

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ**

**YÖNLENDİRİLMİŞ MÜLLİT/ZİRKONYA**  
**KOMPOZİTLERİNE  $Y_2O_3$  İLAVESİNİN**  
**MEKANİK ÖZELLİKLER ÜZERİNDEKİ**  
**ETKİSİ**

**Tuğba TOKGÖZ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**Gebze**  
**Haziran, 2008**

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ**

**YÖNLENDİRİLMİŞ MÜLLİT/ZİRKONYA**  
**KOMPOZİTLERİNE  $Y_2O_3$  İLAVESİNİN**  
**MEKANİK ÖZELLİKLER ÜZERİNDEKİ**  
**ETKİSİ**

**Tuğba TOKGÖZ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**  
**Yrd. Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR**

**Gebze**  
**Haziran, 2008**



**GEBZE YÜKSEK  
TEKNOLOJİ  
ENSTİTÜSÜ**

**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
JÜRİ ONAY FORMU**

**JÜRİ**

ÜYE ( BAŞKAN) : Yrd. Doç. Dr. Koray Öztürk

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Yahya K. Tür

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Cengiz Yatmaz

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/6/2008 tarih ve 2008/22 sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 16/7/2008 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans / Doktora öğrencisi **Tuğba Tokgöz'ün** çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu ...../...../..... tarih ve ..../..../..... sayılı kararıyla .....Anabilim Dalında Yüksek Lisans / Doktora tezi olarak onaylanmıştır.

**İMZA/MÜHÜR**

## ÖZET

### TEZ KONUSU: Müllit/Zirkonya Kompozitlerinde Yitria Miktarının Artışının Mekanik Özelliklere Etkisi

**YAZAR: Tuğba TOKGÖZ**

Müllit/zirkonya kompozitleri mekanik özelliklerin iyileşmesi açısından geniş bir uygulama alanına sahiptir Müllitin yapısına zirkonya ilavesiyle tokluğun artış gösterdiği belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin gelişimi için tavsiye edilen bir diğer yöntem ise şablonlu tane büyümesidir.

Bu çalışmada yitriyanın müllit-zirkonya kompozitlerde mekanik özellikler üzerine etkisini incelenmiştir. Şerit döküm yöntemiyle yitria katkılı müllit-zirkonya kompozitler 6 farklı kompozisyonda üretilmiş ve 1350 °C–1600 °C sıcaklık aralığında sinterlenmiştir. Kompozisyonlarda tane yönlenmesi sağlamak amacıyla Al-Borat ( $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ ) taneler kırılmış ve kırılmamış olarak kullanılmıştır. 2 adet iğnesel tane içermeyen (NO+3Y - NO+6Y), 2 adet kırılmış (R+3Y - R+6Y) ve 2 adet kırılmamış iğnesel tane içeren (İ+3Y - İ+6Y) kompozisyon hazırlanmıştır. 3 kompozisyona zirkonyanın molce %3' ü kadar ve 3' üne de %6' sı kadar  $Y_2O_3$  konulmuş ve bunlar 3Y ve 6Y olarak gösterilmiştir. Tüm numuneler test metotlarına uygun aşamalı bir zımpara ve parlatma işleminden geçirilmişlerdir. Hazırlanan numunelerin elastik modülü ve mukavemetleri, Vickers sertlik ve çentikli mukavemet yöntemleri kullanılarak tokluklarının ölçümleri yapılmış, bu mekanik özelliklerin mikro yapı ve kristalografik yapı ile ilişkisi incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlarda yitriyanın ilavesiyle yoğunluk, elastik modülü, sertlik ve eğme mukavemeti artış göstermiştir. Daha önce yapılan MgO katkılı çalışmadan alınan sonuçlara göre  $Y_2O_3$ , MgO' dan daha düşük tokluk değerleri vermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Müllit/  $ZrO_2$ , mekanik özellikler, kırılma tokluğu, çatlak ilerlemesi.

## SUMMARY

**TITLE: Effect of increasing amount of  $Y_2O_3$  on mechanical properties in mullite/zirconia composites**

**AUTHOR: Tuğba TOKGÖZ**

Mullite/ zirconia composite materials have large field of application about increase of mechanical properties. Increase of toughness was determined by addition of  $ZrO_2$  in mullite texture. Another method is template grain growth to improve the mechanical properties.

The affect of yttria on mechanical properties in mullite/zirkonya composites were studied. Mullite/zirconia composite materials are produced by tape casting in 6 different compositions and sintered at 6 different temperatures to evaluate to the effect of yttria on formation of tetragonal zirconias in mullite/ zirconia composites. These samples were sintered at  $1350^\circ$ - $1600^\circ$  cycles Broken and unbroken aluminum borate templates have been used for grain orientation 2 compositions have not any template grains (N+3Y, N+6Y), 2 compositions has broken template grains (R+3Y, R+6Y) and 2 composition has unbroken template grains ( $\dot{I}$ +3Y,  $\dot{I}$ +6Y). All the specimens were exposed to shaping and polishing to obtain the acceptable standard sizes for test methods and to decrease the residual stresses in the structure. Elastic modulus, Vickers hardness, strength and toughness (by using indentation strength method) are measured and the relations of these mechanical properties with micro and crystallographic structure were analyzed.

In the results; density, elastic modulus, hardness and strength increased by addition of yttria. Compared to previous study with MgO addition,  $Y_2O_3$  has shown lower toughness values than MgO.

**Keywords:** Mullite/ $ZrO_2$ , mechanical properties, fracture toughness, crack propagation.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca engin bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, her türlü yardımını ve desteğini hissettiğim, anlayışlı kişiliği ve bilgisi ile bana ışık veren ve aynı zamanda örnek olan, saygı değer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR' e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarına göstermiş oldukları ilgileri, yol gösterici yardımları ve paylaşımlarından ötürü Doç. Dr. Cihangir DURAN 'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda bütün yardımlarından ötürü Sayın Âdem ŞEN' e teşekkür ederim.

Master eğitimim süresince her an yanımda olan moralimi yüksek tutan ve yardımlarını esirgemeyen canım arkadaşım Oya Canan ÇELİK' e çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda yardımını esirgemeyen sevgili arkadaşım Özden ORMANCI' ya ve tez hazırlama sürecimde yanımda olan ve bana destek veren ev arkadaşım Başak YETİŞTİ' ye teşekkür ederim.

Tüm eğitimim boyunca maddi manevi desteklerini asla esirgemeyen ve her zaman yanımda olduklarını bildiğim canım babam Zakir TOKGÖZ, biricik annem Gülay TOKGÖZ ve sevgili kardeşim Türker TOKGÖZ' e çok teşekkür ederim.

Tez hazırlama sürecimde zor anlarımda yanımda olan, yardım ve desteğini esirgemeyen, moralimi yüksek tutmaya çalışan, nişanlım Ercan ÖZTÜRK' e teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
1 GİRİŞ	1
2. SERAMİK MALZEMELERDE MEKANİK ÖZELLİKLER	
2.1 Giriş	4
2.2 Elastik Modül	4
2.3 Mukavemet	6
2.4 Sertlik	7
2.5 Tokluk	9
2.5.1 Tokluk Artırma Mekanizmaları	10
2.5.2 ZrO <sub>2</sub> ' de Dönüşüm Toklaşması	13
3. MİKRO YAPIYA ETKİ EDEN FAZLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ	
3.1 Giriş	15
3.2 Alümina	15
3.3 Zirkon	16
3.4 Alüminyum Borat	17
3.5 Katkı Maddeleri	17
3.6 Müllit	19

3.7 Zirkonya	20
3.7.1 ZrO <sub>2</sub> ' nin Kristal Yapısı	21
3.7.2. Zirkonyanın Faz Dönüşümleri	23
3.8 Şablonlu Tane Büyümesi (ŞTB)	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	
4.1 Giriş	25
4.2 Kullanılan Hammaddeler	26
4.3 Karışım Hazırlama	26
4.4 Şekillendirme	28
4.5 Bağlayıcı Uzaklaştırma	28
4.6 Sinterleme	29
4.7 Ölçümler için Yüzey Hazırlama	29
4.8 Karakterizasyon	
4.8.1 Mikro Yapı Analizi	30
4.8.1.1 SEM için Numune Hazırlama	30
4.8.1.2 X-Işınları Difraksiyonu Analizi	30
4.9 Yoğunluk Ölçümü	31
4.10 Mekanik Özelliklerin İncelenmesi	32
4.10.1 Giriş	32
4.10.2 Elastik Modülü Ölçümü	32
4.10.3 Vickers Sertlik Ölçümü	32
4.10.4 Mukavemet Ölçümü	32
4.10.5 Çentikli Eğme Mukavemet Tokluğu Ölçümü	33
5. DENEYSEL SONUÇLAR	
5.1 Sinterleme Sıcaklığı ve Yoğunluk Sonuçları	34
5.2 XRD Verilerinin Değerlendirilmesi	35
5.3 Elastik Modül Sonuçları	38
5.4 Eğme Mukavemeti Sonuçları	40
5.5 Vickers Sertlik Sonuçları	41
5.6 Çentikli Eğme Mukavemeti Tokluğu Sonuçları	42



5.7 Mikro Yapı Analizi Sonuçları	46
6. SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	57

## ***KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ***

A	Alan
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alüminyum Oksit
Al-B	Alüminyum Borat
°C	Derece Santigrat
°C/dak	Derece Santigrat/dakika
E	Elastik Modülü
E <sub>f</sub>	Fiber Elastik Modülü
E <sub>m</sub>	Matris Elastik Modülü
gr	Gram
GPa	Giga Paskal
H	Sertlik
K	Gerilme Şiddeti Faktörü
K <sub>c</sub>	Kritik Gerilme Şiddeti Faktörü
M	Müllit
m	Monoklinik Zirkonya
MPa	Mega Paskal
N	Newton
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
P	Uygulanan Yük
s	Saniye
ŞTB	Şablonlu Tane Büyümesi
TiO <sub>2</sub>	Titanyum Dioksit
tZ	Tetragonal Zirkonya
V <sub>f</sub>	Fiber Hacmi
V <sub>m</sub>	Matris hacmi
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yttrium oksit
ZrSiO <sub>4</sub>	Zirkon
ZrO <sub>2</sub>	Zirkonya
ε	Gerinme
°	Derece

$\%$	Yüzde
$\sigma$	Gerilme
$\pi$	Pi sayısı

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Seramik matris kompozitlerde matrisden ayrılmış fiberlerin x 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü	3
2.1 Seramiklerin kuvvet uygulanması durumunda gösterdiği gerinme-gerilme grafiği	9
2.2 (a) Çatlak eğrisi; (b) Dönüşüm toklaştırılması; (c) Yapıda mikro çatlak oluşturma; (d) Kısa fiberlerden oluşmuş köprü; (e) Tanelerden oluşmuş köprü; (f) Sürekli fiberlerden oluşmuş köprü; (g) İkinci faz köprüsü	11
2.3 Çatlağın fiberler etrafından ilerlemesi ve fiberi kırıp ilerlemesi	12
2.4 Çatlağın gerilme alanındaki zirkonya tanelerinin gerilme altında dönüşümü	14
3.1 $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ faz diyagramı	18
3.2 $ZrO_2$ ' nin değişik fazlardaki kristal yapılarının şematik gösterilişleri a)Kübik $ZrO_2$ kristal yapısı, b) Tetragonal $ZrO_2$ kristal yapısı, c) Monoklinik $ZrO_2$ kristal yapısı	22
4.1 (a) kırılmış Al-B taneleri, (b) kırılmamış Al-B taneleri	27
4.2 Bağlayıcı uzaklaştırma zaman-sıcaklık grafiği	29
4.3 3 nokta eğme deneyi şematik gösterimi	33
5.1 Tüm kompozisyonların yoğunluk değerleri	34
5.2 1400 derecede tüm kompozisyonların XRD grafikleri	35

5.3 1450 derecede tüm kompozisyonların XRD grafikleri	36
5.4 1500 derecede tüm kompozisyonların XRD grafikleri	36
5.5 1550 derecede tüm kompozisyonların XRD grafikleri	37
5.6 1600 derecede tüm kompozisyonların XRD grafikleri	37
5.7 XDR verilerinden alınan % t-ZrO <sub>2</sub> miktarı	38
5.8 İ+6Y kompozisyonu için Gözeneklilik- Elastik Modülü grafiği	40
5.9 Uygulanan çentik yüküne bağlı üç nokta eğme mukavemet grafikleri	44
5.10 Çentikli eğme mukavemeti tokluğu sonuçlarının uygulanan yük artışı ile değişimi	45
5.11 SEM ile x4000 büyütmede alınan çatlak görüntüleri	48
5.12 Sıcaklık artışıyla tane büyümesinin x4000 büyütmedeki SEM görüntüleri, (a) İ+6Y 1500 °C, (b) İ+6Y 1600 °C	49

## TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1 Alüminanın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri	16
3.2 Müllitin fiziksel ve mekanik özellikleri	20
3.3 Zirkonyanın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri	21
3.4 ZrO <sub>2</sub> kristal formları ve dönüşüm sıcaklıkları	22
3.5 Monoklinik, tetragonal ve kübik zirkonya kafes parametreleri	22
4.1 Kullanılan kompozisyonlardaki toz miktarları	26
5.1 Numunelerin ortalama elastik modül değerleri	39
5.2 Üretilen numunelere ait ortalama mukavemet değerleri	40
5.3 Numunelere ait ortalama Vickers sertlik değeri	42
5.4 Uygulanan yüke göre çentikli mukavemet tokluk değerleri	46

# 1. GİRİŞ

İnsanoğlunun seramiği bulması ve günlük hayatta kullanması çok eski uygarlıklara dayanır (M.Ö). Gelişen teknoloji ile birlikte seramiklerin kullanım alanları da genişlemiş ve hayatımızda birçok alanda yer almışlardır. Önceleri geleneksel seramikler diye adlandırdığımız sofraya gereçleri, vitrifiye alanında kullanılan seramikler günümüzde ileri teknoloji seramikleri olarak roket sanayi, ısı yalıtımı, elektronik, optik kullanımlarda, bilgisayar teknolojisinde vs. kullanılmaya başlanmıştır. Böylelikle seramikler geleneksel ve teknik seramikler olarak 2 ana kola ayrılmışlardır. Teknik seramikler de kendi içlerinde fonksiyonel seramikler (manyetik, optik, elektronik vb uygulama alanları) ve yapısal seramikler (oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıkta kullanılan seramikler) olarak 2 kola ayrılır.

Seramikler genel olarak kil, kuvars ve feldspattan oluşurlar. Bu 3 mineralin karışımıyla hazırlanan çamur karışımı uygulama alanına göre şekillendirilir, sırlanır, polimerler uçurulup sinterlenir. Şekillendirme işlemini 3 kategoride ele alabiliriz. Bunlar:

1. Tozların kuru ya da yarı kuru preslenmesi (örneğin kalıpta)
2. Plastik şekil verme → tozların su veya organik polimerler ile karıştırılıp, plastik bir kütle yapılması ve presleme ya da deformasyon ile belirli bir şekle getirilmesi(enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon gibi)
3. Çamurdan döküm yapılması (asıltı döküm, şerit döküm)

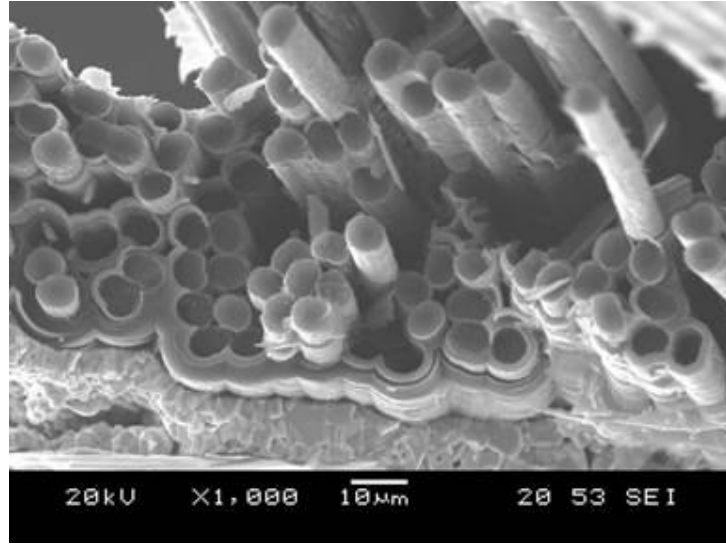
Seramik, farklı bileşimdeki ve cam yapılı fazları içeren ve genellikle gözeneklere sahip olan malzemelerdir. İyonik ve kovalent bağ yapısına sahip olan seramik malzemelerin, yüksek sıcaklıktaki mukavemet ve sertlikleri, oksitlenme dirençleri ve yorulma dirençleri yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı seramik malzemeler, aşınmanın etkili olduğu uygulamalarda ve birçok endüstri alanında avantajlı bir malzemedir ama tüm bu özelliklerin yanında kırılma tokluklarının düşük olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Günümüzde seramik malzemelerin tokluklarını arttırmaya yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bunun bir yolu da kompozit malzeme yapmaktır.

Terim olarak kompozit malzemeler, kendini oluşturan malzemelerin heterojen olarak ortaklaşa kullanılması ile ortaya daha farklı bir malzeme çıkmasını ifade eder. Kompozit malzemeler yeni değildir. İlk çağdan beri kullanılmaktadır. Örneğin ağaç, saman ve çamur karışımı günlük hayattan kompozit malzemelere bir örnektir. Son zamanlarda matris malzeme içinde devamlı veya devamsız güçlü fiber takviyeli kompozit malzemeler tercih edilmektedir [Gay and Hoa, 2007].

Kompozit malzemeler yapısal olarak metal matris ve seramik matris olarak gruplanmaktadır. Metal matris kompozitler seramik fiberler ya da metaller ile güçlendirilerek yüksek sıcaklık dayanımı sağlamaktadır. Metal matris kompozitlerde alüminyum yaygın olarak kullanılmaktadır. Alümina fiberlerle güçlendirilmiş alüminyum matris kompozitler bazı dizel motor pistonlarında, SiC fiber ve viskerlerle güçlendirilmiş alüminyum matris kompozitler ise havacılık ve uzay sanayide kullanılmaktadır [Askeland and Phulé, 2006].

