



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**ZİRKONYUM SERAMİKLERİNİN ÜRETİLMESİ VE MEKANİK
KAREKTERİZASYONU**

İLKER DEMİRKOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY
EKİM-2010

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZİRKONYUM SERAMİKLERİNİN ÜRETİLESİ VE MEKANİK
KAREKTERİZASYONU**

İLKER DEMİRKOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİMDALI

Yrd. Doç. Dr Osman ŞAHİN danışmanlığında hazırlanan bu tez 22/10/2010 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. OsmanŞAHİN Doç.Dr. İ. Hakkı KARAHAN Yrd.Doç.Dr. Erdoğan KANCA
Başkan Üye Üye

Bu tez Enstitiümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No :

Prof. Dr. Necat AĞCA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma M.K.Ü - BAP tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 09 M 2005 ve 08 F 0501

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirislerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	I
ABSTRACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
1. GİRİŞ	1
1.1 KURAMSAL TEMELLER	4
1.1.1 Atomun Yapısı	4
1.1.2 Atomun kabuk modeli ve Pauli prensibi.....	4
1.1.3 Katı içerisinde atomlar	5
1.2 KİMYASAL BAĞLAR	5
1.2.1 İyonik Bağ.....	5
1.2.2 Metalik Bağ.....	6
1.2.3 Kovalent Bağ.....	6
1.2.4 Van Der Waals Bağları	7
1.3 KOMPOZİT MALZEMENİN TARİHÇESİ	8
1.3.1 KOMPOZİT MALZEME	10
1.3.2 SERAMİK MATRİSLİ KOMPOZİTLER (SMK)	10
1.4 SERAMİK MALZEMELER	12
1.4.1 Geleneksel seramikler	12
1.4.2 Teknolojik Seramikler.....	12
1.5 ZİRKONYA (ZrO ₂)	14
1.5.1 Zirkonya Seramiklerinin Kullanım Alanları	15
1.6 SERTLİK	16
1.6.1 Vickers Sertlik Deneyi	17
1.6.2 Brinell Sertlik Deneyi	18
1.6.3 Rockwell Sertlik Deneyi	19
1.6.4 Knoop Sertlik Deneyi.....	19
1.7 SERTLİK DENEYLERİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	20
1.7.1 Aygıtsal hatalar	20
1.7.2 Yükleme Hataları	22
1.7.3 Malzemelerin özelliklerinden kaynaklanan hatalar	25

1.8 SERTLİĞİN YÜKE BAĞLI DEĞİŞİMİ.....	26
1.9 Meyer Kanunu.....	27
1.10 Hays-Kendall Yaklaşımı.....	28
1.11 Elastik/Plastik Deformasyon Modeli.....	28
1.12 Orantılı Numune Direnci (Proportional Specimen Resistance; PSR) Modeli.....	29
1.13 Geliştirilmiş PSR (Modified Proportional Specimen Resistance; MPSR) Modeli.....	29
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1 MATERYAL.....	36
3.1.1 Zirkonya'nın Yapısı.....	36
3.1.2 Zirkonyanın Faz Dönüşümleri.....	37
3.2 YÖNTEM.....	38
3.2.1 Sol-Jel yöntemi.....	38
3.2.2 ZrOMg, ZrOCa ve ZrOY NUMUNELERİNİN ÜRETİLMESİ.....	39
3.2.3 MALZEMENİN HAZIRLANMASI VE PARLATILMASI.....	45
3.2.4 MALZEMELERİN VICKERS VE KNOOP SERTLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	49
4.1 Vickers Sertlik Analizi.....	49
4.2 Knoop Sertlik Analizi.....	61
4.3 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	72
KAYNAKLAR.....	75
TEŞEKKÜR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	85

