (Y₂O₃) gibi oksitlerin katılmasıyla elde edilir. Zirkonyaya molce %8 Y₂O₃ , %16 MgO veya %16 CaO ilave edildiğinde Kübik poliformda tamamen stabilize edilmiş zirkonya elde edilir. Fully Stabilized Zirconia kısaca SZ olarak ifade edilir. Tamamen stabilize edilmiş zirkonya oda sıcaklığından ergime sıcaklığına kadar kübik poliformunu korur ve bir faz dönüşümü meydana gelmez (Garvie, Hannink ve Pascoe, 1975). Kubik fazda ısıl şok dayanımı ve malzemin sertliği arttığı için zirkonyanın mühendislik malzemelerinde kullanımını artırır. Genel olarak ateşe dayanıklı ürünlerde ve aşındırıcı araç olarak kullanılmaktadır.

2.2. Zirkonyada Dönüşüm Toklaşması

Zirkonyanın toklaştırılmasını anlatmadan önce toklaştırma kavramını açıklamak gerekir. Toklaştırma, malzemede meydana gelen çatlakların oluşumuna sebep olan itici gücü azaltmaya yarayan bir proses olarak tanımlanabilir. Bu proste enerjinin absorblanması faz dönüşümüne dayanmaktadır. Faz dönüşümü ile çatlak ilerlemesi veya büyümesi engellenerek malzemenin kırılma direnci artırılmaktadır. Toklaştırma, malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirme süreci olarak da tanımlanır.

Zirkonyanın faz dönüşümlerinden olan Tetragonal fazdan monoklinik faza geçişte hacimsel olarak %4 oranında bir büyüme meydana gelir ki bu büyümenin seramik malzemenin mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılabileceğini Garvie ve arkadaşları 1975 yılında yayımladıkları bir makale ile bilim dünyasına duyurmuşlardır. Zirkonyanın “seramik çelik” olarak nitelendirilmesinin sebebi hem çelikte hem de zirkonyada faz dönüşümlerinin benzer martenzitik (difüzyonsuz) olmasıdır. Her ikisinde de üç polimorfik dönüşüm söz konusudur. Zirkonyaya oksit katkı maddelerin, çelikte ise alaşım maddelerinin katılması ile yarı kararlı fazlar elde edilir. Zirkonyada meydana gelen tetragonal-monoklinik faz dönüşümü materyalin dayanıklılığını ve kırılma tokluğunu arttırmaktadır (Tuncer, 2011).

Zirkonyanın mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için yapılan dönüşüm toklaştırması üç yöntem ile açıklanmaktadır. Bu yöntemler ise;

- a- Mikro çatlak oluşumu ile dönüşüm toklaştırması
- b- Gerilim güdümlü (kontrollü) dönüşüm toklaştırması
- c- Baskı gerilim yüzey tabakası ile dönüşüm toklaştırması

2.2.1. Mikro çatlak oluşumu ile dönüşüm toklaştırması

Tetragonal zirkonya taneleri soğuma sırasında faz dönüşüm sıcaklığında %3-4 lük bir hacimsel büyüme ile monoklinik faza geçiş yaparlar. Bu hacimsel büyüme ise dönüşüme uğramış zirkonya tanelerin çevresinde çatlak oluşumuna neden olur. Bu mikro çatlaklar, yapı içerisinde meydana gelen daha büyük bir çatlağın enerjisini sönmüleyerek, çatlağın yönünü değiştirmekte ve ilerlemesini durdurmaktadır. Bu şekilde seramiklerin kırılma tokluğu arttırılmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken maksimum tokluk değerleri için yapı içerisindeki mikro çatlak seviyesinin kontrollü olmasıdır. Mikro çatlak miktarının gereğinden fazla olması bu mikro çatlakların birbiri ile etkileşime geçerek malzemenin tokluk ve kırılma dayanımında azalmaya neden olmasıdır (Köroğlu, 2013).

Tetragonal-monoklinik dönüşümünde hacimsel artışla dönüşüme uğrayan parçaların çevresinde mikro çatlakların oluşumuna neden olur. Bu mikro çatlaklar ise kritik çatlağın enerjisini sönmüleyerek çatlağın yön değiştirmesine ve ilerlemesine engel olur. Şekil 2.8’de mikro çatlakların kritik çatlakla etkileşimi gösterilmiştir (Tuncer, 2011).

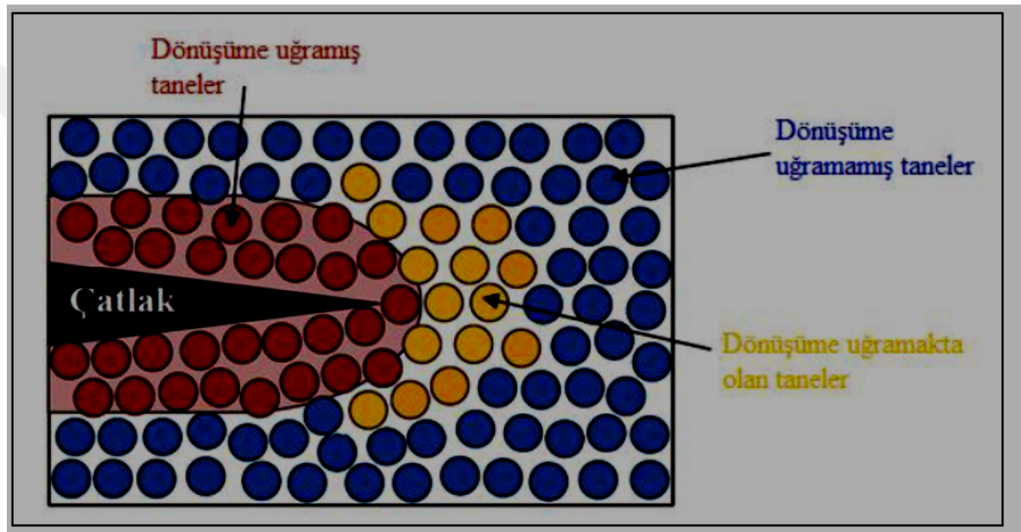


Şekil 2.8 Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi (Stevens, 1986)

2.2.2. Gerilim güdümlü (kontrollü) dönüşüm toklaştırması

Saf zirkonyanın sinterlenmesinde monoklinik yapı 1170 °C’den sonra tetragonal yapıya dönüşür. Aynı şekilde sinterleme sonrası oda sıcaklığına soğurken 1170 °C’de tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşümün olması gerekir. Fakat ana fazdan kaynaklanan bir baskı mevcutsa veya zirkonya tanelerinin tanecik boyutu 0,5 µm değerinden daha küçük ise herhangi bir faz dönüşümü olmadan zirkonya taneleri yarı kararlı tetragonal fazda kalırlar. Bu yarı kararlı tetragonal fazların monoklinik faza dönüşümü ise gerilim güdümlü (kontrollü) dönüşüm olarak tanımlanmaktadır. Eğer gerilim durumunda çatlak oluşursa, çatlak çevresinde ve çatlağın ucunda bir gerilim bölgesi meydana gelir. Oluşan bu gerilimler, ana faz tarafından yarı kararlı tetragonal

zirkonya tanelerine uygulanan sınırlayıcı gerilimlerden daha büyük olduğunda yarı kararlı tetragonal taneciklerin monoklinik yapıya geçmelerine neden olur. Bu sırada meydana gelen hacimsel büyüme ise martensitik reaksiyona sebep olur. Bu olay çatlak içerisinde gerçekleştiği için çatlağın ilerlemesini sağlayan enerjinin faz dönüşümüne harcanmasına, dolayısıyla enerjinin sönümlenmesine ve çatlağın ilerlemesine engel olur (Koroğlu, 2013). Şekil 2.9'da gerilim kontrollü (stres induced) dönüşüm toklaştırma mekanizmasının şematik gösterimi verilmiştir. Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşmasında zirkonya tanelerinin tanecik boyutları önem kazanmaktadır. Tanecik büyüklüğü kritik tane boyutundan küçük ise dönüşüm olmayacak, büyük ise hemen dönüşüme uğrayacaktır.

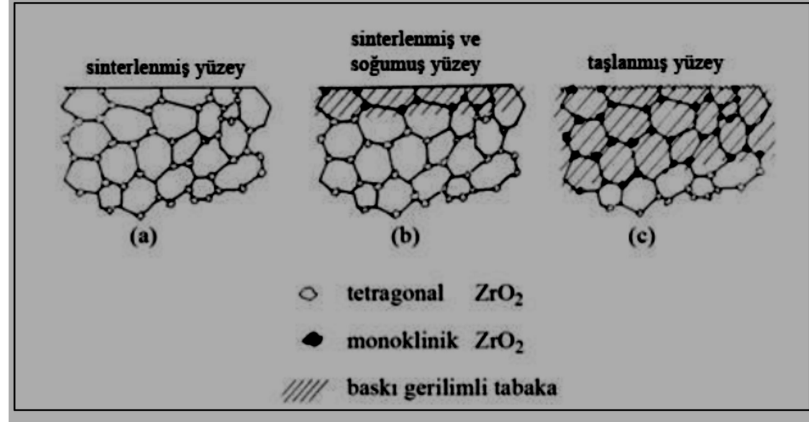


Şekil 2.9 Gerilim güdümlü (Stress induced) dönüşüm toklaştırma mekanizmasının şematik gösterimi (Kaya, 1998)

2.2.3. Baskı gerilim yüzey tabakası ile dönüşüm toklaştırması

Zirkonya da tetragonal den monoklinik faz dönüşümü sırasında dönüşümün oluşturduğu gerilimler, yüzeyde baskı gerilimli bir tabakanın oluşmasına neden olur. Bu yüzeyin taşlanması yarı kararlı olan ZrO_2 tanelerinin tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşümünü hızlandıran bir etkiye yol açar.

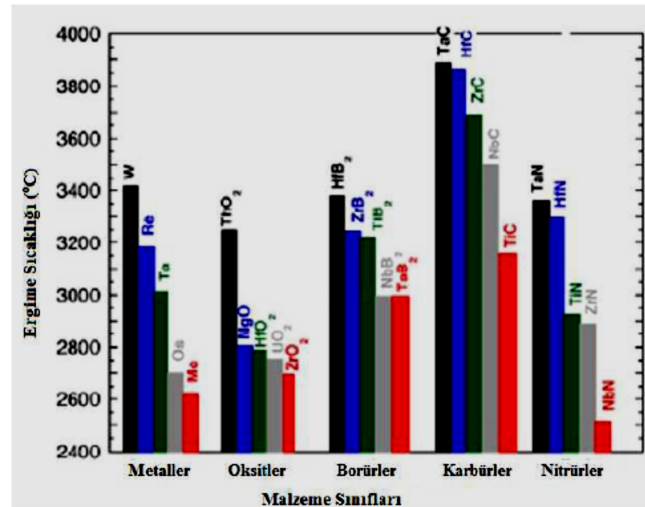
Taşlanan yüzeyin 10-100 μm altında bir baskı gerilimi oluşur ki, bu baskı gerilimi ana fazın kırılma dayanımının iki katına varan bir artış sağlayabilmektedir. Dayanımın büyüklüğü, yüzey tabakasının büyüklüğüne ve yüzey taşlama işleminin ağırlığına bağlıdır (Kıncıoğlu, 1992). Şekil 2.10'da baskı gerilimli yüzey tabakası gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Baskı gerilimli yüzey tabakalarının oluşumu (Kınıkoğlu, 1992)

2.3. Zirkonyum Diborür (ZrB_2)

Zirkonyum diborür aşırı yüksek sıcaklık seramiklerindedir. Ergime sıcaklığı 3000 °C ve üzerinde olan malzemelere aşırı yüksek sıcaklık seramiği olarak nitelendirilir. Bazı geçiş metallere borürleri, nitrürleri ve karbürleri bu gruba girer. ZrB_2 , ZrC , HfB_2 , HfN , TaC bu gruba giren malzemelerdendir. Bu malzemelerin genel özelliği, mekanik aşınma ve korozyon dayanımlarının yüksek olması, yüksek elastik modül ve sertliğe sahip olmaları, kimyasal ve termal kararlılıklarının olması, yüksek elektrik iletkenliği ve termal şok dayanımına sahip olmaları gibi güçlü mekaniksel özelliklerinden dolayı sıcaklığın çok yüksek olduğu uygulamalarda, uzay araçlarında, roketlerin yanma sistemlerinde ve hipersonik uçuş araçları gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. Şekil 2.11’de bazı element ve bileşiklerin ergime sıcaklıkları gösterilmiştir.



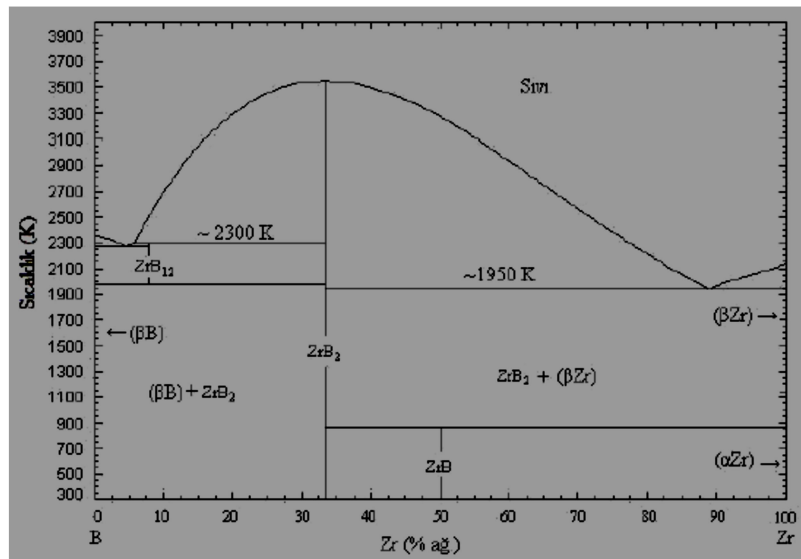
Şekil 2.11 Bazı element ve bileşiklerin ergime sıcaklıkları (McHale, 1994)

Zirkonyum Diborür 3250 °C civarında ki erime sıcaklığı ile yüksek sıcaklık seramikleri arasına girmektedir. ZrB_2 temelli seramikler sahip oldukları yüksek elektriksel ve ısıl iletkenlik, yüksek mukavemet, yüksek sertlik, oksidasyon ve kimyasallara olan dirençlerinden dolayı havacılık alanının da ve aşırı derece yüksek ısıl ve kimyasal çevrimlerin yaşandığı çevrelerdeki uygulamalarda kullanılan malzemelerdendir. Bunların dışında Ferrit olmayan metallere, bazik olmayan cürüflara, kriyolit, hidroklorik asit ve hidroflorik asite karşı mükemmel kimyasal direnci olan ZrB_2 bu özellikleri ile çok az element ve bileşikte bulunan özelliklere sahiptir (Yeniçeri, 2012).

2.3.1. Zirkonyum diborürün (ZrB_2) yapısı

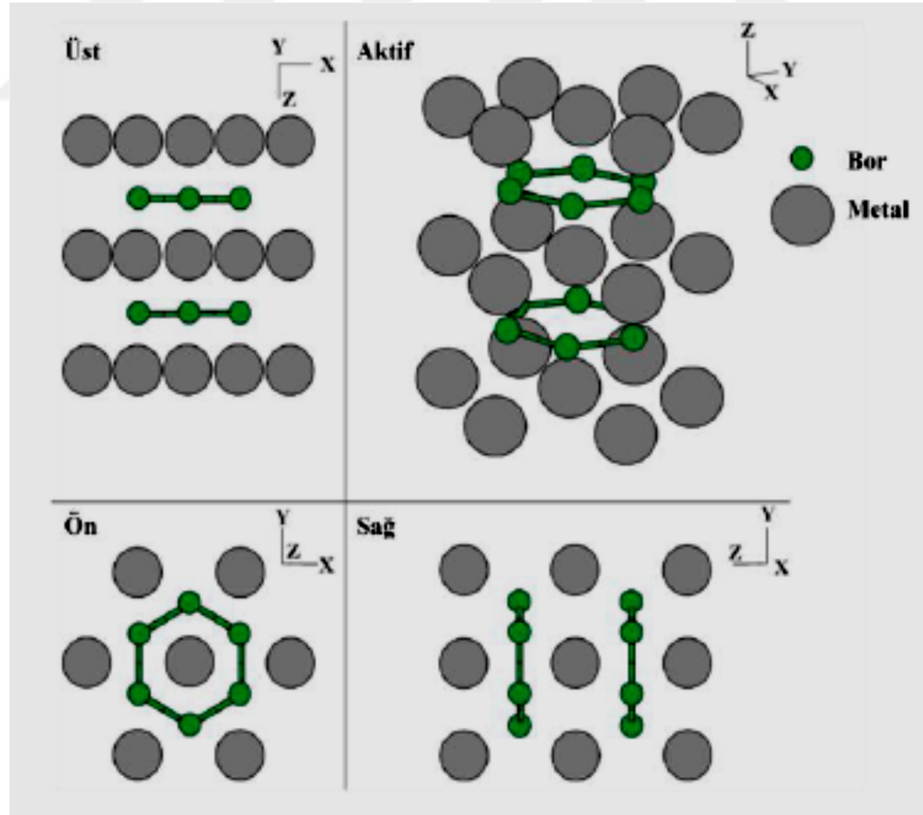
Ultra yüksek sıcaklık seramiği (UHTC) olarak tanımlanan Zirkonyum diborür sahip olduğu yüksek erime sıcaklığı (3250 °C) , yüksek sertlik (23 GPa), düşük teorik yoğunluk (6,1 g/cm³), yüksek ısıl (60-120 W/mK) ve elektriksel (~107 S/m) iletkenlik katsayısı gibi özelliklerle dikkat çekmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki mükemmel kimyasal ve fiziksel kararlılığı fırınlarda, uzay ve havacılık endüstrisinde, askeri malzemelerde, korozyona dayanıklı parçalarda, zırh yapımında kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Akın, 2010).

ZrB_2 bir geçiş metali borürüdür. Kristal yapısı hekzagonal olan ZrB_2 'nin molar ağırlığı 112,8 g/mol ve stokiometrik bileşimi ağırlıkça %80,8 zirkonyum, %19,2 bor elementi bulunur. Zr-B sisteminde ZrB , ZrB_2 ve ZrB_{12} olarak zirkonyum borürler bulunur. Fakat bunlardan sadece kimyasal ve termal olarak kararlı olan ZrB_2 fazıdır (Habashi, 1997). Şekil 2.12'de Zirkonyum-bor faz denge diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Zirkonyum-Bor faz denge diyagramı (Akkaş, 2010)

Faz diyagramında da görüldüğü gibi ZrB_2 'nin ergime sıcaklığı $3250\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Zirkonyum diborürün kristal yapısı hekzagonal yapıdadır. Metal borürlerin en dış elektron yerleşimleri sp^2 ve sp^3 şeklindedir ki bu güçlü kovalent bağlanmayı sağlar. Zirkonyum diborürün birim hücre yapısı MB_2 şeklindedir. Şekil 2.7'de kristal yapısından anlaşılacağı üzere birim hücre başına bir molokül MB_2 vardır. Zirkonyum atomu birim hücrenin orijininde (0,0,0), bor atomları ise birim hücrenin a-a' bölümünde uzun köşegenler boyunca bulunur. Her metal atomu kendi düzleminde, eşit uzaklıkta 6 komşu metal atomu ile 12 (6 adet alt tabakada, 6 adet üst tabakada) komşu bor atomu ile çevrilidir. Dibörürler içinde en büyük metal atomuna sahip yapı ZrB_2 'ün yapısında bulunur. Kararlı MB_2 tip yapıyı Ti, Hf, Sc, Y, V, Nb, Ta ve Cr elementlerin katkısıyla elde etmekte mümkündür. Fakat Zr' dan daha büyük ve Cr' den daha küçük yapılar için MB_2 tipi yapıyı elde etmek mümkün değildir. Şekil 2.13'deki kristal yapı modeline göre bor ağları arasında güçlü bir kovalent bağlantı vardır. Bundan dolayı yapının x yönünde boyut artışı engellenirken, z yönünde boyut artışına izin verilmektedir. Yapının bu özelliğinden dolayı z yönündeki termal genişleme katsayısı, x yönündeki termal genişleme katsayısından farklıdır (Fahrenheitz, Hilmas, Talmy ve Zaykoski, 2007).



Şekil 2.13 ZrB_2 kristal yapısının görünüşleri (Akın, 2010)

Zirkonyum diborür yüksek oksidasyon direncine sahiptir. Oksidasyon direnci hafniyum diborürden sonra en yüksek olan diborürdür. Metalik diborürlerin oksidasyon dirençleri büyükten küçüğe $HfB_2 > ZrB_2 > TiB_2 > TaB_2 > NbB_2$ şeklinde sıralanabilir. Zirkonyum diborürün oksidasyonu sırasında 1000 °C'ye kadar yüzeyinde oluşan pasif B_2O_3 tabakası oksidasyon direncinin yüksek olmasını sağlar fakat sıcaklık 1000 °C'nin üzerine çıktığında B_2O_3 yerine gözenekli ve koruyucu olmayan ZrO_2 tabakasının oluşması nedeniyle zirkonyum diborürün oksidasyon direnci azalır. 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyon direncini arttırmak için karbürler ilave edilebilir. ZrB_2 toz yoğunluğunun (densifikasyon) artırılması aynı zamanda mikro yapının geliştirilmesi için yapısına nitrür, karbür ve oksit yapıların ilave edilmesi gerekir. Bunların dışında gelişmiş sinterleme tekniklerinin kullanılması gerekir. SPS (spark plazma sinterleme) bu tekniklerden biri olabilir (Akın, 2010). Tablo 2.2'de ZrB_2 kimyasal ve fiziksel özellikleri belirtilmiştir.

Tablo 2.3 Zirkonyum Diborürün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri (Özkan, 2009)

Kristal Yapısı	Hegzagonal
Renk	Gri
Molekül Ağırlığı (g/mol)	112.84
Latis Parametresi (Å)	a = 3,169 c = 3,53
Teorik Yoğunluk (g/cm³)	6.1
Oluşum Entalpisi (kJ/mol)	-322,59 (25°C) -326,65 (727°C)
Gibbs Serbest Enerjisi (kJ/mol)	-318,16 (25°C) -306,34 (727°C)
Isı Kapasitesi, Cp (J/mol.K)	48,37 (25°C) 71,99 (727°C)
Termal Genleşme Katsayısı (10⁻⁶ /K)	5,9 (27-1027°C) 6,5 (1027-2027°C) 8,3 (20-2205°C)
Termal İletkenlik (W/mK)	57,9 (27°C) 64,4 (1027°C) 133,9 (2027°C)
Elastisite Modülü (GPa)	500 (23°C) 480 (800°C) 360 (1400°C)
Ergime Sıcaklığı	3245°C, 5873 °F
Sertlik (GPa)	23
Eğme Dayanımı (MPa)	305
Elektriksel Direnç (10⁻⁶ Ω.cm)	12,1 (23°C)
Knoop Sertliği (HK)	1830

Yüksek sıcaklıklarda zirkonyum diborür düşük oksidasyon direnci gösterir. Oksidasyon direncinden dolayı, endüstrideki yüksek sıcaklık uygulamalarında tek başına kullanımı kısıtlanmaktadır. Endüstrideki yüksek sıcaklık uygulamalarında takviye olarak katılan ikinci bir maddenin ilavesi ile yapısal özelliği geliştirilmektedir. ZrB_2 ve

takviye olarak katılan ikinci fazın farklı oranlardaki karışımı ile farklı özelliklerde kompozit malzemeler elde edilebilir. Burada kompozit malzemeyi tanımlayacak olursak; istenilen özellikleri tek başlarına sağlayamayan iki veya daha fazla malzemenin belirli şartlar ve oranlarda istenilen özelliği sağlayacak şekilde bir araya getirilmesiyle elde edilen malzemelere denir. Bu malzemelerden en az birinin tanecik boyutu nano boyutta olur ise nanokompozit malzeme olarak isimlendirilir. Kompozit malzemeler karışımdaki malzemelerin oranına bağlı olarak çok farklı mekaniksel ve fiziksel özellikler kazanırlar. Bu amaçla ZrB_2 ye takviye olarak katılan Zirkonyum oksitte bunlardan biridir. Ana faza ZrO_2 ilavesi mukavemet ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerini arttırmıştır. İkinci fazın ilavesi ile değişik sertlik oranları da elde edilebilmektedir. Saf ZrB_2 'nin 15 GPa olan sertlik değeri ilave edilen ZrO_2 ile sıcak presleme sonucunda 15-20 GPa, kırılma tokluğuda 5-18 $MPa.m^{1/2}$ değerlerini bulabilmektedir (Yeniçeri, 2012).

2.3.2. Zirkonyum diborürün (ZrB_2) kullanım alanları

Yüksek oksidasyon dayanımı ile dikkat çeken zirkonyum diborür özellikle askeri ve uzay çalışmalarında tercih sebebi olmaktadır. Hipersonik uçuş yapan uzay araçlarında, atmosfere giriş yapabilen araçlarda, jet motorlarında, roketlerin yanma sistemlerinde ve nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır. Bunun dışında ZrB_2 teknik uygulamalarda da sahip olduğu sertlik ve aşınma dayanımı ile kullanımı her geçen gün artmaktadır. Borlama prosesi neticesinde malzemenin yüzeyinde elde edilen borür tabakası parçanın ömrünü ve aşındırıcı koşullardaki ömrünü artırır. Kimyasal kararlılık, sıvı alüminyum tarafından ıslanabilirlik, yüksek elektrik iletkenlik özellikleri alüminyum üretiminde katot elemanı olarak kullanılmasını sağlar. Ayrıca ergitme potası, refrakter astar, kesici alet yapımı ve kaplanması gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Düşük elektriksel direnci ZrB_2 yapısının mikro elektronikte ve yarı iletkenlerde kullanılmasını sağlar. Sürekli sıcaklık ölçümü gereken ortamlarda ZrB_2 yapılmış termoelement kılıflar kullanılır (Özkan, 2009).

2.4. Zirkonyum diborür-Zirkonyum oksit kompozitlerinin üretimi ile ilgili yapılmış çalışmalar

Zirkonyum oksit-zirkonyum diborür kompozit malzeme üretimi ile ilgili daha önceden yapılmış çalışmalara bakıldığında;

Mukhopadhyay ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada, sıcak pres ve sinter sıcak pres (sinter-HIPing) ile ZrO_2 - ZrB_2 yoğunlaştırılmıştır. Tamamen yoğun kompozitler 15-20 GPa arasında sertlik değerine ve $5-18 \text{ Mpa.m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değerine ulaşmışlardır. Aynı zamanda ZrO_2 - ZrB_2 tokluğuna, ZrO_2 matrisine ilave edilen depont konsantrasyonu açısından da incelenmiştir. Ayrıca mekaniksel özelliklere sinterleme sıcaklıklarının etkisi araştırılmıştır. Çalışmada ticari ZrO_2 başlangıç tozları, %3 mol Y-TZP içerikli ve %0 mol itriyum içerikli ZrO_2 şeklinde kullanılmıştır. ZrB_2 , self propagating yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ile üretimi yapılmıştır. Toz üretimi Argon atmosferi altında elektrik ark ile yapılmıştır. Soğuk izostatik preslenen tozlara sırası ile 1400 °C, 1500 °C ve 1600 °C’de argon atmosferinde sinterleme yapılmıştır. Zirkonyum diborür (ZrB_2) ile güçlendirilmiş kompozitlerin matrisinde, itriyum içeriğinin ve proses parametrelerinin optimizasyonu ile yüksek tokluk değerleri elde edilmiştir (Mukhopadhyay, Basu, Bakshi ve Mishra, 2007).