Seramik matris kompozitler fiber takviyeli ve seramik takviyeli kompozitler olarak sınıflanmaktadır. Seramik- fiber ve seramik- seramik kompozitlerin geleneksel seramiklere göre kırılma toklukları ve mukavemetleri daha yüksektir. Fiber ilavesi kompozit yapıda kırılma tokluğunu arttırmaktadır. Fiber takviyeli seramik kompozitlerde oluşan çatlak matristen fibere aktarılır. Bu aktarım; eğer fiber- matris ara yüzey arasındaki bağlanma zayıf ise, kırılma sürecinin devam edebilmesi için çatlak fiberin etrafından dolaşarak ilerler. Aradaki zayıf bağ fiberin matristen ayrılmasına izin verir. Sonuç olarak matriste oluşan çatlak fiberi kıramadan ilerler ve bir köprü oluşturarak yoluna devam ederken enerjisini de bitirir ve tokluğu artırır [Askeland and Phulé, 2006]. Bu durumu Şekil 1.1' de gösterilmiştir.





Şekil 1.1 Seramik matris kompozitlerde matrisden ayrılmış fiberlerin x 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü (pull out) [www.ultramet.com].

Çalışmamızda bir seramik – seramik kompozit malzeme olan müllit- zirkonya kompozitlerinin mekanik özellikleri incelenmiştir. Kompozit yapının içine yitria ilave ederek tetragonal zirkonya elde edip tokluk artışı sağlanmaya çalışılmıştır. Aynı zamanda oluşan mülliti [001] yönünde yönlendirmek için yapıya alüminyum borat şablonları ilave edilmiş ve yönlendirmenin mekanik özellikler üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Burada şablonlu tane büyümesinden yararlanılmıştır.

Yapıya sıvı faz oluşturmak için  $TiO_2$ , sinterleme sıcaklığını düşürüp düşük sıcaklıkta daha yoğun yapılar elde etmek ve zirkonyanın faz dönüşümünü engelleyip kararlı halde tutmak amacıyla  $Y_2O_3$  kullanılmıştır.

## 2. SERAMİK MALZEMELERDE MEKANİK ÖZELLİKLER

### 2.1 Giriş

Seramik malzemelerin kullanımını belirleyen ana faktörler mekanik özellikleridir. Mukavemet, elastik modülü gibi özellikleri oldukça iyi olsa da kırılabilirliği yani düşük tokluğu bu malzemelerin kullanımını kısıtlı kılmaktadır. Tokluk malzemenin kırılana kadar emebildiği maksimum enerji miktarıdır. Bu düşük tokluğu artırma çalışmaları devam etmektedir. Tokluğu artırmanın bir yolu da kompozit malzeme yapmaktır. Bu bölümde seramik ve kompozit malzemelerin mekanik özelliklerden bahsedilecektir.

### 2.2 Elastik Modül

Elastik modülü malzemenin sıkılığının bir ölçüsüdür. Atomlar arasındaki bağlanma gücü ile ifade edilir. Malzemenin ana doğası değiştirilmeden bu güçler de değişmediği için elastik modülü bir malzeme özelliğidir. Young's modülü olarak da isimlendirilir.

Elastik modülü; uygulanan belirli bir yük altında malzemenin, bağ mukavemetine, gerilmeye ve sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği uzama davranışdır. Sıcaklık arttıkça atomlar arası bağlar zayıflayacağından elastik modülü değeri düşer.

Elastik modülü aynı zamanda gerilme- gerinme eğrisinin eğimi olarak da ifade edilir. Verilen yük altında elastik modülü değeri ne kadar yüksek ise gerinme değeri o kadar düşük olmaktadır.

Elastik modülünü etkileyen bir diğer faktör ise gözenekliliktir. Denklem 2.1'den de görüldüğü gibi gözeneklilik miktarı arttıkça elastik modülü değeri azalmaktadır [Wachtman, 1996].

$$E = E_0 (1 - bP) \quad (2.1)$$

Denkleimde,

E = Malzemenin gözenekli elastik modülü

$E_0$  = Yoğun malzeme için elastik modülü

P = Malzemedeki açık gözenek miktarı

b = Sabit ( Bu değer seramik malzemeler için ortalama olarak 4'dür)

Seramik malzemeler kovalent ve iyonik bağlar gibi güçlü bağlarla bağlı malzemelerdir. Bağ kuvvetlerinin güçlü olmasından dolayı elastik modülü değerleri de metallere göre daha yüksektir. %99.99 saflıktaki bir alüminanın elastik modülü 400 GPa iken bir metal olan alüminyumun 69 GPa 'dır. Kovalent bağlar ile bağlı bir seramik malzeme olan SiC' nin elastik modülü ise 450 GPa'dır.

Kompozit malzemelerde elastik modülü hesaplanmasında, eğer fiberlerin dizilişine paralel bir kuvvet uygulanıyorsa **karışımlar kuralı**, eğer fiber dizilişine dik yönde bir kuvvet uygulanıyorsa **ters karışımlar kuralı** kullanılır.

$$E_1 = V_f E_f + V_m E_m \text{ (Karışımlar Kuralı)} \quad (2.2)$$

$$1 / E_2 = V_f / E_f + V_m / E_m \text{ (Ters Karışımlar Kuralı)} \quad (2.3)$$

$E_1, E_2$  = Kompozit Malzemenin Elastik Modülü

$V_f$  = Fiberin Hacmi

$V_m$  = Matrisin Hacmi

$E_f$  = Fiberin Elastik Modülü

$E_m$  = Matrisin Elastik Modülü

## 2.3 Mukavemet

Mukavemet malzemenin güvenle taşıyabileceği maksimum gerilmedir. Bünyede içinde hiç kusur olmadığını farz edersek mukavemet;

$$\sigma_{teo} = E / \pi \quad (2.4)$$

$\sigma_{teo}$  = Teorik Mukavemet

E = Elastik Modülü

formülü ile hesaplanır ve teorik mukavemet olarak isimlendirilir. Teorik mukavemet kusursuz yapıdaki bağları birbirinden koparmak için gerekli mukavemeti ifade etmektedir. Fakat gerçek malzemelerde durum böyle değildir yani yapı içinde kusurlar bulunmaktadır. Seramik malzemelerde mukavemeti belirleyen kırılmadır.

$$\sigma_c = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\pi \cdot a}} \quad (2.5)$$

$\sigma_c$  = Kritik Mukavemet

$K_{Ic}$  = Kritik Gerilme Şiddet Faktörü

a = Özür boyutu

Seramikler kırılğan malzemelerdir ve bu yüzden metaller gibi sünek olmadıklarından akma sergilemeden direk olarak koparlar. Kırılğan olmalarından dolayı da toklukları düşüktür. Denklem 2.5' de de görüldüğü gibi tokluk ve özür boyutu mukavemeti doğrudan etkilemektedir. Yüksek mukavemeti elde etmek için tokluk yüksek tutulup özür boyutu küçük tutulmalıdır.

Seramik malzemelerde mukavemeti etkileyen faktörler şunlardır:

- Yapıda bulunan gözeneğin şekli
- Gözenek-tane sınırı etkileşimi
- Gözenekler arası mesafe (gözenekler birbirleriyle birleşerek çok daha düşük mukavemete sahip bölgeler oluşturabilirler)
- Tane boyutu ve tane boyut dağılımı
- Tane şekli
- Safsızlıkların şekli ve boyutu
- Safsızlıkların ısı genleşme katsayıları ve elastik modülleri arasındaki fark.

Tüm bunlar özür boyutunu etkilemektedir. Denklem 2.5'te de görüldüğü gibi malzeme içinde mukavemeti en düşük yer özür boyutu en büyük yer olacaktır. Bu yüzden mukavemetin yüksek olması için tüm bu etkenler en düşük boyutlarda tutulmaya çalışılır.

Kompozit malzemelerde yönlenme varsa yönlenmiş tane dizilimine göre uygulanan yükün yönü çok önemlidir. Yönlenme yöntemlerinden biri de şablonlu tane kullanımudur. Eğer yönlenmiş şablon dizilimine paralel bir yükleme var ise malzememizin mukavemeti önemli ölçüde artarken, yönlenmiş şablon dizilimine dik yükleme şartlarında malzemedeki mukavemetin artması bir yana daha düşük mukavemet değerleri sergiler. Bunun nedeni şablon-matris ara yüzeyinde dik yükleme şartlarında daha kolay ayrılmanın gerçekleşmesidir. Çünkü dik yükleme esnasında şablonlar, matris kadar şekil değiştiremeyecek ve şablon-matris ara yüzeylerinde ayrılmalar gerçekleşecektir. Bu sayede matrisin şekil değiştirmesi de azalacak dolayısıyla matrisin taşıyacağı gerilme azalacak, mukavemet düşecektir.

## 2.4 Sertlik

Sertlik malzemelerin çizilmeye ve batmaya karşı dirençleri olarak tarif edilip, malzeme türüne ve uygulanan yönteme bağlı olarak değişik şekillerde ifade edilmektedir. Aşınma ve aşınma uygulamalarında sertlik kritik bir özelliktir. Seramikler oldukça sert bir malzeme olduklarından dolayı aşınma hızları oldukça düşüktür. Bu yüzden endüstride aşınmaya dayanımlı olması gereken yerlerde tercih edilmektedirler.

Sertlik teknikleri, kontrollü şartlar altında malzeme yüzeyine uygulanan kuvvet olan küçük bir indent üzerinde geliştirilmiştir [William D. Callister, 1994]. Bu teknikler Brinell, Vickers ve Rockwell metotlarıdır. Tüm bu tekniklerde elmas veya yüksek karbonlu çelikten bir küre numune üzerine bastırılır ve yüzey üzerinde açtığı izin çapına ve/veya derinliğine göre o numunenin sertliği belirlenir.

Bu çalışmada kullanılan sertlik yöntemi Vickers sertlik yöntemidir. Bu yöntemde batıcı uç tabanı kare olan piramit şeklinde olup elmasan yapılmıştır. Bu yöntemde malzemeye uygulanan yükün (kg), uygulanan yük sonucu malzeme yüzeyinde oluşan izin alanına (mm<sup>2</sup>) bölümü Vickers Sertliğini vermektedir.

Sertliği genel bir denklem ile gösterirsek;

$$H = P / A \quad (2.6)$$

H = Sertlik

P = Uygulanan Yük

A = Alan

Burada A uygulanan izin alanı ve P uygulanan yüküdür.

Bazı malzemelerin sertlik değerleri şöyledir:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15 GPa [Munro, 1997]

TiB<sub>2</sub> = 25 GPa [Munro, 2000]

SiC = 32 GPa [Munro, 1997]

## 2.5 Tokluk

Malzemenin kırılana kadar emebildiği enerji o malzemenin tokluğunu göstermektedir. Malzemenin geometrisi tokluk belirlemede uygulanan yük kadar önem taşımaktadır. Hareketli yükleme koşullarında ve çentik oluştuğu zaman, çentik tokluğu darbe testi kullanılarak belirlenir. Ayrıca kırılma tokluğu, malzemede çatlak oluşumundan kırılma gerçekleşene kadar gösterdiği dirençtir [George E. Dieter, 1994].

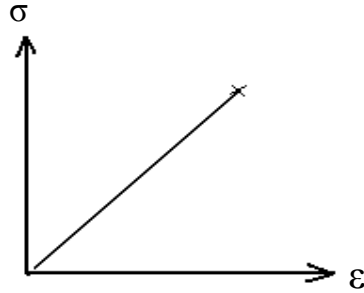
Bir çatlağın tasarım açısından kritik olup olmadığını kontrol eden değişken **gerilme şiddet faktörüdür** ve **K** ile gösterilir. Malzemenin koptuğu andaki gerilme faktörüne **kritik gerilme şiddet faktörü** denir ve **K<sub>k</sub>** ile gösterilir.

$$K_{IC} = \sigma Y \sqrt{\pi \cdot a} \quad (2.7)$$

$$K > K_{IC} \quad \Rightarrow \quad \text{Kırılma gerçekleşir.} \quad (2.8)$$

Bu formülde **a** çatlak boyunun yarısı,  **$\sigma$**  uygulanan gerilme ve **Y** geometri faktörüdür.

Bir başka tokluk hesaplama yöntemi de gerilme-gerinme grafiğinin altında kalan alandır. Altta kalan alan bize o malzemenin tokluğunu verir. Bu durum Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Seramiklerin kuvvet uygulanması durumunda gösterdiği gerinme-gerilme grafiği

Şekil 2.1' den de görüldüğü gibi seramik malzemeler gevrek olduklarından dolayı metaller gibi akma davranışı sergilemeden direk koparlar. Bu durum da altta kalan alanın düşük olmasına neden olur, dolayısıyla tokluğun düşük olmasına neden olmaktadır.

Tokluk ölçümünde Vickers indentasyon yöntemi en yaygın kullanılan yöntemdir. Bunun sebebi tokluk ölçümünde metaller için tasarlanmış tokluk testi standartlarına uygun numune (kompakt numune gibi) hazırlamanın zor olmasıdır. Piramit şeklindeki elmas uç ile numune yüzeyine dik yük uygulanır ve uygulanan bu yük sonunda oluşan çatlak boyları ile tokluk ölçümleri yapılır.

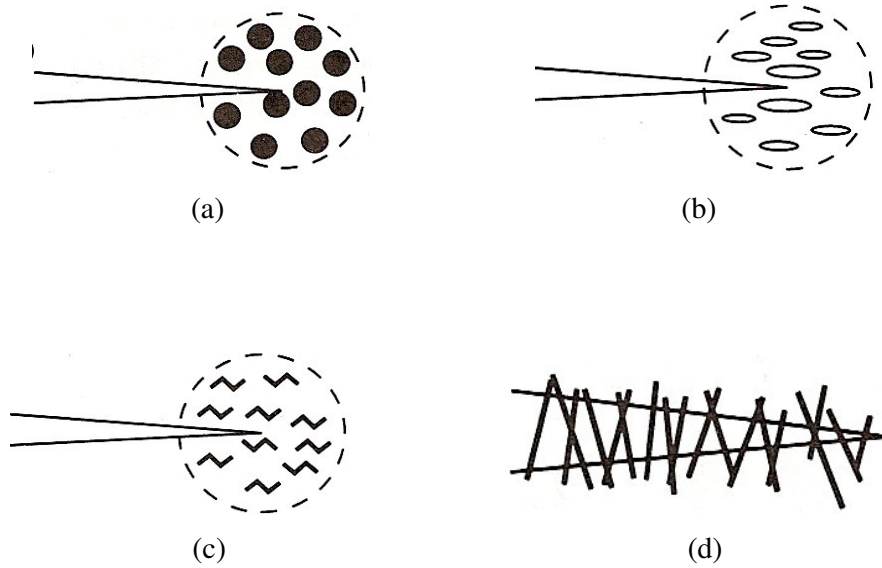
Vicker's indentasyon yöntemi maliyet ve kolay uygulanabilirlik bakımından avantajlı bir yöntem olmasına karşın yüke maruz kalan hacmin küçük olması, birden

fazla çatlak mekanizmalarının oluşabilme ihtimali, gerilim alanlarının analizi için kalibrasyon fonksiyonuna ihtiyaç duyulması, çatlak ucunda değişik geometrilerin oluşabilmesi ve çatlak boylarının doğru ölçülememesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Zımparalama kalitesi, gözeneklilik, şeffaflık ve renk gibi yüzey özellikleri de çatlak ucunun ölçümünde çok etkili olmaktadır [Miyazaki et al. 2006].

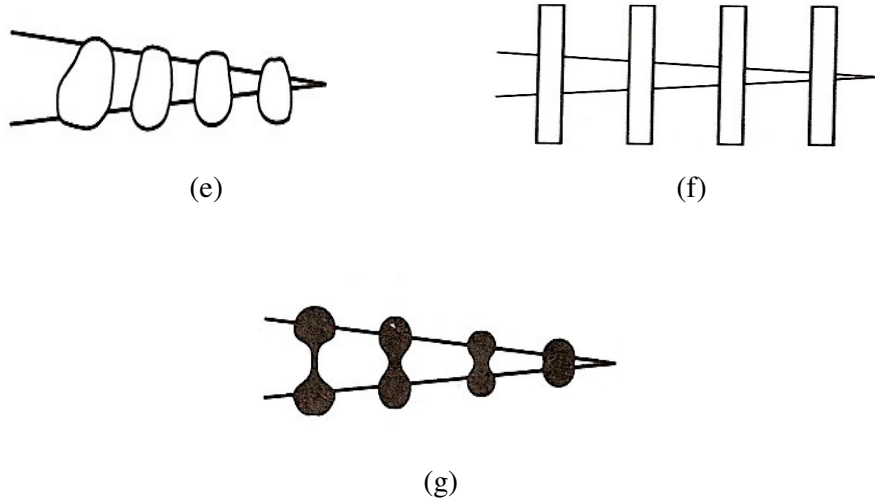
Çentikli eğme mukavemeti tokluğu yöntemi Vickers' e göre daha az tercih edilmektedir. Bu yöntemin en büyük avantajı çatlak başlangıç boyunu ölçmeye gerek olmamasıdır. Dezavantajı ise her bir numuneden ancak bir adet veri alınabildiğinden çok numune gerektirmesi ve artık gerilmelerde tümüyle arındırılmış olması gerektiğidir [Lawn, 1993].

### 2.5.1 Tokluk Artırma Mekanizmaları

Seramik malzemeler ne kadar avantajlı da olsa kırılgan olmaları kullanımda onları çok kısıtlamaktadır. Bu durumu geliştirmek için tokluk artırma yoluna gidilmektedir. Yapıda oluşan çatlağın yolunu uzatarak sahip olduğu enerjisini yapı içinde tüketmesini sağlayıp tokluğu arttırmak hedeflenmektedir. Bunu sağlamak için Şekil 2.2' de gösterilen yöntemler kullanılmaktadır.







Şekil 2.2

(a) Sünek faz; (b) Dönüşüm toklaşırılması; (c) Yapıda mikro çatlak oluşturma; (d) Kısa fiberlerden oluşmuş köprü; (e) Tanelerden oluşmuş köprü; (f) Sürekli fiberlerden oluşmuş köprü; (g) İkinci faz köprüsü; [Lawn, 1993]

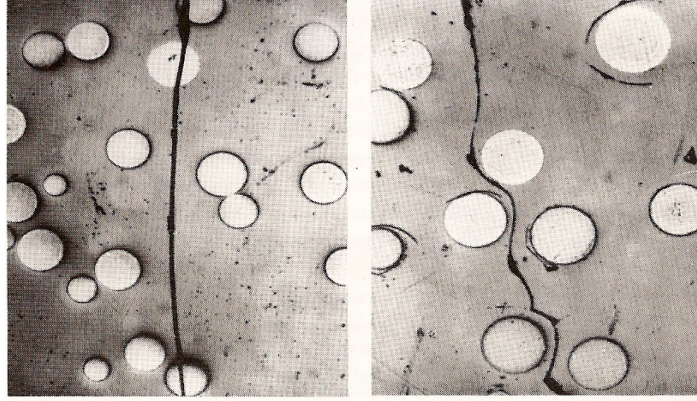
Şekil 2.2.(g)' de çatlak matris içinde ilerlerken matristen farklı olan bir ikinci faz ile karşılaşarak yolunu değiştirir ve bu şekilde yolu uzar ve tokluk artırılır.