ÖZET**ZİRKONYUM SERAMİKLERİNİN ÜRETİLMESİ VE MEKANİK
KAREKTERİZASYONU**

Bu çalışmada, nanokristal Zirkonya-Ca, Mg, Y(Yitria) nano-kompozit tozu basitleştirilmiş sol jel yöntemi olan sitrik asit jel metodu ile sentezlenmiştir. Statik mikrosertlik ölçümleri Future-Tech FM 700 cihazı ile yapıldı. Vickers ve Knoop uçları ile elde edilen sonuçlar, uygulanan yükün artması ile sertlik değerlerinin azaldığı, çentik boyutu etkisi (ISE) gösterdi. Vickers sertlik deneylerinden elde edilen sonuçlar, sırası ile Meyer kanunu, Hays-Kendall modeli, Orantılı numune direnci modeli (PSR), düzeltilmiş orantılı numune direnci modeli (MPSR), ve Nix-Gao (NG) modeli kullanılarak analiz edildi. Nix-Gao modeli ile hesaplanan yükten bağımsız sertlik değerlerinin (H_{LI}), diğer modeller kullanılarak elde edilen değerlerden daha uygundur. Knoop sertlik deneylerinden elde edilen sonuçlar, sırası ile Meyer kanunu, Hays-Kendall modeli, Orantılı numune direnci modeli (PSR), ve düzeltilmiş orantılı numune direnci modeli (MPSR) kullanılarak analiz edildi. Hays-Kendall modeli ile hesaplanan yükten bağımsız sertlik değerlerinin (H

ABSTRACT

In this work, the synthesis of nanocrystalline Zirconia-Ca, Mg, Y(Yitria) nano-composite powder is accomplished with citric acid gel method which is a simplified sol-gel method. Static microhardness measurements were performed by Future-Tech FM 700 apparatus. The Vickers and Knoop indenter experimental results revealed that the static hardness exhibit indentation size effect (ISE), where the apparent microhardness increase with decreasing applied load. The Vickers experimental microhardness data were analyzed using Meyer's law, Hays-Kendall's model, the Proportional specimen resistance (PSR) model, the modified PSR (MPSR) model, and the Nix Gao (NG) model, respectively. The calculated load-independent microhardness values (H_{LI}) by Nix-Gao model are more convenient than those obtained by the other models. The Knoop experimental microhardness data were analyzed using Meyer's law, Hays-Kendall's model, the Proportional specimen resistance (PSR) model, and the modified PSR (MPSR) model. The calculated load-independent microhardness values (H_{LI}) by Hays-Kendall's model are more convenient than those obtained by the other models.

2010, 85 Pages

Key words: Static hardness, Indentation size effect, Meyer's law, Hays-Kendall's model, the Proportional specimen resistance (PSR) model, the modified PSR (MPSR) model, Nix Gao (NG) model

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ZrO ₂	Zirkonya Seramiği
n	Baş kuantum sayısı
l	Yörünge kuantum sayısı
m _l	Yörünge magnetik kuantum sayısı
m _s	Spin magnetik kuantum sayısı
H	Hidrojen
O	Oksijen
FRP	Elyafı desteklenmiş plastik
SMK	Seramik Matrisli Kompozitler
S	Kükürt
C	Karbon
Al ₂ O ₃	Alumina
MMK	Metal Matrisli Kompozit
CaO	Kalsiya
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH ₄)	Kaolen
((K,Na ₂)O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂)	Feldispar
Si ₃ N ₄	Silikon Nitrit
B ₄ C	Bor Karbür
TiB ₂	Titanyum Diborür
ZrSi ₄	Zirkon kumu
H _B	Brinell sertliği
R _A , R _B , R _C	Rockwell sertlik Sayıları
H _K	Knoop Sertliği
Δd	d'deki değişim
ISE	Çentik boyutu etkisi
P	Uygulanan yük.
H	Malzemenin sertliği
RISE	Ters çentik boyutu etkisi
P _{etkin}	Etkin yük
P _{maks}	Uygulanan maksimum yük

d	Açılan izin çap ortalaması
d_0	Elastik geri kazanımdan dolayı d'ye eklenen düzeltme terimi
n	Meyer indisi
PSR	Orantılı numune direnci
H_{PSR}	Orantılı numune direnci modeli için yükten bağımsız sertlik değeri
H_K	Hays Kendal modeli için yükten bağımsız sertlik değeri
H_{EP}	Elastik Plastik Deformasyon modeli için yükten bağımsız sertlik değeri
MPSR	Düzeltilmiş orantılı numune direnci
H_{MPSR}	Geliştirilmiş PSR modeline göre yükten bağımsız sertlik değeri
Δh	Çentisinin numune içerisindeki ilerleme miktarı
c	Bozulmuş ucun büyüklüğü
P_0	Sürekli yükleme hatası
H_v	Vickers sertliği
H_k	Knoop Sertliği
m	Monoklinik faz
t	Tetragonal faz
c	Kübik faz
o	Ortorombik faz
H_{LI}	Yükten bağımsız bölge
H_{LD}	Yüke bağımlı bölge