Basu ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada, spark plazma sinterleme (SPS) ile daha kısa zamanda ve düşük sıcaklıklarda, yüksek yoğunluk elde etmek için ZrO_2 - ZrB_2 numuneleri hazırlanmıştır. Nano yapılı Y-TZP nanolitleri 1200 °C’de 5 dakika süre ile SPS de proses edilmiştir. Daha sonra Y-TZP matrisine ZrB_2 partikülleri %30 hacimce ilave edilerek sert ve tok TZP nano seramik kompozitleri hazırlanmıştır. Sıcak pres tekniği ile kıyaslandığı zaman, sinterleme sıcaklığının 200-250 °C daha düşük, toplam proses zamanının ise yaklaşık 20-25 dakika daha kısa olduğu gözlemlenmiştir. Tane boyutu 100-300 nm aralığında olan ZrO_2 tozları ile 2-3µm tane boyutuna sahip ZrB_2 tozlarından daha ince bir mikro yapının geliştirildiği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, XRD sonuçları da t- ZrO_2 fazının baskın olduğunu göstermiştir. Hacimce %30 ZrB_2 partikülleri ile hazırlanan ZrB_2 - ZrO_2 kompozitlerinde fark edilebilir bir seviyede sertlik değerine (12-14 GPa) rastlanmıştır. Kompozitin tokluk değeride $6-11 \text{ MPa.m}^{1/2}$ arasında değişmektedir. Bu durum ZrO_2 matrisindeki Y_2O_3 stabilizörünün miktarına bağlı olarak değişmektedir. t- ZrO_2 ‘nin önemli miktarı numunenin kırılma yüzeylerinde monoklinik faza dönüşmüştür ve t- ZrO_2 ‘nin transformasyonunun ZrO_2 matrisinde bulunan Y_2O_3 içeriğinin azalmasıyla birlikte artış görülmüştür. SPS ile hazırlanan ZrO_2 nanokompozitlerinde dönüşüm toklaşmasının aktif toklaştırma mekanizması olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek miktarda dönüşüm toklaşmasına ince taneli tetragonal zirkonya matrisi katkıda bulunmaktadır. Aynı zamanda deneysel sonuçlar, çatlak sapması ve ara yüzeyinde çatlak sıyrılmasının tokluk için katkıda bulunduğunu göstermiştir (Basu ve Venkateswaran, 2006).

2001 yılında Basu ve arkadaşları, itriyum ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya kompozitlerini hacimce %30 ile 1450 °C de 1 saat süre ile vakum altında sıcak presleme ile hazırlamışlardır. Çöktürme yöntemi ile üretilen zirkonya tozları ile birlikte, ticari zirkonya tozu kompozit üretiminde başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerin mekaniksel özelliklerindeki ölçüm farklılıkları zirkonyum diborür nedeniyle oluşan kalıntı stresler, mikroyapı, stabilizör içeriği ve miktarına bağlı olarak açıklanmıştır. Kararlaştırıcı (stabilizör) miktarı ve dağılımı önemli iken, zirkonya matrisindeki kalıntı stresler tetragonal zirkonya dönüşümünü etkileyen önemli bir durum olduğu tespit edilmiştir. ZrB_2 nedeniyle oluşan çatlak sapması, kompozitlerin toklaştırma mekanizması olarak tanımlanmıştır.

Geçiş metal boridleri, kuvvetli kovalent bağ özelliğinden dolayı yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, yüksek elastik modülü, kimyasal olarak tepkimeye girmemesi, ısıl ve elektriksel iletkenliği ile oldukça ilgi çekicidir. Düşük kırılma tokluğu ve mukavemeti, düşük sinterleme kabiliyeti, monolitik boridlerin yapısal amaçlı uygulamalar için kullanımını sınırlandırmaktadır. Literatürde elektriksel, aşınma ve korozyon amaçlı ZrB_2 - B_4C kompozitlerinin geliştirildiği belirtilmiştir. ZrB_2 kompozitlerinin ZrO_2 ile toklaştırılmasının sonuçları ilk kez literatürde bu çalışma ile verilmiştir. Çalışmada mikroyapı sonuçlarına göre, ZrB_2 dağılımının homojen olduğu ve siyah bölgelerin ise kalıntı porlara ait olduğu saptanmıştır. Parlatılan kompozitlerin yüzeylerine XRD analizi yapıldığında, tamamen tetragonal zirkonya fazlarının olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre; kırılma tokluğu $9MPa.m^{1/2}$ ve sertik değeri 13 GPa olarak saptanmıştır. İtiryum ile kaplanmış zirkonya tozları kullanıldığında, kompozitin maksimum kırılma tokluğu $10 MPa.m^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. 2,5 mol itriyum içeren 2,5Y-TZP kompozisyonunda kompozit en yüksek kırılma tokluğu ve sertlik değerine ulaşmıştır. En basit toz karıştırma metodunun, zirkonyanın tokluk değerini optimize etmede en faydalı yol olduğu belirtilmiştir. Mevcut çalışmada maksimum %2 mol arasında itriyum içerdiği zaman matrisin tokluğunda artış gözlemlenirken, artan miktarlarda tokluk azalmıştır. Zirkonya esaslı kompozitlerin geliştirilmesinde de zirkonya matrisinin ayrı bir öneminin olduğu vurgulanmıştır. ZrO_2 - ZrB_2 kompozitlerinin ZrO_2 matrisindeki kalıntı çekme stresleri, kompozitin dönüşüm toklaşması ve tetragonal ZrO_2 matrisinin dönüşümüne önemli ölçüde etki etmektedir. Kalıntı streslerinin de kompozitte dikkate alınması gerektiği belirtilmiştir. Tetragonal zirkonyanın dönüşümü ve dönüşüm toklaşmasına, zirkonyadaki itriyum içeriği ve

dağılımının etki ettiği açıktır. Aynı zamanda, ZrB_2 tarafından çatlak sapması da tokluk mekanizmasında etkili olduğu belirtilmiştir (Basu, Vleugels ve Van Der Biest, 2001).

Amiriyon ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, itriyum stabilize tetragonal zirkonya içeren zirkonyum diborit kompozitinin yoğunlaşma davranışı incelenmiştir. 2013 yılında yapılan çalışmada, basınçsız sinterleme ile ağırlıkça maksimum %50 ZrB_2 kullanılarak argon atmosferinde 1350-1500 °C aralığında çalışılmıştır. Zirkonya matrisine, zirkonyum diborid ilavesinin etkisi, sinterleme sıcaklığının yanı sıra yoğunlaşma faz kararlılığı ve sinterlenmiş numunelerin mekaniksel özellikleri açısından incelenmiştir.

Tetragonal zirkonyanın yüksek sertliğinden dolayı, seramiklerin şekillendirilmesinde elmas aletlerin kullanımı pahalı ve kesme prosesi uzun zaman alıcı olabilir. Ayrıca elmas kesici vasıtasıyla komplike şekilli seramiklerin üretimi hemen hemen imkansızdır. Electrical discharge machining (EDM) metal kesme endüstrisinde, yüksek doğrulukla kolay işlenebilme ve düşük maliyeti ile yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, yüksek direncinden dolayı zirkonya esaslı seramikler EDM tekniği ile kolay bir şekilde işlenemez. Böylece, EDM tekniğindeki avantajlara sahip olması için, WC, ZrB_2 , TiB_2 gibi elektro-iletken fazlar araştırılmıştır. Yüksek elektriksel iletkenliği ve sertliği ile ZrB_2 oksit olmayan malzeme grubu olarak tercih edilmiştir. Mevcut çalışmada %3 mol Y-TZP preslemeye hazır olarak kullanılmıştır. ZrB_2 ağırlıkça %5 - %30 değerinde kompozit olarak hazırlanmıştır. Sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğuma esnasında numunelerde faz dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu etki ZrB_2 içeriği ile birlikte artmıştır. Kompozitte monoklinik faz içeriğine bağlı olarak yoğunlaşma azalmıştır. Buna bağlı olarakta mekanik özelliklerde olumsuz etkilenmiştir. Sinterleme sıcaklığının artışı ise mekanik özellikleri olumlu etkilemiştir. Ağırlıkça %25 oranından daha fazla ZrB_2 kullanımı Y-TZP kompozitlerinin yoğunlaşması açısından faydalı olduğu görülmüştür. Sinterleme sıcaklığı 1450 °C'ye yükseldiğinde, bağlı yoğunluk %96, sertlik değeri ise 12 GPa gibi önemli değerlere yükselmiştir (Amiriyon vd. 2013).

2006 yılında Bakshi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise son zamanlarda geliştirilen ZrO_2 - %30 hacimce ZrB_2 içeren kompozitlerin tribolojik ve aşınma özellikleri incelenmiştir. Ayrıca özellikleri çelik ile kıyaslanmıştır. Aşınma testi 2-10N yük altında ZrO_2 kompozitlerine uygulanmıştır. Numuneler sıcak izostatik pres ile 1400 °C'de argon atmosferinde hazırlanmışlardır. Numunelerin tokluğu arttırıldığında aşınma hızında azalma saptanmıştır. Sonuç olarak, sıcak izostatik pres ile sinterlenen ZrO_2 -

ZrB₂ kompozitlerin aşınma hızının (10^{-7} - 10^{-8} mm³/Nm), çelik numunelere göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Aşınma direnci yüksek olan kompozitlerin ZrO₂ matrisinde %2 mol Y₂O₃ bulunduğu tespit edilmiştir. Tribolojik uygulamalar için önemli malzeme parametrelerinden birinin tokluk olduğu düşünülmüştür (Bakshi, Basu ve Mishra, 2006).

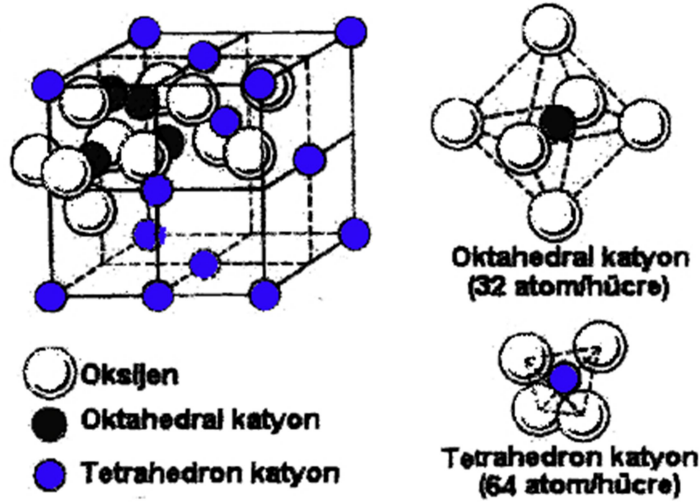
Kelvin Chew ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, mükemmel elektriksel iletkenliği ile ultra yüksek sıcaklık seramikleri olarak ZrB₂ (zirkonyum diborid), sert çevre şartlarında kullanılmak üzere potansiyel bir aday olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan kompozitlerde faz dönüşüm toklaşması ve çatlak sapmasının tokluk artışında önemli mekanizmalar olduğu vurgulanmıştır. (Kelvin Chew vd. 2014)

2.5. Alümina (Al₂O₃)

Alüminyumun oksitlenmiş haline alümina (Al₂O₃) denir. Tabiatta saf halde bulunan alümina korendon olarak adlandırılır. Alümina çeşitli kristal formlarda bulunur. Bu kristal formlardan kararlı olanları α -alümina ve γ -alümina olarak isimlendirilir. γ - alümina Al(OH)₃ (alüminyum hidroksit) 900 °C’de kalsinasyonu (parçalanması), α - alümina ise 1200 °C’de kalsinasyonu ile elde edilir. Saf alüminyumun elde edilmesinde de alümina kullanılır (Manivasakan, Rajendran ve Rauta, 2011).

Korozyon dayanımı, ısıl kararlılığı, düşük yoğunluğu, yüksek sertlik oranı ve düşük maliyeti alüminanın oksit esaslı seramik hammaddeler arasında kullanımını üst seviyelere çıkarmaktadır. Mühendislik uygulamalarında α -alümina kullanılır. Bunda α -alüminanın yüksek elastisite modülü (400 GPa), yüksek dayanımı (500 MPa), yüksek sertlik oranı (2000 Hv) ve iyi bir termal iletkenlik (30 W/mK) özelliğinin olmasının etkisi büyüktür (Masson, 2009).

Alüminanın elde edilmesinde en fazla boksit minerali kullanılır. Doğada en fazla boksit minerali içerisinde bulunan alümina genelde bayer yöntemi kullanılarak elde edilir. Bayer yöntemi neticesinde elde edilen alüminyum hidroksitler kalsinasyon işlemi sonucunda yapısındaki kristal su uçurularak kararlı fazları olan alfa alümina veya gama alümina elde edilir. Ticari kullanımda ergime sıcaklığı 2053 °C olan hegzagonal kristal yapıya sahip olan alfa alümina kullanılmaktadır (Hart, 1990). Şekil 2.14’de Al₂O₃ spinel yapısı gösterilmiştir. Bu spinel yapı kübik kafes yapısına sahiptir. Birim hücre içerisinde 32 oksijen iyonu, 16 oktahedral katyon ve 8 tetrahedral katyon bulunur.



Şekil 2.14 Alümina spinel yapısı (Hart, 1990)

Hekzagonal kafes yapısına sahip olan alfa alümina ergime sıcaklığına kadar bu yapısını korur. Bundan dolayı endüstriyel kullanımlarda sıklıkla kullanılır. Yüksek sertlik oranı ve mekanik dayanımı mühendislik malzemelerinde kullanımını üst sıralara çıkarmaktadır. Alümina, birçok maddeye katkı maddesi olarak eklenebilmektedir. Cr_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 gibi maddelere ilavesi ile farklı kompozisyonlar elde edilebilmektedir. Bu şekilde aşınma ve korozyon dayanımı yüksek, sıcaklık kararlılığı iyi olan, yüksek mukavemet ve sertliğe sahip endüstriyel ürünlerin üretiminde kullanılabilir. Tablo 2.4’de çeşitli alüminalarda ölçülen sertlik değerleri gösterilmiştir.

Tablo 2.4 Çeşitli alüminalarda ölçülen sertlik değerleri

Katkı (%)	Yoğunluk (%)	Tane Çapı (um)	Yük (kg)	Vickers Sertliği (Kg/mm ²)
-(%1.4 gözenek)	97.5	3.6	1	1449
-(%1.6 gözenek)	97.5	15.5	1	1432
-(%2.2 gözenek)	97.5	4.8	1	1388
Cr_2O_3 (0.5-1.5 mol)	74.1-96.9	0.5-3	0.3	1360-2597
Cr_2O_3 (2-5 mol)	>98	5	0.2	1653-1738
MnO_2 (0.5-1.5)	88.2-98.1	0.5-50	0.3	1567-2238
MnO_2 (3)+ TiO_2 (0.5)	98.2-98.5	10-30	0.3	1858-2350
TiO_2 (3)	95-97	7	0.3	2219-2388

Alüminanın tercih edilmesinin en büyük nedenlerinden biride sertlik değerinden kaynaklanır. Fakat alüminanın sertlik değerleri, tane boyutu, katılan katkı maddeleri,

ikinci fazın baskınlığı, yoğunluğu ve uygulanan yüke bağlı olarak değişir. (PALACI, 2001). Bundan dolayı istenilen alümina sertlik değerlerini elde etmek için birçok çalışma yapılmaktadır.

2.6. Alümina ile toklaştırılmış zirkonya (ATZ)

Nano boyutlu zirkonya matrisi içerisinde çok daha küçük tane boyutuna sahip alumina tanelerinden oluşan kompozit esaslı seramik malzeme ATZ (Alümina ile toklaştırılmış zirkonya) olarak tanımlanır. Alümina parçacıklarının tane boyu ortalama 1 µm büyüklüğündedir. Zirkonya esaslı seramiklere göre, ATZ'nin kırılma tokluğu çok daha düşüktür. Zirkonya içerikli seramikler için $15 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olan kırılma tokluk değeri ATZ için $5-6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerlerine düşmektedir. Bu olumsuzluğa rağmen yüksek sıcaklıklarda ve oda sıcaklığında oldukça yüksek eğme mukavemetine sahiptirler. Sıcak izostatik preslenmiş seramiklerde 1800-2400 MPa seviyelerindedir. Ayrıca zirkonya ile karşılaştırıldığında alümina seramiklerin yüksek bir ısı iletkenliği ve termal genleşme katsayıları vardır. Benzer termal genleşme katsayısına sahip ATZ seramiklerinde termal şok direnci yüksektir. Tetragonal zirkonya seramiklerin düşük sıcaklıklar olarak nitelendirilen 150-250 °C aralığında yüzeyde meydana gelen tetragonal-monoklinik faz dönüşümünden dolayı mukavemet değeri azalır. Düşük sıcaklık bozulması olarak tabir edilen bu olay alüminanın ilavesi ile önemli ölçüde azaltılabilir. Öyleki karışımdaki ağırlıkça alümina oranı %0,25 seviyesinden daha düşük oranlarda katılması ile düşük sıcaklık bozulmasında ilerleme kaydedilmiş ve tetragonal-monoklinik dönüşümde azalma sağlanmıştır. Bu amaçla bugüne kadar birçok ATZ kompozisyonu hazırlanmış, araştırılmış ve incelenmiştir. Fakat çok az sayıda ATZ kompozisyonu ticari olarak geliştirilmiştir. Özellikle %20 alümina ve %80 zirkonya (%3 mol Y_2O_3 ile kararlaştırılmış) içeren ATZ bileşimlerine, yüksek üretim ve enerji maliyetine sahip olan sıcak izostatik presleme (HIP) tekniği ile ulaşılmıştır (Pabst, Havrda, Gregorova ve Kremova, 2000).

3. YÖNTEM

3.1. ATZ-ZrB₂ Kompozit Malzeme Üretim Prosesi

3.1.1. Süspansiyon hazırlama, karıştırma ve kurutma süreci

Toz hazırlama sürecine %3 mol itriyum ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristal (Y-TZP) tozu ile %8 mol magnezyum ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristal (Mg-TZP) tozları ağırlıkça eşit miktarda karıştırılmıştır. Hazırlanan toz karışımına ağırlıkça %1 mol oranında Alümina (Al₂O₃) karıştırılarak Alümina ile toklaştırılmış zirkonya (ATZ) tozu elde edilmiştir. Hazırlanan ATZ tozuna %99 saflıkta ve tane boyutu 2-6 micron arasında değişen ZrB₂ tozu dört farklı reçete olacak şekilde sırası ile ağırlıkça %0,5, %1, %1,5 ve %2 mol oranlarında eklenmiştir. Her biri 250 gr olacak şekilde ZrB₂ katkısı olmadan hazırlanan referans numune (ATZ) ve farklı mol oranlarında ZrB₂ katkılı 4 (ATZ-ZrB₂) toz karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan toz karışımlarına ıslak karışım için; %97 saflıkta %1,5 (3,75gr) Stearic acid, %2 (5gr) Polyvinyl Alcohol (PVA) ve 125ml 2-Propanol eklenerek plastik değirmen kaplarına konulmuştur. Hazırlanan numunelere ait karışım oranları da Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Hazırlanan tozların karışım oranı

Numune Kodu	Karışım Oranları (ağırlıkça %)						
	Mg-TZP	Y-TZP	Al ₂ O ₃	ZrB ₂	P.V.A.	Stearic acid	2-Propanol
Karışım(referans)1	%49,5	%49,5	%1	%0	%2	%1,5	%50
Karışım-2	%49,25	%49,25	%1	%0,5	%2	%1,5	%50
Karışım-3	%49	%49	%1	%1	%2	%1,5	%50
Karışım-4	%48,75	%48,75	%1	%1,5	%2	%1,5	%50
Karışım-5	%97	%1	%1	%2	%2	%1,5	%50

Değirmen kaplarına son olarak 125 gr ağırlığında, çapları 3-8 mm arasında değişen zirkonya bilyeleri ilave edilip gezegensel değirmene yerleştirilmiştir. Şekil 3.2’de değirmen kapları ve zirkonya bilyeler gösterilmiştir. Bench-Top Planetary Ball Mill MSK-SFM-1 marka gezegensel değirmende tozlar 400 devirde 4 saat boyunca bir

karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde tozların homojen bir şekilde karıştırılmaları sağlanmıştır. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de gezegensel değirmen gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Karışım için kullanılan kimyasal malzemeler



Şekil 3.2 Plastik değirmen kapları-tozlar-zirkonya bilyaları



Şekil 3.3 Tozların karıştırıldığı gezegensel değirmenin hazneleri



Şekil 3.4 MSK-SFM-1 model gezegensel değirmen

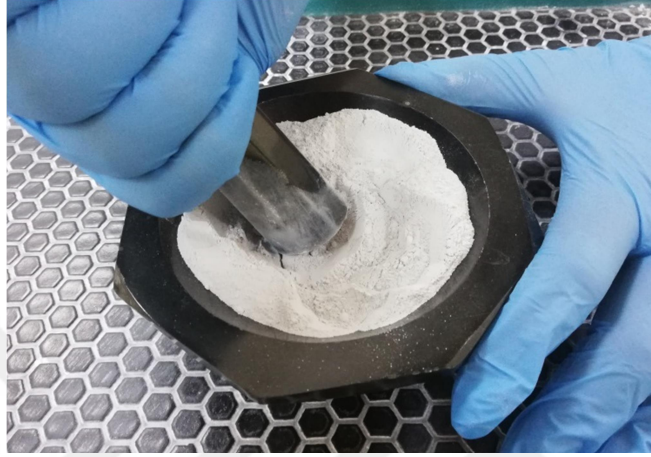
Karıştırma süresinin sonunda gezegensel değirmenden alınan yaş toz karışımları içlerinde bulunan zirkonya bilyalardan ayırmak için 380 micron elekten geçirilmiştir. Bilyalardan ayrılan yaş toz karışımları cam beherlere alınarak 80 °C sıcaklıktaki etüv fırınına alınmıştır. Bu şekilde etüv fırınında 20 saat süre ile bekletin yaş toz karışımlarındaki alkolün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Şekil 3.5’de BGD 802 model hassas etüv fırını gösterilmiştir.



Şekil 3.5 BGD-802 model hassas etüv fırını

3.1.2. Toz eleme ve kalıplama işlemi

Yaş toz karışımları etüve sonrasında katılaşmıştır. Katılaşmış toz karışımları havanda öğütülerek ince toz haline getirilmiştir. Bu amaçla Şekil 3.6'daki havan kullanılmıştır. Havanda öğütülen tozlar ise yeterli inceliğe gelmesi için 182 micron elekten geçirilmiştir. Bu amaçla kullanılan elek Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Etüve sonrası katı tozların öğütüldüğü havan



Şekil 3.7 Tozların elendiği 182 micronluk elek

Elek işleminden sonra pudra haline getirilen tozlar için pelet aşamasına geçilmiştir. Bu amaçla RAD WAG AS.220.R2 model terazide her pelet 7 gr olacak şekilde toz ölçümleri yapılmıştır. Şekil 3.8'de kullanılan hassas terazi gösterilmiştir.



Şekil 3.8 RADWAG model hassas terazi

7 gr olarak hazırlanan tozlar ön şekillendirme amacıyla tek eksenli preste prese alınmıştır. Bu amaçla Optosense marka tek eksenli hidrolik pres kullanılmıştır. Her bir numune 10 ton basınç uygulanarak preslenmiştir. Presleme işleminde her toz karışımı için 2 tanesi yedek olmak üzere 14 pelet hazırlanmıştır. Toplamda 5 karışım için 70 pelet hazırlanmıştır. Şekil 3.9'da tek eksenli hidrolik pres ve şekil 3.10'da presleme işleminde tozların yerleştirildiği presleme kalıpları gösterilmiştir. Presten çıkan numuneler ise Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.9 Tek eksenli hidrolik pres



Şekil 3.10 Tozların yerleştirildiği pres kalıpları



Şekil 3.11 Tek eksenli pres işlemi sonrasında elde edilen peletler

Presle ön şekillendirilen numuneler soğuk izostatik presleme (CIP) öncesi 1200'lük zımpara ile yüzey temizlikleri yapılarak lateks kılıflara yerleştirilmiştir. Şekil 3.12'deki vakum pompası kullanılarak lateks kılıfların havası alınmıştır. Şekil 3.13'de havası alınmış lateks kılıf içerisindeki numuneler gösterilmiştir.



Şekil 3.12 Vakum pompası



Şekil 3.13 Lateks kılıf içerisindeki numunelerin görünümü

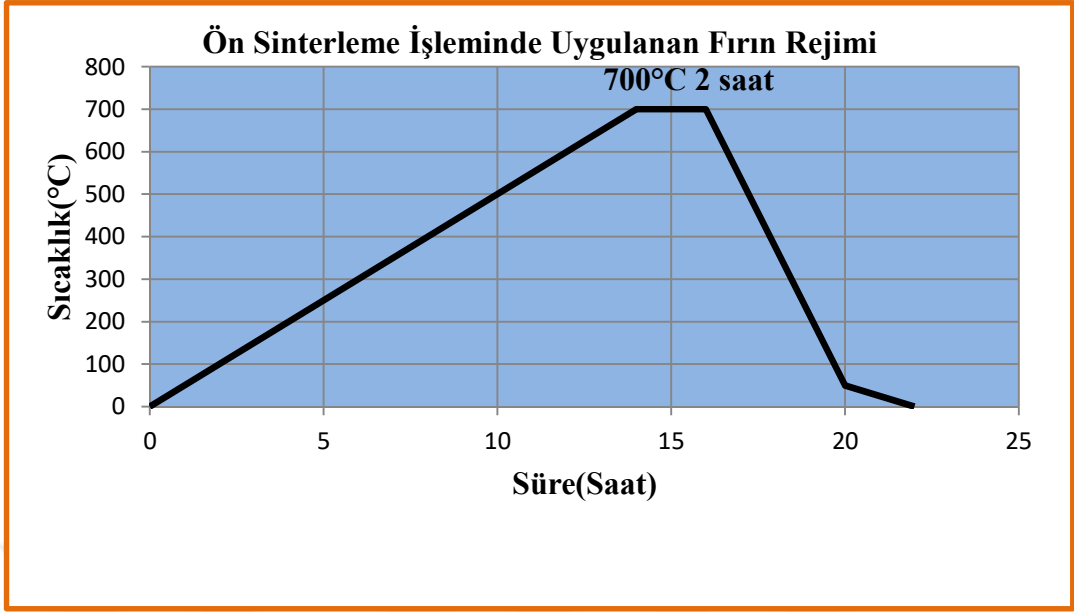
Lateks kılıflara alınan numunelere, 250 MPa basınç altında soğuk izostatik presleme yapılmıştır. Bu şekilde numunelerin eşit oranlarda sıkıştırılarak yüksek yaş yoğunluk elde edilmeye çalışılmıştır. CIP işlemi için Şekil 3.14’de gösterilen soğuk izostatik presleme makinası kullanılmıştır.



Şekil 3.14 Soğuk izostatik pres (CIP) cihazı

3.1.3. Bağlayıcı uzaklaştırma ve Sinterleme

Soğuk izostatik presleme sonrasında numuneler hassas terazide tartıldıktan sonra bağlayıcı uzaklaştırma olan ön sinterleme aşamasına alınmıştır. Bu amaçla numunelere argon atmosferi altında 650-700 °C sıcaklıkta 2 saat süren bir fırın rejimi uygulanmıştır. Ön sinterleme sonrasında numuneler tekrar hassas terazide tartılarak bağlayıcı uzaklaştırma öncesi ve sonrası ağırlık kayıpları ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde %3-4 oranında ağırlıkta azalma olduğu gözlemlenmiştir. Numunelere uygulanan ön sinterleme fırın rejimine ait grafik Şekil 3.15’de ve ön sinterlemeden çıkan numuneler ise Şekil 3.16’da gösterilmiştir.