Tokluk artırma mekanizmaları arasında en etkili olan Şekil 2.2.(b) ile gösterilen dönüşüm toklaşmasıdır. Bu yöntemle çatlak ilerlerken yarı kararlı kristal yapıda duran tane ile karşılaştığında faz dönüşümü yaşanır ve bu faz dönüşümü kırılma tokluğu üzerinde artış gerçekleştirir. Bu artışa dönüşüm toklaşması adı verilmektedir [Duran ve Tür, 2006].

Şekil 2.2.(c) ile gösterilen mikro çatlak oluşturmak gerilmenin paylaşımı sağlar, uygulanan bir darbe sonucu malzeme içinde ortaya çıkan enerjinin de paylaşılması demektir. Amaç çatlak ilerlerken etrafında yapıda birçok mikro çatlak oluşturarak enerjinin bünye içinde tükenmesini sağlayıp kırılmayı engellemeye çalışmaktır.

Tokluğu arttırmak için bir diğer yöntem de çatlak köprüsüdür. Bu yöntemde kontrollü bir proses ile iç tane uzaması yoluyla ve/veya yapıya visker ve fiber ilave

ederek arttırabiliriz. Yapıda oluşan herhangi bir çatlak ilerlerken fiber, visker veya daha uzun bir tane ile karşılaştığı zaman bunların etrafından dolaşarak yolunu tamamlar yani daha uzun bir mesafe kat eder ve kırılmayı geciktirir. Bu sayede malzemenin emeyeceği enerji miktarı yani tokluk artmış olur. Şekil 2.2.(e), (f), (g)'de bu durum gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Çatlağın fiberler etrafından ilerlemesi ve fiberi kırıp ilerlemesi [Lawn, 1993].

Şekil 2.3'de de gösterildiği gibi, uygulanan tüm bu yöntemlerde tek amaç çatlağın yoluna çatlağın ilerlemesini durduracak, azaltacak ya da yolunu uzatacak engeller koyarak yolunu uzatmak, enerjisini azaltmak ve bu neticede de tokluğu arttırmaktır.

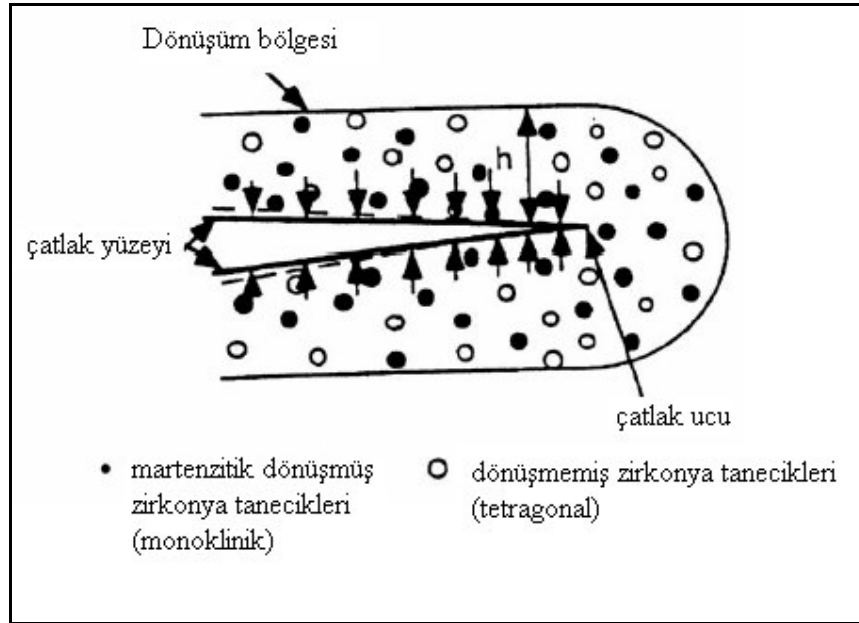
Dönüşüm toklaşmasının en etkili şekilde görüldüğü malzemelerden biri de  $ZrO_2$ 'dir.  $ZrO_2$ 'da tetragonal yapı monoklinik yapıya dönüşmek istediği için çatlak ilerlemesini durduracaktır. Bu çalışmada dönüşüm toklaşması ve çatlak köprüsü yöntemlerini kullanarak  $Y_2O_3$  ilavesiyle  $ZrO_2$ 'nin tetragonal yapıda kararlı olarak kalmasını sağlayıp müllit/ zirkonya kompozitinin tokluğunu arttırmak hedeflenmiştir.

### 2.5.2 $ZrO_2$ 'de Dönüşüm Toklaşması

Zirkonyanın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında görülen % 3-5'lik hacim artışının malzemenin dayanım ve tokluğunu artırdığı ilk kez Garvie ve

arkadaşları tarafından “Seramik Çelik” adıyla yayınlandığında büyük yankılar uyandırmıştır [Garvie et al., 1975]. Bundan sonra olayın teorisini ve mekanizmasını belirlemek için pek çok çalışma yapılmıştır. Dönüşüm toklaşmasının mekanik özellikleri geliştirmesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır. Bunlar mikro çatlak oluşumu ve gerilme güdümlü dönüşüm toklaşması mekanizmalarıdır.

Zirkonya sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1170 °C civarında tetragonal-monoklinik dönüşümün olması gerekmektedir. Eğer zirkonya taneleri çok küçükse ( $<0.5 \mu\text{m}$ ) veya taneler üzerinde ana fazdan gelen sınırlayıcı bir baskı mevcut ise zirkonya taneleri dönüşüme uğramadan yarı kararlı tetragonal fazda kalırlar. Bu yarı kararlı zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümü gerilme güdümlü dönüşüm olarak kabul edilmektedir. Eğer gerilme altında bir çatlak oluşturulursa, çatlak etrafında ve özellikle ucunda bir gerilme alanı oluşur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Çatlağın gerilme alanındaki zirkonya tanelerinin gerilme altında dönüşümü [Sünbül, 2007].

Bu gerilmeler yarı kararlı tetragonal zirkonya taneleri üzerinde ana faz tarafından uygulanan sınırlayıcı etkiyi kaldırır ve yeterince büyük bir değere sahipse zirkonya tanesi üzerinde net bir çekme gerilmesi yaratarak monoklinik

yapıya dönüşümü sağlarlar. Bu sınırdaki görülen hacimce genişleme, ana basma gerilmesi ile birlikte martenzitik reaksiyona neden olur. Bu olay çatlak çevresinde meydana geldiğinden, çatlağın seramik malzeme içerisinde ilerlemesini sağlamak için ilave enerji gerekmektedir, bu da malzemenin tokluğunun ve dayanımının artmasına neden olmaktadır.

Tetragonal zirkonyanın gerilme güdümlü dönüşümü için de tane büyüklüğünün belli bir kritik değerde olması gerekmektedir. Bu kritik büyüklüğün altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise üretim aşamasında dönüşüme uğrayacaktır. Bu, zirkonyanın kritik tane büyüklüğü, matrisin uyguladığı baskı, zirkonyanın bileşimi (tetragonal fazı kararlı hale getiren oksitler gibi) ile yakından ilgilidir.

## 3. MİKRO YAPIYA ETKİ EDEN FAZLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ

### 3.1 Giriş

Bu bölümde müllit/ zirkonya kompozitleri yapımında, yapıya giren hammaddeler hakkında genel bilgi verilmiş ve oluşan fazlar detaylı olarak anlatılmıştır. Yapıda sıvı fazı sağlamak için titanyum oksit, zirkonyayı kararlı kılmak ve yoğunlaşma sıcaklığını düşürmek amacıyla yitria ve yönlenmeyi sağlamak için alüminyum borat şablonları kullanılmıştır. Şablonlu tane büyümesi de bu bölümde anlatılacaktır. Alümina yapıya hammadde olarak katılmakta ama sinterleme sonrası diğer fazlara dönüşmektedir.

### 3.2 Alümina

$Al_2O_3$  formülüyle gösterilen alümina, alüminyumun en önemli oksididir. Alümina mühendislik malzemesi olarak seramik malzemeler arasında geniş çapta kullanılan bir malzemedir. Atomlar arası güçlü iyonik ve kovalent bağlara sahip olan alümina karakteristik özellikleri açısından yaygın olarak tercih edilir. Birkaç faza sahip olan alüminanın en kararlı fazı hegzogonal yapıya sahip olan  $\alpha-Al_2O_3$ ' dir ve korundum olarak adlandırılır. Bu faz özellikle yapısal uygulamalar için ilgi çekicidir.  $\alpha-Al_2O_3$  seramik oksitlerin en kararlısı ve en yüksek elastik modülüne sahip olanıdır. Yüksek sertliği, düşük ısı iletkenliği, asit ve alkalilere karşı dayanımı, yüksek sıcaklıklara dayanımı (ergime sıcaklığının yüksek olması) bu malzemeyi çoğu uygulamalarda çekici kılmaktadır. Alüminanın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Alüminanın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri [Munro, 1997]

Özellikler	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (>99,8)
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	3.98
Sertlik (Vickers)(GPa)	15
Ergime Noktası (°C)	2050
Elastik Modül (GPa)	416
Eğme Mukavemeti(MPa)	380
Kırılma Tokluğu ( $MPa\sqrt{m}$ )	3,5

Alüminanın bazı kullanım alanları şunlardır:

- Termometre sensorları
- Yüksek sıcaklık elektrik izolatörleri
- Elektronik altlıklar
- Aşınma dayanımı gerektiren uygulamalar
- Tüp fırın yüzeyleri

### 3.3 Zirkon

Zirkon, yaygın olarak tortul kayaç bileşenlerinde, volkanik, metamorfik ve granitik kayalarda mineral olarak bulunur ve ZrSiO<sub>4</sub> veya ZrO<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub> formülü ile gösterilir [Robinson et al, 1971].

Aşınma dayanımı ve ısı iletimi yüksek, ısı genleşmesi düşüktür. Ayrıca refrakterlik özelliği vardır. Bu özelliklerinden dolayı özellikle metal endüstrisinde kalıp yapımında kullanımı yaygındır.

Zirkon; opak veya transparan görünüme sahip ve yoğunluğu yaklaşık 4,6 gr/cm<sup>3</sup> 'dir. Gevrek bir yapıya sahip ola zirkon 7,5 Mohs sertliğinde ve kristal yapısı tetragonaldır. Zirkon, ZrO<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub> formülünden hesaplandığında teorik olarak % 67.23

ZrO<sub>2</sub> ve % 32.77 SiO<sub>2</sub> içerir. Zirkon ergimedenden ayrıştığı için gerçek bir ergime noktası yoktur.

### 3.4 Alüminyum Borat

Alüminyum boratın visker çeşidi olarak kullanımı 1989'larda başlamıştır. Şimdilerde ise alüminyum ve magnezyum matris kompozitlerde iyi mekanik özelliklerinden dolayı güçlendirici olarak tercih edilmektedir [Yao et al., 1998]

9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formülüne sahip alüminyum borate kristalografik yapı olarak müllite benzerliği ile dikkat çekmektedir. Latis parametreleri müllite benzer bir şekilde ve  $a=7,68\text{Å}$ ,  $b=15,01\text{Å}$ ,  $c=5,663\text{Å}$  yapısındadır [Wang et al.,2005].

Özellikle ticari alanda iğnemsiz tane olarak kullanılabilirler. Ayrıca alüminyum borate 1440 °C' ye ısıtıldığı zaman  $\alpha$ - alüminaya bozunduğu bilinmektedir. Hong ve Messing müllit visker oluşumu başladığı zaman 1550 °C' de şablonlu tane büyümesinin de başladığını göstermiştir ve bu yüzden şablonlu tane büyümesi gerekli olan yüksek sıcaklıklarda alüminyum boratın kararlı olup olmadığını belirlemek önem taşımaktadır [Gönenli and Messing, 2001]

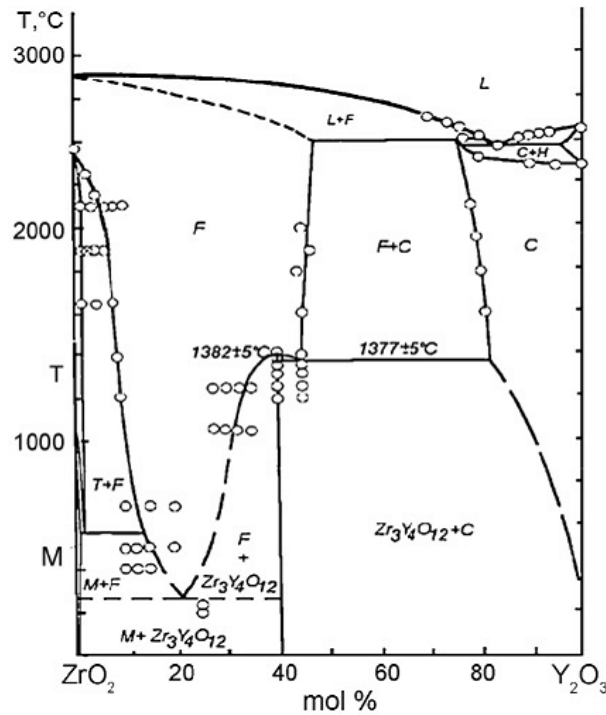
Alüminyum borat 1950 °C' de eriyen refrakter bir bileşiktir. Düşük yoğunluğu (2.94 gr/cm<sup>3</sup>), düşük termal genleşme katsayısı ( $3 \times 10^{-6}$  ile  $5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  arası) ve orta derecede mukavemeti (210 MPa ile 324MPa arası) gibi çekici fiziksel özelliklerinden dolayı önem kazanmaktadır. Alüminyum boratın termal genleşme katsayısı  $\alpha$ -alüminadan ( $8.4 \times 10^{-6}$ ) küçüktür ve müllitinkine ( $4-5.5 \times 10^{-6}$ ) çok yakındır [Öztürk, 2006].

### 3.5 Katkı Maddeleri

Chen Chang Ping ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, alüminanın mikro yapı ve yoğunluk üzerindeki etkilerini incelemek için yapıya TiO<sub>2</sub>, CaO, MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi katkıları tek olarak ya da kombine olarak ilave edilmiştir. Deneysel sonuçlar TiO<sub>2</sub> ve MnO<sub>2</sub>' in benzer özellikler gösterdiğini ve alümina içinde

çözündüğünü göstermektedir ve gelişmiş tane sınırı difüzyonuyla sinterlenmeyi hızlandırdığına inanılmaktadır. Öte yandan  $Y_2O_3$  tane büyümesini önlemiştir ve alüminanın yüksek sıcaklıklardaki dayanımını olabildiği kadar olumlu yönde etkilemiştir [Ping et al, 2008].

M Rühle ve A.G.Evans martensitik dönüşümle seramiklerin tokluğu üzerine yaptığı çalışmada t-  $ZrO_2$  polikristallerine  $Y_2O_3$ , MgO ve CaO ilaveleri katarak tokluğu incelemiştir.  $Y_2O_3$  ilavesinde tüm taneler amorf faz ile çevrelenmiştir ve  $Y_2O_3$  kararlı bir şekilde çözünerek martensitik çekirdeklenmeyi zorlaştırmıştır.  $Y_2O_3$  ilaveli kararlı zirkonyadaki kritik çatlak boyutu görece büyüktür fakat net bir şekilde belirlenememiştir. Aynı zamanda  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de  $Y_2O_3$ , t-  $ZrO_2$  içinde hem MgO hem de CaO' dan daha fazla çözünmüştür [Rühle and Evans, 1988]. Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  içinde çözünmüştür.



Şekil 3.1  $ZrO_2$ -  $Y_2O_3$  faz diyagramı [Andrievskaya, 2008].

Hiç  $TiO_2$  ilave etmeden yapılan ön çalışmada  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  gibi yüksek sıcaklıklarda bile yapının yoğunlaşmadığı gözlenmiştir. Buradan  $TiO_2$ ' in sinterleme sıcaklığını



aşağı çekerek daha düşük sıcaklıklarda daha yoğun yapılar elde etmeyi sağladığı bir şekilde anlaşılmaktadır.

Çalışmamızda yapıya sıvı faz oluşturarak sinterlemeyi hızlandırması amacıyla  $TiO_2$  ve zirkonyanın faz dönüşümünü engelleyip yapıyı kararlı kılmak aynı zamanda da yoğunlaşma sıcaklığını düşürmek amacıyla da  $Y_2O_3$  ilave edilmiştir.

### 3.6 Müllit

Müllit düşük yoğunluk, düşük termal iletkenlik, düşük termal genişmesinin yanı sıra yüksek sıcaklıklarda mükemmel mekanik özellikler sahiptir. Bundan dolayı müllit ileri seramik uygulamaları için umut vaat etmekte ve yüksek sıcaklık uygulamaları için özellikle potansiyel bir matris malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Fakat düşük kırılma tokluğu ve sinterleme aşamasında tam yoğunlaşma elde etmek için yaşanan zorluklar, bu malzemenin daha yaygın bir mühendislik malzemesi olarak kullanımını kısıtlamaktadır [Duran ve Tür, 2005].

Yapı malzemesi olarak müllit, zayıf mekanik özelliklere sahip olduğundan dolayı  $ZrO_2$ , SiC,  $Si_3N_4$  gibi malzemelerle birlikte, mekanik özelliklerini geliştirmek için kompozit olarak kullanılırlar. Gelişmiş mekanik özelliklere sahip dağılmış zirkonya içeren kompozit yapıların hem kolay hem de ucuz bir yöntem olan alümina ve zirkonun reaksiyon sinterlenme yoluyla elde edilmesi birçok kez çalışılmıştır.[Zahao et al. 2002]

Onlarca yıl müllit seramik yapısını elde etmek için çok çaba verilmiştir. Yüksek saflıkta alümina ve zirkonun katı hal sinterlemesi ile 1600 °C gibi yüksek sıcaklıklarda müllit elde edilebilmiştir. Ama son yıllarda sol-jel, hidroliz, ultrasonik sprej piroliz, hidrotermal sentez ve birlikte çökelme yöntemleri gibi diğer teknikler literatürde sıklıkla rapor edilmektedir. Bu proseslerin dezavantajları, başlangıç malzemesinin pahalı olması ve karışık üretim süreçleridir. Bu dezavantajlar büyük ölçekli endüstriyel üretimlerine uygun değildir [Liu et al. 2008].