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1 İleri Teknolojik Seramikler.....	2
Çizelge 1.2 İleri Teknolojik seramiklerin Sınıflandırılması.	13
Çizelge 3.1 Monoklinik, Tetragonal ve Kübik Zirkonya'nın kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri (Toplan, 2008).	36
Çizelge 4.1 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.1)'e göre hesaplanan n ve A değerleri (r^2 ; n ve A parametrelerine fit edilen eğrinin uyumunu göstermektedir).	51
Çizelge 4.2 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.4)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.	55
Çizelge 4.3 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.5)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.	56
Çizelge 4.4 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.7)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.	58
Çizelge 4.5 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4. 8)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.	59
Çizelge 4.6 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.1)'e göre hesaplanan n ve A değerleri (r^2 ; n ve A parametrelerine fit edilen eğrinin uyumunu göstermektedir).	64
Çizelge 4.7 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.4)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.	65
Çizelge 4.8 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.5)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.	66
Çizelge 4.9 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.7)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 a) Karbon atomunda elektrostatik kuvvetin gösterimi b) Valans elektronlarının karbon atomu üzerindeki etkisi (Turton, 2007).....	5
Şekil 1.2 Oksijen molekülünün bağ yapısı (Turton, 2007).....	7
Şekil 1.3 Van der Waals Bağı.	8
Şekil 1.4 Kompozit malzemenin tarihsel gelişimi (Ergü, 2006).....	9
Şekil 1.5 Malzemelerin dayanımının zamana göre değişimi (Ergü, 2006).....	10
Şekil 1.6 a) Vickers çentici b) Çenticingin oluşturduğu izin diyagonal boyu.	17
Şekil 1.7 (a) Brinell çentiçi (b) Çenticingin oluşturduğu izin çapı.	18
Şekil 1.8 Rockwell Sertlik deneyinin Şematik Gösterimi.....	19
Şekil 1.9 Knoop Çenticingin Şematik Gösterimi.....	20
Şekil 1.10 a) Bozulmuş bir ucun şematik çizimi b) Bozulmuş uç ile elde edilen Vickers izi (Mott ve ark., 1956).	21
Şekil 1.11 Vickers çenticingin taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	24
Şekil 1.12 a) Vickers izin diagonal boyu b) Vickers çentici kullanılarak elde edilen iz.	24
Şekil 1.13 Mikrosertliğin test yüküne göre değişimi (Şahin, 2005, 2006).	27
Şekil 1.14 Vickers çentici etrafında meydana gelen a) yığılma ve b) çökme davranışı (Şahin, 2006).	27
Şekil 3.1 Zirkonyanın a) Monoklinik faz b) Tetragonal faz c) Kübik fazları (Gökçyer, 2010).	36
Şekil 3.2 Zirkonyanın MgO ve Y ₂ O ₃ katkısına bağlı sıcaklığa göre faz dönüşüm grafikleri (Bochve ark., 2007).....	37
Şekil 3.3 Sol-jel teknolojisi ve ürünleri (Eserci, 2007).	38
Şekil 3.4 Isıtıcı manyetik karıştırıcı.	39
Şekil 3.5 400 °C'de jelleşmeye başlayan numune.	39
Şekil 3.6 Mantolama işlemi sonrası kömürleşen numune.....	40
Şekil 3.7 Kömürleşen malzemenin el ile öğütülmesi.....	40
Şekil 3.8 Bilyeli değirmen.....	40