Şekil 3.15 Bağlayıcı uzaklaştırma fırın sıcaklık grafiği

Ön sinterleme öncesi ve sonrasına ait numunelerin ağırlıkları Tablo 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.16 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	6,9371	6,5411	1ZrB ₂ -7.numune	6,8542	6,6507
Referans-2.numune	6,8555	6,4406	1ZrB ₂ -8.numune	6,5408	6,3433
Referans-3.numune	6,6790	6,3027	1ZrB ₂ -9.numune	6,7074	6,5062
Referans-4.numune	6,7117	6,3168	1ZrB ₂ -10.numune	6,6576	6,4650
Referans-5.numune	6,6954	6,2785	1ZrB ₂ -11.numune	6,7177	6,6163
Referans-6.numune	6,9170	6,5329	1ZrB ₂ -12.numune	6,7823	6,5698
Referans-7.numune	6,8669	6,4897	1,5ZrB ₂ -1.numune	6,8629	6,6982
Referans-8.numune	6,7197	6,4152	1,5ZrB ₂ -2.numune	7,0167	6,8228
Referans-9.numune	6,8118	6,5429	1,5ZrB ₂ -3.numune	6,8316	6,6575
Referans-10.numune	6,5710	6,2919	1,5ZrB ₂ -4.numune	6,8417	6,6104
Referans-11.numune	6,7976	6,4760	1,5ZrB ₂ -5.numune	6,8786	6,6714
Referans-12.numune	6,8350	6,6126	1,5ZrB ₂ -6.numune	6,6666	6,4795
0,5ZrB ₂ -1.numune	6,8320	6,5839	1,5ZrB ₂ -7.numune	6,9601	6,6788
0,5ZrB ₂ -2.numune	6,7380	6,5019	1,5ZrB ₂ -8.numune	6,9311	6,7262
0,5ZrB ₂ -3.numune	7,0473	6,8170	1,5ZrB ₂ -9.numune	6,9918	6,6808
0,5ZrB ₂ -4.numune	6,8000	6,5726	1,5ZrB ₂ -10.numune	6,8459	6,6185
0,5ZrB ₂ -5.numune	7,0198	6,6816	1,5ZrB ₂ -11.numune	7,0730	6,8905
0,5ZrB ₂ -6.numune	6,8077	6,5757	1,5ZrB ₂ -12.numune	6,7551	6,5590
0,5ZrB ₂ -7.numune	6,8305	6,6089	2ZrB ₂ -1.numune	6,7158	6,4832
0,5ZrB ₂ -8.numune	6,7278	6,4897	2ZrB ₂ -2.numune	6,6770	6,4187
0,5ZrB ₂ -9.numune	6,8250	6,5791	2ZrB ₂ -3.numune	6,5203	6,3351
0,5ZrB ₂ -10.numune	6,9988	6,7565	2ZrB ₂ -4.numune	6,4850	6,2269
0,5ZrB ₂ -11.numune	6,9007	6,5911	2ZrB ₂ -5.numune	6,9298	6,6784
0,5ZrB ₂ -12.numune	6,8350	6,6126	2ZrB ₂ -6.numune	6,6929	6,5052
1ZrB ₂ -1.numune	6,7837	6,5812	2ZrB ₂ -7.numune	6,6880	6,4709
1ZrB ₂ -2.numune	6,9717	6,7428	2ZrB ₂ -8.numune	6,8732	6,6910
1ZrB ₂ -3.numune	6,8374	6,5949	2ZrB ₂ -9.numune	6,8216	6,6549
1ZrB ₂ -4.numune	6,7563	6,5346	2ZrB ₂ -10.numune	6,9346	6,7407
1ZrB ₂ -5.numune	6,6944	6,4896	2ZrB ₂ -11.numune	6,8291	6,6741
1ZrB ₂ -6.numune	6,5897	6,3843	2ZrB ₂ -12.numune	6,6914	6,5437

Ön sinterlemeden sonra numuneler son sinterlemeye alınmıştır. ATZ-ZrB₂ kompozit tozlar için istenilen fiziksel, mekanik ve termal özellikleri elde etmek amacıyla 3 sıcaklık ve 2 süre belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklıkları 1500 °C –1550 °C - 1600 °C belirlenirken uygulama süreleri 1 ve 2 saat olarak belirlenmiştir. Sinterleme için numuneler Şekil 3.17’de gösterildiği gibi fırına yerleştirilmiştir. Argon atmosferi altında sırası ile 1 saat 1500 °C –1550 °C -1600 °C ve 2 saat 1500 °C –1550°C -1600°C şeklinde toplam 6 sinterleme aşamasında toplam 60 numune sinterlenmiştir. Argon atmosferinde sinterleme çalışması yapılan fırın Şekil 3.18’de verilmiştir.



Şekil 3.17 Sinterleme için fırına yerleştirilen numunelerin görüntüsü

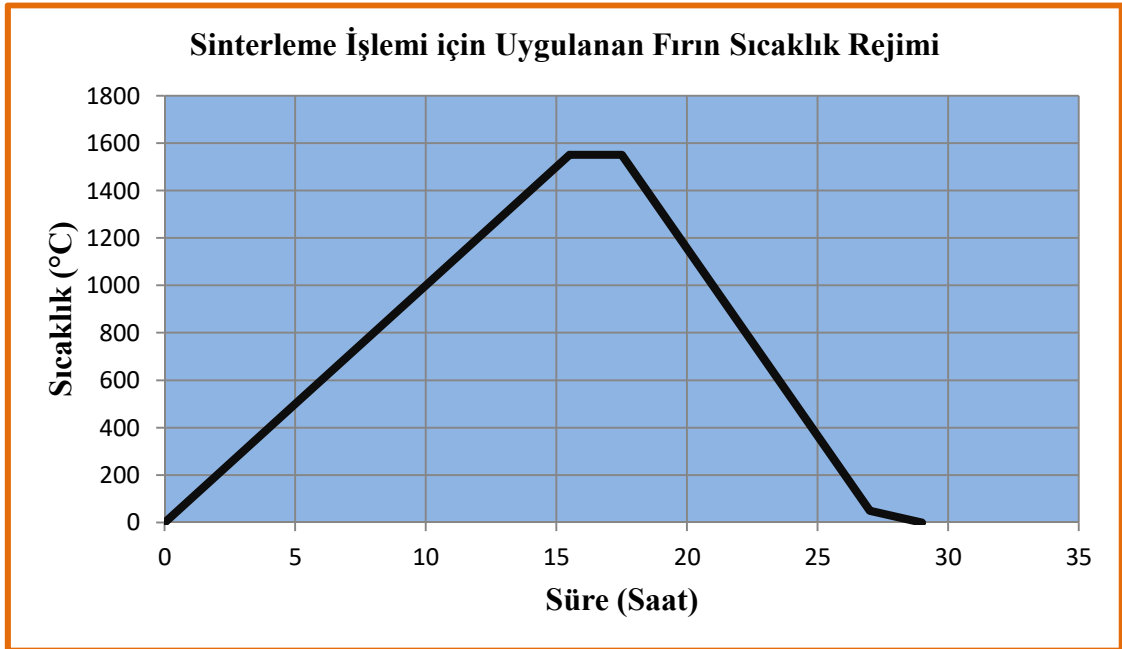


Şekil 3.18 Sinterleme işlemi için kullanılan fırın

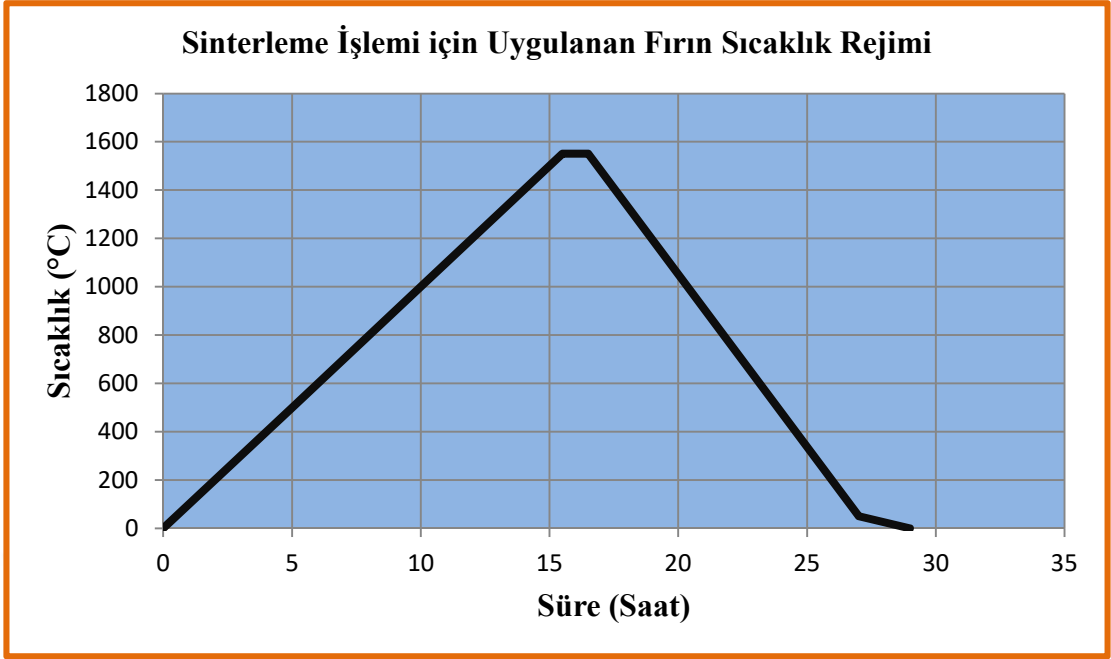
1550°C 1saat sinterleme işlemi uygulanan numunelerin fırından çıkarıldıktan sonraki görünümü Şekil 3.19’da verilmiştir. Sinterleme için numunelere uygulanan fırın rejim grafikleri Şekil 3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22, Şekil 3.23, Şekil 3.24 ve Şekil 3.25’de gösterilmiştir. Bazı numunelerde sinterleme sıcaklığının artışı ve ZrB₂ oranına bağlı olarak kılcal çatlaklıklar gözlemlenmiştir.



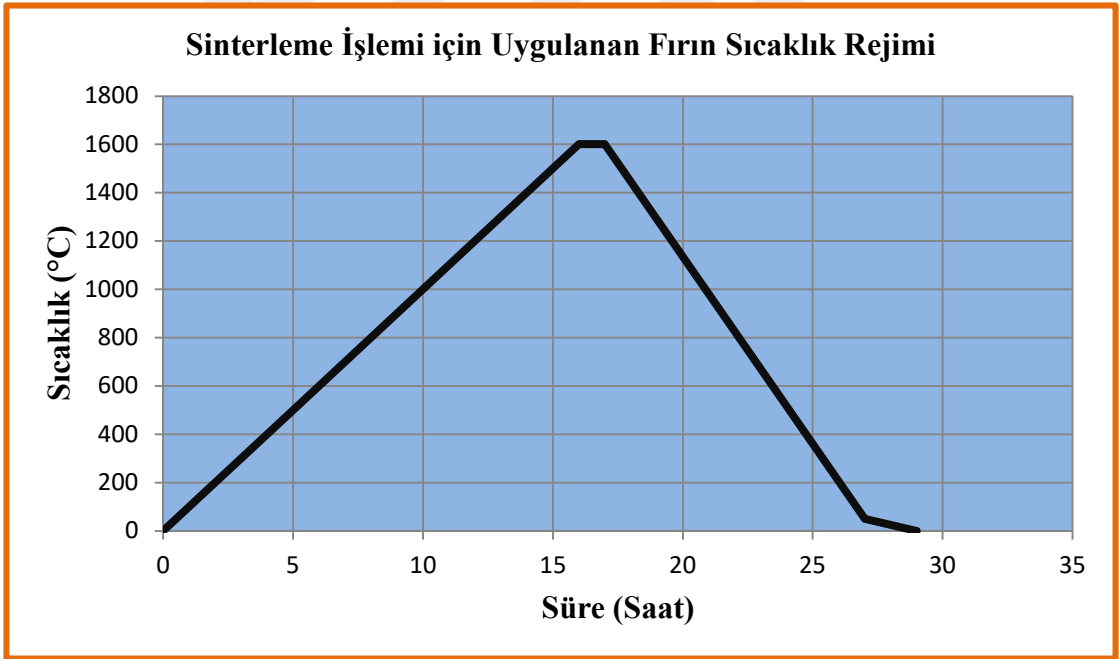
Şekil 3.19 1550°C 1saat sinterleme sonrası numunelerin görünümü



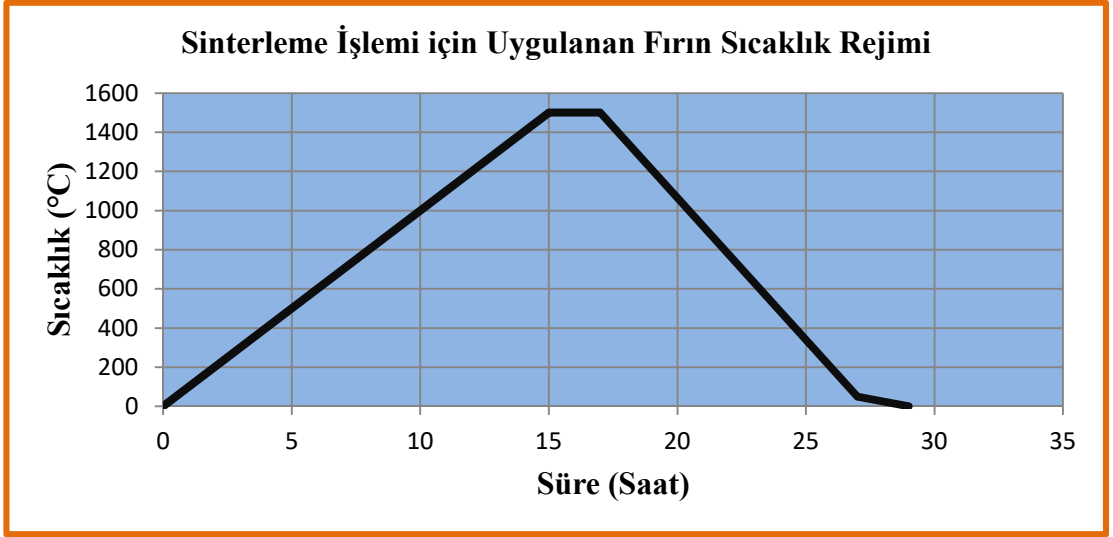
Şekil 3.20 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1500°C 1 saat)



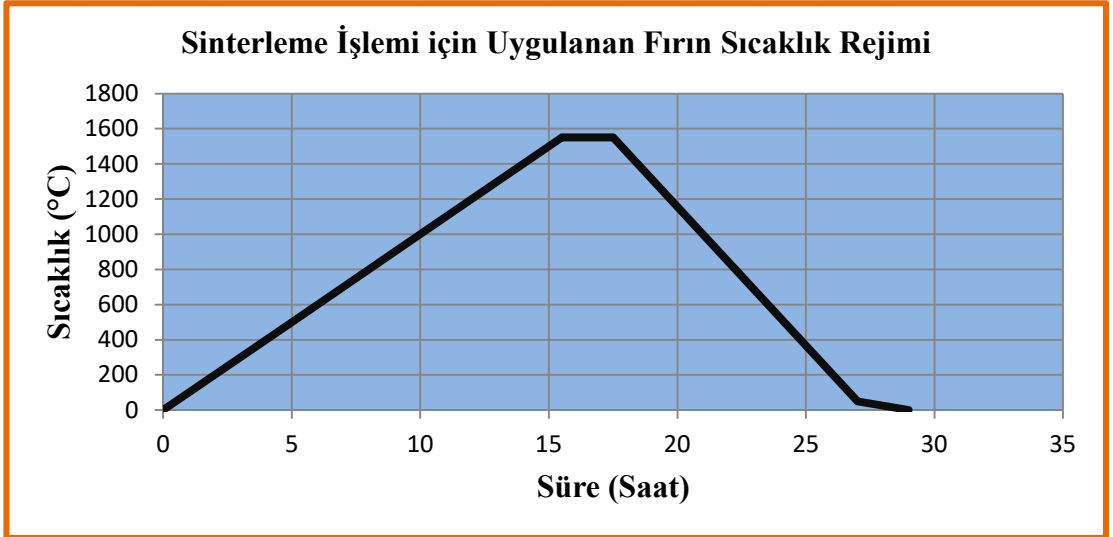
Şekil 3.21 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1550°C 1 saat)



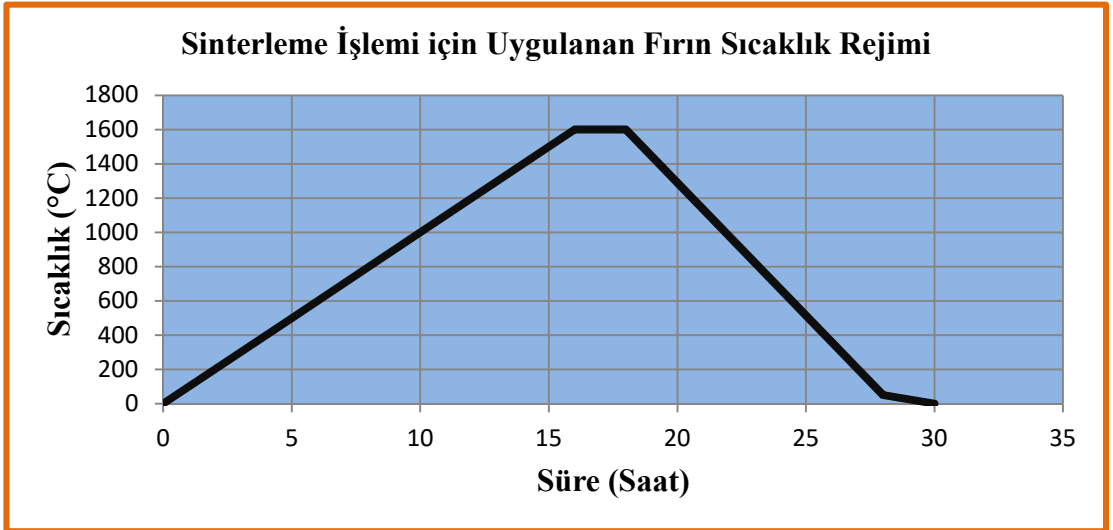
Şekil 3.22 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1600°C 1 saat)



Şekil 3.23 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1500°C 2 saat)



Şekil 3.24 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1550°C 2 saat)



Şekil 3.25 Sinterleme için uygulanan fırın rejimi (1600°C 2 saat)

3.1.4. Sinterlenmiş numunelerde yoğunluk hesaplaması

Sinterlenmiş numunelerin % deneysel yoğunluğunu hesaplamak için Arşimet (Archimedes) yönetimi kullanılmıştır. Arşimet yöntemi sinterleme sonrası numunede meydana gelen açık porozite miktarına bağlı olarak yoğunluğu bulmak için kullanıldı. Bu amaçla sinterleme sonrası tüm numunelerin hassas terazide ağırlıkları ölçüldü. Cam beherlere yerleştirilen numuneler manyetik balık kullanılarak ısı ocaklarında kaynatılmıştır. Saf su içerisinde 4 saat süre ile kaynatılan numuneler dinlenme süresinden sonra Arşimet ölçümüne alınmıştır. Numunelerin saf su içerisinde kaynatılmasının amacı gözeneklerin mümkün olduğunca su ile dolmasını sağlamaktır. Şekil 3.26'da numuneleri kaynatmak için kullanılan ocaklar gösterilmiştir. Arşimet ölçümü için hassas teraziye saf su dolu cam beher ve askı düzeneği eklenerek Şekil 3.27'deki düzenek kurularak Arşimet ölçümüne başlanmıştır. Her bir numunenin askıdaki ağırlığı ve havadaki yaş ağırlığı hassas terazide ölçülmüştür. Elde edilen askıdaki ağırlık, yaş ağırlık ve kuru ağırlık değerleri ile yapılan hesaplamalarla açık porozite, su emme, bulk yoğunluğu ve % deneysel yoğunluk değerleri bulunmuştur. Elde edilen değerler Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'de verilmiştir. Açık porozite, su emme, bulk yoğunluğu ve % deneysel yoğunluk hesaplamaları için aşağıda verilen formüller kullanılmıştır.

W_S = Kaynatılan numunenin saf su içerisindeki ağırlığı

W_K = Numunenin kuru ağırlığı

W_D = Numunenin havadaki yaş ağırlığı

$$\text{Açık Porozite(\%)} = \frac{W_D - W_K}{W_D - W_S} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Bulk Yoğunluk} = \frac{W_K}{W_D - W_S} \quad (3.2)$$

$$\text{Su Emme (\%)} = \frac{W_K - W_S}{W_K} \times 100 \quad (3.3)$$

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



Şekil 3.26 Numunelerin kaynatıldığı ısı ocağı



Şekil 3.27 Arşimet ölçümü için hazırlanmış hassas terazi

3.1.4. Sinterlenmiş numunelerin kalıplanma ve parlatma süreci

Numunelerde tokluk, sertlik, XRD ve TEM gibi analiz işlemlerini yapabilmek için numunelerin bakalit kalıplara alınması ve numune yüzeylerine parlatma yapılması gerekir. Kalıplama işlemi hem numunenin elle kolay tutulmasını sağlar hem de otomatik zımpara ve parlatma cihazlarında kolay kullanım imkanı sağlar. Numunelerin kalıplanmasında soğuk kalıplama tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte reçine, sertleştirici ve hızlandırıcı maddeler kullanılır. Kalıplara dökülecek karışım, her numune için 20 ml reçine ve 1/20 oranında sertleştirici kimyasal madde ilave edilir. Kalıplara dökülen karışım oda sıcaklığında egzotermik polimerizasyona uğrayarak katılaşır. Reçinenin sertleşme süreci ortalama 30 dakikada tamamlanır. Şekil 3.28’de reçineli numune kalıpları ve Şekil 3.29’da kalıptan çıkarılmış numuneler gösterilmiştir.



Şekil 3.28 Reçine ilave edilmiş kalıpların görüntüsü



Şekil 3.29 Kalıptan çıkarılmış bakalit halindeki numuneler

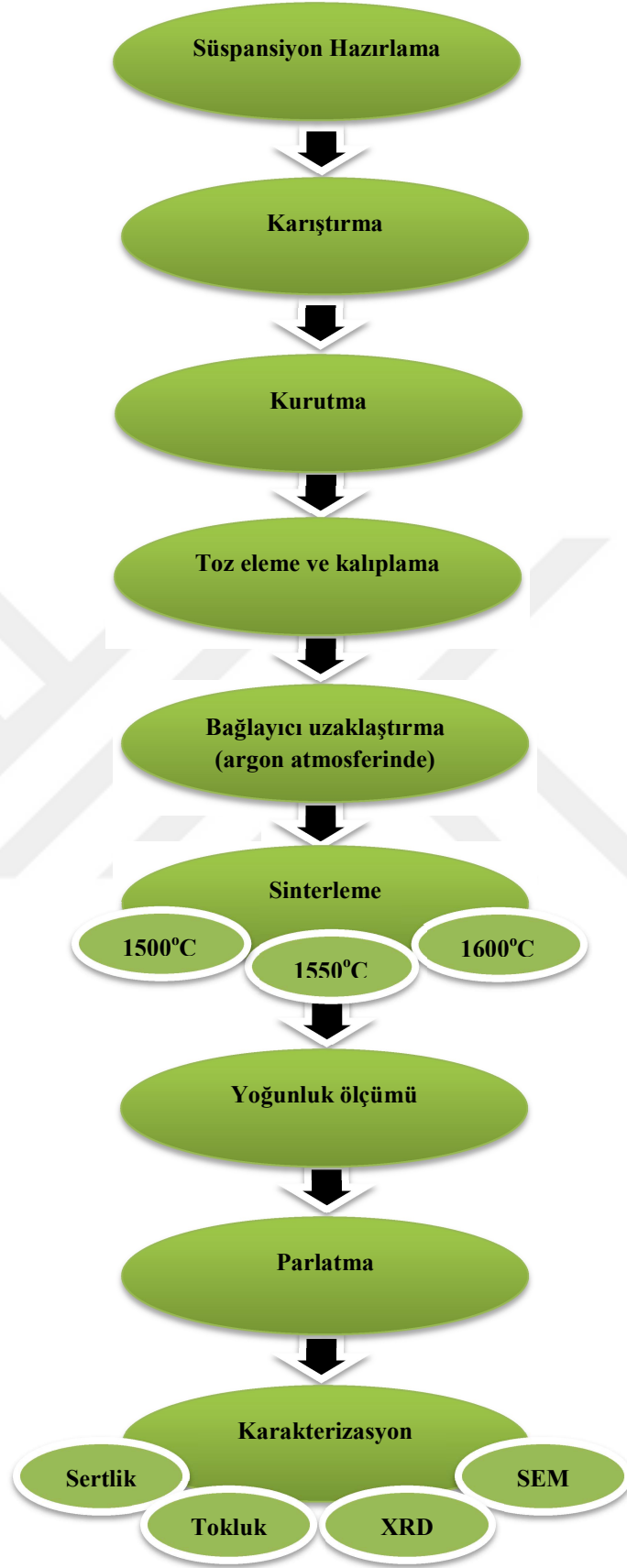
Analizler öncesi numunelerin parlatılması önemli bir işlem basamağıdır. Parlatma işlemi genel olarak 4 kademededen oluşur. İlk iki kademesi zımpara, son ikisi ise parlatma kademesidir. Bunlarda kapa zımpara, ince zımpara, kaba parlatma ve son parlatma olarak isimlendirilir. Her kademedede kalından inceye doğru aşındırıcı kullanılarak işlem sonunda mümkün oldukça pürüzsüz bir yüzeyin elde edilmesi amaçlanır. Numunede “ayna görüntüsü” olarak ifade edilen parlak bir yüzeyin oluşması sağlanır. Parlatmada işleminde kullanılacak aşındırıcıların seviyesi parlatılacak numune türüne göre seçilir. Aşındırıcıların büyüklük-küçüklük değeri mikron seviyesinden ifade edilir. Kademelerin numuneye uygulanma süresi ise genelde bir önce kademenin iki katı olacak şekilde seçilir. Her kademe geçişinde numunenin su ile temizlenmesi ve bir sonraki aşamaya bu şekilde başlanması gerekir. Aksi takdirde bir önceki kademedden

kalan aşındırıcı talaşlar yüzeyde istenilmeyen deformasyonlara yol açar. Hazırlanmış olduğumuz numunelere kaba zımpara aşamasında 3 dakika süre ile 150 mikronluk aşındırıcı, ince zımpara kademesinde ise 800 mikronluk aşındırıcı 6 dakika süre ile uygulanmıştır. Kaba parlatmada 0,9 mikron elmas parçacıklı yağ 4 dakika, son parlatmada 0,3 mikron elmas parçacıklı yağ 8 dakika numuneye uygulanarak parlatma işlemi tamamlanmıştır. Şekil 3.30'da numunelerin parlatma işleminde kullanılan Struers TegraForce-5 model cihaz gösterilmiştir.



Şekil 3.30 Struers TegraPol-25 marka otomatik parlatma cihazı

Numunelerin parlatma işlemi tamamlandıktan sonra karakterizasyon aşamasına geçilmiştir. Bu tez çalışmasında ATZ-ZrB₂ kompozit malzeme üretim sürecinde izlenen sıra ve işlem akış şeması Şekil 3.31'de verilmiştir.



Şekil 3.31 ATZ-ZrB₂ kompozit malzeme üretimi prosesinde izlenen sıra

3.2. Deneyde Uygulanan Test ve Analizler

3.2.1. Sertlik ve tokluk ölçümü

Malzemede yüzeyin kalıcı olarak şekil değiştirmeye veya çizilmeye karşı göstermiş olduğu zorluk (direnc) sertlik olarak ifade edilir. Sertliği, malzemenin yüzeyine uygulanan batma kuvvetine karşı malzemenin göstermiş olduğu zorluk olarak da tanımlanabilir. Sertlik değeri malzemenin şekillendirilebilirliği, işlenebilirliği ve kullanılabilirliğini hakkında bilgi verir. Bir malzemenin sertliğini ölçmek için birçok yöntem kullanılmaktadır. İlk başlarda sertlik ölçmede Mohs skalası adı verilen yöntem kullanılsada günümüzde Knoop, Rockwell, Tukon ve Vickers adı verilen yöntemler kullanılmaktadır. Hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın amaç malzemenin yüzeyine uygulanan basma kuvvetinin malzeme yüzeyinde nasıl bir etki yaptığını ölçmeye dayanır (Palacı, 2001).