Sentezlenme şekillerine göre iki tür müllit vardır. Bunlardan biri başlangıç tozlarının ısıtılmasıyla katı hal reaksiyonu sonucu elde edilen müllitlerdir,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  formülüyle gösterilirler ve 3/2 oranında alümina içerirler. Diğeri ise alümina silikat eriyiğinin kristalleşmesi yoluyla elde edilmektedir,  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$  formülüyle gösterilirler ve 2/1 oranında alümina içerirler. Müllitin latis parametreleri  $a=7,54 \text{ \AA}$ ,  $b=7,69 \text{ \AA}$ ,  $c=2,88 \text{ \AA}$  'dur.

Aşağıdaki tabloda müllitin fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.2 Müllitin fiziksel ve mekanik özellikleri

[Schneider et al.,2008] [Khor et al.2003]

Yoğunluk ( $g/cm^3$ )	~3.2
Sertlik (GPa)	7,4
Ergime Noktası ( $^{\circ}C$ )	~1830
Elastik Modül (GPa)	150
Mukavemet (MPa)	~200
Kırılma Tokluğu ( $MPa\sqrt{m}$ )	~2.5

### 3.7 Zirkonya

Zirkonya yüksek mukavemeti, yüksek tokluğu ve sertliği gibi özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık yapı malzemesi olarak endüstride en önemli malzemelerden biri olmuştur [Yang et al., 2007].

Saf zirkonya aynı zamanda  $Y_2O_3$ , MgO, CaO gibi kararlı oksitlerle doyurulduğu zaman mükemmel özellikler gösteren inert bir seramik malzemedir. Tetragonal kristal yapıdaki kararlı zirkonyaya yapılan ilavelerin miktarları ve tipleri, mekanik özelliklerin üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yitria bileşeni, yitria-kararlı zirkonya seramiklerinde özellikleri etkileyen en belirgin değişkendir [Şahin, 2006]. Tablo 3.3'de tetragonal ve monoklinik zirkonyanın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir [Şahin ,2006; Kubler, 1992; Sünbül, 2006; Ram and Mondal, 2003].

Tablo 3.3 Zirkonyanın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri

	m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub> (%5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	5.82	6.02
Sertlik (GPa)	~5	12,7
Eğme Mukavemeti (MPa)	~ 228	772
Elastik Modülü (GPa)	197	206
Kırılma Tokluğu (MPa. m <sup>-1/2</sup> )	~ 2	8 ±2

Zirkonyanın genel olarak kullanım alanları şöyledir;

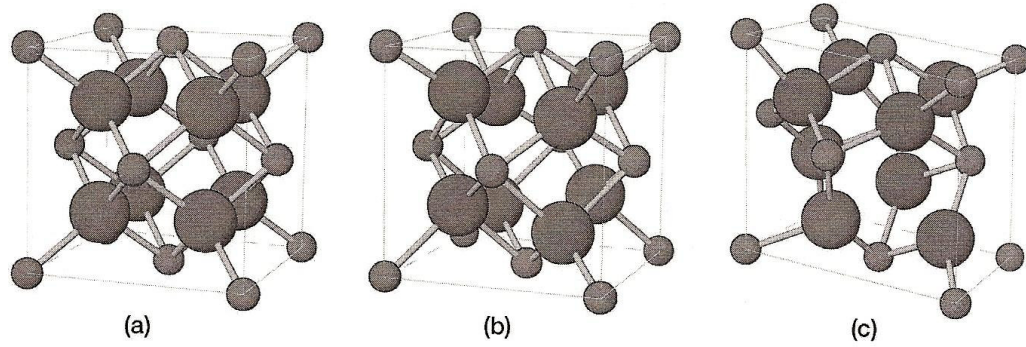
- Refrakter malzeme olarak,
- Isıtıcı eleman olarak,
- İzolasyon malzemesi olarak,
- Ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçalarında,
- Oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amaçlı yapılan seramik kaplamalarda,
- Yakıt hücrelerinde,
- Kesici aletlerin üretiminde

### 3.7.1 ZrO<sub>2</sub>' nin Kristal Yapısı

Zirkonya allotropik özellik gösteren bir seramiktir yani sıcaklık değişimi sonucu kristal kafes parametreleri değişime uğrar. Saf zirkonya üç farklı formda bulunur. 1170 °C' ye kadar monoklinik olarak kararlıdır. 2370 °C' e kadar tetragonal olarak kararlıdır ve 2370°C'den ergime sıcaklığı olan 2680 °C' e kadar kübik fazda kalır[Yang et al, 2007].

Tablo 3.4 ZrO<sub>2</sub> kristal formları ve dönüşüm sıcaklıkları [Yang et al., 2008], [Ram and Mondal, 2003]

Kristal Form	Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Geçiş Sıcaklığı (°C)
Monoklinik	5,82	<1170
Tetragonal	6,02	1170 – 2370
Kübik	6,15	2370 –2715



Şekil 3.2 ZrO<sub>2</sub>'nin değişik fazlardaki kristal yapılarının şematik gösterilişleri

a) Kübik ZrO<sub>2</sub> kristal yapısı, b) Tetragonal ZrO<sub>2</sub> kristal yapısı, c) Monoklinik ZrO<sub>2</sub> kristal yapısı [Hannink et al, 2000].

Monoklinik yapıdan tetragonal yapıya geçiş %3-5 mertebesinde hacim değişikliği içerdiğinden teknolojik uygulamalarda sorun olmaktadır. Tablo 3.5'deki değerlerden de anlaşıldığı gibi kafes hacmi giderek azalmaktadır. Bu faz dönüşümü sonucu seramik malzemeler genellikle parçalanmaktadır. Bu durumu önlemek için yapıya CaO, MgO ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi toprak alkaliler ilave edilmektedir.

Tablo 3.5 Monoklinik, tetragonal ve kübik zirkonya kafes parametreleri [Salazar et al,2006], [Alarcon et al., 2003], [Yang et al., 2008]

Monoklinik	Tetragonal	Kübik
a = 5,151A°	a = 5,099 A°	a = 5,128 A°
b = 5,203 A°	b = 5,174A°	-
c = 5,315 A°	-	-
Açı (β) = 99,19 A°	-	-

### 3.7.2 Zirkonyanın Faz Dönüşümleri

Monoklinik-tetragonal faz dönüşümü; ilk olarak yüksek sıcaklık XRD 'si kullanarak 1929 yılında Ruff ve Ebert tarafından keşfedilmiştir. Bu tarihten sonra ve özellikle son 35 yıl zarfında, bu önemli dönüşümün teorisini anlamak ve faz değişimiyle birlikte meydana gelen hacim değişikliğinin pratik önemi yüzünden bu konu üzerinde birçok teknik kullanılarak (DTA, X-Işını ve elektron difraksiyonu, optik ve elektron mikroskobu, elektriksel direnç, spektroskopi gibi) yoğun bir şekilde çalışılmıştır.

ZrO<sub>2</sub>'da tetragonal - monoklinik faz dönüşümü, difüzyonsuz martenzitik dönüşüm olarak tanımlanır. Bu da ilk olarak Wolten tarafından saptanmıştır. Bu dönüşüm difüzyonsuzdur. Atomik hareketler, atomlar arası mesafeden daha azdır ve bir kayma süreciyle çok sayıda atomun beraber hareket etmesiyle meydana gelir. [Heuer et al, 1984]. Bu gibi bir dönüşüm, fazın kimyasal bileşiminde herhangi bir değişikliğe yol açmaz ve ayrıca başlangıç fazındaki belirli kristalografik düzlem ve yönler dönüşümle oluşan fazda da mevcuttur. Böylece bu dönüşüm, sabit düzlemiyle ve yönleriyle tanımlanır [Khachaturyan et al., 1983].

t-ZrO<sub>2</sub> parçacık boyutu ve bu parçacıkların sıkıştırıldığı matris en önemli faktörlerdir. ZrO<sub>2</sub>'da kritik bir t-ZrO<sub>2</sub> parçacık boyutu belirlenmiştir. Parçacık boyutu bu kritik değeri geçtiği zaman, sürekli olarak ya da bir gerilme uygulamasıyla tetragonal-monoklinik dönüşümü meydana gelecektir. t-ZrO<sub>2</sub>, tek bir parçacık olarak serbest halde olabileceği gibi çökelti disperse fazı olarak bir matris içerisinde sıkıştırılmış halde de olabilir [Muddle et al., 1986]

Tetragonal- kübik dönüşümü ise 2370°C civarındadır ve Smith ve Clin tarafından belirlenmiştir. Bu dönüşüm difüzyonsuz ve martenzitik bir dönüşümdür. [McCmeking et al., 1980]. Bu formun kristal yapısı CaF<sub>2</sub> ile eş yapısal olup diğer birçok oksitle benzerlik göstermektedir [Tekeli et al., 2001].

### 3.8 Şablonlu Tane Büyümesi (ŞTB)

Seramik malzemelerin mekanik özellikleri arttırmanın bir yolu kompozit yapmaktır. Müllit matris için zirkonya tanelerinin ilavesinin tokluğu belirgin bir şekilde arttırdığı rapor edilmiştir [Khor et al,2003]

Anizotropik mekanik özelliklerin arttırılmasında kullanılan bir diğer yol ise şablonlu tane büyümesidir. Bu yöntem polikristalin seramik bünye içinde bulunan uzunlamasına dizilmiş şablon tanelerinin tane büyümesi yolu ile kristalografik yapıyı geliştirmesidir.

Anizotropik yapılarda kullanılan visker veya fiberler, şerit döküm, ekstrüzyon gibi kesme kuvvetleri oluşturan şekillendirme yöntemlerinde yönlenmenin elde edilebilmesi için tek kristal şablon olarak kullanılır [Duran ve Tür, 2006].

Şablonlu tane büyümesinde kullanılan şablonların kristalografik yapısı ve latis parametrelerinin, kullanılan matris yapınıniki ile benzer olması gerekmektedir. Aynı zamanda şablon kararlı bir yapıya sahip olmalıdır.

Şablon tane oluşum aşaması 3 evreden oluşmaktadır. Oluşumun ilk evresi olan yoğunlaşma esnasında çok az miktar ya da hiç şablonların büyümesi gözlemlenmez. İkinci evrede, şablon taneleri başlangıç tane büyümesi sırasında merkezden dışa doğru kayda değer bir büyüme gözlemlenir. Son aşamada ise merkezden çevreye doğru büyüme oranı şablonların kalınlaşması ve birbirini engellemesi ile azalır [Suvaci et al, 2001].

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1 Giriş

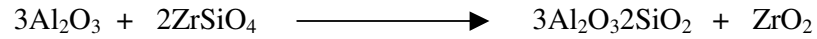
Bu bölümde altı farklı kompozisyonda üretilen müllit/ZrO<sub>2</sub> kompozitin hazırlanılışı açıklanacaktır. Bu altı farklı kompozisyon aşağıdaki gibidir. 3Y molce %3 yitria ilavesini, 6Y ise molce %6 yitria ilavesini göstermektedir.

- a) Kırılmış iğnemsli şablonlu ve 3Y ilaveli (R+3Y),
- b) Kırılmış iğnemsli şablonlu ve 6Y ilaveli (R+6Y),
- c) Kırılmamış iğnemsli şablonlu ve 3Y ilaveli (İ+3Y),
- d) Kırılmamış iğnemsli şablonlu ve 6Y ilaveli (İ+6Y),
- e) İğnemsli şablonsuz ve 3Y ilaveli (N+3Y),
- f) İğnemsli şablonsuz ve 6Y ilaveli (N+6Y),

Tüm karışımlarda şablon olarak Al-B kullanılmıştır. R+3Y ve R+6Y karışımlarında kırılmış Al-B kullanılmıştır. Al-B' ler 3 gün boyunca bilyeli değirmende öğütüldükten sonra havanda dövülerek kırılmıştır. İ+3Y ve İ+6Y karışımlarında ise kırılmamış Al-B kullanılmıştır. N+3Y ve N+6Y karışımlarında ise şablon kullanılmamıştır. Hazırlanan çamur şerit döküm yöntemiyle şekillendirilmiş ardından polimeri uçurulup sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı 50'şer derece artarak 1350°C–1600°C sıcaklık aralığındadır. Ardından XRD analizi yapılarak içinde oluşmuş tetragonal zirkonya miktarlarına bakılmış, en fazla tetragonal zirkonyanın olduğu ve numunenin en yoğun olduğu sıcaklık ve karışım tespit edilmiştir. XRD verilerinden alınan sonuçlara göre en fazla tetragonal zirkonya oluşan sıcaklık 1500°C ve en fazla tetragonal zirkonya oluşan kompozisyonlar molce %6 yitria kullanılanlardır. Bu sonuçlar doğrultusunda N+6Y, R+6Y ve İ+6Y kompozisyonlarından numuneler hazırlanmış ve elastik modülü, sertlik, tokluk testleri yapıp, mikro yapısı incelenmiştir.

## 4.2 Kullanılan Hammaddeler

Müllit/ZrO<sub>2</sub> kompozit yapısı aşağıdaki denkleme göre elde edilmiştir. Kompozit eldesinde kullanılan α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu Alcoa, (SG3000) ve ZrSiO<sub>4</sub> tozu Eczacıbaşı, (Doğa)' dan tedarik edilmiştir. Müllit/ ZrO<sub>2</sub> oluşumuna katkıda bulunmak ve sıvı faz oluşturarak sinterleme sıcaklığını düşürmek için TiO<sub>2</sub> (Merck) kullanılmıştır.



Şablon olarak alüminyum borat (9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kullanılmış ve (Shikoku Chemical Corporation)' dan tedarik edilmiştir.

## 4.3 Karışım Hazırlama

40 gr toz karışımı için kullanılan hammadde miktarları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.1 Kullanılan kompozisyonlardaki toz miktarları

	R+3Y	R+6Y	İ+3Y	İ+6Y	N+3Y	N+6Y
<b>Alümina</b>	16,044 gr	16,044 gr	16,044 gr	16,044 gr	17,29 gr	17,29 gr
<b>Zirkon</b>	19,23 gr	19,23 gr	19,23 gr	19,23 gr	20,73 gr	20,73 gr
<b>Titanyum Oksit</b>	1,08 gr	1,08 gr	1,08 gr	1,08 gr	1,176 gr	1,176 gr
<b>Yitria</b>	0,725 gr	1,45 gr	0,725 gr	1,45 gr	0,805 gr	1,61 gr
<b>Alüminyum Borat</b>	4 gr	4 gr	4 gr	4 gr	0 gr	0 gr
<b>Bağlayıcı</b>	33 gr	33 gr	33 gr	33 gr	33 gr	33 gr

Bu karışım ağırlıkça % 66 Metil Etil Keton ve % 34 Etanol içeren alkol karışımı ile birlikte 1mm çapındaki alümina bilyelerin olduğu değirmende 24 saat öğütülmüştür.



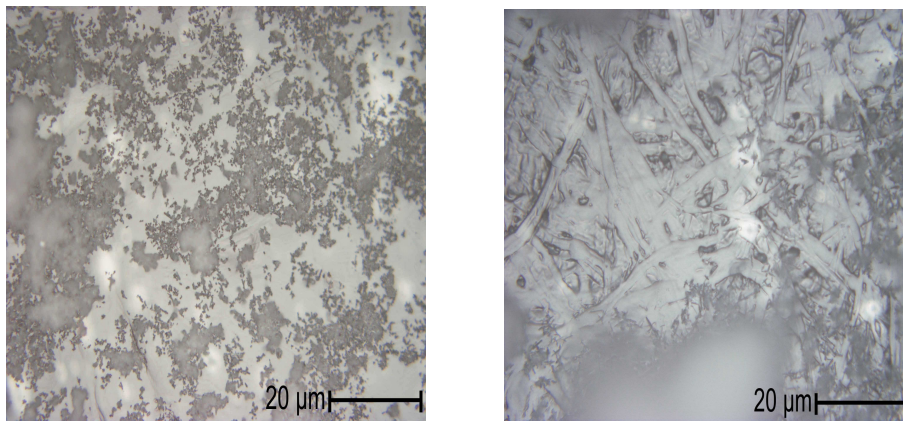
Toz ve polimer solüsyonu hacimce sırasıyla % 60 ile % 40 oranlarında hazırlanmıştır.

İçinde kırılmış Al-B( $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) şablonlar ihtiva eden “R” karışımları bilyeli değirmene konarak 24 saat öğütülmüştür. Değirmenden alınan karışım uygun viskozite kıvamına gelmesi gerektiğinden manyetik altlıklı karıştırıcıya alınmıştır. Burada yaklaşık 200 devir/dak hızla karışan çamur ortalama olarak 20 saat beklemektedir.

“İ” karışımları tozlarının hazırlanması da benzer şekildedir. “R” karışımlarından tek farkları şablonların değirmenden sonra manyetik karıştırıcıda eklenmesidir. Kırılmayan şablonlar önce bir beher içinde az bir miktar MEK/ ET karışımı ile iyice karıştırılmış ve ardından değirmenden alınan “İ” karışımına bir pipet yardımıyla ilave edilmiştir. Bunun nedeni ise şablon tanelerinin kırılmadan iğnesel olarak kalmasını sağlamaktır.

“N” karışımlarının diğer iki karışımdan farkı şablon içermemesidir. Hazırlanma şekli aynen geçerlidir.

Aşağıdaki fotoğraflarda kırılmış ve kırılmamış Al-B ( $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) parçacıkları görülmektedir.



Şekil 4.1 (a) kırılmış Al-B taneleri,

(b) kırılmamış Al-B taneleri

Şekil 4.1’de de görüldüğü gibi kırılmış şablonlar toz halinde görülürken kırılmamış şablon uzunluğu yaklaşık olarak 40-50µm dolaylarındadır.