Şekil 3.9 a) Sıkıştırma Makinesi, b) Sıkıştırma Sonrası Malzeme.	41
Şekil 3.10 Yanma esnasındaki karbondan arındırılmış numune.....	41
Şekil 3. 11 ZrOCa numunesine ait SEM görüntüleri	42
Şekil 3. 12 ZrOMg numunesine ait SEM görüntüleri	42
Şekil 3. 13 ZrOY numunesine ait SEM görüntüleri.....	43
Şekil 3. 14 ZrOCa numunesine ait XRD görüntüleri.....	43
Şekil 3. 15 ZrOMg numunesine ait XRD grafiği.....	44
Şekil 3. 16 ZrOY numunesine ait XRD grafiği.....	44
Şekil 3. 17 Soğuk bakalite almada kullanılan numune kalıplama kablari.	45
Şekil 3. 18 Hassas numune kesme cihazı.....	46
Şekil 3. 19 Otomatik yük kontrollü numune parlatma cihazı.	46
Şekil 3.20 Statik sertlik deneylerinde kullanılan a) Future-Tech FM 700 mikrosertlik cihazı b) Nikon MA 100 ters metal mikroskobu.....	48
Şekil 4.1 ZrOCa, ZrOMg ve ZrOY numunelerinin uygulanan Vickers mikro sertliğin maksimum yük ile değişimi.	49
Şekil 4.2 ZrOCa numunesinin Vickers çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri.	50
Şekil 4.3 ZrOMg numunesinin Vikers çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri.	50
Şekil 4.4 ZrOY numunesinin Vickers çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri.....	50
Şekil 4.5 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin $\ln P_{\max}$ - $\ln d$ değişimi.	52
Şekil 4.6 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin (P_{\max}/d) - d değişimi.....	54
Şekil 4.7 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin uygulanan test yükünün çentik boyutuna bağlı değişimi.	55
Şekil 4.8 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin uygulanan maksimum yükünün çentik büyüklüğüne bağlı değişimi.....	58
Şekil 4.9 Geometrik olarak oluşturulmuş dislokasyon ilmeklerinin şematik gösterimi (Nix ve Gao; 1998).....	59
Şekil 4.10 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin $(H)^2-(1/h)$ grafiği. 60	
Şekil 4.11 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin $(H/H_0)^2-(1/h)$ grafiği.....	60
Şekil 4.12 Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin uygulanan Knoop	

VIII

mikrosertliğin maksimum yük ile değişimi.....	61
Şekil 4.13 ZrOCa numunesinin Knoop çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri.....	62
Şekil 4.14 ZrOMg numunesinin Knoop çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri.....	63
Şekil 4.15 ZrOY numunesinin Knoop çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri	63
Şekil 4.16 Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin $\ln P_{\max}$ - $\ln d$ değişimi.....	64
Şekil 4.17 Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin (P_{\max}/d) - d değişimi.....	65
Şekil 4.18 Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin uygulanan test yükünün çentik boyutuna bağlı değişimi.	66
Şekil 4.19 Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin uygulanan maksimum yükünün çentik büyüklüğüne bağlı değişimi.....	68

1. GİRİŞ

İnsanlar her zaman için işlerini kolaylaştıracak yeni malzemelere gereksinim duymaktadırlar, bunun sebebi; hergeçen gün hayatın daha kolay ve daha rahat olması isteğidir. İlerleyen zaman içerisinde malzeme biliminin önemi kendini daha iyi hissettirmeye başlamaktadır, çünkü teknolojik gelişmelerin bel kemiğini oluşturan malzeme bilimi gelişmişlik düzeyini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Son yıllarda teknolojinin hızla ilerlemesi, kullanılacak malzemelerin aranan özelliklerinin ve performanslarının artışına neden olmuştur. Malzeme bilimi ve mühendisliği bu gelişmelere paralel olarak hızla ilerlemekte, hem gelişen teknolojilerin ihtiyacı olan malzemeler üretilmekte, hem de geliştirilen yeni malzemeler sayesinde teknolojik alanda yeni gelişmelerin önünü açmaktadır. Bu teknolojik gelişmelerin başında seramikler gelmektedir.