Hazırlamış olduğumuz numunelerin sertlik değerlerinin belirlenmesinde Vickers sertlik yöntemi kullanılmıştır. Vickers çentiği adı verilen bu yöntemde kare piramit şeklindeki elmas bir uç belirli bir sürede ve belirli bir ağırlıkta malzeme yüzeyine batırılır. Şekil 3.32’de vickers çentik görünümü gösterilmiştir. Yükün kaldırılmasından sonra malzeme yüzeyinde oluşan kare piramit şeklindeki izin köşegen uzunlukları ölçülür. Ölçülen değerlere ve uygulanan yük miktarına bağlı olarak malzemenin vickers sertlik değeri hesaplanır. Hesaplama kullanılan denklem 3.5’de verilmiştir. Denklemde uygulanan yük kg, izin yüzey alanı ise mm² olarak hesaplanır.

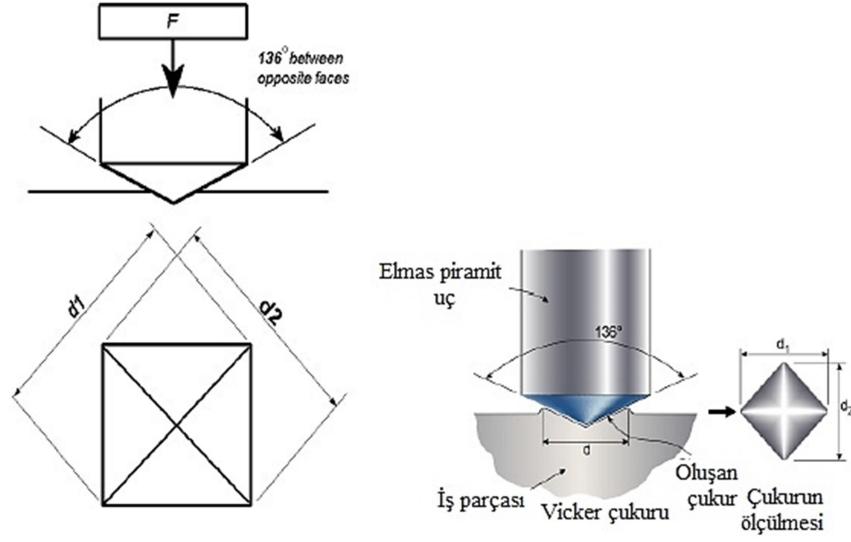
Numunelerin sertlik ölçümünde yük değeri 30 kg (HV 30) uygulama süresi ise 10 saniye olarak alınmıştır. Vickers sertlik ölçümünde Emco Test M1C 010 cihazı kullanıldı. Numune yüzeyine uygulanacak yük değeri 30 kg (HV 30) alınmıştır. Sertlik ölçümünde kullanılan cihaz şekil 3.33’de gösterilmiştir.

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

HV= Vickers sertlik değeri (N/mm²)

F= Uygulanan test yükü (N)

d= İzin alanı (mm²)

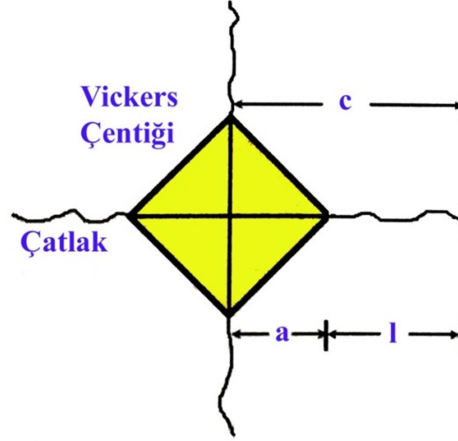


Şekil 3.32 Vickers çentik görünümü



Şekil 3.33 Emco Test MIC 010 model vickers sertlik ölçüm cihazı

Numunelerin kırılma tokluğunun hesaplanmasında “Vickers İndentasyonu” ile elde edilen izler kullanılmıştır. Piramit izin köşelerinde meydana gelen çatlakların boyutları Şekil 3.34’de gösterildiği gibi ölçülmüştür. Ölçülen değerlerle birlikte numunenin kırılma tokluk değeri denklem 3.6’da verilen Niihara formülü kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.34 Vickers indentasyon görüntüsü

$$K_{IC} = 0.018 \cdot H \cdot a^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{a}{c} - 1\right)^{-1/2} \quad (3.6)$$

3.2.2. XRD (X-ışını kırınımı) analiz süreci

XRD yöntemi, maddenin karakteristiğini taşıyan kırınım desenlerinin analizine dayanır. Kırınım desenleri maddeleri birbirlerinden ayırt edici niteliktedir. Doğada bir çok madde saf halde değil bileşikler halinde bulunur. Bir bileşiği oluşturan maddeleri belirlemede kırınım desenleri kullanılır. Bu yöntemin çalışması her bir kristalin fazının kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, aynı mertebedeki dalga boyuna sahip X-ışını dalgalarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır ve her kristal faz, kendi yapısına özgü olacak şekilde X-ışını kırınım deseni oluşturur. Elde edilen kırınım deseni ise o kristal yapının fazı hakkında bilgi verir. Kristal yapı üzerine X ışınları geldiği zaman, geliş açısına bağlı olarak yüzeyden yansıma yapar ve kristal yapıda bulunan atomların paralel düzlemleri tarafından da kırınıma (saçılıma) uğrarlar. Bu kırınım Bragg yasası ile açıklanmaktadır. Şekil 3.35'de bragg yasasının görseli, formülü ise denklem 3.7'de gösterilmiştir.

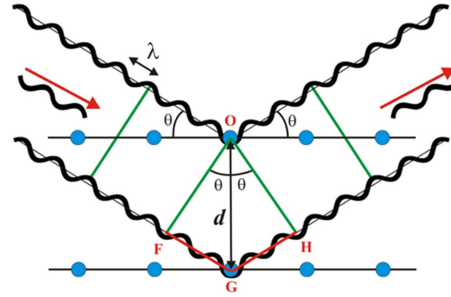
$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.7)$$

n: Kırınım sabiti

λ : Dalga boyu

d: Kafes aralığı

θ : Kırılma açısı olarak ifade edilir.



Şekil 3.35 Bragg yasası X-ışını yansımaları

Çalışmamızda XRD analizine başlamadan önce kalıpta bulunan numuneler ısıtılarak kalıptan çıkarıldı. Çıkarılan numuneler sıra ile şekil 3.36'da gösterilen Rigaku Miniflex 600 marka XRD cihazı kullanılarak 5° ile 80° arasında analiz yapılmıştır. Ölçümler $2^\circ/\text{dk}$. tarama hızında ve $0,02$ ölçüm adımı ile gerçekleştirilmiştir. Aynı numunenin 70° - 80° arasında detaylı taraması gerçekleştirilmiştir. Zirkonyanın kristal piklerinin 70 - 80 derece arasında karakteristik olması ve düşük şiddet göstermesi sebebiyle ölçümler ayrıca 70° - 80° arasında $0,5^\circ/\text{dk}$. Tarama hızında ve $0,01$ ölçüm adımında detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.36 X-ışını kırınımı (XRD) analizi için kullanılan cihaz

3.2.3. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve EDS (enerji saçınımı X-ışınları spektrometre) analiz süreci

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) temel olarak yüksek voltajla (5 - 30 keV) hızlandırılmış elektronların numune üzerinde belli bir noktaya odaklanarak gönderilmesi ile numune yüzeyinin taratılmasıdır. Gönderilen bu elektron demetlerinin uygun detektörlerle toplanması ile numune yüzeyinin mikroyapı içerisinde görüntülenmesidir. Numunelerin kimyasal analizinde ise enerji saçınımı X-ışınları

spektrometresi (EDS) kullanılmıştır. Bu amaçla Anadolu üniversitesinde ZrB_2 katkısız referans numune ile %0,5 ZrB_2 katkılı numunelere ait mikroyapı görüntülemeleri Zeiss Supra 50 VPTM marka taramalı elektron mikroskobu ile SEM ve EDS analizleri uygulanmıştır. SEM 20 keV enerji ile primer elektronlar kullanılarak elde edilen ikincil elektronlar yardımıyla görüntüler kaydedilmiştir. Görüntüler 3KX, 5KX, 10KX ve 15KX büyütme ile alınmıştır.



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	Askada Ağırlık	Bulk Yoğunluk	% Açık Porozite	Su emme	Teorik Yoğunluk	% Deneysel Yoğunluk
1	Referans-1-1500°C-1saat	6,52	6,55	5,42	5,72	2,93	0,51	5,85	97,83
2	Referans-2-1500°C-1saat	6,38	6,45	5,36	5,84	6,08	1,04	5,85	99,88
3	0,5ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	6,56	6,57	5,45	5,84	1,39	0,24	5,85	99,85
4	0,5ZrB ₂ -2-1500°C-1saat	6,30	6,46	5,38	5,84	14,64	2,51	5,85	99,76
5	1ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	6,46	6,55	5,44	5,83	8,02	1,38	5,85	99,61
6	1ZrB ₂ -2-1500°C-1saat	6,70	6,71	5,56	5,80	0,71	0,12	5,85	99,10
7	1,5ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	6,65	6,66	5,52	5,82	1,30	0,22	5,85	99,41
8	1,5ZrB ₂ -2-1500°C-1saat	6,77	6,78	5,61	5,79	0,84	0,14	5,85	98,94
9	2ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	6,42	6,45	5,33	5,77	2,24	0,39	5,85	98,64
10	2ZrB ₂ -2-1500°C-1saat	6,36	6,37	5,27	5,75	1,58	0,28	5,85	98,26
11	Referans-3-1550°C-1saat	6,31	6,32	5,24	5,82	0,82	0,14	5,85	99,44
12	Referans-4-1550°C-1saat	6,32	6,33	5,24	5,80	0,22	0,04	5,85	99,04
13	0,5ZrB ₂ -3-1550°C-1saat	6,81	6,81	5,64	5,81	0,40	0,07	5,85	99,32
14	0,5ZrB ₂ -4-1550°C-1saat	6,55	6,56	5,43	5,77	1,02	0,18	5,85	98,55
15	1ZrB ₂ -3-1550°C-1saat	6,55	6,57	5,41	5,66	1,59	0,28	5,85	96,65
16	1ZrB ₂ -4-1550°C-1saat	6,50	6,51	5,38	5,77	0,71	0,12	5,85	98,51
17	1,5ZrB ₂ -3-1550°C-1saat	6,57	6,59	5,42	5,63	1,60	0,29	5,85	96,19
18	1,5ZrB ₂ -4-1550°C-1saat	6,61	6,62	5,49	5,82	1,36	0,23	5,85	99,49
19	2ZrB ₂ -3-1550°C-1saat	6,26	6,30	5,21	5,77	3,46	0,60	5,85	98,52
20	2ZrB ₂ -4-1550°C-1saat	6,17	6,18	5,12	5,81	0,90	0,16	5,85	99,19
21	Referans-5-1600°C-1saat	6,26	6,29	5,21	5,78	3,08	0,53	5,85	98,75
22	Referans-6-1600°C-1saat	6,51	6,54	5,42	5,78	2,72	0,47	5,85	98,73
23	0,5ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	6,65	6,68	5,50	5,65	2,53	0,45	5,85	96,50
24	0,5ZrB ₂ -6-1600°C-1saat	6,54	6,57	5,43	5,74	2,90	0,51	5,85	98,13
25	1ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	6,45	6,47	5,34	5,68	2,04	0,36	5,85	96,98
26	1ZrB ₂ -6-1600°C-1saat	6,35	6,38	5,27	5,75	2,59	0,45	5,85	98,30
27	1,5ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	6,62	6,65	5,50	5,74	2,97	0,52	5,85	98,07
28	1,5ZrB ₂ -6-1600°C-1saat	6,43	6,46	5,32	5,65	2,71	0,48	5,85	96,54
29	2ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	6,61	6,65	5,49	5,68	3,33	0,59	5,85	96,97
30	2ZrB ₂ -6-1600°C-1saat	6,45	6,51	5,40	5,81	5,51	0,95	5,85	99,27

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	% Deneysel Yoğunluk
1	Referans-7-1500°C-2saat	6,47	6,50	5,36	5,68	2,80	0,49	5,85	97
2	Referans-8-1500°C-2saat	6,39	6,43	5,27	5,54	2,99	0,54	5,85	94,59
3	0,5ZrB ₂ -7-1500°C-2saat	6,58	6,59	5,46	5,80	1,48	0,26	5,85	99,12
4	0,5ZrB ₂ -8-1500°C-2saat	6,43	6,46	5,36	5,85	3,05	0,52	5,85	99,91
5	1ZrB ₂ -7-1500°C-2saat	6,61	6,62	5,48	5,80	1,05	0,18	5,85	99,17
6	1ZrB ₂ -8-1500°C-2saat	6,30	6,31	5,20	5,69	0,75	0,13	5,85	97,20
7	1,5ZrB ₂ -7-1500°C-2saat	6,63	6,63	5,49	5,80	0,07	0,01	5,85	99,15
8	1,5ZrB ₂ -8-1500°C-2saat	6,67	6,68	5,52	5,72	1,36	0,24	5,85	97,67
9	2ZrB ₂ -7-1500°C-2saat	6,41	6,43	5,33	5,84	1,60	0,27	5,85	99,80
10	2ZrB ₂ -8-1500°C-2saat	6,62	6,64	5,48	5,72	1,24	0,22	5,85	97,68
11	Referans-9-1550°C-2saat	6,53	6,56	5,42	5,71	2,79	0,49	5,85	97,65
12	Referans-10-1550°C-2saat	6,28	6,30	5,21	5,78	1,90	0,33	5,85	98,85
13	0,5ZrB ₂ -9-1550°C-2saat	6,56	6,57	5,42	5,74	0,43	0,08	5,85	98,16
14	0,5ZrB ₂ -10-1550°C-2saat	6,74	6,76	5,57	5,66	1,83	0,32	5,85	96,72
15	1ZrB ₂ -9-1550°C-2saat	6,45	6,46	5,34	5,79	0,97	0,17	5,85	98,86
16	1ZrB ₂ -10-1550°C-2saat	6,42	6,44	5,34	5,80	2,13	0,37	5,85	99,15
17	1,5ZrB ₂ -9-1550°C-2saat	6,62	6,65	5,48	5,66	1,97	0,35	5,85	96,72
18	1,5ZrB ₂ -10-1550°C-2saat	6,56	6,59	5,44	5,70	2,13	0,37	5,85	97,40
19	2ZrB ₂ -9-1550°C-2saat	6,59	6,62	5,45	5,59	2,53	0,45	5,85	95,53
20	2ZrB ₂ -10-1550°C-2saat	6,67	6,70	5,51	5,61	2,03	0,36	5,85	95,83
21	Referans-11-1600°C-2saat	6,45	6,48	5,35	5,69	2,51	0,44	5,85	97,21
22	Referans-12-1600°C-2saat	6,49	6,52	5,37	5,66	2,56	0,45	5,85	96,75
23	0,5ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	6,57	6,60	5,41	5,53	2,76	0,50	5,85	94,56
24	0,5ZrB ₂ -12-1600°C-2saat	6,58	6,61	5,44	5,62	2,83	0,50	5,85	96,07
25	1ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	6,47	6,52	5,36	5,56	4,63	0,83	5,85	95,04
26	1ZrB ₂ -12-1600°C-2saat	6,52	6,55	5,40	5,66	2,74	0,49	5,85	96,72
27	1,5ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	6,83	6,87	5,64	5,56	3,10	0,56	5,85	95,06
28	1,5ZrB ₂ -12-1600°C-2saat	6,50	6,55	5,36	5,51	3,49	0,63	5,85	94,07
29	2ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	6,50	6,55	5,44	5,85	4,81	0,82	5,85	99,87
30	2ZrB ₂ -12-1600°C-2saat	6,47	6,51	5,36	5,62	3,04	0,54	5,85	96,07

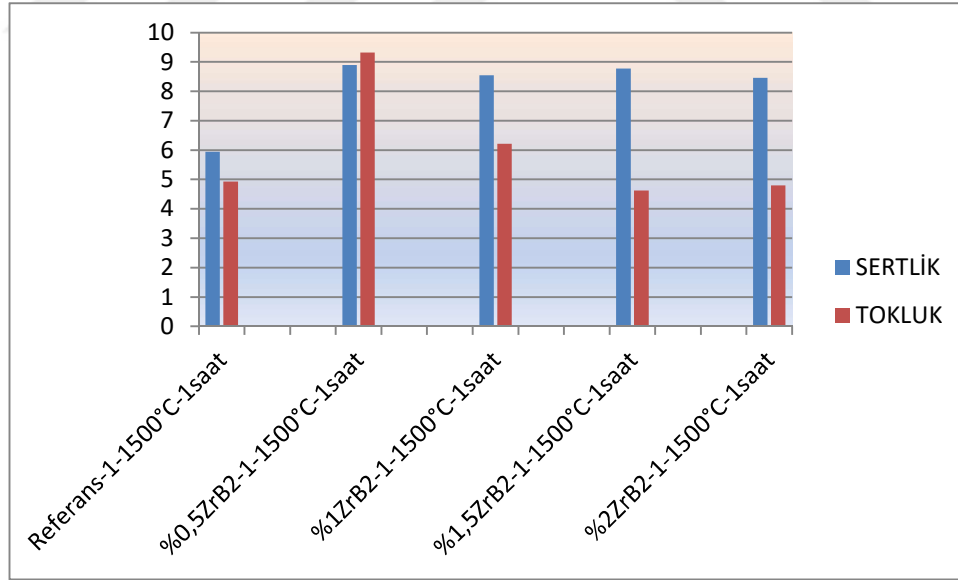
Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de elde edilen 1 ve 2 saatlik (1500 °C, 1550 °C, 1600 °C) Sinterleme sonrası numunelerin yoğunluk değerlerine bakıldığında 1 saatlik sinterlemede numunelerde en düşük % deneysel yoğunluk 96,19 en yüksek 99,27 olduğu görülmüştür. İki saatlik sinterleme sonrasında ise numunelerdeki deneysel yoğunluk en düşük %94,07 ve en yüksek %99,87 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde ise ortalama olarak 1 saatlik numunelerde %97,73 ve 2 saatlik numunelerde ise % 96,97 deneysel yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Ürünün olması gereken %100 yoğunluk değerine yakın değerlerde çıkan ortalama yoğunluk değeri arasındaki farkın ise numunelerin yüzeylerindeki açık porlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.2. Numunelerin Sertlik ve Tokluk Ölçümleri

Sinterlenme sonrası yoğunluk ölçümü alınan numuneler epoksi reçine ile kalıba alınmıştır. Bakalit kalıba alınan numuneler yeterli parlatma işleminden sonra sertlik ve tokluk ölçümüne alınmıştır. ZrB₂ katkı oranının malzemenin mekaniksel özelliklerinden olan sertlik ve tokluk üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda katkısız ZrB₂ numunesi (referans) hazırlanarak karşılaştırma yapılmıştır. Sertlik ve tokluk ölçümü 30kg (HV-30) yük uygulanarak yapılmıştır. Ölçüm yapılırken her bir numunenin 3 farklı bölgesine Vickers çentiği uygulayarak değerler alınmış, alınan değerlerin ortalaması alınarak ortalama sertlik ve tokluk değerleri bulunmuştur. Hesaplanan değerler Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5, Tablo 4.6, Tablo 4.7, Tablo 4.8, Tablo 4.9, Tablo 4.10, Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13, Tablo 4.14’de verilmiştir. Numunelere ait sertlik ve tokluk grafikleri ise Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Ayrıca referans numune ve ağırlıkça (%0,5 - %1 - %1,5 - %2) ZrB₂ katkılı ATZ-ZrB₂ numunelerine ait Vickers çentik görüntüsü Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir.

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

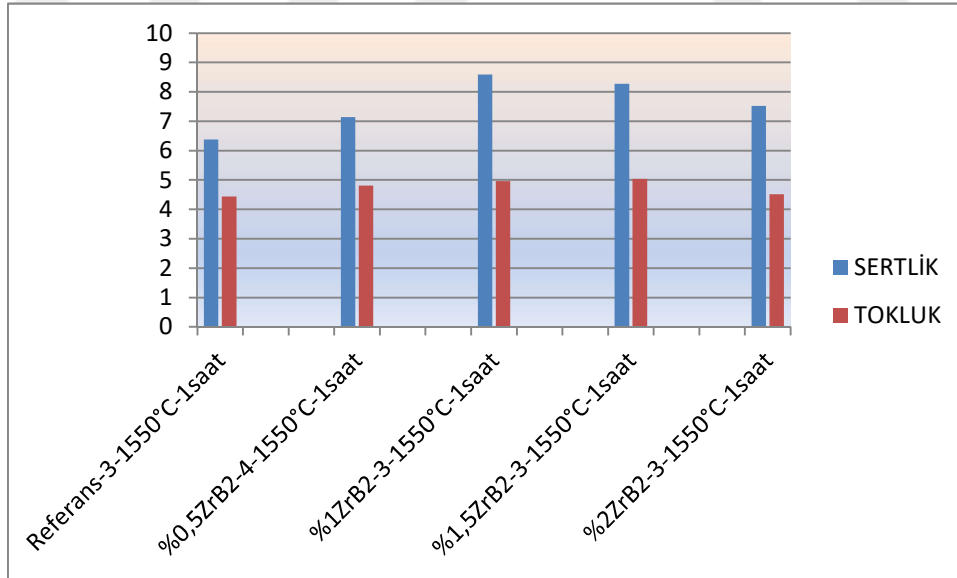
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortlama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,03	5,95	4,91	4,93
		İndent-2	5,91		5,11	
		İndent-3	5,89		4,76	
%0,5ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	8,66	8,90	10,75	9,32
		İndent-2	8,75		8,57	
		İndent-3	9,27		8,63	
%1ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	8,57	8,54	8,82	6,22
		İndent-2	8,55		6,14	
		İndent-3	8,51		6,69	
%1,5ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	9,10	8,78	4,10	4,63
		İndent-2	8,69		5,06	
		İndent-3	8,55		4,72	
%2ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	8,66	8,46	4,64	4,79
		İndent-2	8,26		4,98	
		İndent-3	8,45		4,75	



Şekil 4.1 Sertlik ve tokluk grafiği 1500 °C 1 saat E=205

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

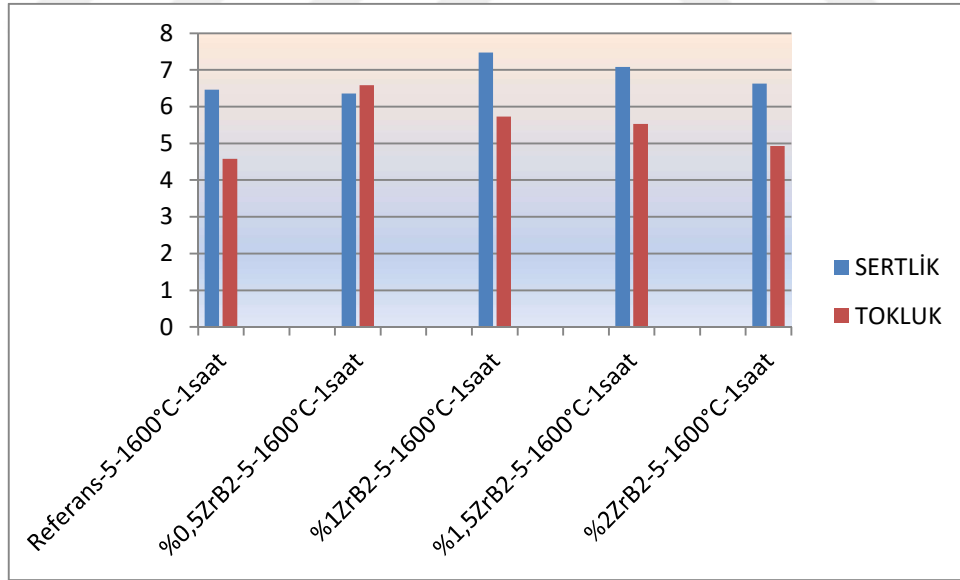
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortlama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,32	6,38	4,18	4,44
		İndent-2	6,97		4,85	
		İndent-3	5,84		4,30	
%0,5ZrB ₂ -4-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,08	7,14	4,75	4,81
		İndent-2	6,68		4,40	
		İndent-3	7,67		5,27	
%1ZrB ₂ -3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	8,55	8,59	4,83	4,96
		İndent-2	8,57		5,05	
		İndent-3	8,64		5,00	
%1,5ZrB ₂ -3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	8,40	8,28	5,95	5,03
		İndent-2	8,17		4,63	
		İndent-3	8,26		4,52	
%2ZrB ₂ -3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,24	7,52	4,45	4,51
		İndent-2	7,90		3,92	
		İndent-3	7,43		5,16	



Şekil 4.2 Sertlik ve tokluk grafiği 1550 °C 1 saat E=205

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

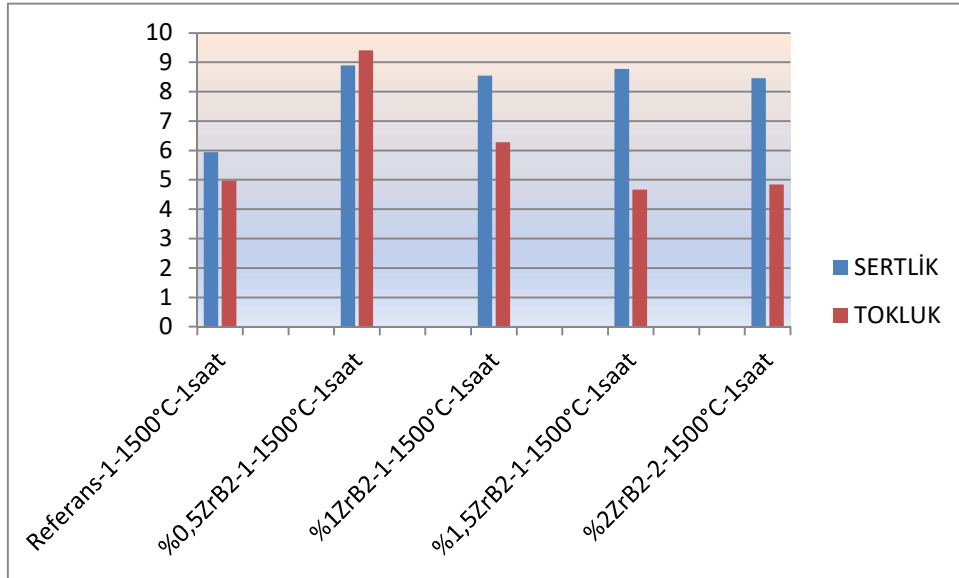
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,40	6,47	4,33	4,58
		İndent-2	6,65		4,91	
		İndent-3	6,34		4,50	
%0,5ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,16	6,35	5,85	6,59
		İndent-2	6,11		7,17	
		İndent-3	6,80		6,74	
%1ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,55	7,47	5,55	5,73
		İndent-2	7,73		6,13	
		İndent-3	7,15		5,52	
%1,5ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,12	7,08	5,28	5,53
		İndent-2	6,88		5,93	
		İndent-3	7,24		5,40	
%2ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,72	6,63	5,54	4,93
		İndent-2	6,53		4,45	
		İndent-3	6,64		4,79	



Şekil 4.3 Sertlik ve tokluk grafiği 1600 °C 1 saat E=205

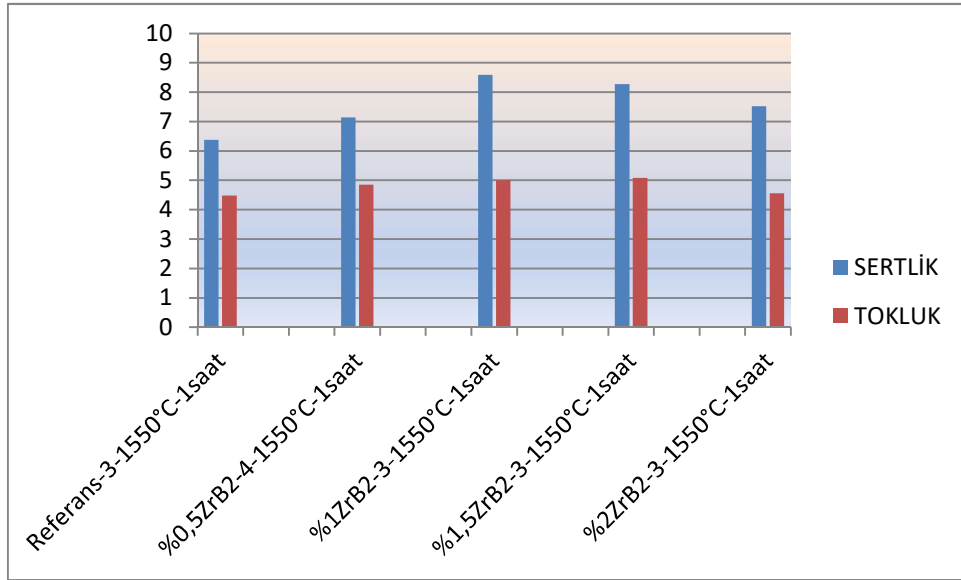
Tablo 4.6 Numunelerin sertlik ve tokluk değerleri (1500 °C 1 saat, E=210)

Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,03	5,95	4,96	4,97
		İndent-2	5,91		5,16	
		İndent-3	5,89		4,80	
%0,5ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,66	8,90	10,85	9,41
		İndent-2	8,75		8,65	
		İndent-3	9,27		8,72	
%1ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,57	8,54	5,84	6,28
		İndent-2	8,55		6,20	
		İndent-3	8,51		6,76	
%1,5ZrB ₂ -1-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	9,10	8,78	4,13	4,67
		İndent-2	8,69		5,11	
		İndent-3	8,55		4,76	
%2ZrB ₂ -2-1500°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,66	8,46	4,69	4,84
		İndent-2	8,26		5,03	
		İndent-3	8,45		4,80	



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

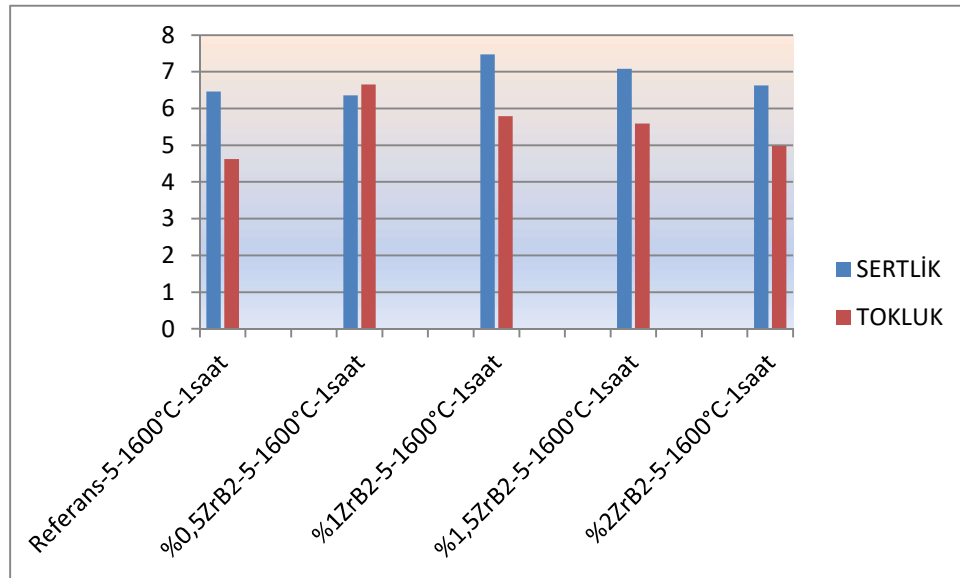
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,32	6,38	4,22	4,49
		İndent-2	6,97		4,89	
		İndent-3	5,84		4,34	
%0,5ZrB ₂ -4-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	7,08	7,14	4,80	4,85
		İndent-2	6,68		4,44	
		İndent-3	7,67		5,32	
%1ZrB ₂ -3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,55	8,59	4,87	5,01
		İndent-2	8,57		5,10	
		İndent-3	8,64		5,05	
%1,5ZrB ₂ -3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,40	8,28	6,01	5,08
		İndent-2	8,17		4,68	
		İndent-3	8,26		4,56	
%2ZrB ₂ -3-1550°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	7,24	7,52	4,49	4,55
		İndent-2	7,90		3,96	
		İndent-3	7,43		5,21	



Şekil 4.5 Sertlik ve tokluk grafiği 1550 °C 1 saat E=210

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

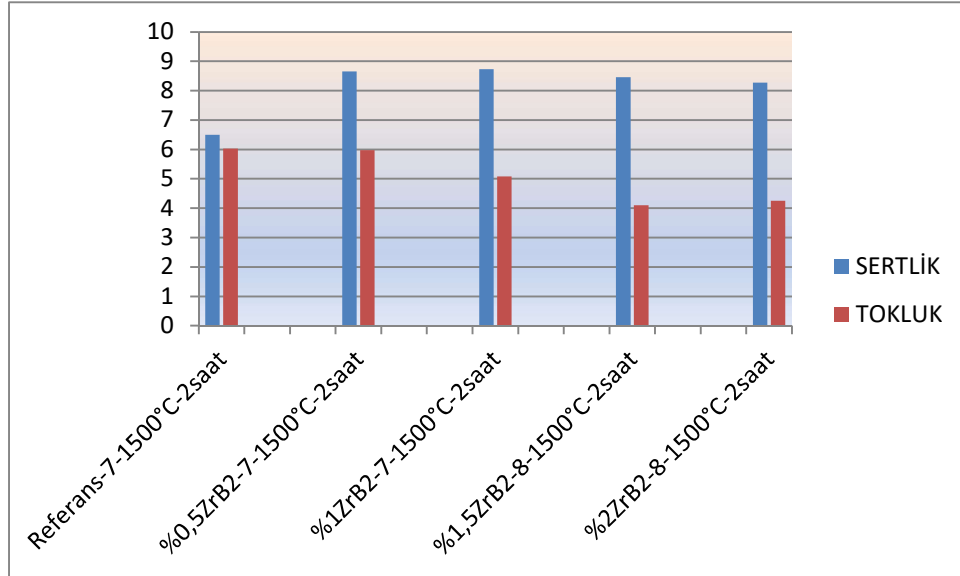
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,40	6,47	4,37	4,62
		İndent-2	6,65		4,96	
		İndent-3	6,34		4,54	
%0,5ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,16	6,35	5,91	6,65
		İndent-2	6,11		7,24	
		İndent-3	6,80		6,80	
%1ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	7,55	7,47	5,61	5,79
		İndent-2	7,73		6,19	
		İndent-3	7,15		5,57	
%1,5ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	7,12	7,08	5,33	5,59
		İndent-2	6,88		5,98	
		İndent-3	7,24		5,45	
%2ZrB ₂ -5-1600°C-1saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,72	6,63	5,60	4,98
		İndent-2	6,53		4,50	
		İndent-3	6,64		4,84	



Şekil 4.6 Sertlik ve tokluk grafiği 1600 °C 1 saat E=210

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

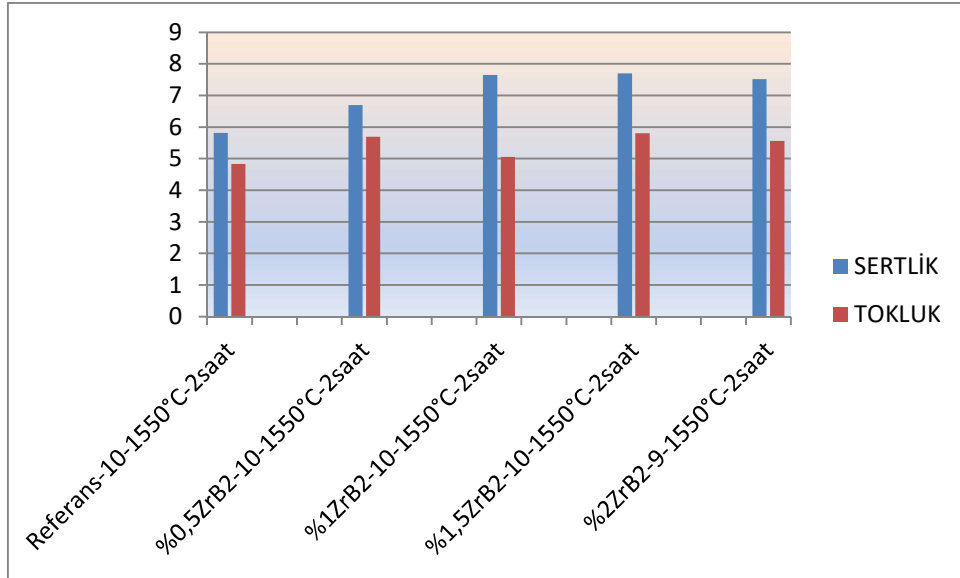
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-7-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,93	6,50	6,26	6,03
		İndent-2	6,28		6,31	
		İndent-3	6,28		5,52	
%0,5ZrB ₂ -7-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	8,73	8,65	6,16	5,98
		İndent-2	8,51		5,91	
		İndent-3	8,73		5,87	
%1ZrB ₂ -7-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,67	7,65	4,93	5,08
		İndent-2	7,83		4,99	
		İndent-3	7,45		5,33	
%1,5ZrB ₂ -8-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	8,82	8,46	4,58	4,10
		İndent-2	7,90		3,16	
		İndent-3	8,66		4,55	
%2ZrB ₂ -8-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	8,26	8,28	4,34	4,26
		İndent-2	8,26		4,57	
		İndent-3	8,32		3,87	



Şekil 4.7 Sertlik ve tokluk grafiği 1500 °C 2 saat E=205

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

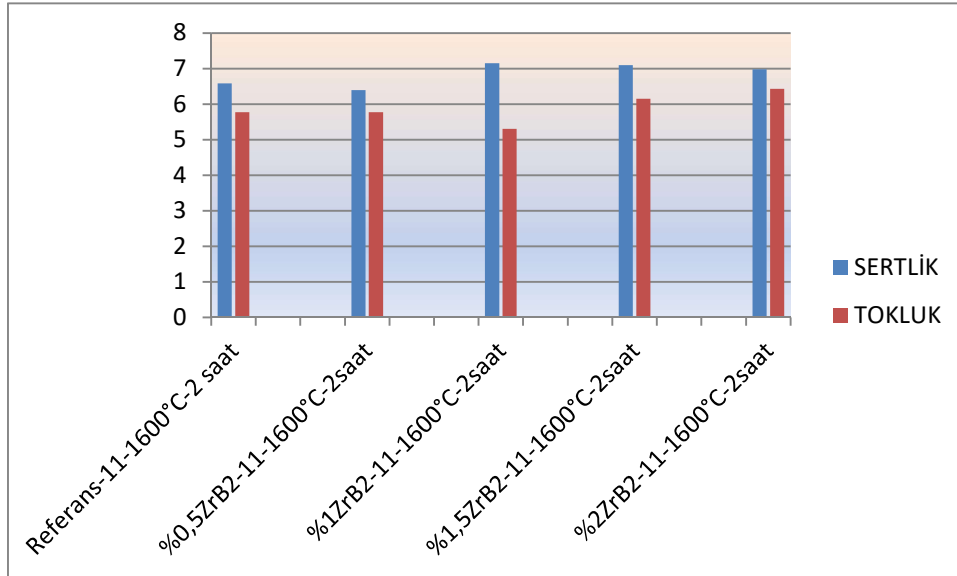
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-10-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	5,91	5,81	5,07	4,83
		İndent-2	5,91		4,72	
		İndent-3	5,60		4,71	
%0,5ZrB ₂ -10-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,40	6,70	4,79	5,69
		İndent-2	6,76		6,19	
		İndent-3	6,93		6,09	
%1ZrB ₂ -10-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,67	7,65	4,99	5,05
		İndent-2	7,83		4,57	
		İndent-3	7,45		5,61	
%1,5ZrB ₂ -10-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,60	7,70	5,62	5,81
		İndent-2	7,67		5,31	
		İndent-3	7,83		6,50	
%2ZrB ₂ -9-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,75	7,52	5,84	5,56
		İndent-2	7,31		5,44	
		İndent-3	7,50		5,41	



Şekil 4.8 Sertlik ve tokluk grafiği 1550 °C 2 saat E=205

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

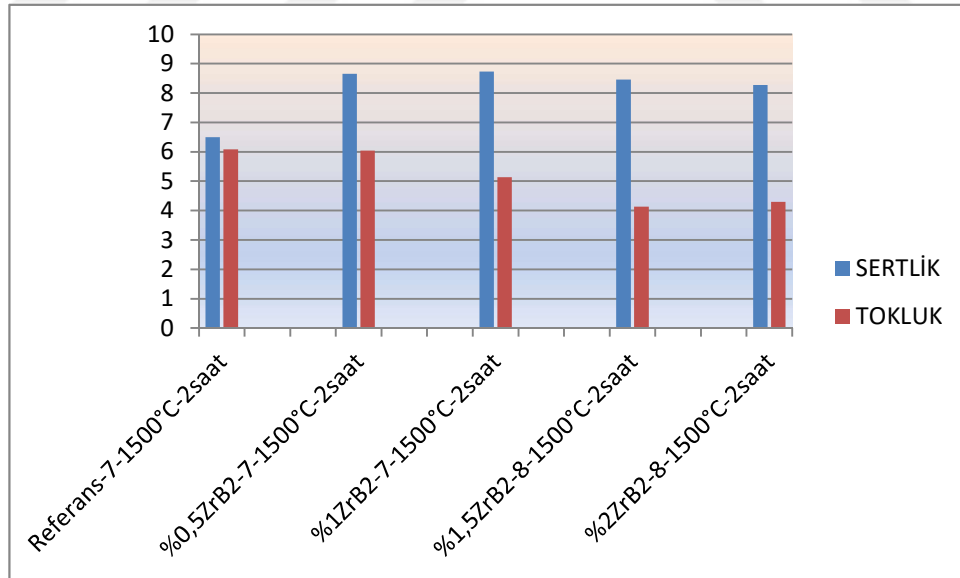
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-11-1600°C-2 saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,93	6,58	5,71	5,77
		İndent-2	6,08		5,40	
		İndent-3	5,73		6,21	
%0,5ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,27	6,40	5,13	5,77
		İndent-2	6,50		6,35	
		İndent-3	6,42		5,83	
%1ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,31	7,15	5,05	5,30
		İndent-2	6,99		5,73	
		İndent-3	7,15		5,13	
%1,5ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	7,24	7,10	6,33	6,15
		İndent-2	6,84		6,11	
		İndent-3	7,22		6,00	
%2ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=205	İndent-1	6,91	6,98	6,18	6,43
		İndent-2	6,88		6,48	
		İndent-3	7,15		6,64	



Şekil 4.9 Sertlik ve tokluk grafiği 1600 °C 2 saat E=205

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

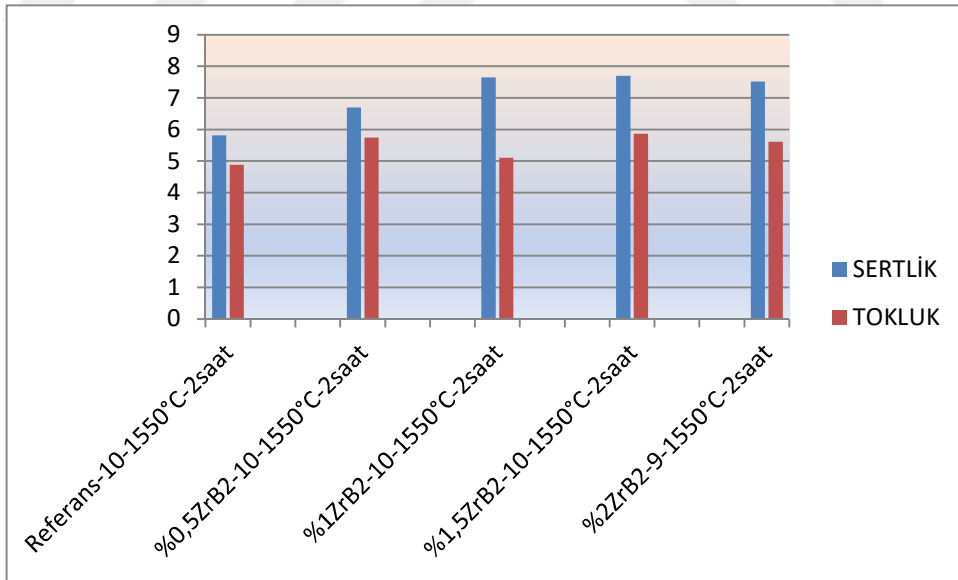
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-7-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,93	6,50	6,32	6,09
		İndent-2	6,28		6,38	
		İndent-3	6,28		5,57	
%0,5ZrB ₂ -7-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,73	8,65	6,22	6,04
		İndent-2	8,51		5,96	
		İndent-3	8,73		5,93	
%1ZrB ₂ -7-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,69	8,73	4,98	5,13
		İndent-2	8,82		5,03	
		İndent-3	8,69		5,38	
%1,5ZrB ₂ -8-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,82	8,46	4,63	4,14
		İndent-2	7,90		3,19	
		İndent-3	8,66		4,59	
%2ZrB ₂ -8-1500°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,26	8,28	4,38	4,30
		İndent-2	8,26		4,61	
		İndent-3	8,32		3,91	



Şekil 4.10 Sertlik ve tokluk grafiği 1500 °C 2 saat E=210

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

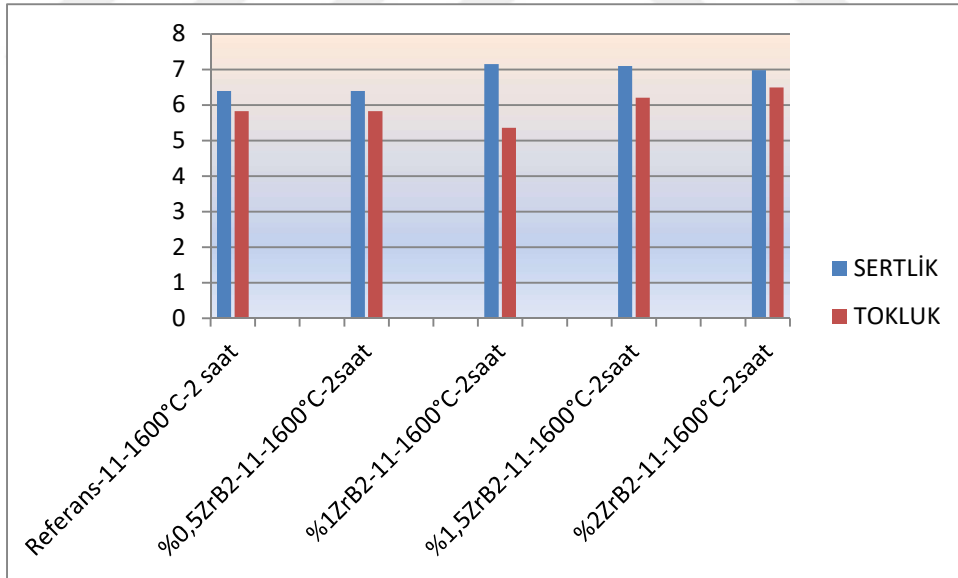
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortlama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-10-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	5,91	5,81	5,12	4,88
		İndent-2	5,91		4,77	
		İndent-3	5,60		4,76	
%0,5ZrB ₂ -10-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,40	6,70	4,83	5,74
		İndent-2	6,76		6,25	
		İndent-3	6,93		6,15	
%1ZrB ₂ -10-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	8,69	8,73	5,67	5,86
		İndent-2	8,82		5,36	
		İndent-3	8,69		6,56	
%1,5ZrB ₂ -10-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	7,60	7,70	5,03	5,10
		İndent-2	7,67		4,61	
		İndent-3	7,83		5,66	
%2ZrB ₂ -9-1550°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	7,75	7,52	5,89	5,62
		İndent-2	7,31		5,49	
		İndent-3	7,50		5,46	



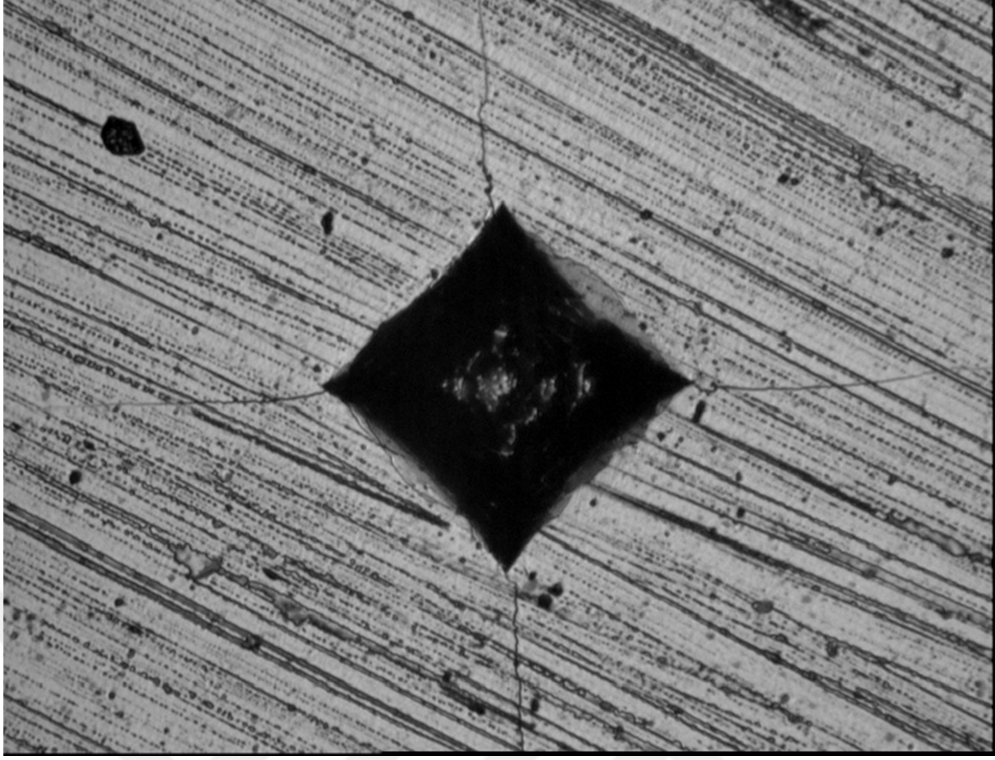
Şekil 4.11 Sertlik ve tokluk grafiği 1550 °C 2 saat E=210

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

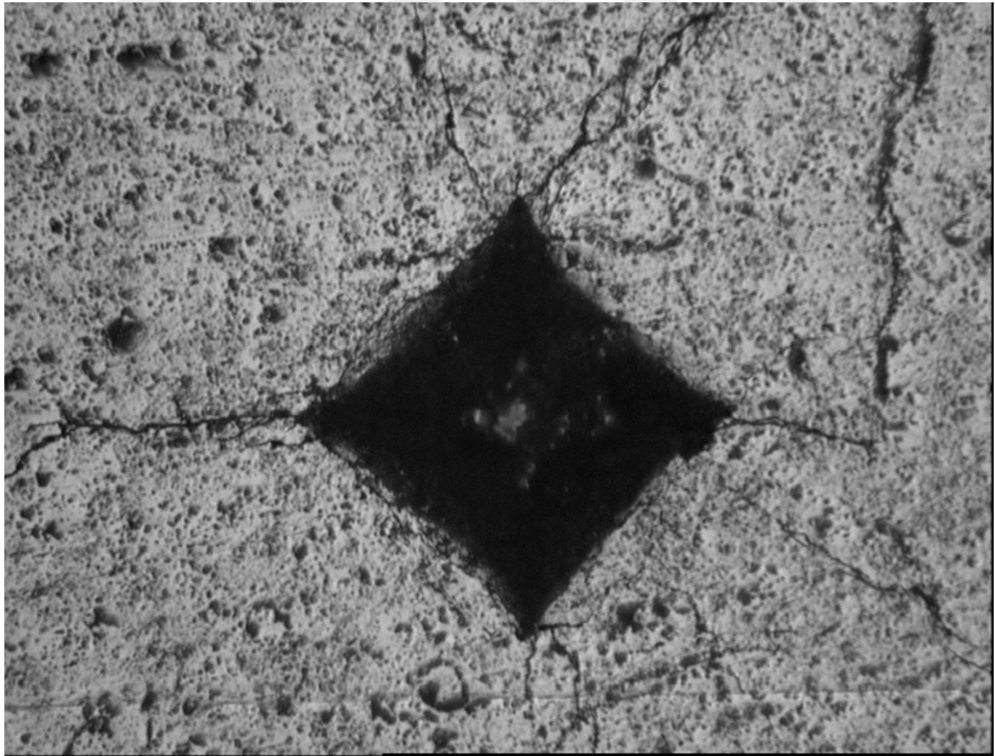
Numune Adı	Uygulanan Y¼k E Mod¼l¼	İndent No	Sertlik (Gpa)	Ortlama Sertlik (Gpa)	Tokluk (Mpa.m ^{1/2})	Ortalama Tokluk (Mpa.m ^{1/2})
Referans-11-1600°C-2 saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,27	6,40	5,76	5,83
		İndent-2	6,50		5,46	
		İndent-3	6,42		6,27	
%0,5ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,27	6,40	5,18	5,82
		İndent-2	6,50		6,41	
		İndent-3	6,42		5,89	
%1ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	7,31	7,15	5,09	5,35
		İndent-2	6,99		5,79	
		İndent-3	7,15		5,18	
%1,5ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	7,24	7,10	6,39	6,21
		İndent-2	6,84		6,17	
		İndent-3	7,22		6,06	
%2ZrB ₂ -11-1600°C-2saat	HV-30 (30 kg) E=210	İndent-1	6,91	6,98	6,24	6,49
		İndent-2	6,88		6,54	
		İndent-3	7,15		6,70	



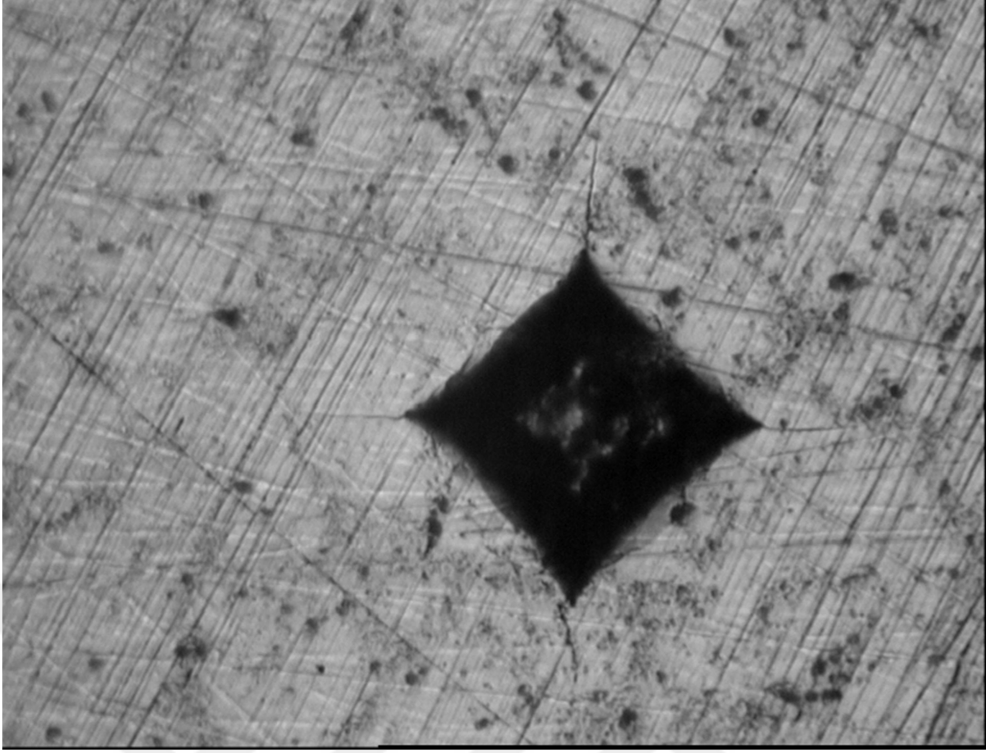
Şekil 4.12 Sertlik ve tokluk grafiği 1600 °C 2 saat E=210