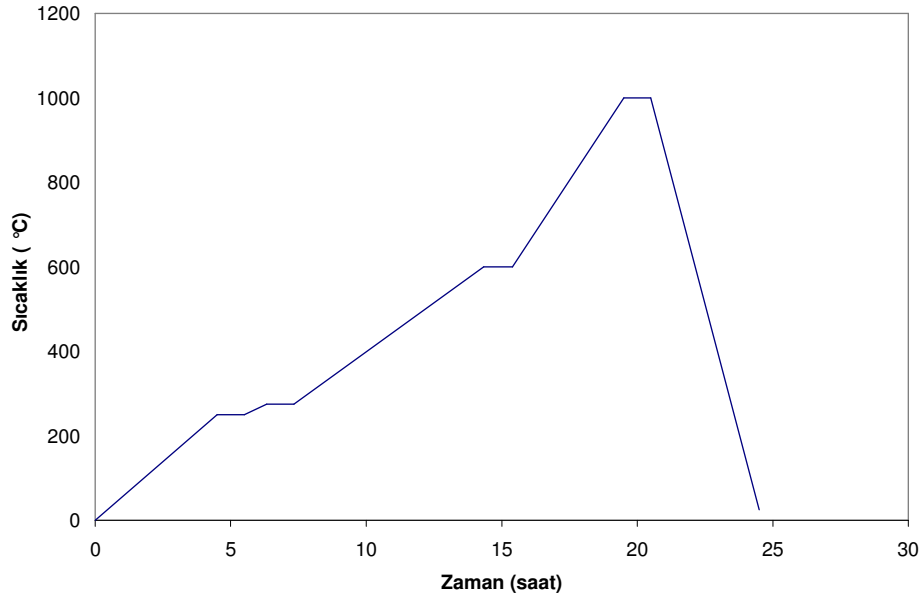
#### **4.4 Şekillendirme**

Manyetik karıştırıcıdan alınan çamur 200µ kalınlığında yaklaşık 15 cm/sn hızla cam altlık üzerine “Doctor Blade” yardımıyla şerit halinde çekilmiştir. Şerit halinde çekilen çamur oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan şerit cetvel yardımıyla kesilip, bir jilet yardımıyla cam üzerinden düzgün bir şekilde kaldırılarak 4 cm x 4 cm ebadında yaklaşık 75–80 tabaka alınarak üst üste istiflenmiştir. İstiflenme tüm tabakalar döküm yönleri aynı yöne bakacak şekilde yapılmıştır.

4 cm x 4 cm ebadında üst üste istiflenen şeritler 40 MPa ‘da 4 dakika boyunca tek yönlü basma uygulayan pres ile preslenmiştir. Preslenen numuneler döküm yönüne dik dikdörtgen çubuklar elde etmek üzere kesilmiştir.

#### **4.5 Bağlayıcı Uzaklaştırma**

Çubuklar halinde kesilen numuneler, polimerlerini uçurmak amacıyla ön ısıtma işlemine tabii tutulmuştur. Ön ısıtma işlemini sonrasında kuru zımpara yapılacağından polimeri uçurmak için gerekenden daha yüksek sıcaklık olan 1000°C’ ye kademeli olarak çıkılmış ve her sıcaklık artışında 1 saat beklenmiştir. Soğutma hızı ise 100 °C/saat’tir. Bağlayıcı uzaklaştırma rejimi grafik olarak aşağıda görülmektedir.



Şekil 4.2 Bağlayıcı uzaklaştırma zaman-sıcaklık grafiği

## 4.6 Sinterleme

Bağlayıcı uzaklaştırıldıktan sonra çubuklar boylamasına üzerlerine yük konularak Elite Marka fırında 5 °C /dak'lık ısıtma hızında sinterleme sıcaklığına kadar çıkılıp 4 saat bekletilmiş ve 10 °C /dak'lık soğutma hızıyla oda sıcaklığına kadar düşülerek sinterlenme işlemi tamamlanmıştır.

## 4.7 Ölçümler İçin Numune Yüzeyi Hazırlama

Güvenilir test sonuçları alabilmemiz için numune yüzeylerimizin birbirine paralel ve pürüzsüz olması gerekmektedir. Paralel olmasının nedeni elastik modülü ölçümü sırasında uygulanan şiddet sonucunda alınan frekans değerinin numunenin her yerinde aynı ve doğru olması gerektiğinden; pürüzsüz olması ise kırma testi sırasında doğru sonuç alabilmek için numunelerin yüzeylerinde herhangi başka bir gerilme olmaması gerektiği ve uygulanan sertlik ölçümü sırasında daha net görüntü alabilmek içindir.

Kırma testi ve elastik modülü ölçümü için tüm numuneler sırasıyla 120, 500, 800 ve 1200'lük SiC zımparalar ile zımparalanarak paralelleştirilmiş ve yüzey

pürüzleri giderilmiştir. Sertlik testi ve mikro yapı analizi için numuneler daha sonra 2000 ve 2400' lük zımparalar ile parlatılmıştır.

## **4.8 Karakterizasyon**

### **4.8.1 Mikro Yapı Analizi**

Üretilen numunelerin mikro yapısal karakterizasyonu, Philips XL 30 S FEG Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu EDS ünitesine sahiptir ve ikincil elektron (SEI) ile geri saçılmalı elektron (BEI) görüntüleme metotlarında çalışabilmektedir.

#### **4.8.1.1 SEM İçin Numune Hazırlama**

2400 seviyesine kadar parlatılan numuneler 10 °C/dak' lık ısıtma hızında 1425 °C'ye ısıtmak ve bu sıcaklıkta 45 dakika tutmak suretiyle ısı olarak dağlanmış. Numunelerde çatlakın izlediği yolu görebilmek için Vickers darbe cihazı kullanılarak 5, 10 ve 20 kg ağırlıklarında mikro sertlik uygulanmıştır. Numune yüzeyindeki iletkenliği sağlayabilmek için KOLARON SC 7610 marka Sputter Coater kaplama cihazı kullanılarak 10mA akımla 3 dakika süresince altın kaplama yapılmıştır.

#### **4.8.1.2 X-Işınları Difraksiyonu Analizi**

Üretilen numunelerin fazları, X-ışını difraksiyon analiz yöntemiyle XRD-D/max-2200, Rigaku Difraktometresi ve  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,5405^\circ\text{A}$ ) kullanılarak tespit edilmiştir. Diğer şartlar aşağıda verilmiştir.

Tüp Voltajı: 40 kV

Tüp Akımı: 30 May

Adım Aralığı: 0.02°

Tarama Aralığı: 20°–70°

Tarama Hızı: 2 °/dak

## 4.9 Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen tüm numunelerin yoğunlukları 3 farklı yöntemle ölçülmüştür. Bunlar;

1. Arşimet Prensibi
2. Dikdörtgen Prizma Şeklindeki Numune Ağırlığının Hacme Bölünmesi
3. Helyum Piknometre

Arşimet prensibine göre yoğunluk ölçümü yapılırken önce numunelerin 0,1 mg hassasiyetli terazide kuru ağırlıkları alınmıştır. Kuru ağırlıkları alınan numuneler saf su içinde vakum ortamında 15 dakika bekletilerek bulunan açık gözeneklerin dolması sağlanmıştır. Bunun amacı açık gözeneklerin yoğunluk ölçümünü etkilemesini engellemektir. Vakum ortamından alınan numunelerin, ıslak bir kâğıt ile üzerindeki fazla su miktarı alınarak, yaş ağırlıkları ölçülmüştür. Burada kullanılan nemli kâğıt numune gözeneklerindeki suyu da emmesi için fazla kuru olmamalı aynı zamanda numune üzerindeki fazla suyu alamayacak kadar yaş olmamalıdır.

Yaş ağırlıkları da alınan numuneler son olarak sıvı içerisinde askıda kalacak şekilde tekrar tartılmış ve sıvıdaki ağırlıkları da alınmıştır. Burada sıvı ortam olarak saf su kullanılmıştır.

Kuru, yaş ve sıvıdaki ağırlıkları alınan numunelerin yoğunlukları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$Yoğunluk = \frac{Katının\ kuru\ ağırlığı}{Katının\ ıslak\ ağırlığı - Katının\ sıvıdaki\ ağırlığı} \times Sıvının\ yoğunluğu \quad 4.1$$

Numunelerimizin ne kadar yoğunlaşıp yoğunlaşmadığı hakkında % görelî yoğunluk hesabı yaparak fikir edinebiliriz.

$$\%Görelî\ Yoğunluk = \frac{Sinterleme\ sonrası\ ölçülen\ parçanın\ yoğunluğu}{Malzemenin\ teorik\ yoğunluğu} \times 100 \quad 4.2$$

## **4.10 Mekanik Özelliklerin İncelenmesi**

### **4.10.1 Giriş**

Bu kısımda daha yoğunluk ve X-ışını verilerinden alınan sonuçlar doğrultusunda belirlenen N+6Y, R+6Y, İ+6Y kompozisyonlarından hazırlanan numunelerin mekanik özellikleri incelenmiştir.

### **4.10.2 Elastik Modül Ölçümü**

3 ayrı karışım için hazırlanan bütün numunelerin elastik modül değerleri ölçülmüştür. Elastik modülü ölçümünde kullanılan çubuk şeklindeki numunelerin ortalama boyutları sırasıyla en x kalınlık x yükseklik olarak 4,7mm x 3,0mm x 33,2mm' dir. Elastiklik modülünün bulunmasında ASTM C1259-94 yöntemi ve bu yöntemeye uygun çubuk şeklindeki numuneler kullanılmıştır. Numuneler testler öncesi yüzeyleri paralel olacak şekilde zımparalanmıştır. Ölçümler rezonans frekans metodu kullanan Grindo-Sonic MkV cihazı ile yapılmıştır.

### **4.10.3 Vickers Sertlik Ölçümü**

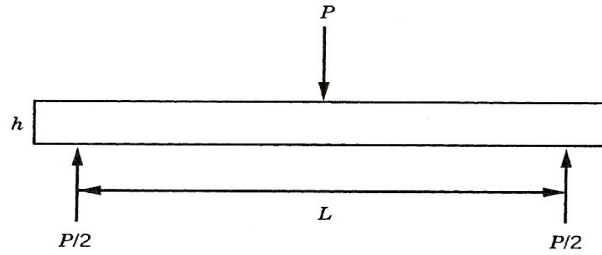
Hazırlanan numunelere 1 kg (9.8 N) yük kullanılarak yapılan çentik izlerinden ölçümler alınmıştır. Her kompozisyon için 8 ayrı numune alınmış ve her kompozisyona toplam 16 kez yük uygulanarak sertlik ölçümü alınmıştır. Bu ölçümler için Instron Wolpart Testor 2100 marka mikro sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır.

### **4.10.4 Mukavemet Ölçümü**

Mukavemet ölçümleri için numuneler en az 1,5 x 2 x 35 mm boyutları korunacak şekilde üretilmiştir. Numunelerin mukavemet ölçümleri ASTM C1161-90 standardına uygun bir şekilde yapılmıştır.

Mukavemet değeri, köşelerine pah atılmış çubuk şeklindeki numunenin kenarlarından eşit uzaklıkta konulan desteklerle beraber numunenin tam orta noktasına yük uygulanarak kırılması sonucu bulunur. Deney şematik olarak Şekil 4.3' de gösterilmiştir.

Ölçümlerde Instron 5569 model test cihazı kullanılmış ve ayaklar arası mesafe 25 mm, çene ilerleme hızı 0.25 mm/dk. olarak ayarlanmıştır. Üç nokta eğme işleminde kullanılan yük hücresi (load cell) 500 kg (5000N)'dur.



Şekil4.3 3 nokta eğme deneyi şematik gösterimi

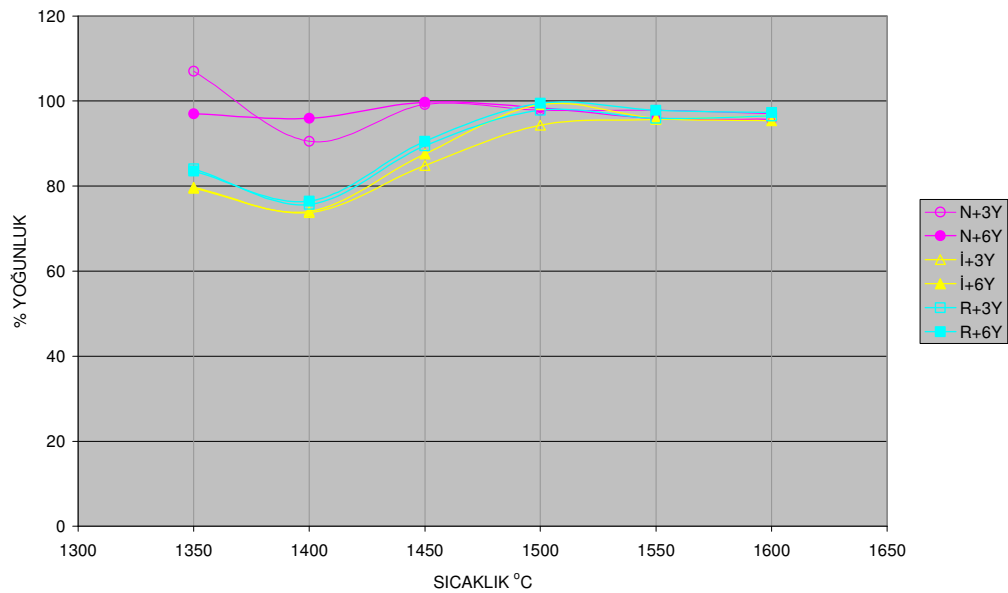
#### 4.10.5 Çentikli Eğme Mukavemet (ISB) Tokluğu Ölçümü

Çentikli eğme mukavemeti metodunda Chantikul ve arkadaşlarının yaptığı çalışma temel alınmıştır [Chantikul et al, 1981]. Çentik uygulamasına geçilmeden önce numunelerin geniş yüzeylerinden biri parlatılmıştır, kenarları yuvarlatılmıştır ve çentik izinin dışındaki herhangi bir gerilmeden kaynaklanabilecek pürüzler giderilmiştir. Her bir yük için ortalama üç ayrı numune hazırlanmıştır. Vickers çentik uygulaması hazırlanan numunelere sırasıyla 10, 20, 50, 100, 200 ve 300 N yüklerinde numunelerin parlatılmış yüzeyinin ortasına gelecek şekilde uygulanmıştır. Çentik uygulaması tamamlanan numuneler çentik izi aşağıya gelecek şekilde universal test cihazında (Instron 5569 Model), iki destek arasındaki mesafe 25 mm, çene ilerleme hızı (0.25 mm/dak.) sabit tutularak üç nokta eğme testi yapılmıştır. Numuneler kırıldıktan sonra (özellikle düşük çentik yüklerinde) kırılmanın çentik yükünden gerçekleşip gerçekleşmediği kontrol edilmiştir.

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR

### 5.1 Sinterleme Sıcaklığı ve Yoğunluk Sonuçları

Tüm karışımlardan numuneler hazırlanmış ve sinterleme sonrası hem He Piknometre ile hem Teorik Yoğunluk hesabı ile hem de Arşimet prensibine göre ayrı ayrı yoğunlukları alınmıştır. Sıcaklıklara göre karışımların yoğunluk değerleri Şekil 5.1’ de verilmiştir. Şekildeki yoğunluklar Arşimet Prensibine göre hesaplanmıştır



Şekil 5.1 Tüm kompozisyonların yoğunluk değerleri

Şekil 5.1’de 1350 °C için N+3Y numunesinin yoğunluğunun %100’den daha yüksek çıkmasının nedeni alüminanın henüz müllite dönüşmemesinden kaynaklanmaktadır.

Daha önce Sünbül tarafından yapılan ve MgO içeren çalışma ile karşılaştırıldığında  $Y_2O_3$  ilavesinin yoğunluk üzerinde arttırıcı bir etkisi olduğu net bir şekilde görülmektedir. MgO içeren N numunelerinin ortalama yoğunlukları  $3,55 \text{ gr/cm}^3$  iken  $Y_2O_3$  içeren N numunelerinin ortalama yoğunlukları  $3,64 \text{ gr/cm}^3$  e çıkmıştır. Benzer şekilde İ numuneleri yoğunlukları  $3,52 \text{ gr/cm}^3$ ’den  $3,68 \text{ gr/cm}^3$ ’e ve R numuneleri yoğunlukları da  $3,57 \text{ gr/cm}^3$ ’ den  $3,67 \text{ gr/cm}^3$ ’ e artış göstermiştir.

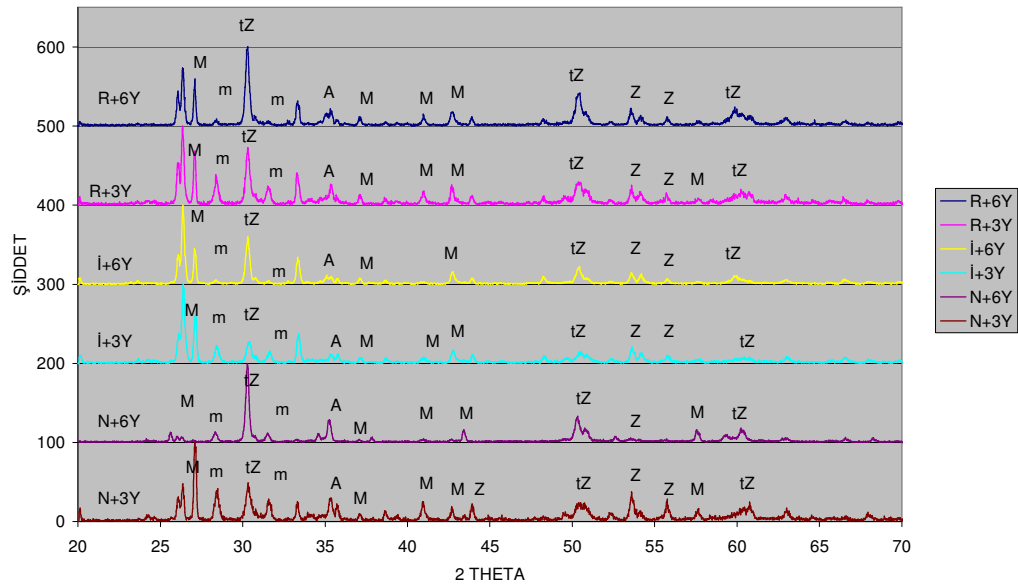


Bu durum  $Y_2O_3$  ilavesinin yoğunluğu  $MgO$ ' dan daha fazla arttırdığını net bir şekilde göstermektedir.