Seramikleri iki genel kategoride sınıflandırmak mümkündür;

1. Geleneksel seramikler
2. İleri teknolojik seramikler

Günümüzde seramik terimi inorganik, metal dışı malzemeleri tanımlamak için kullanılır. Seramik malzemeler çoğunlukla metal ve metal dışı (ametal) elementlerin bir bileşimidir; grafit ve elmas gibi bazı malzemeler bu tanıma uymamakla birlikte seramik malzemeler sınıfında yer alır. Geleneksel seramikler kil ve kum gibi doğal hammaddelerden elde edilir. Bu hammaddelere önemli bir ara işlem yapılmadığından geleneksel seramikler, teknolojik seramiklere göre daha karmaşık yapılı malzemelerdir.

Geliştirilen yeni malzeme gruplarından biri de ileri teknoloji seramikleridir. İleri teknoloji seramikler; yüksek sıcaklığa dayanıklılık, kimyasal kararlılık, sertlik, metallere göre hafiflik, hammadde olarak bol miktarda bulunma ve ucuz olmaları gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler. Özellikle uzay teknolojisinde sahip oldukları bu özellikler nedeniyle ileri teknolojik seramikler tercih edilmektedir.

Bu malzemeler kimyasal karakteristiklerine göre beşe ayrılırlar;

Çizelge 1.1 İleri Teknolojik Seramikler.

1) Oksitler	Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , TiO_2
2) Karbürler	SiC , ZrC , WC , B_4C
3) Nitrürler	Si_3N , BN , AlN , TiN , ZrN
4) Silisitler	Mo_2Si , WSi_2
5) Borürler	TiB_2 , ZrB_2

İleri teknolojik seramiklerden Zirkonya (ZrO_2), monoklinik, tetragonal, kübik fazda bulunur. Dayanımı ve sertliği yüksek bir seramiktir. ZrO_2 , diğer oksit seramikler gibi iyonik bağlı olup, saydamlık, elektrik ve ısı iletimine direnç, dimanyetizma, kimyasal kararlılık gibi üstün özelliklere sahiptir. Nötron absorplama özelliğinin az olması nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemesi olarakda kullanılır. ZrO_2 seramiğinin bu özellikleri ile birlikte

- Ergime sıcaklığının yüksek olması,
- Asidik kimyasal maddelere ve karşı direncinin yüksek olması,
- Korozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması,
- Düşük termal genleşme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması),
- Kırılma tokluğunun yüksek olması,
- Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması,
- Refrakter malzeme olarak,
- Isıtıcı eleman olarak,
- İzolasyon malzemesi olarak,
- Kesici aletlerin üretiminde,
- Aşınmaya dayanıklı makine parçalarında,
- Oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amaçlı yapılan seramik kaplamalarda,
- Yakıt hücrelerinde,
- Dizel ve ısı motorlarında.

kullanılmaktadır. Sahip olduğu özellikler nedeni ile oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir.

İleri teknolojik seramiklerden zirkonya seramiği oda sıcaklığında monoklinik fazda bulunur. Bu fazın mekaniksel özellikleri oldukça zayıf olduğundan ilave oksit malzemeler kullanılarak tetragonal faz elde edilir. Tetragonal zirkonyanın stabilizasyonu CaO-ZrO_2 , MgO-ZrO_2 ya da Y-ZrO_2 gibi oksitlerin eklenmesi ile elde edilir. Bu ilaveler sayesinde tetragonal-monoklinik faz dönüşümünün neden olduğu hacim genişmesi, önemli oranda azaltılabilir. Bu stabilizasyon ikili oksit katyonlar ile zirkonyum katyonlarının yer değiştirmesi ile gerçekleşir. Stabilize edilmiş tetragonal zirkonya fazının monoklinik zirkonyaya göre kırılma tokluğu ve termal şok direnci daha yüksektir (Francisco ve ark., 2000).

ZrO_2 oda sıcaklığında monoklinik yapıda bulunur ve sıcaklık artışı ile tetragonal ve kübik faza dönüşüm yapar. Her bir dönüşüme bağlı hacimdeki genişleme oldukça büyük zorlara sebebiyet verir ve saf ZrO_2 'de yüksek sıcaklıklardan soğutulurken çatlağa sebebiyet verir. Bu sebeple saf zirkonya'dan oluşan bileşenlerin mekanik olarak güvenli olabilmesi için soğuma sürecindeki tetragonal/kübik faz dönüşümünün stabil (kararlı) olabilmesi için farklı oksitler ilave edilir. Bu oksitler Magnezyum (MgO), Yttrium (Y_2O_3), Kalsiyum oksit (CaO) ve seryum oksit (Ce_2O_3) ve başka oksitlerdir (Evans ve ark., 1986).