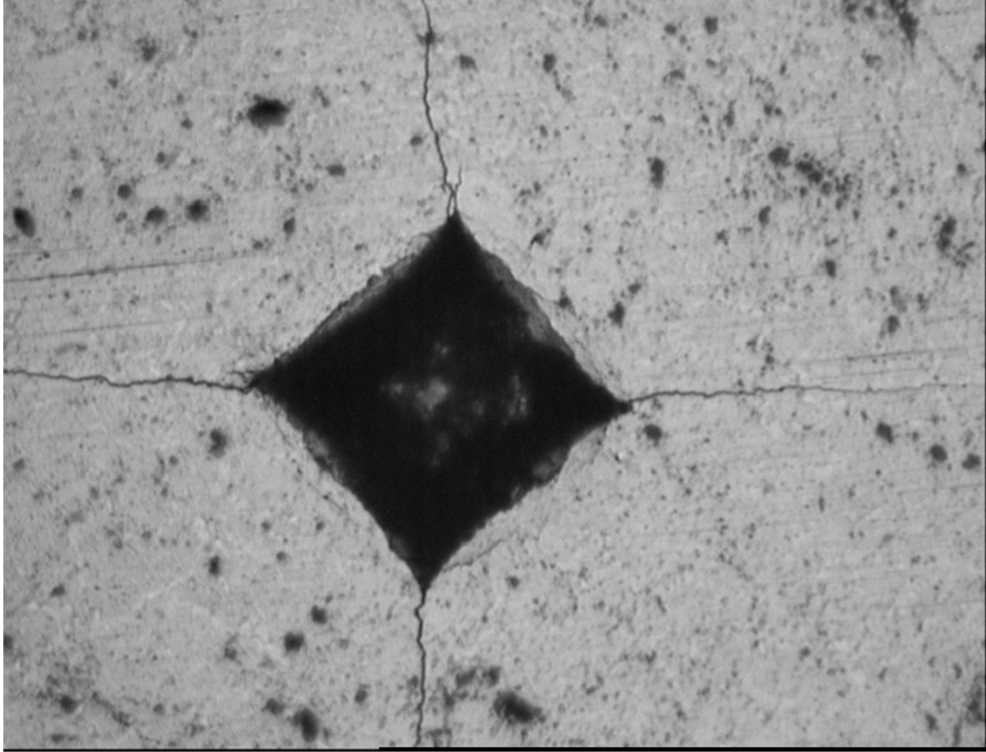
Şekil 4.13 Referans (ZrB_2) katkılı numunenin Vickers çentik görüntüsü (HV 30)



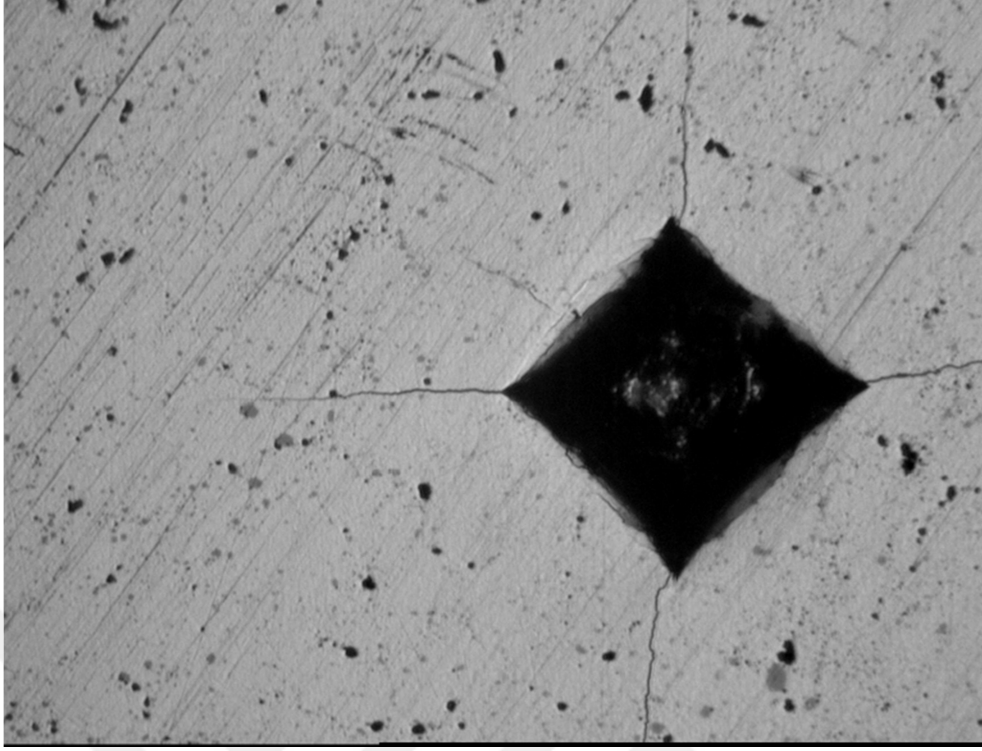
Şekil 4.14 %0,5 ZrB_2 katkılı numunenin Vickers çentik görüntüsü (HV 30)



Şekil 4.15 %1 ZrB₂ katkılı numunenin Vickers çentik görüntüsü (HV 30)



Şekil 4.16 %1,5 ZrB₂ katkılı numunenin Vickers çentik görüntüsü (HV 30)



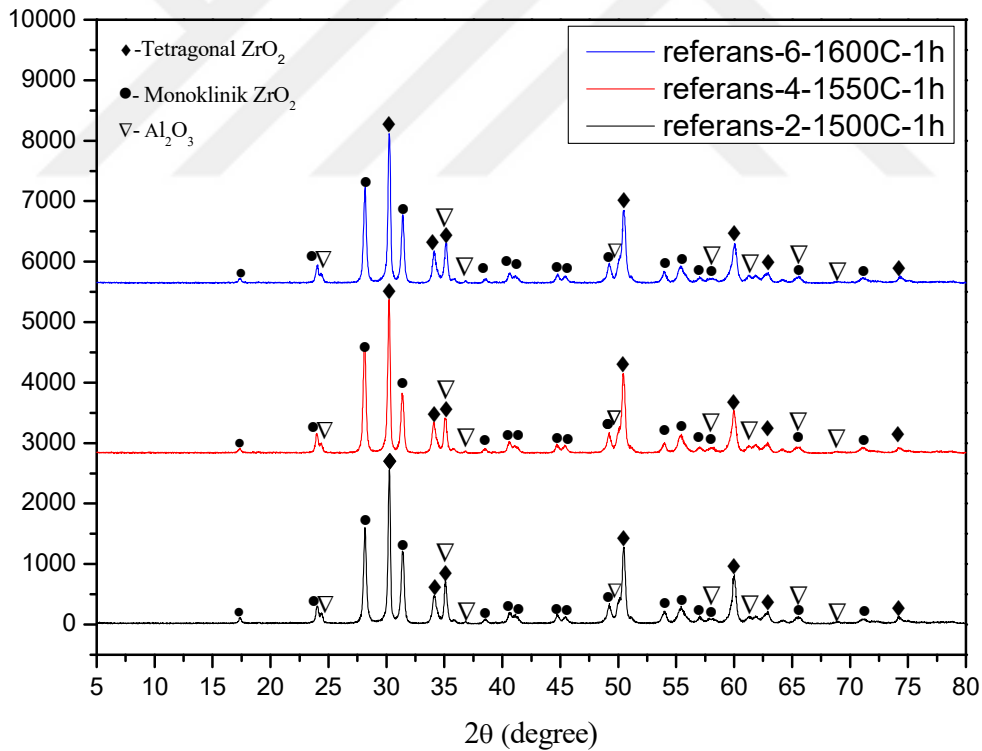
Şekil 4.17 %2 ZrB₂ katkılı numunenin Vickers çentik görüntüsü (HV 30)

Yapılan ölçümler sonucunda oluşan çizelgeler incelendiğinde, ATZ (alümina ile toklaştırılmış zirkonya) içerisine ağırlıkça % ZrB₂ katkı maddesinin ilavesi ile elde edilen ATZ-ZrB₂ kompozit malzemesinde ZrB₂ miktarına bağlı olarak sertlik ve tokluk değerlerinde artış ve iyileşme olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önceden yapılan çalışmalarda belirtilen ikinci faz olarak ZrB₂ ilavesi ile mekaniksel özelliklerde iyileşme olduğunu gösterir niteliktedir. Sertlik ve tokluk değerlerindeki artış veya iyileşme oranı ilave edilen ZrB₂ miktarı ile optimize edilebileceğini destekler niteliktedir. Karşılaştırma amacıyla referans aldığımız katkısız ZrB₂ numunesinde 1550 °C ve 1 saat sinterlemede ortalama sertlik oranı 6,38 GPa ve ortalama tokluk oranı 4,49 MPa.m^{1/2} tespit edilmiştir. Aynı sinterleme sıcaklığında ve süresinde ilave edilen molce % 0,5 ZrB₂ oranında ise ortalama sertlik 7,14 GPa ve ortalama tokluk 4,85 MPa.m^{1/2}, ilave edilen molce %1 ZrB₂ oranında ise sertlik değerlerinde 8,59 GPa ve tokluk değerinde 5,01 MPa.m^{1/2} elde edilmiştir. Bu değerlere göre ZrB₂ artışına bağlı olarak sertlikte %34,58 ve toklukta %11,55 bir artış sağlanmıştır. Aynı sıcaklık değerinde sinterleme süresi 2 saate çıkarıldığında ise; referans numunesinde ortalama sertlik oranı 5,81 GPa ve ortalama tokluk oranı 4,88 MPa.m^{1/2} tespit edilmiştir. İlave edilen molce % 0,5 ZrB₂ oranında ise ortalama sertlik 6,70 GPa ve ortalama tokluk 5,74 MPa.m^{1/2}, ilave edilen molce %1 ZrB₂ oranında ise sertlik değerlerinde 8,73 GPa ve tokluk değerinde 5,86 MPa.m^{1/2} elde edilmiştir. Bu değerlere göre ZrB₂ artışına bağlı olarak sertlikte

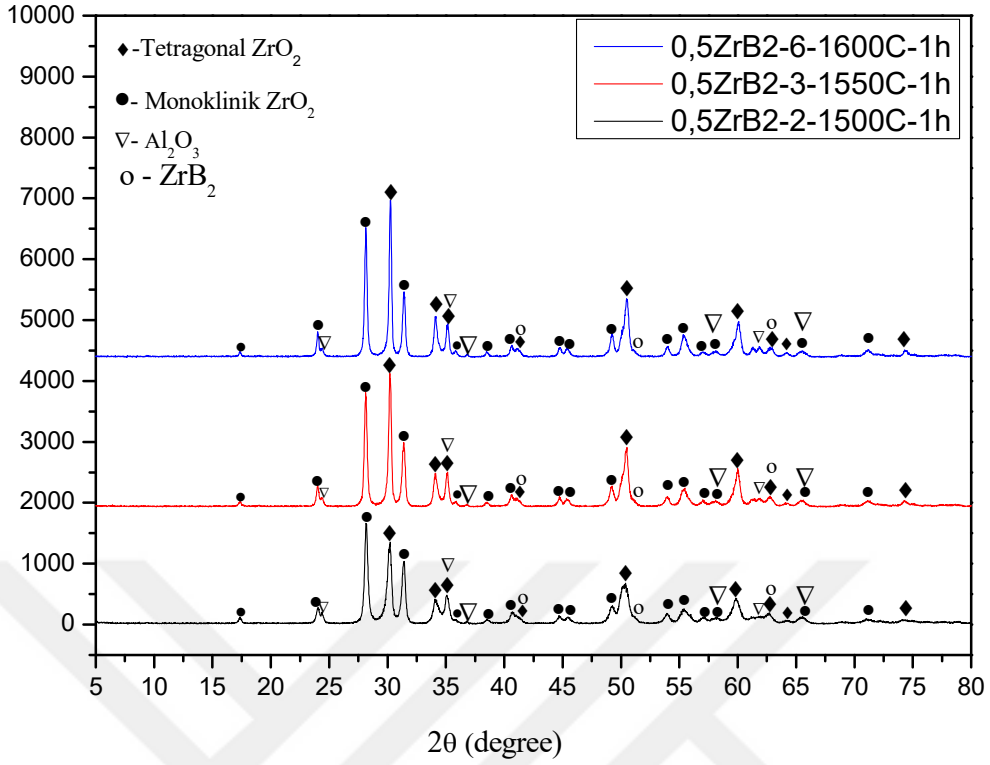
%50,30 ve toklukta %20,10 bir artış sağlanmıştır. Bu sonuçlarda sinterleme süresinin artışının sertlik ve tokluk değerlerinin iyileşme ve artışında etki ettiğini göstermiştir.

4.3. Numunelerin XRD Faz Analizi

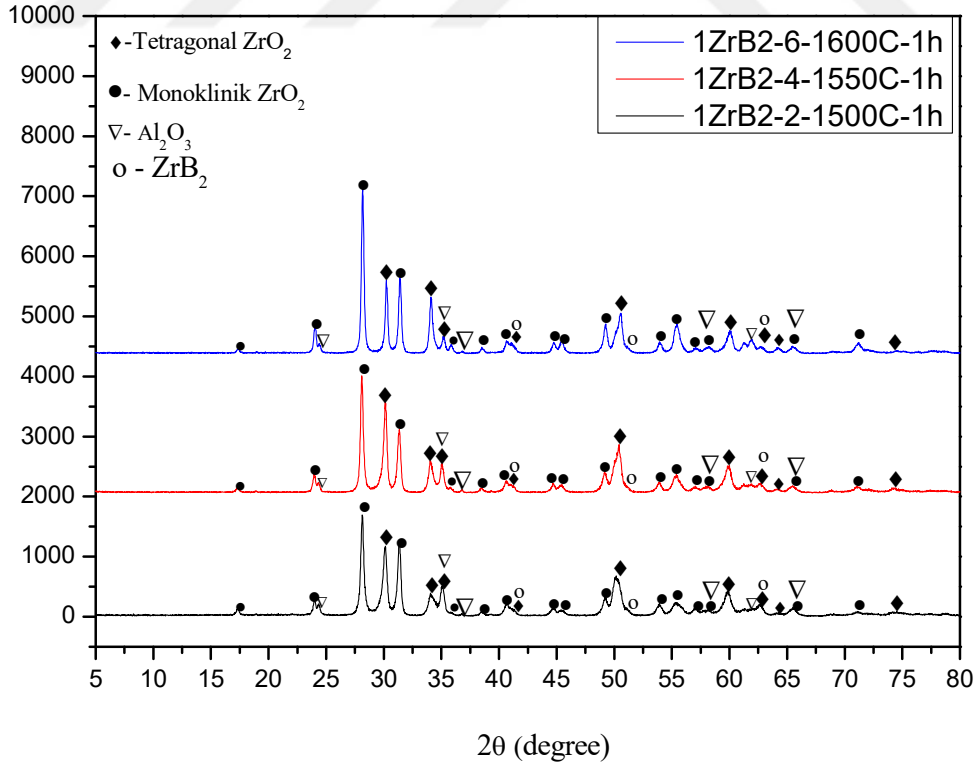
XRD faz analizlerimiz iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada 5° ile 80° arasında tarama yapılmıştır. Ölçümler ise $2^{\circ}/\text{dk}$. tarama hızında ve 0,02 ölçüm adımı ile gerçekleştirilmiştir. İkinci aşama ise aynı numunenin 70° - 80° arasında detaylı taraması gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada ise ölçümler $0,5^{\circ}/\text{dk}$. tarama hızında ve 0,01 ölçüm adımında detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan faz analizleri sinterleme sıcaklık etkisi ve karışım oranlarına göre gruplandırılmıştır. Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de gösterilmiştir. Numunelere ait 70° - 80° aralığında detaylı taramaları Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de verilmiştir.



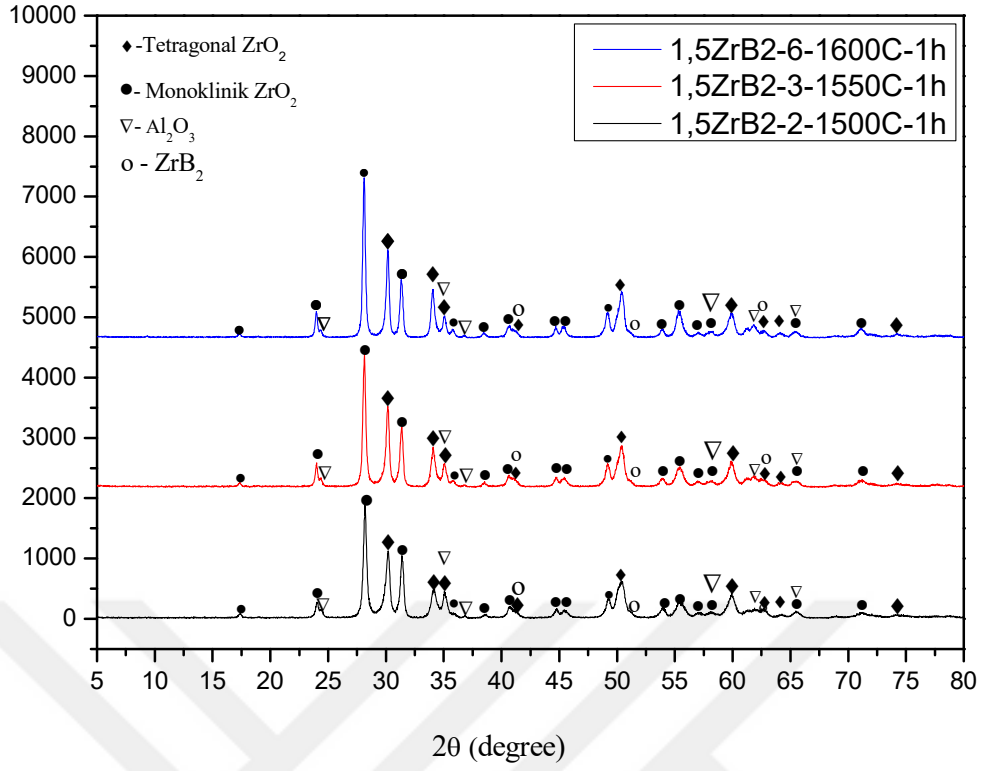
Şekil 4.18 Referans numunelerde sinterleme sıcaklık etkisinin XRD grafikleri



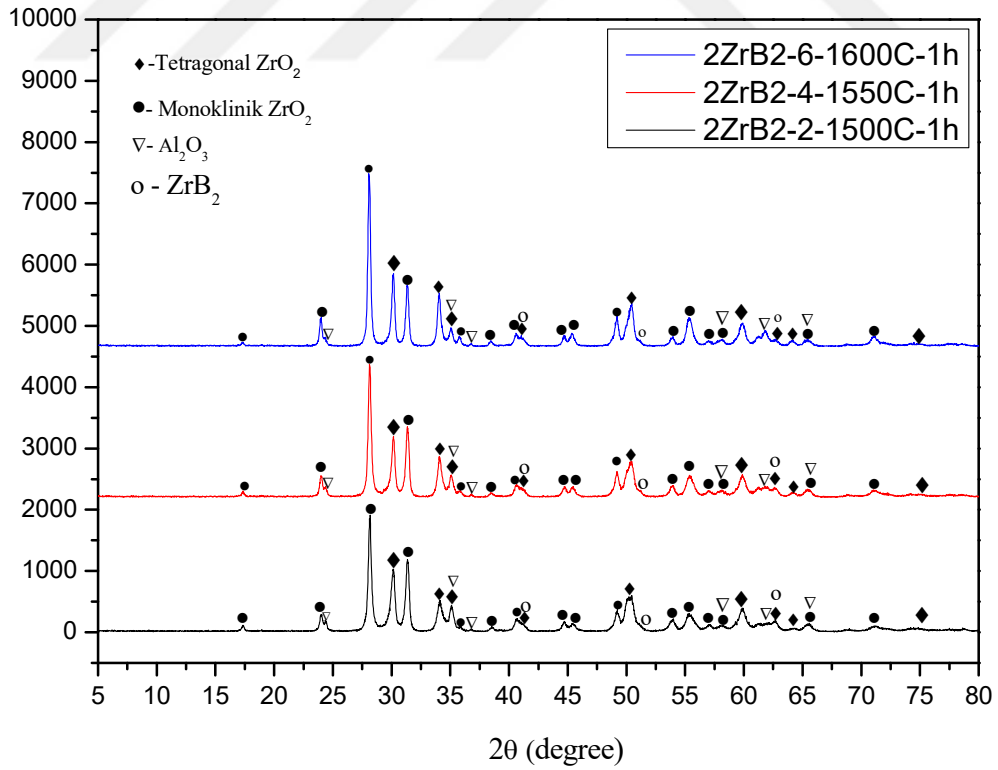
Şekil 4.19 %0,5 ZrB₂ katkılı numunelerde sinterleme sıcaklık etkisinin XRD grafikleri



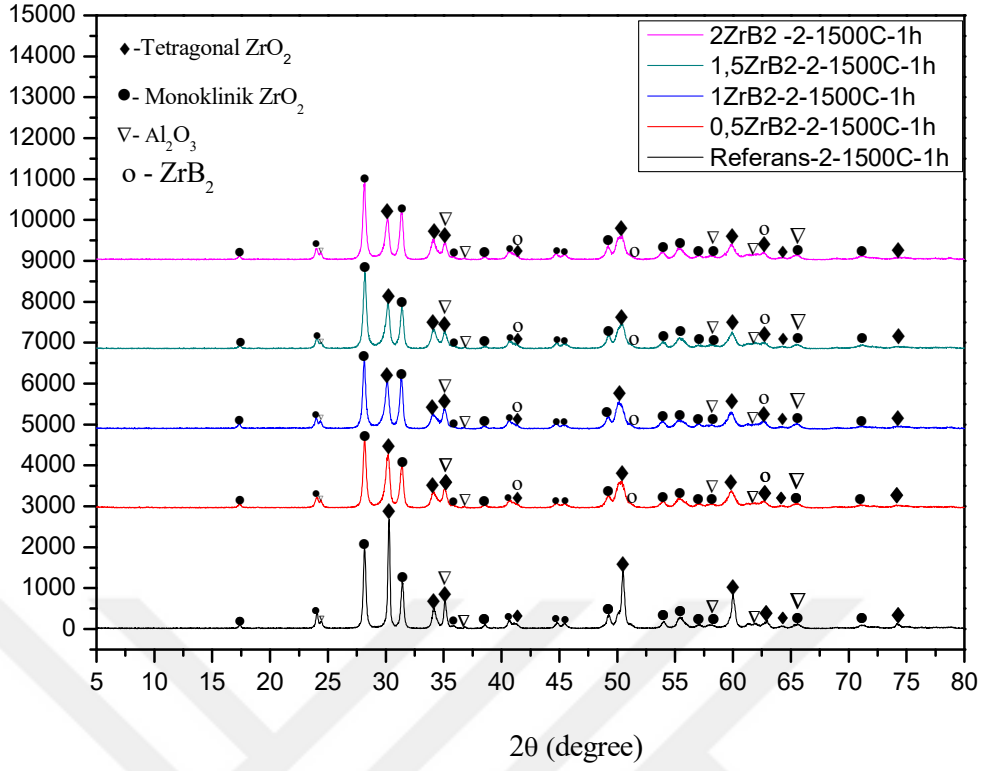
Şekil 4.20 %1 ZrB₂ katkılı numunelerde sinterleme sıcaklık etkisinin XRD grafikleri



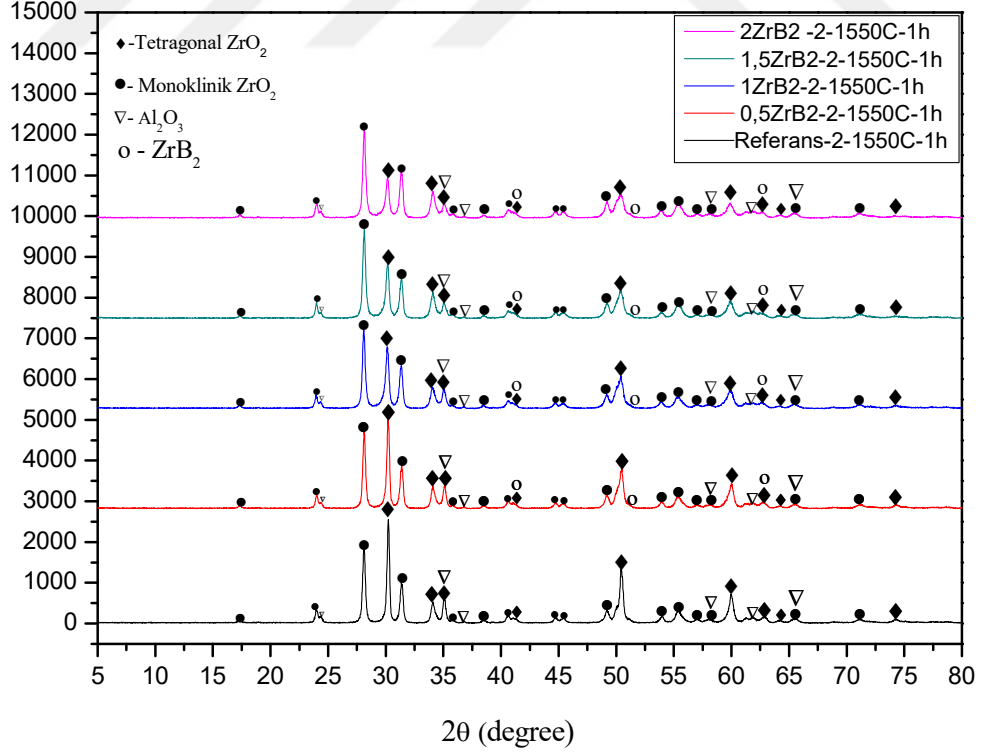
Şekil 4.21 %1,5 ZrB₂ katkıli numunelerde sinterleme sıcaklık etkisinin XRD grafikleri



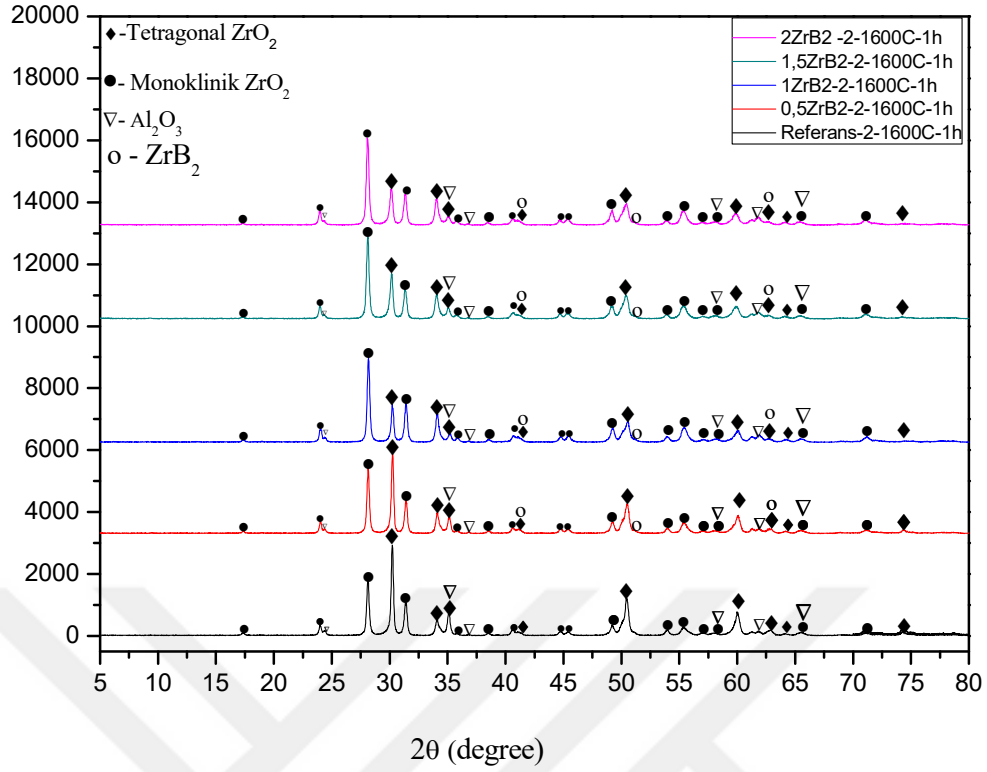
Şekil 4.22 %2 ZrB₂ katkıli numunelerde sinterleme sıcaklık etkisinin XRD grafikleri