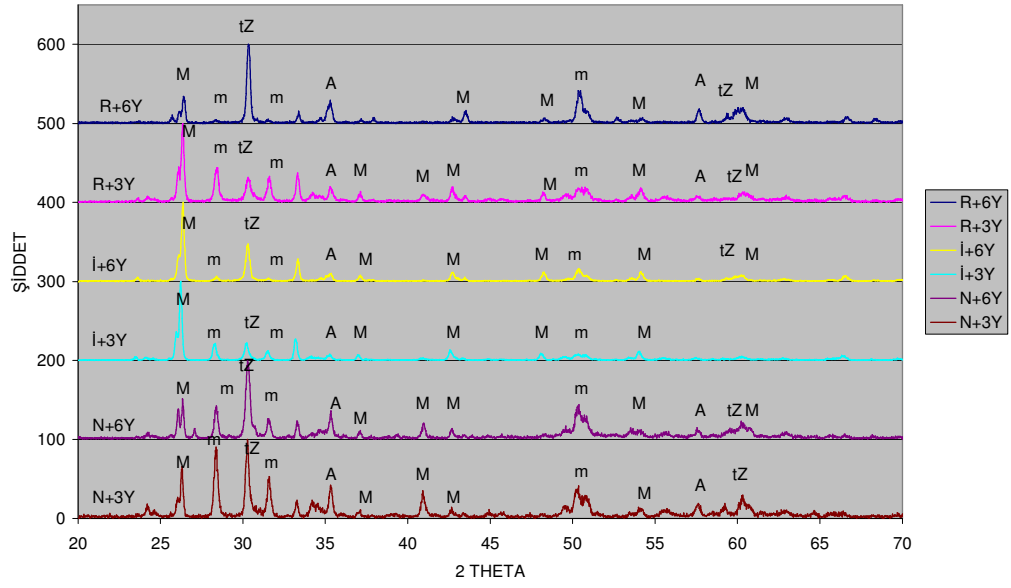
Şekil 5.1' den de görüldüğü gibi her kompozisyon için geçerli olabilecek en yüksek yoğunluk değerleri  $1500^{\circ}C$ ' den alınmıştır. Alınan XRD değerlerine göre oluşan tetragonal zirkonya miktarı en fazla olan karışım ve sıcaklığa karar verilip çalışmamızın geri kalanına belirlediğimiz kompozisyonlar ile devam edeceğiz.

## 5.2 XRD Verilerinin Değerlendirilmesi

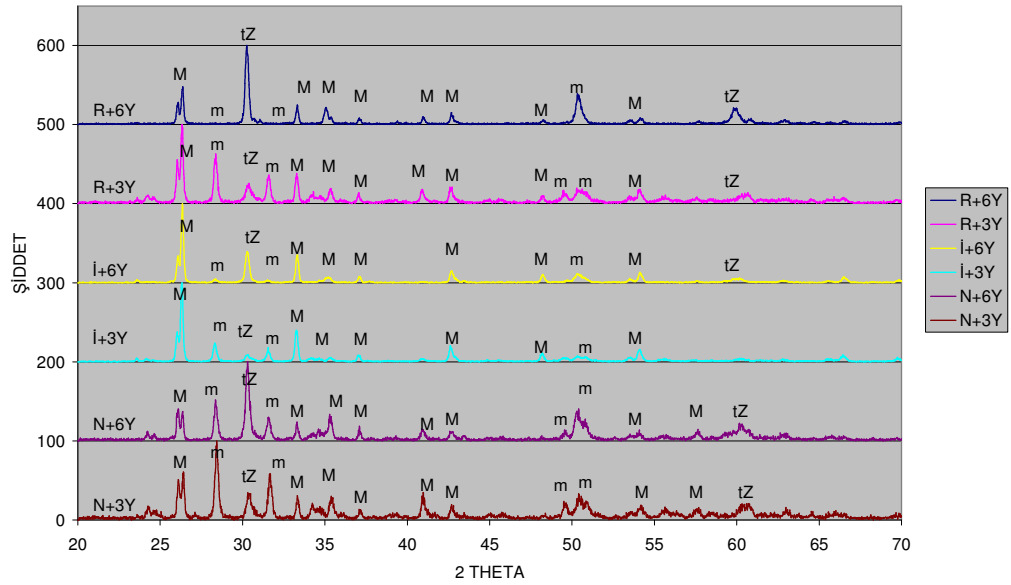
6 ayrı kompozisyon ve 6 ayrı sıcaklık için hazırlanan numuneler X ışına analizine tabi tutulmuştur. Bu analizlerden alınan verilere oluşan en fazla t- $ZrO_2$  miktarı ve en yüksek yoğunluk için hangi sıcaklığın gerekli olduğu belirlenmiştir.



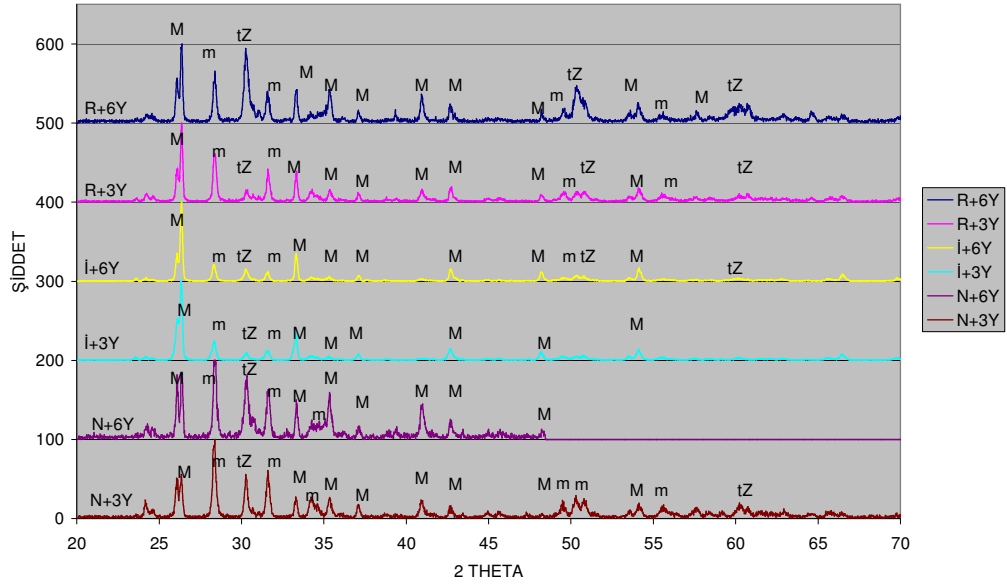
Şekil 5.2  $1400^{\circ}C$ ' de tüm kompozisyonların XRD grafikleri



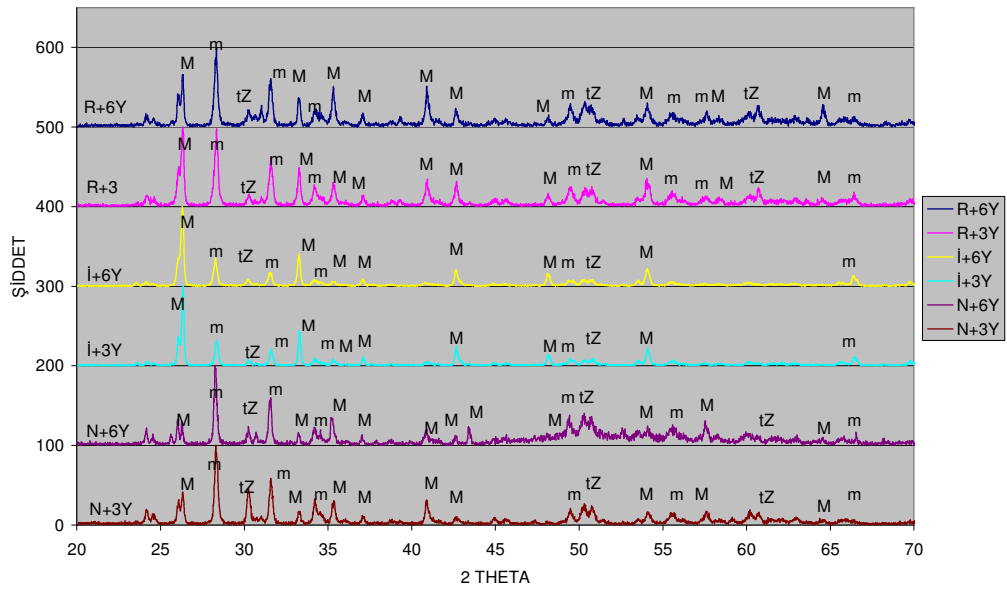
Şekil 5.3 1450 °C' de tüm kompozisyonların XRD grafikleri



Şekil 5.4 1500 °C' de tüm kompozisyonların XRD grafikleri



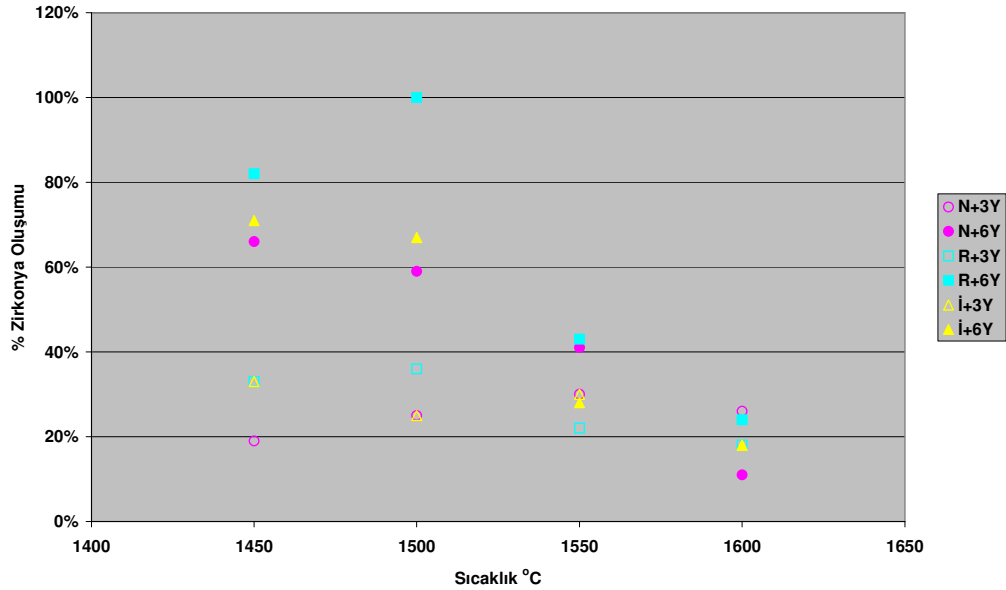
Şekil 5.5 1550 °C' de tüm kompozisyonların XRD grafikleri



Şekil 5.6 1600 °C' de tüm kompozisyonların XRD grafikleri

1500 °C' ye kadar olan sıcaklıklarda bünyede hala alümina ve zirkon görülmektedir. Bu reaksiyonun henüz tamamlanmadığının bir göstergesidir. 1500 °C' de ise yapıda sadece müllit, tetragonal zirkonya ve monoklinik zirkonya bulunmaktadır. Molce %6  $Y_2O_3$  ilaveli kompozisyonlarda tetragonal zirkonya

miktarı daha fazladır. Şekil 5.2' de XRD verilerinden alınan bilgilere göre oluşan % t-ZrO<sub>2</sub> miktarı verilmiştir.



Şekil 5.7 XDR verilerinden alınan % t-ZrO<sub>2</sub> miktarı

Reaksiyon 1500 °C' ye kadar tamamlanmadığı için 1350 ve 1400 °C' ler ölçümlerde dikkate alınmamıştır fakat 1450 °C' de reaksiyon tamamlanmamış olmasına rağmen ölçülebilir seviyede tetragonal zirkonya oluşmuştur. Şekil 5.2' den de görüldüğü gibi en fazla tetragonal zirkonya değerleri molce %6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren kompozisyonlarda ve 1500 °C' dedir, fakat sıcaklığın artışıyla bu değerler düşmüştür. Bunun nedeni sıcaklığın artışıyla zirkonyanın tetragonal formdan monoklinik forma dönüşmesidir.

Bu sonuçlar doğrultusunda mekanik testler için N+6Y, R+6Y ve İ+6Y kompozisyonları belirlenmiş ve çalışmada mekanik testler için numuneler hazırlanmıştır.

### 5.3 Elastik Modül Sonuçları

Aşağıdaki grafikte N+6Y, R+6Y ve İ+6Y kompozisyonları için elastik modülü değerleri gösterilmiştir. Şerit döküm yönteminde sıcaklık ve nem gibi ortam

şartlarının numuneler üzerinde etkisi büyüktür. Bu yüzden alınan mekanik değerler dökümden döküme farklılık göstermektedir. Bundan dolayı her bir numunenin elastik modülü değeri de farklılık göstermektedir. Kompozisyonların ortalama değerlerini almak bize elastik modülü hakkında bilgi verecektir.

Tablo 5.1’de kompozisyonların ortalama elastik modülü değerleri verilmektedir.

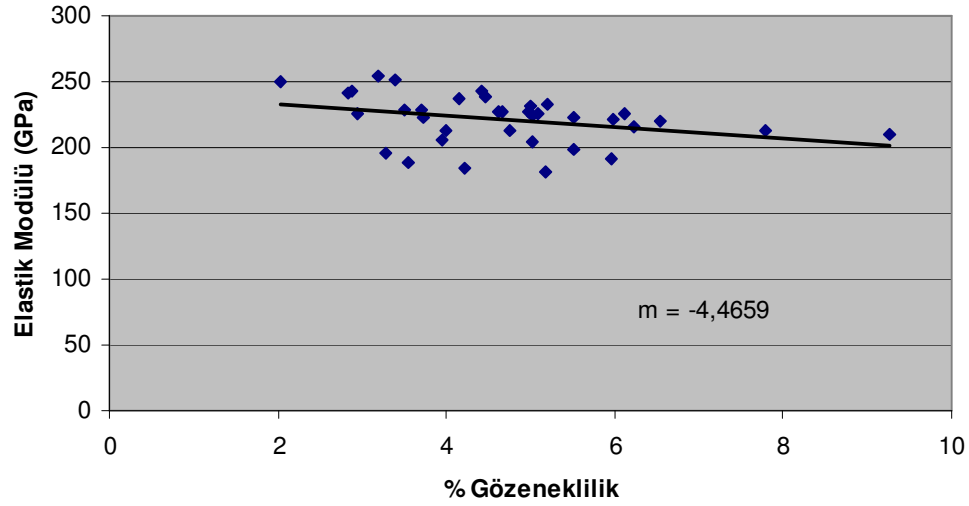
Tablo 5.1 Numunelerin ortalama elastik modül değerleri

<b>Kompozisyon</b>	<b>Elastik Modülü (GPa)</b>
N+6Y	196 ± 11
R+6Y	212 ± 19
İ+6Y	219 ± 35

Tablo 5.1 değerlerinden de görüldüğü üzere yönlenme miktarı arttıkça elastik modülü değeri de artış göstermektedir. İ+6Y kompozisyonunda şablonlar kırılmadığı için (001) düzleminde R+6Y kompozisyonuna göre daha iyi bir yönlenme sağlamıştır ve elastik modülü de daha yüksek çıkmıştır. R+6Y kompozisyonunda kırılmış ve N+6Y kompozisyonunda hiç şablon bulunmadığı için taneler anizotropik bir şekilde dizilmiştir.

Sünbül tarafından yapılan çalışmada elde edilen elastik modülü değerleri yitria ilavesi ile N ve R karışımlarında artmıştır. İ kompozisyonunda ise önemli bir katkı sağlamamıştır. Şablon içermeyen N karışımı için 148 GPa’dan 196 GPa’ya, kırılmış şablon içeren R karışımı için 188 GPa’dan 212 GPa’ya çıkmıştır.

Bununla beraber elastik modülü bölüm 2.1’ de de söylendiği gibi gözenekliliğe de bağlı bir büyüklüktür. İ+6Y kompozisyonunda şablonların etrafında oluşan müllit tanelerinin yapmış olduğu küçük açılar bile gözenekler oluşmaktadır ve bu durum da elastik modülünü düşürmektedir. Gözeneklilik - Elastik Modülü ilişkisi aşağıdaki grafikte görüldüğü gibidir.



Şekil 5.8 İ+6Y kompozisyonu için Gözeneklilik- Elastik Modülü grafiği

Şekil 5.8 'den de görüldüğü gibi eğim 4,5 civarındadır. Bu durum çalışmamızda hazırlanan numunelerin denklem 2.1'e ( $E = E_0 (1 - bP)$ ) uygunluğunu göstermektedir.

## 5.4 Eğme Mukavemeti Sonuçları

N+6Y kompozisyonundan 9, R+6Y kompozisyonundan 8 ve İ+6Y kompozisyonundan 12 adet numune eğme mukavemeti testine tabi tutulmuştur. Numunelerin ortalama mukavemet değerleri Tablo 5.2' de verildiği gibidir.

Tablo 5.2 Üretilen numunelere ait ortalama mukavemet değerleri

Kompozisyon	Ortalama Eğme Mukavemeti (MPa)
N+6Y	253 ± 60
R+6Y	261 ± 135
İ+6Y	230 ± 110

Tablo 5.2 değerlerinden de grldği gibi şablon ve tanelerin düzensiz yerleşimi mukavemet değerini arttırmaktadır. Bunun nedeni mikro yapıda tane boyutu küçüldükçe özür boyutunun da küçülmesidir. Özür boyutu küçülmesi tokluk artışı sağlanmaktadır. Tokluk artışı ile mukavemeti artmaktadır. şerit döküm yönteminde ortam şartlarının etkisi alınan mukavemet değerlerinin geniş bir yayılım göstermesinden de anlaşılmaktadır.

$$\sigma = \frac{K}{Y\sqrt{\pi.a}} \quad (5.1)$$

Denkleimde,

$K$  = Malzemenin kırılma tokluğu ( $MPa\sqrt{m}$ ),  
 $\sigma$  = Malzemeye uygulanan gerilme (MPa),  
 $a$  = özür boyutu (m),  
 $Y$  = Geometri faktörü.

Özür boyutunun azalması denklem 5,1'den de grldği gibi mukavemeti arttırmaktadır. Ayrıca yönlenmenin artması mukavemet artışını olumsuz yönde etkilemiştir.