Zirkonyanın kararlı hali oldukça kullanışlıdır. Bazı durumlarda tetragonal faz yarı kararlıdır. Eğer yeterince tetragonal fazı olan bir malzemeye bir zor uygulanırsa, zor konsantrasyonunun artması ile oluşacak bir çatlak, tetragonal fazdan monoklinik bir faza hacim genişmesi ile dönüşüm yapar. Çatlağın büyümesini durdurur böylece malzemenin tokluğu artar. Bu mekanizma tokluk mekanizması olarak bilinir ve kararlı zirkonyadan yapılan ürünlerin ömrünü ve güvenilirliklerini önemli bir şekilde artırır (Porter ve ark., 1979)

Bundan dolayı yapılan bu çalışmada Zirkonyum seramikleri basitleştirilmiş sol-jel yöntemiyle Ca, Mg, Y_2O_3 katkı malzemeleri ekleyerek üretilmiş (Bölüm 3.2.2), ve mekaniksel karakterizasyonu yapılarak, kullanılan katkı maddelerinin Zirkonyum seramiğinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

1.1 KURAMSAL TEMELLER

1.1.1 Atomun Yapısı

Madde genel olarak gaz, sıvı veya katı fazdan birinde bulunur. Şurası çok iyi bilinen bir gerçek ki maddenin sıcaklığını değiştirerek bir fazdan diğer bir faza geçebilir. Örneğin, oda sıcaklığında su sıvı fazda bulunurken, sıcaklık 0°C altına düşerse buz, 100°C üzerine çıkarsa buhar haline geçer. Bu sıcaklıklara kolayca erişebilir, dolayısıyla suyun bu üç hali çok iyi bilinir. Birçok durumda maddenin yalnızca bir hali bilinir, örneğin günlük hayatta hava devamlı gaz halde ve demir katı haldedir. Bu maddelerden, hava 77K (-196°C) de demir ise 1808K (1535°C) sıvı faza geçer. Birçok madde hakkındaki benzer durumlardan dolayı, maddelerin her üç fazda da bulunabileceği genel beyanını yaparken sıcaklığın maddeden maddeye oldukça büyük değişiklikler göstereceği söyleyenebilir. Genel olarak maddelerin farklı özelliklerini anlayabilmek için, maddeleri atom boyutunda incelemek ve olayları bu boyutta açıklamak gerekir. Atomlar arasındaki bağlar (atomlar arasındaki kuvvetler) bu özelliklerin anahtar bilgilerini oluşturur. Bu durum maddenin erime ve kaynama problemlerine daha detaylı bakılarak anlaşılabilir (Turton, 2007).

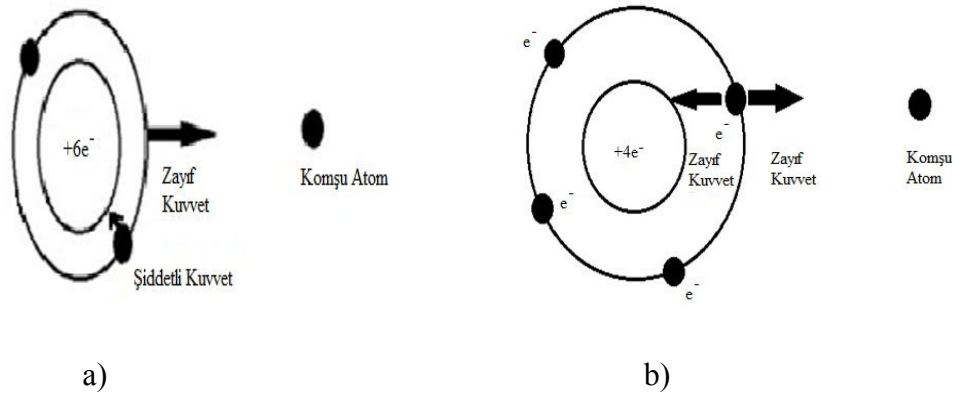
1.1.2 Atomun kabuk modeli ve Pauli prensibi