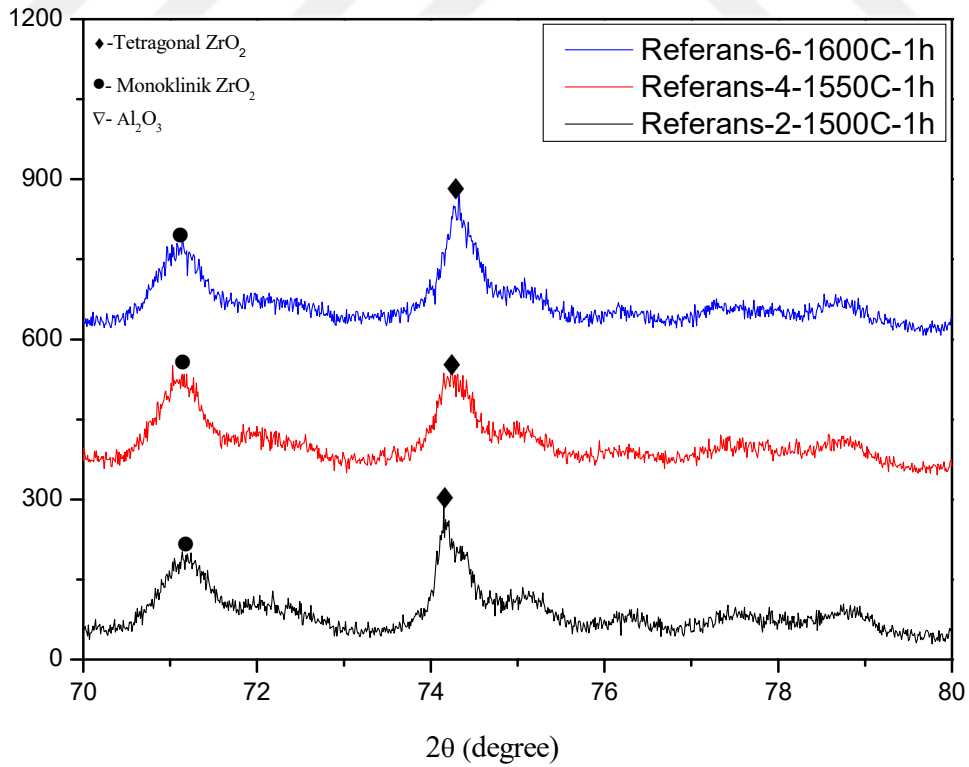
Şekil 4.23 1500 °C'deki numunelerin XRD grafikleri



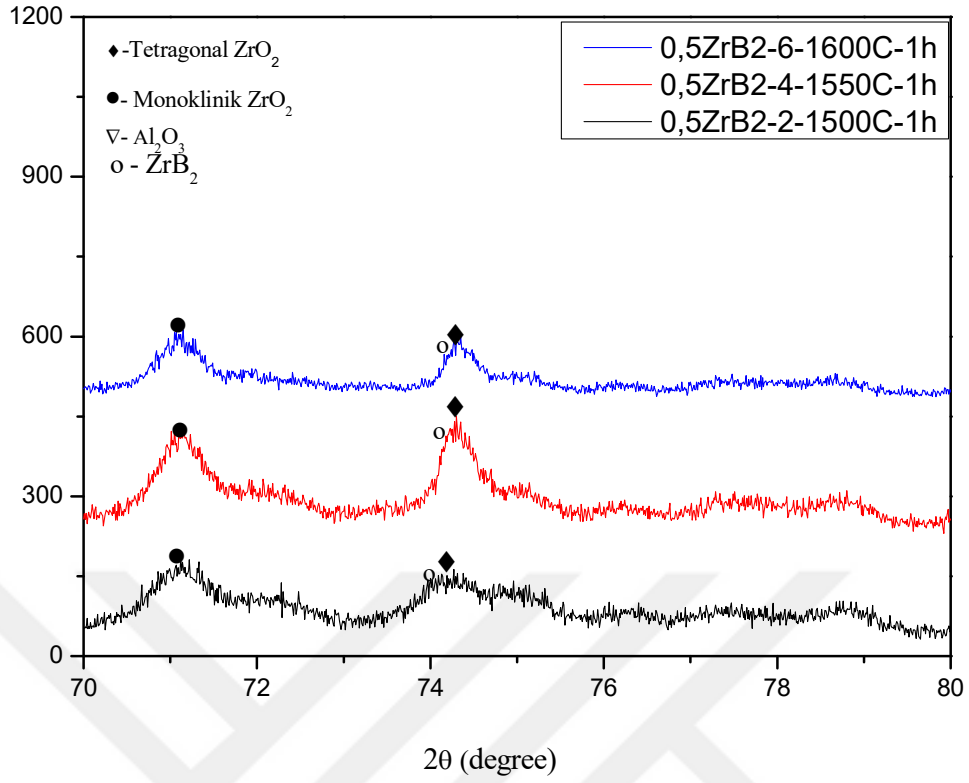
Şekil 4.24 1550 °C'deki numunelerin XRD grafikleri



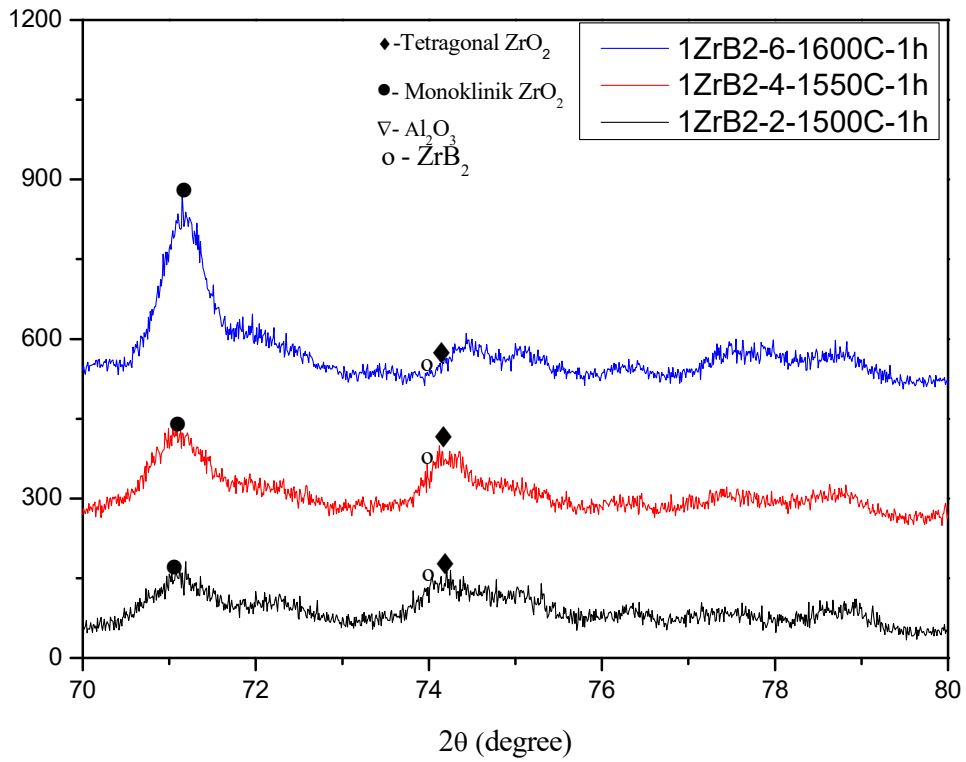
Şekil 4.25 1600 °C'deki numunelerin XRD grafikleri



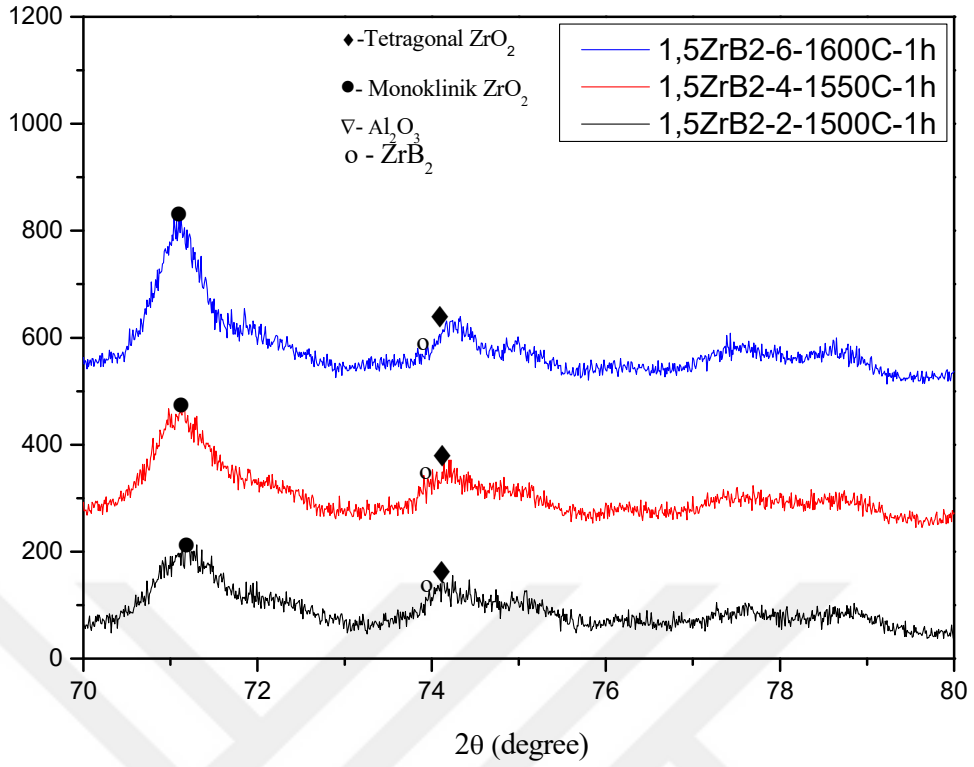
Şekil 4.26 Referans numunelerde 70°-80° arası XRD grafikleri



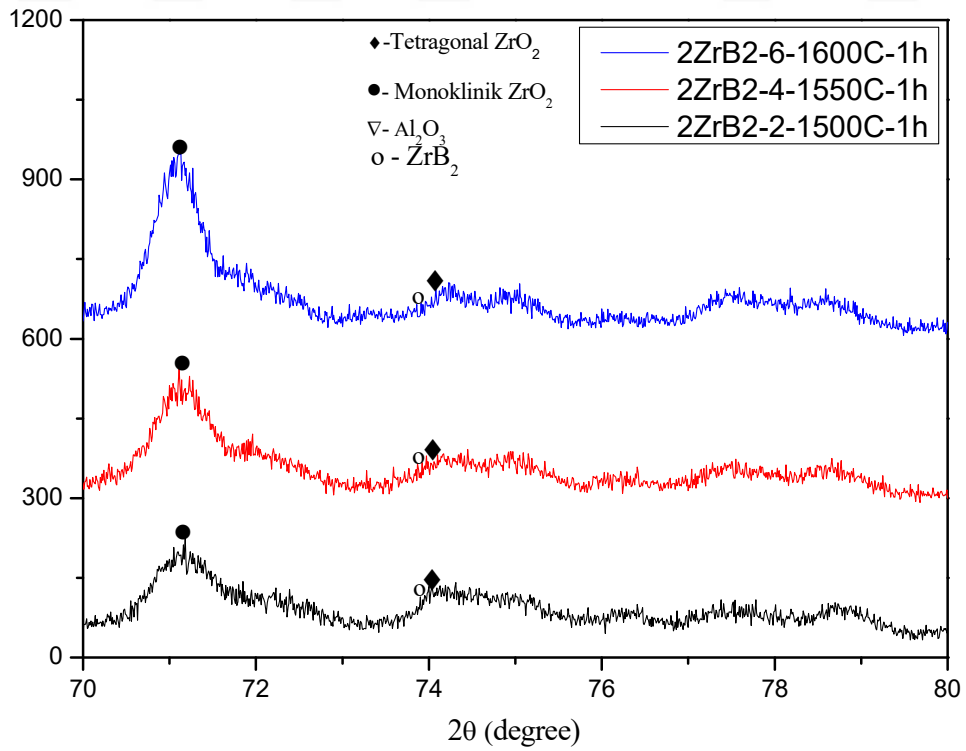
Şekil 4.27 %0,5 ZrB_2 katkılı numunelerde 70° - 80° arası XRD grafikleri



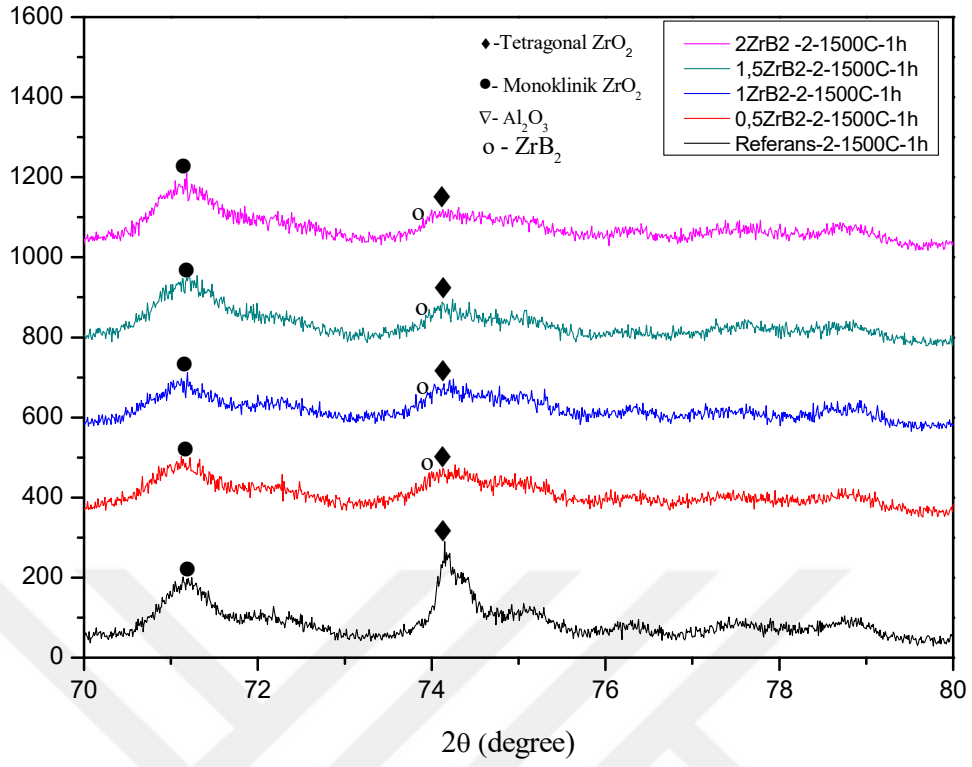
Şekil 4.28 %1 ZrB_2 katkılı numunelerde 70° - 80° arası XRD grafikleri



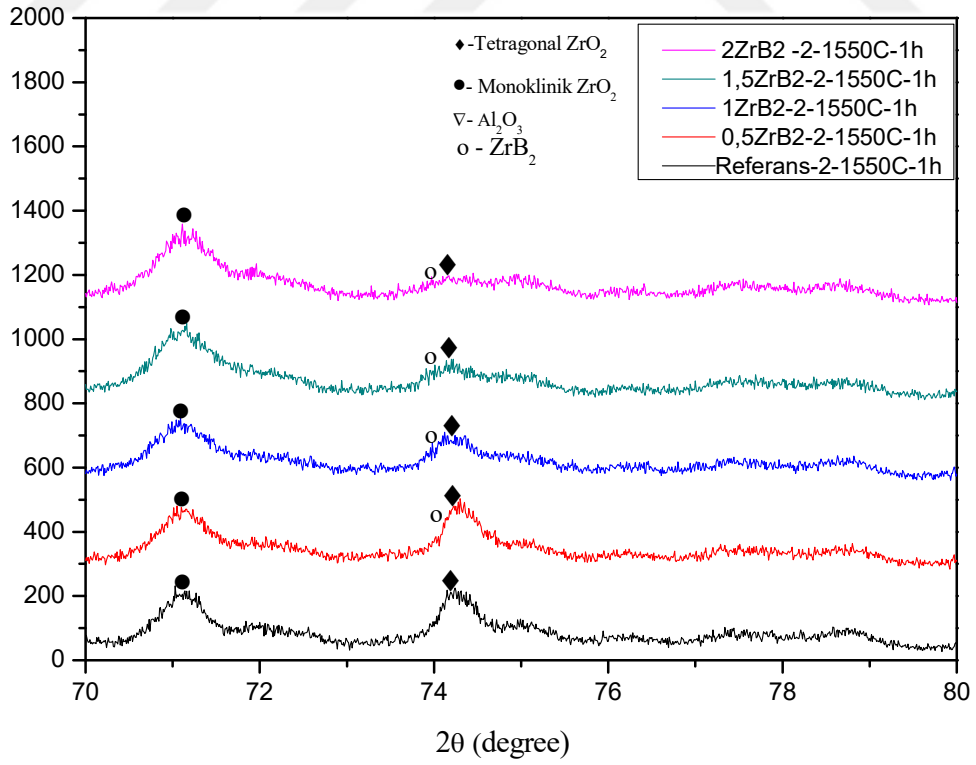
Şekil 4.29 %1,5 ZrB₂ katkılı numunelerde 70°-80° arası XRD grafikleri



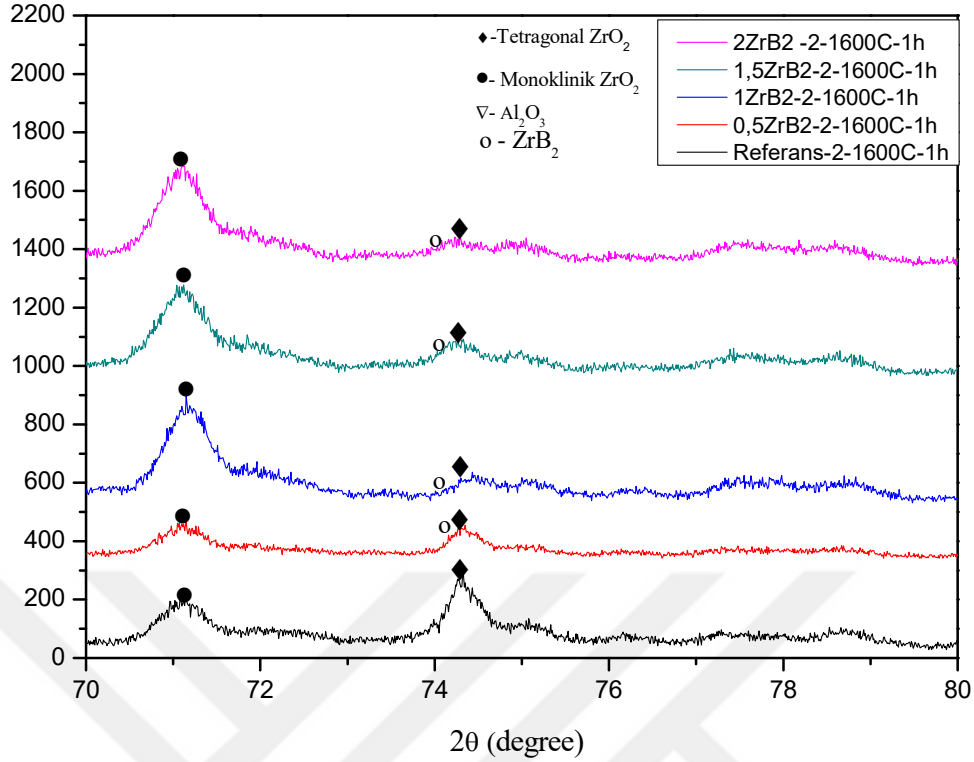
Şekil 4.30 %2 ZrB₂ katkılı numunelerde 70°-80° arası XRD grafikleri



Şekil 4.31 1500 °C'deki numunelerin 70°-80° arası XRD grafikleri

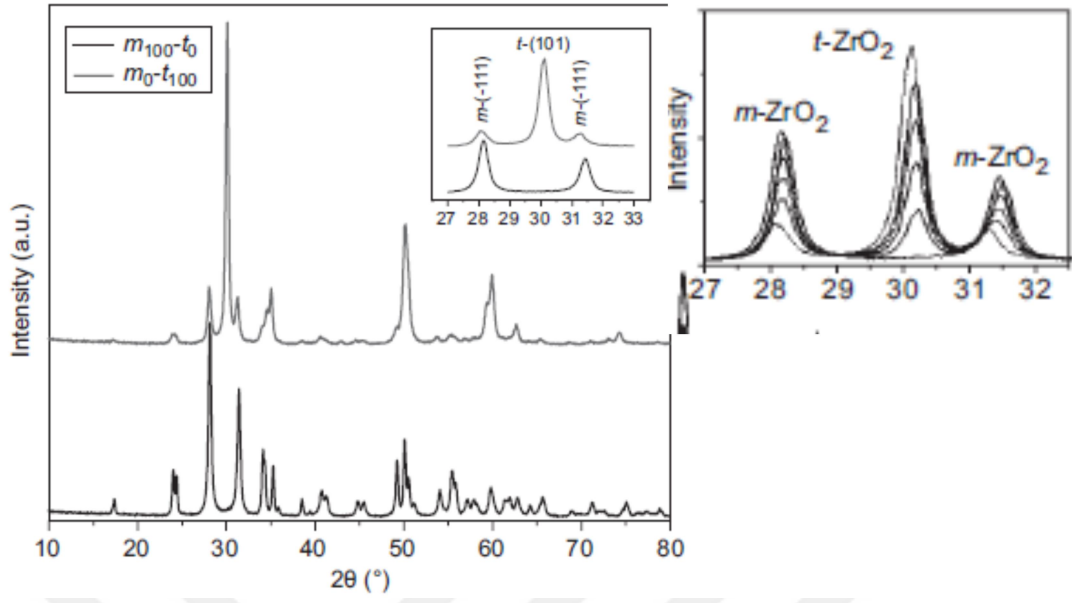


Şekil 4.32 1550 °C'deki numunelerin 70°-80° arası XRD grafikleri



Şekil 4.33 1550 °C'deki numunelerin 70°-80° arası XRD grafikleri

XRD kırınım desenlerinden faydalanarak nicel analizler yapılabilir. Zirkonyanın özellikle t-m faz dönüşümünde de kullanılan XRD kırınım deseninden zirkonyanın iki fazının yansıma şiddetleri dikkate alınarak nicel analiz yapılır. Analizde matriks ve polimorf olarak iki yöntem kullanılır. Matriks yöntemde kübik ve monoklinik fazların eşit kütleyle sahip olduğu kabullenilir. Polimorf yöntemde ise teragonal şiddet monoklinik şiddetlerin toplamına eşittir ilkesi kullanılır. Polimorf yöntem matriks yöneme göre daha doğru sonuçlar vermektedir (Evli, 2008). Polimorf yöntemde Monoklinik ve teragonal fazların faz yüzdelerinin hesaplanmasında Garvie Nicholson denklemi olarak bilinen denklem kullanılır. Bu yöntemde zirkonyanın teragonal ve monoklinik faz kırınımında Şekil 4.34'de verilen 20° ile 40° arasındaki tepe faz noktaları dikkate alınır. Monoklinik fazlar için 28,07° ve 31,2° 'deki faz tepe noktaları alınırken teragonal faz için 30,01 ° 'deki faz tepe noktası dikkate alınır. Denklem 4.1, Denklem 4.2, Denklem 4.3 ve Denklem 4.4'de Garvie Nicholson denklemleri ile hesaplanan teragonal faz ve monoklinik faz yüzdeleri Tablo 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.34 Garvie Nicholson yönteminde m/t-ZrO₂ faz tepe noktaları(Gauna vd. 2015)

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

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

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

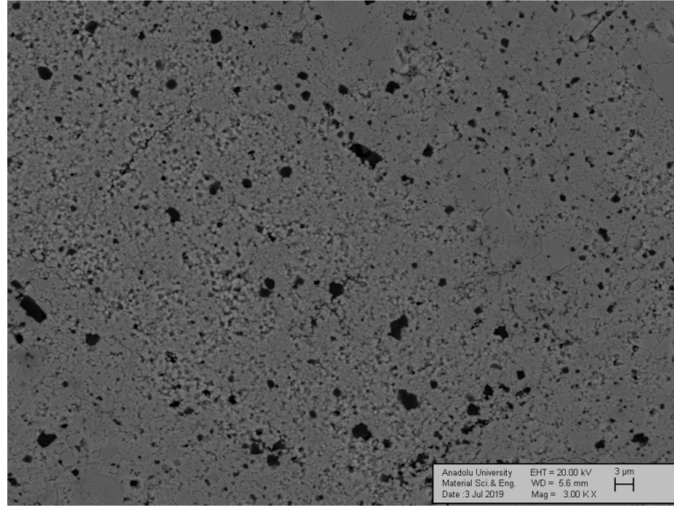
$$V_t = 1 - V_m \quad (4.4)$$

Tablo 4.15 Garvie Nicholson yönteminde hesaplanan % m-t faz oranı

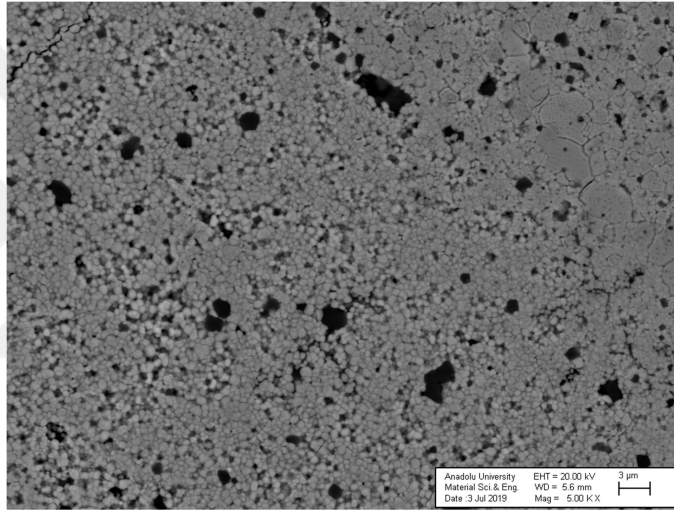
Numune Adı	V _m (%)	V _t (%)
Referans-1-1500°C-1 saat	60,91	39,09
%0,5ZrB ₂ -1-1500°C-1 saat	72,62	27,38
%1ZrB ₂ -1-1500°C-1 saat	77,03	22,97
%1,5ZrB ₂ -1-1500°C-1 saat	77,61	22,39
%2ZrB ₂ -2-1500°C-1 saat	79,96	20,04
Referans-3-1550°C-1 saat	58,94	41,06
%0,5ZrB ₂ -4-1550°C-1 saat	63,32	36,68
%1ZrB ₂ -3-1550°C-1 saat	72,12	27,88
%1,5ZrB ₂ -3-1550°C-1 saat	75,50	24,50
%2ZrB ₂ -3-1550°C-1 saat	81,75	18,25
Referans-5-1600°C-1 saat	56,23	43,77
%0,5ZrB ₂ -5-1600°C-1 saat	61,86	38,14
%1ZrB ₂ -5-1600°C-1 saat	80,98	19,02
%1,5ZrB ₂ -5-1600°C-1 saat	76,13	23,87
%2ZrB ₂ -5-1600°C-1 saat	81,17	18,83

4.4. Numunelerin SEM/EDS Mikroyapı Analizi

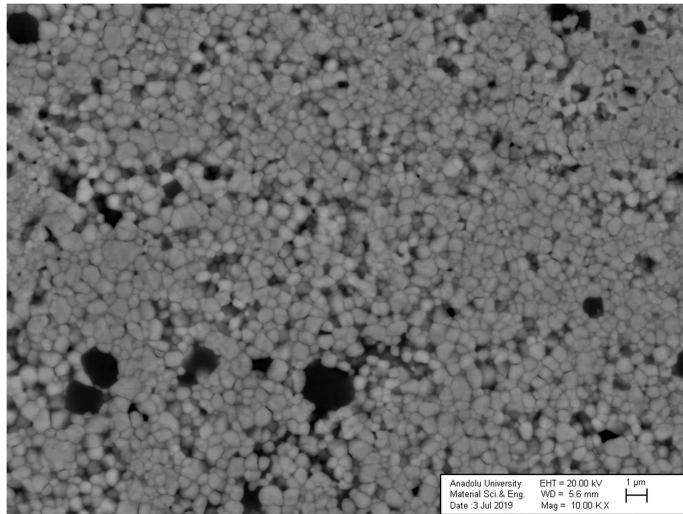
Numunelerin sinterleme sonrasında yapılan sertlik ve tokluk ölçümlerinde en iyi değerlerin elde edildiği numunelere SEM ve EDS mikroyapı analizi uygulanmıştır. 1500 °C / 1 saatlik ZrB₂ fazı içermeyen referans numune ve 1500 °C / 1 saatlik %0,5 ZrB₂ katkılı numunelere analiz öncesi termal dağlama uygulanmıştır. Termal dağlama işlemi sinterleme sıcaklığı 1200 °C ve uygulama süresi 15 dakika olacak şekilde argon atmosferi altında yapılmıştır. Şekil 4.35 ile Şekil 4.46 arasında ZrB₂ katkısız referans numune ve %0,5 ZrB₂ katkılı numunelere ait SEM analizleri ve Tablo 4.16 ile Tablo 4.17’de ise EDS analizlerine göre numunelerdeki element yüzdeleri verilmiştir.