Yitria ilavesi mukavemet değerleri üzerine elastik modlndekine benzer etki göstermiştir. Sünbül tarafından yapılan çalışmadaki değerler ile karşılaştırdığımızda N ve R kompozisyonlarında artış sağlanırken İ kompozisyonunda ise düşüş gözlenmiştir. şablon içermeyen N karışımı için 175 MPa'dan 253 MPa'ya, kırılmış şablon içeren R karışımı için 241 MPa'dan 261 MPa' ya çıkmıştır. İ kompozisyonunda 298 MPa' dan 230 MPa' ya düşmüştür. Bu düşüşün nedeni ortalama yoğunluğun diğer karışımlardan daha düşük olmasına bağlı olabilir.

## 5.5 Vickers Sertlik Sonuçları

N+6Y, R+6Y ve İ+6Y kompozisyonlarından 8'er tane numune Vickers sertlik testi için hazırlanmıştır ve 10 N' luk yük uygulanmıştır. Her kompozisyona toplam 16 kez yük uygulanmıştır. Ortalama sertlik değerleri Tablo 5.3 görülmektedir.

Tablo 5.3 Numunelere ait ortalama Vickers sertlik değeri

Kompozisyon	Vickers Sertlik
N+6Y	9,00 ± 1
R+6Y	9,53 ± 0,4
İ+6Y	9,40 ± 0,8

Tablo 5.3'den de anlaşıldığı gibi içinde şablonlu tane bulunduran kompozisyonlar daha yüksek değer vermiştir. Buna göre alüminyum borat şablon tanesi bulunduran kompozisyonlar kendi içlerinde değerlendirirsek, çok iyi yönlenmiş İ+6Y ve rasgele yönlenmiş R+6Y kompozisyonlarının sertliklerine bakacak olursak, yönlenmenin sertliğe olumlu yönde katkısı olduğu söylenemez.

Sünbül tarafından yapılan MgO katkılı çalışmada tüm kompozisyonların sertlik değerleri daha düşüktür. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile sertlik N kompozisyonlarında 4,7 GPa' dan 9 GPa' ya, R kompozisyonunda 7,5 GPa' dan 9,53 GPa' ya ve İ kompozisyonunda ise 7,5 GPa 'dan 9,4 GPa 'ya artış göstermiştir. Alınan sertlik değerlerinden de anlaşıldığı gibi yitria toklaştırılmış zirkonyanın sertlik üzerindeki etkisi oldukça fazladır.

## 5.6 Çentikli Eğme Mukavemet (ISB) Tokluğu Sonuçları

Daha önce yapılan çalışmada çatlak boyuna bağlı tokluk ölçümünde yaşanan zorluk ve tokluk alınmamasından dolayı bu çalışmada tokluk ölçümü için çatlak boyuna bağlı olmayan çentikli eğme mukavemeti (ISB) tokluğu yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemde çentikli eğme mukavemetinden alınan mukavemet değerleri, elastik



modülü değerleri, Vickers sertlik değerleri ve uygulanan yük aşağıdaki denklemde kullanılarak tokluk değerleri bulunmuştur.

$$K_c = \eta \left[ (E/H)^{1/8} (\sigma_f P^{1/3})^{3/4} \right] \quad (5.2) \text{ [Lawn, 1993]}$$

Denklem 5.2' ye göre;

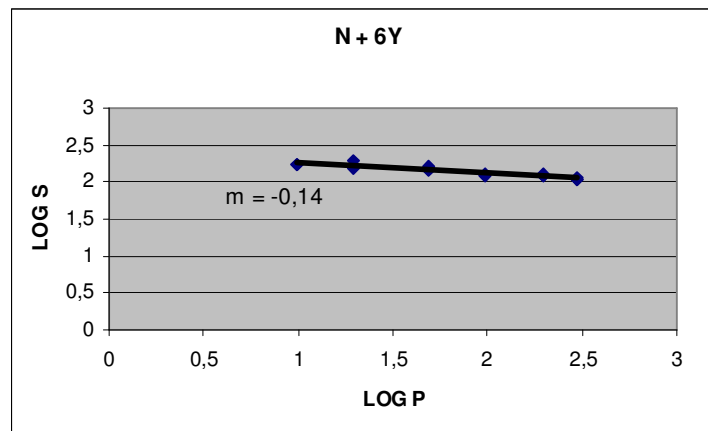
$$K_c \propto \sigma P^{1/3} \quad 5.3$$

Buradan;

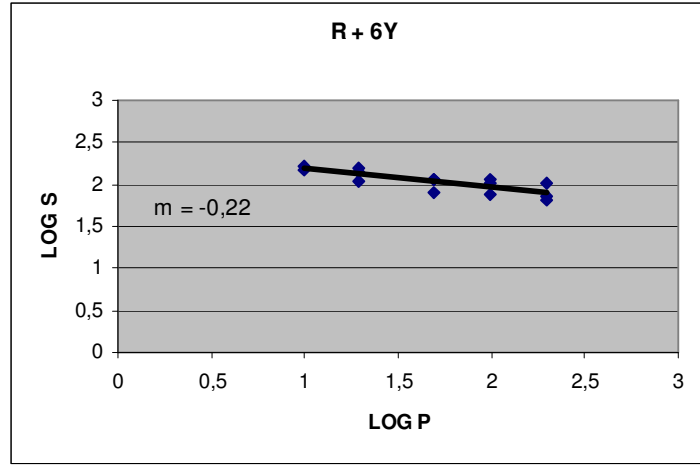
$$\sigma \sim P^{-1/3} \quad 5.4$$

$$\log \sigma \sim -1/3 \log P \quad 5.5$$

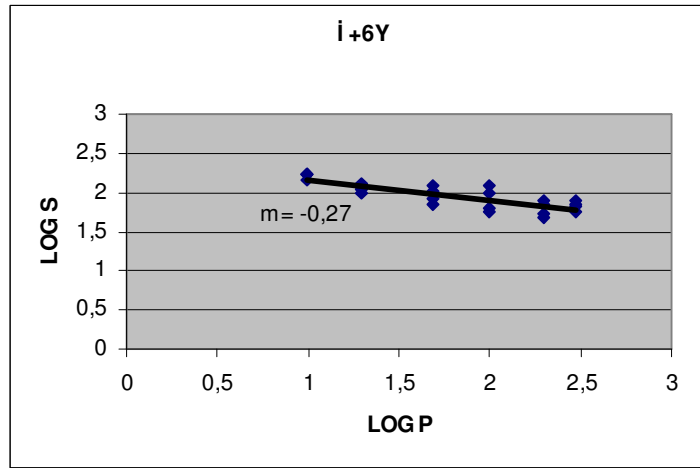
Denklem 5.2' nin grafiği çizilecek olursa eğim  $-1/3$  olacaktır. Eğimin bu değerden daha büyük çıkması tokluk artışı olduğunu göstermektedir. Tüm kompozisyonlar için bu grafikler Şekil 5.9 gösterilmiştir.



(a)



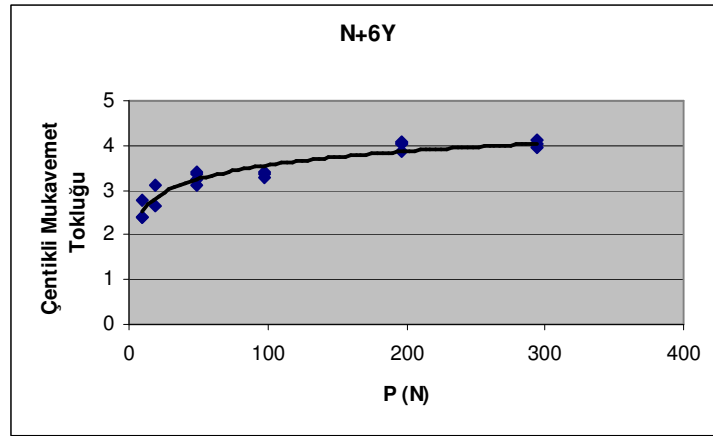
(b)



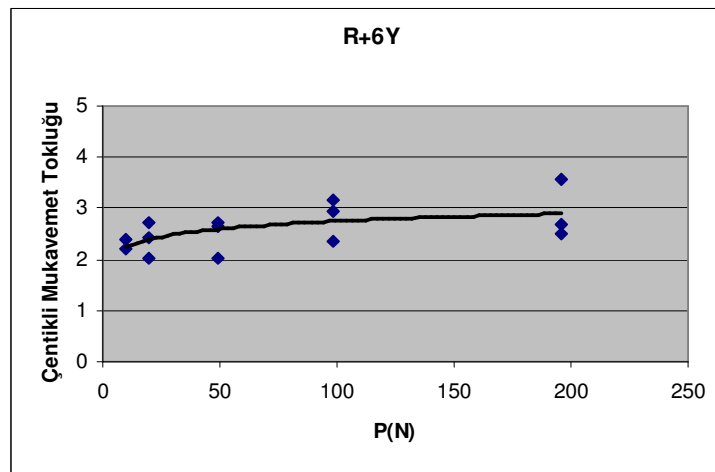
(c)

Şekil 5.9 Uygulanan çentik yüküne bağlı üç nokta eğme mukavemet grafikleri.

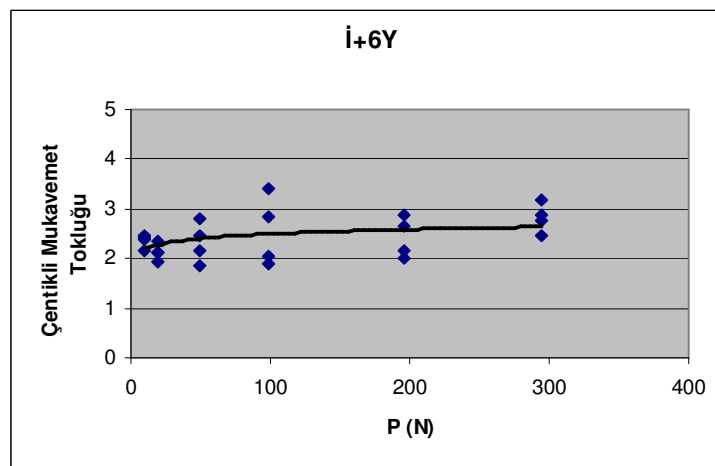
Şekil 5.9 grafiklerinden de görüldüğü gibi eğim tüm kompozisyonlarda  $-1/3$  değerinden büyüktür. Bu bize tüm kompozisyonlarda bir tokluk artışı olduğunu göstermektedir. N+6Y kompozisyonunda bu değer  $-0,1397$ , İ+6Y kompozisyonunda  $-0,2652$  ve R+6Y kompozisyonunda  $-0,2241$ 'dir. Değerlerden de anlaşıldığı gibi en fazla tokluk artışı hiç şablon içermeyen N+6Y kompozisyonunda, en az artış ise İ+6Y kompozisyonunda olmuştur. Benzer şekilde Şekil 5.10' deki çentikli eğme mukavemeti tokluğu - uygulanan yük grafiklerinden de en az artışın İ+6Y kompozisyonunda olduğu görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil5.10 Çentikli eğme mukavemeti tokluğu sonuçlarının uygulanan yük artışı ile değişimi

Denklem 5.2' ye göre malzemelerin döküm yönüne dik uygulanan yüklere göre toklukları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 5.4 Uygulanan yüke göre çentikli mukavemet tokluk değerleri

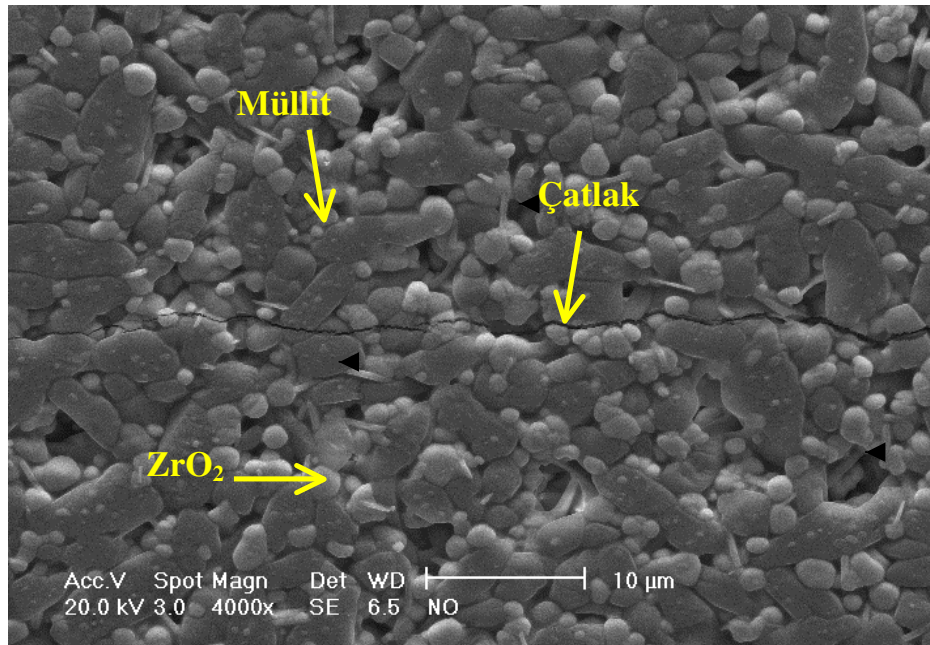
Uygulanan Yük (N)	Çentikli Mukavemet Tokluğu (MPa. m <sup>-1/2</sup> )		
	N+6Y	R+6Y	İ+6Y
10	2,52	2,29	2,36
20	2,87	2,40	2,13
50	3,28	2,46	2,31
100	3,34	2,82	2,54
200	3,99	2,91	2,42
300	4,03		2,83

Tablo 5.4' den de görüldüğü gibi çentikli mukavemet tokluğu uygulanan yük arttıkça artmaktadır. Burada uygulanan yük arttıkça tokluk arttırma mekanizmaları devreye girmesiyle tokluk artışı sağlanmıştır. Tokluk arttırmada tetragonal zirkonyanın önemli bir etkisi olmamıştır. Tetragonal zirkonya oluşan çatlağın enerjisine dayanamayıp kırılmıştır. Eğer tetragonal zirkonyanın etkisi olsaydı tokluk daha yüksek değerlerde olacaktı.

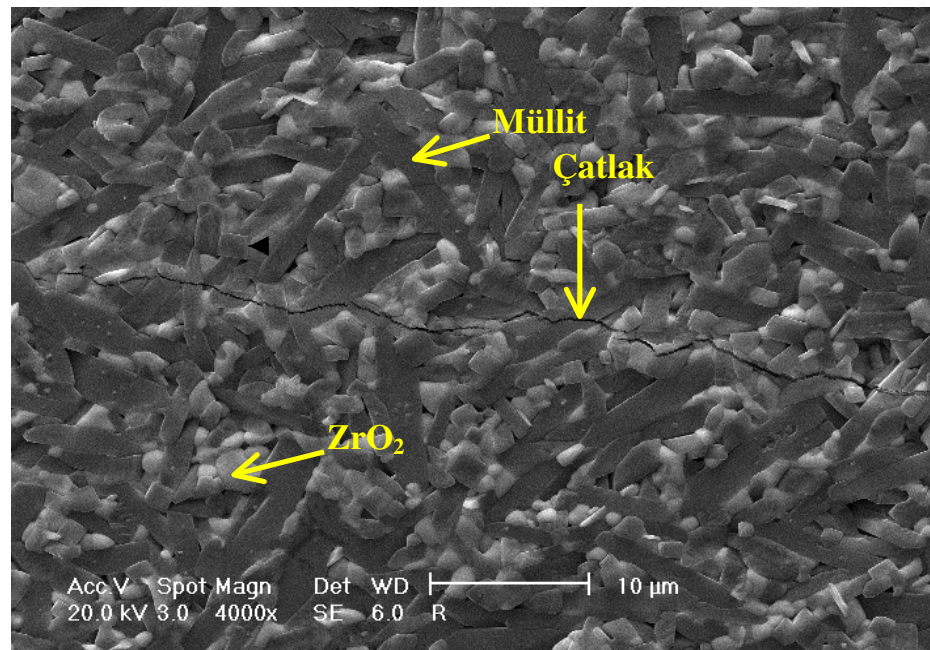
## 5.7 Mikro Yapı Analizi Sonuçları

Numuneler bölüm 4.8.1.1'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Kırılmamış alüminyum borat içeren İ+6Y, kırılmış alüminyum borat içeren R+6Y ve alüminyum borat içermeyen N+6Y numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.11' de görüldüğü gibidir.

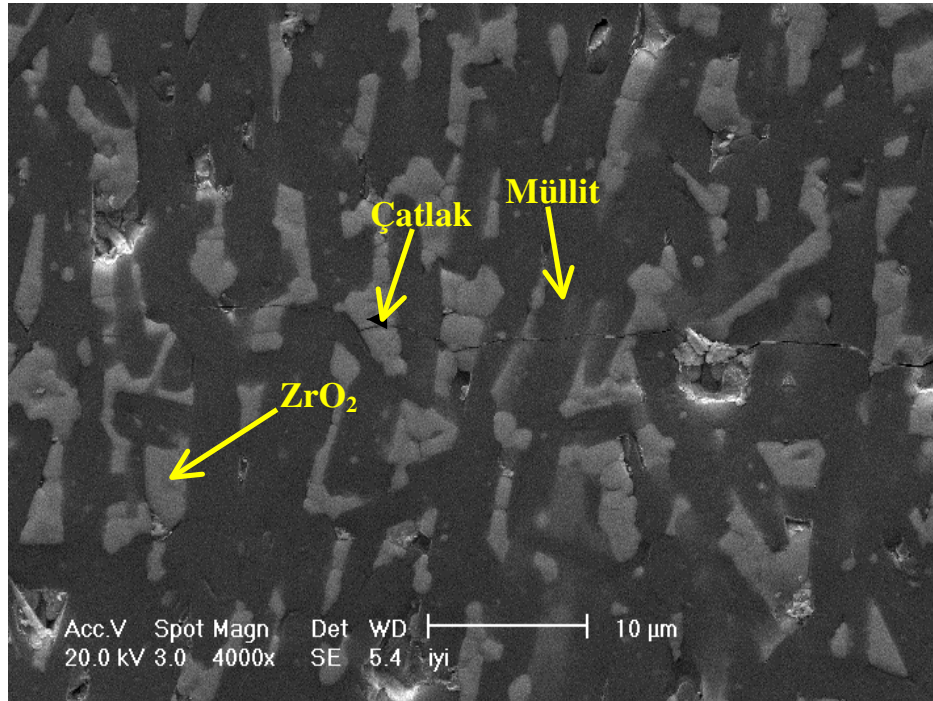
Şekil 5.11' da tüm kompozisyonlara uygulanan yük sonucu ortaya çıkan çatlak görüntüleri de bulunmaktadır. Çatlak her zaman düzensiz olan bölgeden ilerlemeyi tercih etmektedir. Bu yüzden tane sınırları çatlağın izleyeceği yol için oldukça uygundur. Alüminyum borat parçacıkları ilave edilmesinin nedeni müllit tanelerini şablon etrafında büyütüp çatlağın izleyeceği yolu uzatarak tane sınırını arttırmak ve buna paralel olarak tokluğu arttırmaktır. Fakat uygulamada Şekil 5.11' den de net bir şekilde görüldüğü gibi çatlak tane sınırından ilerlemek yerine müllit tanelerini kırarak ilerlemeyi tercih etmiştir.