Atomun yan klasik Bohr teorisinde elektronların n ile numaralandırılan belli yörüngeleri işgal edebileceğini gördük, n baş kuantum sayısı olarak adlandırılır. Atom içerisinde elektronun tam, tanımlanabilmesi için diğer numaralandırma veya kuantum sayılarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar; l , yörünge kuantum sayısı, m_l , yörünge magnetik kuantum sayısı, m_s , spin magnetik kuantum sayısı.

Bu sayıların neleri temsil ettiğinden daha çok bunların alacakları üzerinde durulmalıdır. Kuantum teorisinin matematiksel karmaşıklığına rağmen, bu kuantum sayılarını tanımlayan kurallar çok basittir. Baş kuantum sayısı n için verilen herhangi bir değer için, l yörünge kuantum sayısı 0 ve $(n-1)$ tam sayı değerlerini, yörünge magnetik kuantum sayısı m_l , $-l$ ve $+l$ aralığındaki tam sayı değerlerini alır. Son olarak n , l ve m_l kombinasyonları için m_s $-1/2$ ve $+1/2$ değerlerini alır (Turton, 2007).

1.1.3 Katı içerisinde atomlar

Atomlar merkezlerinde bir çekirdek ile onu çevreleyen elektronlardan oluşurlar (Onaran, 2000). Çekirdek elektronları çekirdeğe daha yakın olduklarına göre, herhangi bir harici kuvvet, birbirlerine yakın atomların durumunda olduğu gibi, ana çekirdeğin uyguladığı çekme kuvvetine kıyasla daha azdır. Bunun aksine, valans (değerlik) elektronlarını etkileyen kuvvet yalnızca çekirdekten uzak oldukları için değil, çekirdek elektronlarının oluşturduğu perdelerle etkisiyle daha azdır. Bunun sunucunda çekirdek tarafından uygulanan çekme kuvveti yakındaki bir atomun uyguladığı kuvvetin şiddetiyle kıyaslanabilecek kadar azalmaktadır. Bu durum Şekil 1'de karbon için temsili olarak gösterilmektedir. Buradan çıkarılacak sonuç, çekirdek elektronları buldukları ortamdaki etkilenmezler. Diğer bir deyişle, elmas kristalini teşkil eden karbon atomlarında veya metan molekülünün atomlarında çekirdek elektronlarının enerjileri tecrit edilmiş karbon atomlarının elektronları ile aynıdır. Böylece valans elektronlarının enerjileri onların yakınlarında bulunan diğer atomlardan oldukça etkilenmektedir. Valans elektronlarının enerjilerindeki bu değişimler bağlanma işlemlerinin anlaşılmasında anahtar rol oynarlar (Turton, 2000).



Şekil 1.1 a) Karbon atomunda elektrostatik kuvvetin gösterimi b) Valans elektronlarının karbon atomu üzerindeki etkisi (Turton, 2007).

1.2 KİMYASAL BAĞLAR

1.2.1 İyonik Bağ

Periyodik tablonun I. ve VII. grup atomları arasında oluşan iyonik bağ, anlaşılması en kolay basit bağıdır. Bir soy gaz atomun elektronik konfigürasyonunu elde etmek için grup I. grup elementlerinin bir elektron kaybetmesi ve VII. grup elementlerinin bir elektron

kazanması gerekir. Böylece pozitif ve negatif iyonlar oluşur ve bu iki iyon arasında oluşan bağ iyonik bağdır (Turton, 2007).