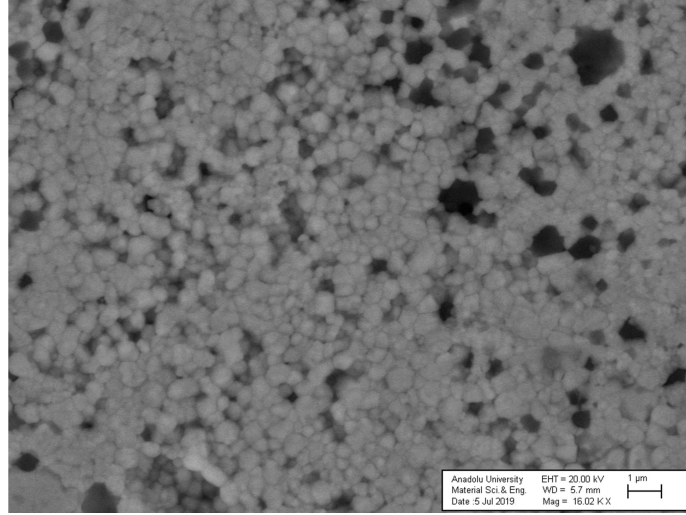
Şekil 4.35 Referans numunenin 3.00KX SEM görüntüsü



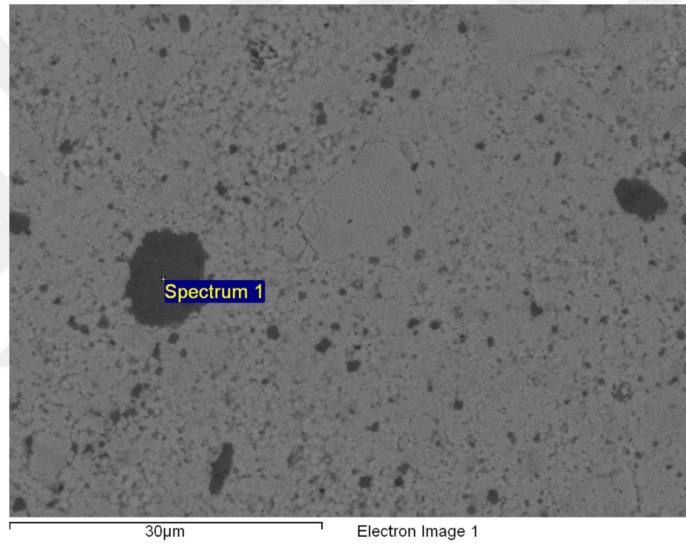
Şekil 4.36 Referans numunenin 5.00KX SEM görüntüsü



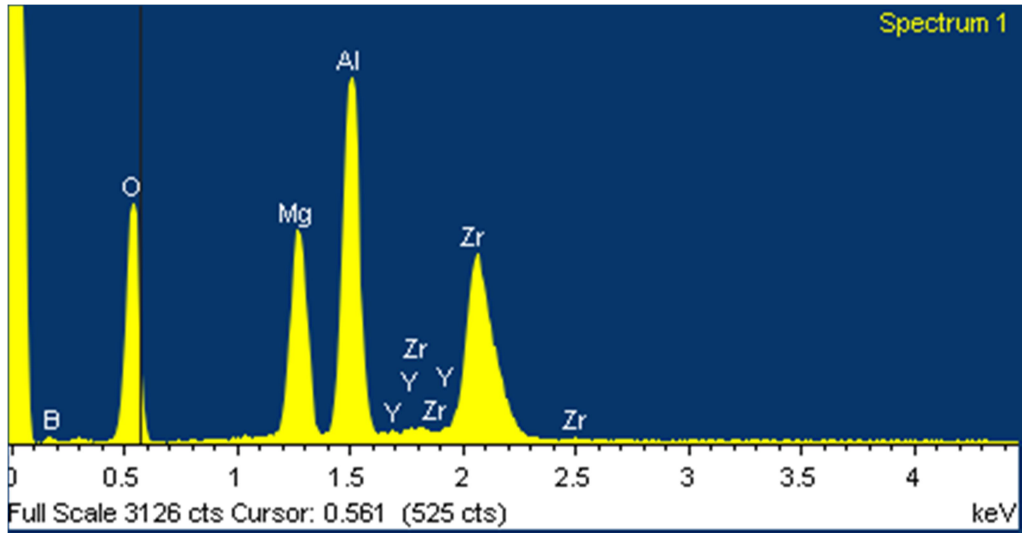
Şekil 4.37 Referans numunenin 10.00KX SEM görüntüsü



Şekil 4.38 Referans numunenin 16.00KX SEM görüntüsü



Şekil 4.39 Referans numunede spot EDS analizinin alındığı görüntü

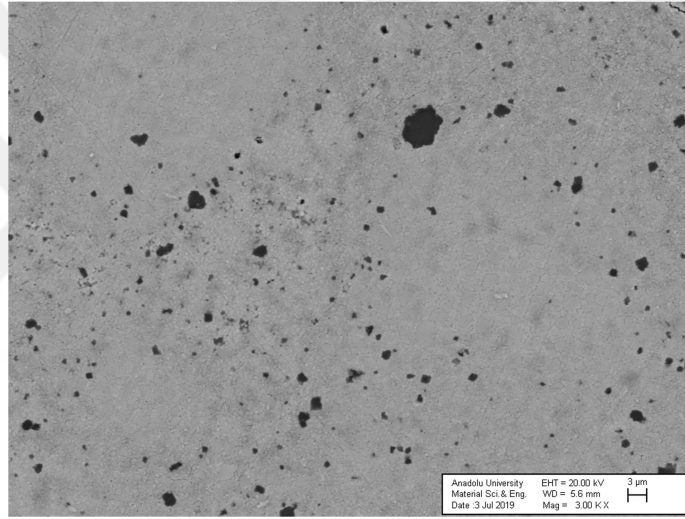


Şekil 4.40 Referans numuneye ait spot EDS analizi

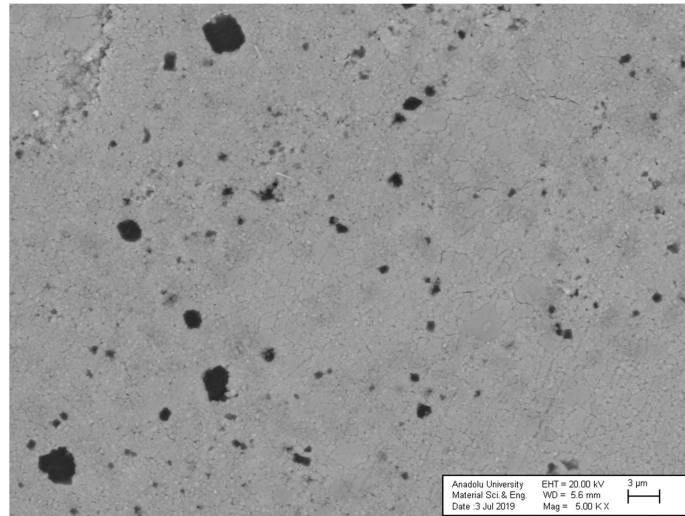
Tablo 4.16 Referans numunede EDS analizine göre elementlerin % dağılımı

Element	% Ağırlık	% Atomik
B	0.00	0.00
O	46.48	68.02
Mg	10.27	9.89
Al	17.98	15.60
Y	0.00	0.00
Zr	25.27	6.49
Toplam	100.00	100.00

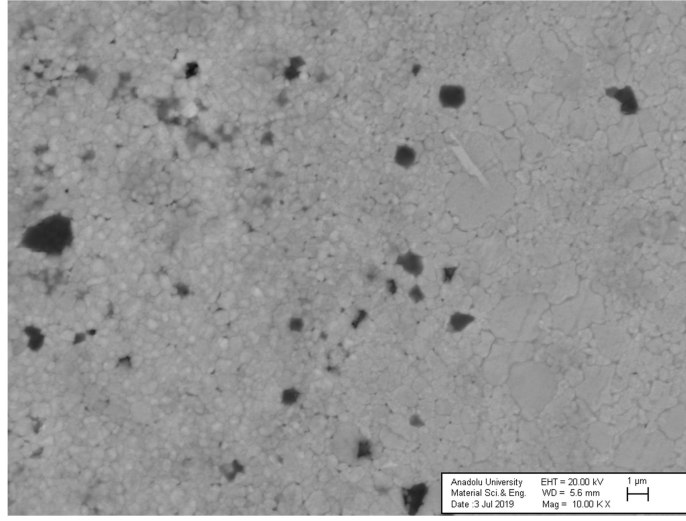
ZrB₂ katkısız referans numunenin SEM ve EDS analizleri incelendiğinde ZrO₂ nin homejen şekilde dağıldığı görülmüştür.



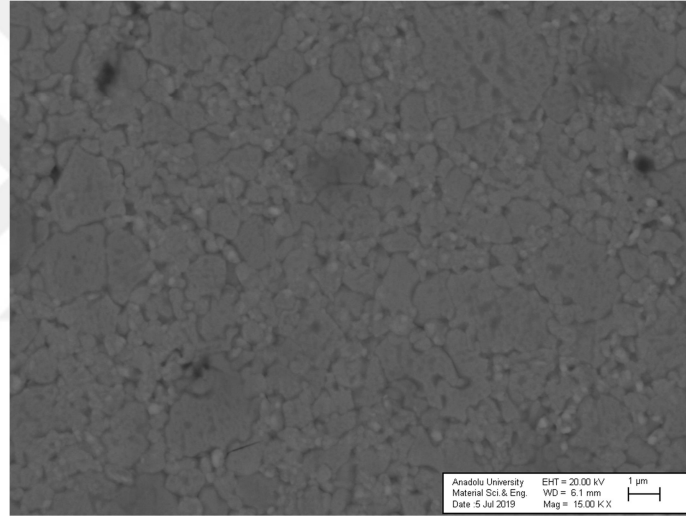
Şekil 4.41 %0,5 ZrB₂ katkılı numunenin 3.00KX SEM görüntüsü



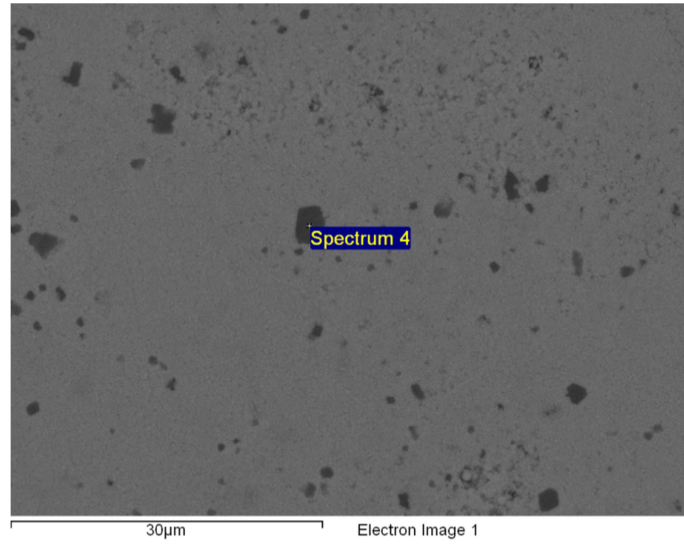
Şekil 4.42 %0,5 ZrB₂ katkılı numunenin 5.00KX SEM görüntüsü



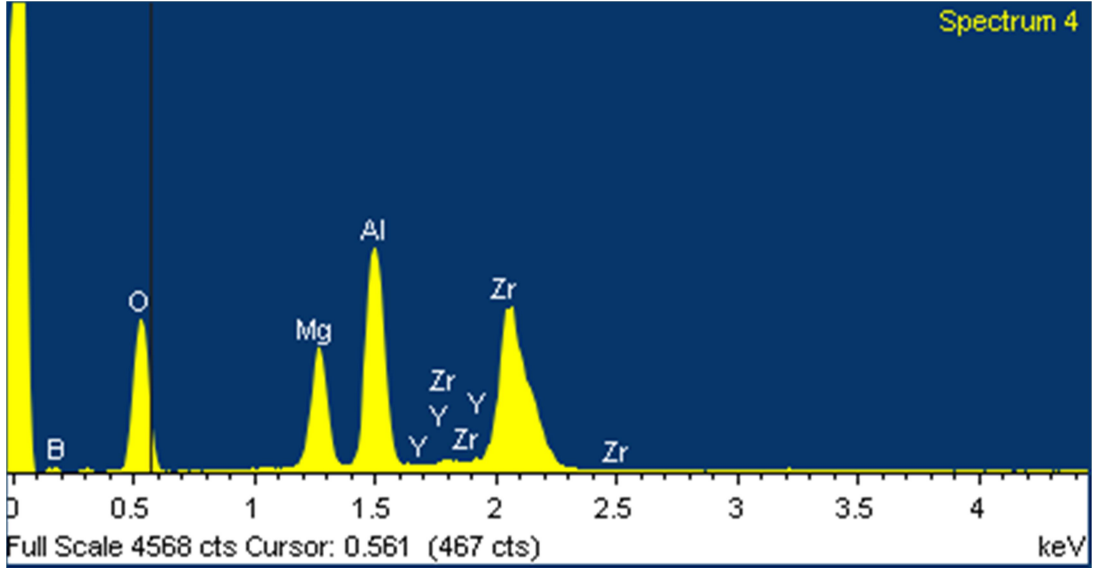
Şekil 4.43 %0,5 ZrB₂ katkılı numunenin 10.00KX SEM görüntüsü



Şekil 4.44 %0,5 ZrB₂ katkılı numunenin 15.00KX SEM görüntüsü



Şekil 4.45 %0,5 ZrB₂ katkılı numunede spot EDS analizinin alındığı görüntü



Şekil 4.46 %0,5 ZrB₂ katkılı numunede spot EDS analizi

Tablo 4.17 %0,5 ZrB₂ katkılı numunede EDS analizine göre elementlerin % dağılımı

Element	% Ağırlık	% Atomik
B	0.00	0.00
O	44.92	68.99
Mg	8.78	8.88
Al	15.07	13.72
Y	0.00	0.00
Zr	31.23	8.41
Toplam	100.00	100.00

Şekil 4.35 ile Şekil 4.46 arasında 1500 °C / 1 saatlik ZrB₂ katkısı olmayan referans numune ile 1500 °C / 1 saatlik %0,5 ZrB₂ katkısı içeren numunenin SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Analizler birlikte değerlendirildiğinde siyah noktaların Al₂O₃ olduğu ve mikroyapı içerisinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği görülmüştür. Mikroyapı içerisinde homojen bir dağılım göstermesinin elde edilen sertlik ve tokluk değerleri ile örtüşmektedir. Aynı mikroyapı içerisinde ZrB₂ fazında genel olarak homojen bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Mikroyapıda belirli noktalarda az miktarda poroziteye rastlanılmıştır. Genel olarak homojen bir dağılımın elde edilmesinin daha önceden ifade edilen mekaniksel özelliklere etki ettiğini gösterir niteliktedir.

5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında otomotiv sektörünün ihtiyacı olan istenilen sertlik ve tokluk değerine sahip kompozit malzeme üretimi planlanmıştır. Yapılan çalışmalarda istenilen mekanik özelliklere sahip ATZ-ZrB₂ kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen bu kompozit malzemenin otomotiv sektöründe sürtünmenin ve sıcaklığın fazla olduğu parçaların yapımı veya kaplanması gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

Yapılan ölçümler sonucunda oluşturulan çizelgeler incelendiğinde, ATZ (alümina ile toklaştırılmış zirkonya) içerisine ağırlıkça % ZrB₂ katkı maddesinin ilavesi ile elde edilen ATZ-ZrB₂ kompozit malzemesinde ZrB₂ miktarına bağlı olarak sertlik ve tokluk değerlerinde genel olarak artış ve iyileşme olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önceden yapılan çalışmalarda belirtilen ikinci faz olarak ZrB₂ ilavesi ile mekaniksel özelliklerde iyileşme olduğunu gösterir niteliktedir. Sertlik ve tokluk değerlerindeki artış veya iyileşme oranı ilave edilen ZrB₂ miktarı ile optimize edilebileceğini destekler niteliktedir.

Elde ettiğimiz numunelerde yapmış olduğumuz ölçümlerde; referans aldığımız katkısız ZrB₂ numunesinde 1550 °C ve 1 saat sinterlemede ortalama sertlik oranı 6,38 GPa ve ortalama tokluk oranı 4,49 MPa.m^{1/2} tespit edilmiştir. Aynı sinterleme sıcaklığında ve süresinde ilave edilen ağırlıkça % 0,5 ZrB₂ oranında ise ortalama sertlik 7,14 GPa ve ortalama tokluk 4,85 MPa.m^{1/2}, ilave edilen ağırlıkça %1 ZrB₂ oranında ise sertlik değerlerinde 8,59 GPa ve tokluk değerinde 5,01 MPa.m^{1/2} elde edilmiştir. Bu değerlere göre ZrB₂ artışına bağlı olarak sertlikte %34,58 ve toklukta %11,55 bir artış sağlanmıştır. Aynı sıcaklık değerinde sinterleme süresi 2 saate çıkarıldığında ise; referans numunesinde ortalama sertlik oranı 5,81 GPa ve ortalama tokluk oranı 4,88 MPa.m^{1/2} tespit edilmiştir. İlave edilen ağırlıkça % 0,5 ZrB₂ oranında ise ortalama sertlik 6,70 GPa ve ortalama tokluk 5,74 MPa.m^{1/2}, ilave edilen ağırlıkça %1 ZrB₂ oranında ise sertlik değerlerinde 8,73 GPa ve tokluk değerinde 5,86 MPa.m^{1/2} elde edilmiştir. Bu değerlere göre ZrB₂ artışına bağlı olarak sertlikte %50,30 ve toklukta %20,10 bir artış sağlanmıştır.

Üretilen ATZ-ZrB₂ kompozit numunelerin sinterlenme süreleri de incelenmiştir. Sinterleme süresindeki artışında sertlik ve tokluk değerlerin artışında veya iyileşmesinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. 1600 °C'deki ağırlıkça %2 ZrB₂ katkılı numunelerin 1 ve 2 saatlik sinterleme sürelerinde; tokluk değerinde 4,98 MPa.m^{1/2} den

6,49 MPa.m^{1/2}, sertlik değerinde ise 6,63 GPa'dan 6,98 GPa artış gözlemlenmiştir. Sinterleme süresindeki 1 saatlik artış toklukta %30,45 ve sertlikte %5,3'lük bir artışa sebep olmuştur. Bu sonuç ise tokluğu artırmada sinterleme süresinin önemli olduğunu destekler niteliktedir. Tokluğun önemli bir miktarda artmasında faz dönüşüm toklaşmasının ve çatlak yön değiştirme mekanizmalarının oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Numunelerin sinterleme sonrasındaki deneysel yoğunluk değerleri de en düşük %96,19 en yüksek %99,87 olarak hesaplanmıştır. Sinterleme süresinin de yoğunluk artışında etkisi olduğu görülmüştür.

SEM ve EDS analizlerine göre, numunelerin kompozit mikroyapıları incelendiğinde Al₂O₃, ZrO₂ ve ZrB₂ fazlarının genel olarak mikroyapı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Homojen dağılımın elde edilen sertlik ve tokluk değerlerini destekler niteliktedir. Mikroyapı içerisinde az miktarda poroziteye rastlanılmıştır.

ATZ-ZrB₂ kompozit malzemesinde ZrB₂ miktarına bağlı olarak sertlik ve tokluk değerlerinde genel olarak artış ve iyileşme sağlanmıştır. İleriki çalışmalarda ağırlıkça % ZrB₂ oranının arttırılması, sinterleme sıcaklığının ve süresinin arttırılması veya ZrB₂ yerine TiB₂, MgB₂ katılması ile farklı bir kompozit yapının elde edilebileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akın, İ. (2010). *ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi İle Üretimi ve Karakterizasyonu*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akkaş, B. (2010). *Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi İle Zirkonyum Diborür Tozu Üretimi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aydın, H. (2013). *Bor Mineral Katkılı Mullit/Zirkonya Kompozit Üretimi*. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Amiriyani, M., Ramesh, S., Tolouei, R., Kelvin Chew, W.J., Purbolaksono, J., Hassan, M.A., Hamdi, M. and Teng, W.D. (2013). Densification Behavior of Y-TZP Containing Zirconium Diboride Composites. *Journal of ceramic processing research*. Vol.14,no.3,288-291.
- Bakshi, S.D., Basu, B. and Mishra, S.K. (2006). Fretting Wear Properties of Sinter-HIPed ZrO₂-ZrB₂ Composites, *Composites: Part A*,37, 1652-1659.
- Basu, B., Vleugels, J. and Van Der Biest, O. (2001). Development of ZrO₂-ZrB₂ Composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 334,200-204.
- Basu, B. and Venkateswaran, T. (2006). Microstructure and Properties of Spark Plasma Sintered ZrO₂-ZrB₂ Nanoceramic Composites. *J.am.Ceram. Soc.*,89(8), 2405-2412.
- Bultan, Ö., Öngül D. ve Türkoğlu, P. (2010). *Zirkonyanın mikroyapılarına ve üretim şekillerine göre sınıflandırılması*, İstanbul Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, Cilt (44), 197-204.
- Chevalier, J., Deville, S., Münch, E., Jullian, R. and Lair, F. (2004) Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol % yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials* ; 25: 5539-45.
- Coşkun, S. (2007). *ZrO₂ ve Al₂O₃ Katkılı Biyoseramik Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu*. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Evli, D. (2008). *Zirkonyum Esaslı Seramiklerin Bağlantı Dirençlerinin Değerlendirilmesi*. Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Fahrenholtz, W.G., Hilmas, G.E., Talmy, I.G. and Zaykoski, J. A. (2007). Refractory diborides of zirconium and hafnium, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [5] 1347-1364.
- 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.
- Gitzen, W.H. (1970). *Alumina as a ceramic material*, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio.

- Green, D.J., Hannink, R.H.J. and Swain, M.V. (1989). Transformation toughening of ceramics, Florida.
- 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.
- Habashi, F. (1997). Boron, in *Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. 4*, pp. 1431-1458, Wiley-VCH, New York, USA.
- Hart, L.D. (1990). Alumina chemicals: science technology hand book, *The American Ceramic Society Inc.*, Westerville, OH.
- Heuer, A.H. (1987). Transformation toughening in ZrO₂-containing ceramics. *Journal of American Ceram.Soc*; Vol:70, (10):689–98.
- Kaya, G. (1998). Metal Desteksiz Diş Porselenlerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.
- Kelly, J.R. and Denry, I. (2008). Stabilized Zirconia as a Structural Ceramics: An Overview, *Dental Materials* 24:289-298.
- Kımıkoğlu, S. (1992). *Mullit-Zirkonya Esaslı Kompozitlerinin Tepkime Sinterlemesi Yöntemi ile Alümina ve Zirkon Hammaddelerinden Üretilmesi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kırmalı, Ö. ve Özdemir, A. K. (2012). Zirkonya Esaslı Seramikler –Zirconia Based Ceramics. *İnönü Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi* , Cilt (2), 15-18.
- Kisi, E.H. and Howard, C.J. (1998). Crystal structures of zirconia phases and the irinterrelation. *Key Eng. Mater*;153–154:1–36.
- Köroğlu, V. (2013). *Refrakter Üretimine Yönelik Olarak Zirkonya Stabilizasyon Çalışmaları*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kelvin Chew, W.J., Amiriyan, A., Yaghoubi, A.,Ramesh, S., Purbolaksono, J., Toloueni, R., Teng, W.D. and Agrawal, D.K. (2014). Sintering Properties and Thermal Depletion of Boron in Zirconia-Zirconium Diboride Conductive Ceramic. *Ceramics International* 40,13313-13320.
- Manivasakan, P., Rajendran, V. and Rauta, P.R. (2011). “Effect of mineral acids on the production of alumina nanopowder from raw bauxite”, *Powder Technology*, 211: 77-84.
- Masson, B. (2009). Emergence of the alumina matrix composite in total hip arthroplasty. *International Orthopaedics*. Cilt 33, 359-363.
- Mchale, A. E. (1994). Data Collected from Phase Diagrams for Ceramists, *American Ceramic Society*, Westerville, OH, Vol. X.
- Monteverde, F. (2006). Beneficial effects of an ultra-fine SiC incorporation on the sinterability and mechanical properties of ZrB₂. *Appl. Phys. A*, 82, 329-337 p.

- Mukhopadhyay, A., Basu, B., Bakshi, S.D. and Mishra, S.K. (2007). Pressureless sintering of ZrO₂-ZrB₂ composites microstructure and properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25, 179-188.
- Özkan, S. (2009). *Ergimiş Tuz Elektrolizi Yöntemiyle ZrB₂ Sentezi ve Karakterizasyonu*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 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.
- Ramazanoğlu, Ş. (2002). Zirkonyum ve Zirkon. *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt (6), 186-187.
- Sato, T. and Shimada, M. (1985). Transformation of yttria doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. *J Amer Ceram Soc* ;68:356-9.
- Scott, H.G. (1975). Phase relationships in the zirconia–yttria system. *J Mater Sci*, 10: 1527-35.
- Shukla, S. and 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 ZrO₂ (Y₂O₃) thermal barrier coating in turbine fuel with contaminants. *Transactions of the ASME*, 102, 770–775.
- Stevens, R. (1986). *Zirconia and zirconia ceramics*, Magnesium Electron Ltd., Manchester 113.
- Subbarao, E.C., Heuer, A.H. and Hobbs, L.W. (1984). Science and Technology of Zirconia, *The American Ceramic Society* Vol:12,1-24.
- 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 (ZrO₂-ZrB₂) Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Yeniçeri, Y.S. (2012). *Aktive edilmiş tozlarla düşük sıcaklıklarda ZrB₂ ve ZrB₂ esaslı seramiklerin sentezlenmesi, sinterlenmesi ve mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi*. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Yıldızçelik, A. E. (2015). *Zirkonyum diborür-Titanyum diborür kompozit seramik tozlarının kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile üretilmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 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 İtriyum Tetragonal Zirkonya Polikristal Toz Sentezi*. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.



ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : İhsan ÖNAL

E-Posta : redhoyas2000@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

2000-2004 Öğretmen, Alanya Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi

2004-2007 Öğretmen, Çarşamba Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi

2007-2019 Öğretmen, Alanya Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi

Yabancı Dil Bilgisi: İngilizce