(a)



(b)



(c)

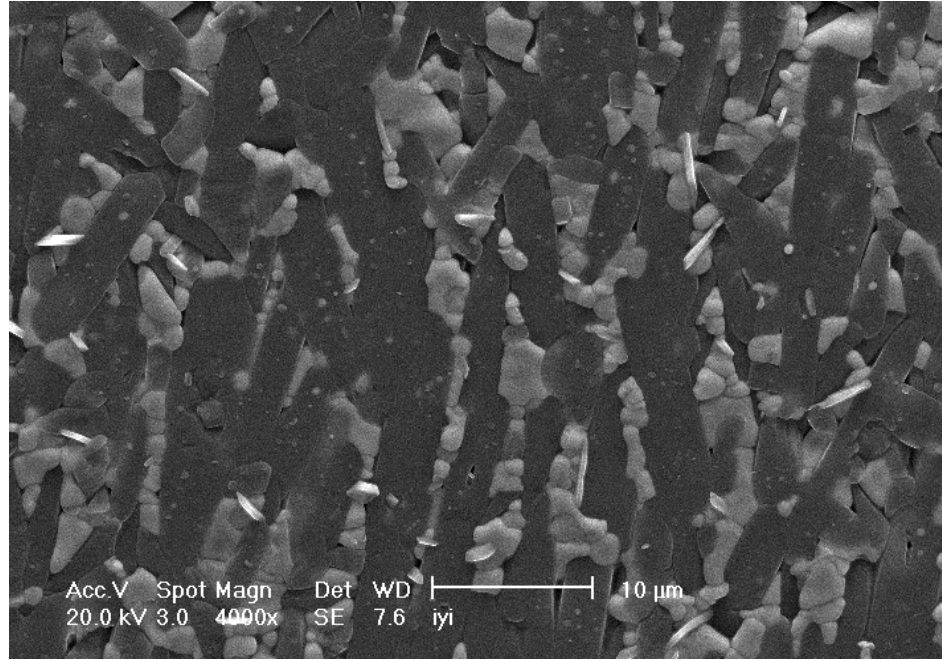
Şekil 5.11 SEM ile x4000 büyütmede alınan çatlak görüntüleri. Açık renk olanlar  $ZrO_2$ , koyu renk olanlar müllit' dir.

SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi İ+6Y kompozisyonunda tam bir yönlenme elde edilirken şablon içerse dahi R+6Y kompozisyonunda herhangi bir yönlenme olmamıştır. Yönlenmeyi sağlayan çamurun viskoz olması ve aspect (en/boy) oranıdır. Kırılmış şablonlar çok küçük olduğu için herhangi bir yönlenme sağlamamıştır. Buna karşın kırılmamış şablonlar viskoz çamur içinde serbest hareket edemeyip yönlenme sağlamıştır. N+6Y kompozisyonu şablon içermediği için herhangi bir yönlenme göstermemiştir.

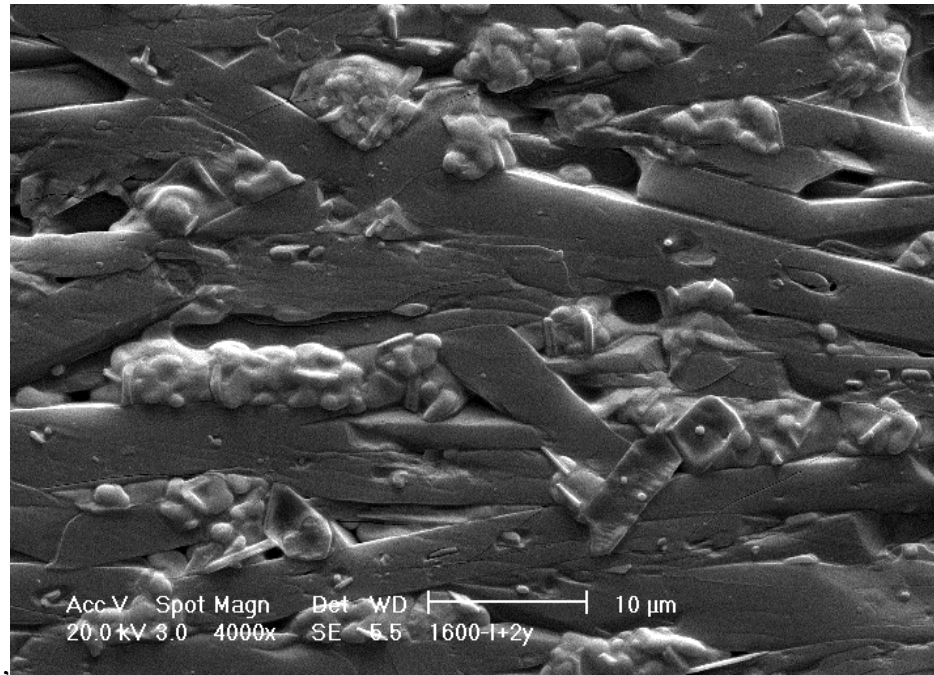
SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi çatlak İ+6Y numunesinde düz bir yol izlerken R+6Y ve N+6Y numunelerinde görece daha zigzaglı yol izlemiştir. Bu yüzden en az tokluk artışı İ+6Y kompozisyonunda meydana gelmiştir.

Sıcaklığın artışı zirkonyaları tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüştürmüştür. Bu durum grafiksel olarak XRD verilerinden de görülmektedir. 1500 °C' de tetragonal zirkonya miktarı İ+6Y için %67 iken 1600 °C' ye çıkıldığında bu değer %18' e düşmektedir. Bunun nedeni tane büyümesidir.

Zirkonya taneleri büyüdükçe tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüşmektedir. Tane büyümesini Şekil 5.12'den net bir şekilde görebiliriz.



(a)



(b)

Şekil 5.12 sıcaklık artışıyla tane büyümesinin x4000 büyütmedeki SEM görüntüleri,  
(a) İ+6Y 1500 °C, (b) İ+6Y 1600 °C

## 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada müllit/zirkonya kompoziti elde edebilmek için alümina ve zirkon karışımı reaktif olarak sinterlenmiştir. Tokluğu artırabilmek ve yönlenmeyi sağlayabilmek amacıyla yapıya ağırlıkça %10 iğnemsli alüminyum borat şablonları ilave edilmiştir. Şablonun ve şablon boyutunun mekanik özellikleri ve kristalografik yapıyı nasıl değiştirdiğini incelemek için şablonlar yapıya 2 farklı şekilde ilave edildi. 3 ayrı kompozisyon hazırlandı. a) şablonların bulunmadığı, b) şablonların kırık olduğu ve c) şablonların uzun olduğu. Aynı zamanda  $Y_2O_3$  miktarının mikro yapı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla her şablon durumu için  $Y_2O_3$  miktarının molce %3 ve %6 olduğu kompozitler hazırlanmıştır. Tüm kompozisyonlar 1350–1600 °C arası 4 saat boyunca sinterlenmiş ve Arşimet, He Piknometre ve ağırlığın hacme bölünmesi ile hesaplanan yoğunluklara göre en yoğun yapılar 1500 °C' de elde edilmiştir.

Yapılan XRD incelemelerinde tüm kompozisyonlar için en fazla t-ZrO<sub>2</sub> miktarının olduğu ve aynı zamanda reaksiyonun tamamlanmış olduğu sıcaklık ve kompozisyonlar belirlenmiştir. Bunlar molce %6  $Y_2O_3$  miktarı içeren N+6Y, R+6Y ve İ+6Y kompozisyonlarıdır. Alınan SEM görüntülerinden alüminyum borat şablonların İ+6Y kompozisyonunda istenildiği gibi yönlendiği ve R+6Y kompozisyonunda ise dağınık kaldığı görülmektedir.

R+6Y ve N+6Y izotropik bir yönlenme sergilerken İ+6Y anizotropik bir yönlenme sergilemektedir. Alınan elastik modülü sonuçlarına göre yönlenmenin artmasıyla E değeri de artış göstermektedir. Bu durum daha önce de değinildiği gibi elastik modülünün yöne bağlı bir büyüklük olduğunu göstermektedir. Bunun yanında mukavemet ve Vickers sertlik değerlerinde yönlenmeye bağlı belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir. Vickers sertliğine göre N+Y numunelerinin ortalama sertlik değeri 9.00 GPa iken R+6Y numunelerinin ki 9,53 GPa ve İ+6Y numunelerinin sertlik değeri ise 9,40 GPa 'dır.

Elastik modülü, mukavemet ve sertlik üzerinde de  $Y_2O_3$  ilavesinin değerleri arttırıcı bir etki gösterdiği görülmektedir. Bunun yanı sıra  $Y_2O_3$  ilavesi her ne kadar zirkonyanın  $t \rightarrow m$  dönüşümünü engellese de tokluk üzerinde bir etkisi olmamıştır.



Alınan SEM görüntülerinden de net bir şekilde görüldüğü gibi yapıda oluşan çatlak uzamış tanelerin ve/veya  $t\text{-ZrO}_2$ 'nin etrafından dolaşmak yerine taneleri kırarak ilerlemeyi tercih etmiştir. Oluşan müllit taneleri ve  $t\text{-ZrO}_2$  çatlağın enerjisine direnememiş ve kırılmıştır.

Çalışmadan da gördüğümüz gibi  $Y_2O_3$  mekanik özellikler ve yoğunluk üzerinde artırıcı bir etki göstermesine karşın tokluk artışında etkili olamamıştır. Şablonlu tane büyümesi yolu ile toklukta bir artış sağlanmıştır fakat  $Y_2O_3$  ilavesiyle olması beklenen değerden çok düşük kalmıştır. Tokluğu, tokluk artırma mekanizmalarının devreye girmesi arttırmıştır.

## KAYNAKLAR

Alarcon, J., Torres, J.F., Amigo, J.M., “X-ray powder diffraction study of monoclinic  $V^{4+}$ -ZrO<sub>2</sub> solid solutions obtained from gels” Journal of Solid State Chemistry 173, 40–44, (2003).

Andrievskaya, E.R., “Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides” Journal of the European Ceramic Society 28:2363–2388, (2008).

Askeland, D.R. and Phulé, P.P., “The science and Engineering Materials” Thomson, International Student Edition, p: 638–639–640, (2006).

Callister, W., “Materials Science and Engineering” John Wiley & sons, Inc, Third Edition, p:128, (1994).

Chantikul, P., Anstis, G.R., Lawn, B.R. and Marshall, D.B., “A Critical Evaluation of Indentation Techniqa for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Metod”, J. Am. Ceram. Soc. 64 539 (1981).

Çimenoğlu, H., Kayalı, E.S., “Malzemelerin Yapısı ve Mekanik Davranışları” İ.T.Ü. Kimya Metalürji Fakültesi Ofset Baskı Atölyesi, İstanbul, (1986).

Dieter, G.E., “Mechanical Metallugy” McGraw-Hill Book Company, p: 280-281-282,(1986).

Duran, C., Tür, Y.K., “Templated Grain Growth of textured Mullite/Zirconia Composites” Materials letters (Mater. lett.) , vol. 59, no 2-3, pp. 245-249 (2005).

Duran, C. ve Tür, Y.K., “Phase formation and texture development in mullite/zirconia composites fabricated by reactive templated grain growth.” J. Mater. Sci., 41, 3003-3013 (2006).

Garvie, R.C., Hannik, R.H., Pascoe, R.T. "Ceramic Steel", *Nature*, 258:703-704 (1975).

Gay, D., Hoa, S.V., "Composite Materials Design and Applications" CRC, second edition, p:03, (2007).

Gönenli, I.E. ve Messing, G.L., "Texture of Mullite by Templated Grain Growth with Aluminum Borate Whiskers" *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 21, Issue 14, Pages 2495–2501, (2001).

Hannink, R.J.H., Kelly, P.M., Muddle, C.B., "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics" *J.Am.Ceram. Soc*: 83[3], 461-87, (2000).

Heuer, A. H., Hobbs, L. W., Subbarao, E. C., "Zirconia, Advanced in ceramics, Science and Technology of Zirconia", The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio 12:1-24, (1984).

Khachaturyan, A. G., "Theory of structural transformations in solids" John Wiley and Sons, Newyork 129 (1983).

Khor, K.A., Yu, L.G., Li, Y., Dongb, Z.L., Munir, Z.A., "Spark plasma reaction sintering of ZrO<sub>2</sub>-mullite composites from plasma spheroidized zircon/alumina powders" *Materials Science and Engineering A339*, 286\_ 296, (2003).

Kubler, J., "Weibull Characterization of Four Hipped/Posthipped Engineering Ceramics Between Room Temperature and 1500 °C", *Mechanische Charakterisierung von Hochleistungskeramik Festigkeitsunte*, pp. 1-88 (1992), published by EMPA Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research.

Lawn, B., "Fracture of Brittle Solids" Cambridge University Press, Second edition, p: 204–272–273; (1993).

Liu, X., Dong, Y., Feng, X., Feng, X., Ding, Y., Meng, G., “*Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash*” *Journal of Alloys and Compounds* 460, 599–606, (2008).

Mccmeeking, R. M., Evans, A. G., “*Mechanics of transformation toughening in brittle materials*”, *Journal of American Ceram.Soc.*, 63(5):242-246 (1980).

Miyazaki, H., Hyuga, H., Hirao, K., Ohji, T., “*Influence of tyhe measuring method crack length on the fracture toughness of silican nitride ceramics obtained by the indentation fracture technique*”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116, 787–790, (2006).

Muddle, B. C., Hannink, R. H. J., “*Crystallograpy of the tetragonal to monoclinic transformation in MgO-partially stabilized zirconia*”, *Journal of American Ceram.Soc.*, 69: 120-125 (1986).

Munro, R. G., “*Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*,” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, pp. 1919-1928 (1997).

Munro, R. G., “*Material Properties of a Sintered alpha-SiC*,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 26, pp. 1195-1203 (1997).

Munro, R. G., “*Material Properties of Titanium Diboride*,” *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Vol. 105, pp. 709-720 (2000).

Öztürk, C., “*Yönlendirilmiş Müllit/ Zirkonya Kompozitlerinin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması*” GYTE, [Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği](#), Yüksek Lisans Tezi (2006).

Ping, C.C., Xia, G.J. Zhi, H.Y., Wei, S.H., Xing H., “*Effect or Ternary Compound Additives On Densification And Microstructure of Alumina*” *Materials Science and Engineering*, A 477, 379- 385, (2008).

Ram, S., Mondal, A., “ $Al^{3+}$  -stabilized c-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles at low temperature by forced hydrolysis of dispersed metal cations in water” Solid State Ionics 160, 169–181, (2003).

Robinson, K., Gibbs, G. V. and Ribbe, P. H. “*The Structure of Zircon: A Comparison with Garnet*” The American Mineralogist, Vol:56, May-June; (1971).

Ruhle, M., Evens, A.G., “*Toughening of Ceramics by Martensitic Transformation*” Science of Advanced Materials, (1988).

Salazar, J.S., Gonzales, G., Ascencio, J.A., Salvador J.T., Carvayar, J.A.C., “*Novel yttria-stabilised zirconia–alumina tetragonal phase obtained by co-precipitation*” Journal of Crystal Growth 290, 307–312, (2006).

Schneider, H., Schreuer, J., Hildmann, B., “*Structure and properties of mullite—A review*” Journal of the European Ceramic Society 28, 329–344, (2008).

Suvaci, E., Oh, K. -S. and Messing, G. L., “Kinetics of Template Growth in Alumina During the Process of Templated Grain Growth (TGG).” Acta Materialia, Volume 49, Issue 11, , Pages 2075-2081, (2001).

Sünbül A. E., “*Müllit/Zirkonya Kompozitlerin, Müllit Tanelerinin Yönlenmesine Bağlı Tokluğu*” GYTE, [Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği](#), Yüksek Lisans Bitirme Tezi, (2007).

Şahin, E., “*Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Alumina-Zirconia Bicomposites*” İYTE, [Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği](#), (2006).

Tekeli, S., Davies, T. J., “*Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on sinterability and grain growth in zirconia-based ceramics*”, Materials Science and Engineering A, 297:168-175 (2001).

[www.ultimet.com](http://www.ultimet.com)

Wachtman, J.B.; *"Mechanical Properties of Ceramics"* Wiley, p:75–410, New York/ USA. (1996).

Wang, J., Sha, J., Yang, Q., Wang, Y., Yang, D. " *Synthesis of aluminum borate nanowires by sol-jel method*" *Materials Research Bulletin*, 40, 1551–1557, (2005).

Yang, H., Ouyang, J., Zhang, X., Wang, N., Du, C., "Synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO<sub>2</sub> nanopowders" *Journal of Alloys and Compounds* 458: 474–478, (2008).

Yang, X., Duan, G., Lu, A., Huang, G., Lu, L., Wang, X., " *Comparison study on the high-temperature phase stability of CaO-doped zirconia made using different precipitants*" *Materials Characterization* 58, 78–81, (2007).

Yao, L.J., Sasaki, G., Pan, J., Yoshida M. and Fukunaga, H., " *Effect of Interfacial Reaction on Bending Strength of Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> Whisker Reinforced Aluminum Composites*" *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol:29A, 739-8527, Japan; (1998).

Zhao, S. , Huang, Y., Wang, C., Huang, X., Guo, J., " *Mullite formation from reaction sintering of ZrSiO<sub>4</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures*" *Materials Letters* 57, 1716–1722 (2003).

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Kırıkkale’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Çorum’da tamamladı. 2000 yılında Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı ve 2004 yılında mezun oldu. 2004–2005 yıllarında Dokuz Eylül Üniversitesi Yabancı Diller Yüksek Okulunda Yabancı Dil eğitimi aldı. 2006 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2008 yılında yüksek lisans eğitimini başarıyla tamamladı.