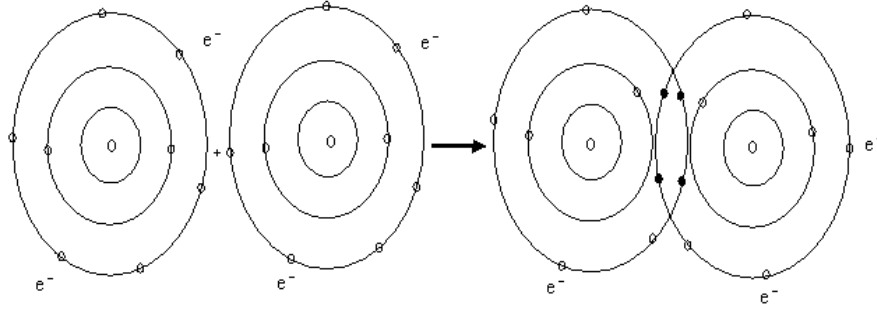
1.2.2 Metalik Bağ

Metaller yüksek elektrik iletkenliği ile tanınırlar. Bir metalde, genellikle atom başına bir veya iki, serbestçe dolaşabilen elektronlar bulunur (Kittel, 1996). Eğer cismin boyalı veya başka bir şekilde yüzeyi kaplı ise ve cismin malzemesi hakkındaki şüpheyi gidermek için cisme bir başka metalle dokunarak veya elle vurarak metal olup olmadığı anlaşılabilir. Buradan metaller özel farklılıklar gösterirler ve onların karakteristikleri diğer maddelerden oldukça farklılık arz eder. Periyodik tabloya baktığımızda elementler metal ve metal olmayanlar diye bölünmüş olduğunu görmek bir sürpriz değildir. Metalik bir elementi diğerinden ayıran özellik nedir? Periyodik tabloya bakarak bazı ipuçları bulabiliriz. Eğer elementler bir, iki veya üç valans elektronuna sahipse bunlar genelde metal olarak adlandırılmıştır (Kittel, 1996). Gaz halindeki Na atomlarının valans elektronları, oldukça küçük hacimde hareket etmek zorunda olduklarından oldukça büyük kinetik enerjiye sahiptirler. Fakat kristal durumunda, kristalin hacmi boyunca elektronlar serbestçe gezebilmektedir. Bu durumda kinetik enerji önemli bir derecede azamaktadır. Bunun sonucu olarak metalik bağlanma gerçekleşmektedir (Omar, 1993).

1.2.3 Kovalent Bağ

Ametal atomları kararlı yapıya ulaşmak için son yörüngedeki bazı elektronlarını ortaklaşa kullanırlar. Atomlar arasında elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan bağa kovalent bağ denir. Hidrojen gibi birçok ametal başka ametallerle bileşik oluştururlar. CO, H₂O, NO₂, CO₂ bunlardan bazılarıdır.

Kovalent bağlı bileşiklerin en küçük birimi moleküldür. Moleküller maddenin tüm özelliklerini gösterir ve bağımsız olarak hareket edebilir. Aynı cins atomlardan oluşan moleküller element molekülleridir. O₂, H₂, F₂, N₂ element molekülleridir. Bunlar bileşik değildir. Farklı cins atomların molekülleri bileşik moleküllerini oluşturur. H₂O, CO₂, NH₃ bileşik molekülleridir.



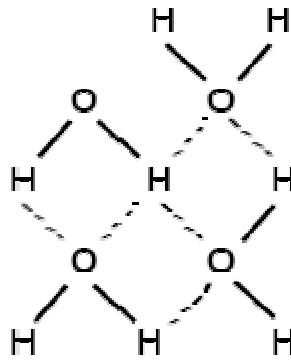
Şekil 1.2 Oksijen molekülünün bağ yapısı (Turton, 2007).

Oksijenin son yörüngesinde 6 elektron vardır. Bir oksijen atomu son yörüngesindeki 2 elektronunu başka bir oksijen atomunun son yörüngesindeki 2 elektron ile ortaklaşa kullanır. Böylece her bir oksijen atomunun elektron dizilişi kararlı olur. Oksijen atomlarının kovalent bağ yapması sonucunda her birinin çevresinde 10 e^- dolanır. Su molekülünün bağ yapısı Bir su molekülü iki Hidrojen(H) ve bir Oksijen(O) atomunun kovalent bağ yapması sonucu oluşur. H atomlarından her biri kendi e^- unu O atomunun bir elektronu ile ortaklaşa kullanır (Turton, 2007). Kovalent bağ iki atomun iki elektrona ortak olmasıyla sağlanır. Bağlı oluşturan elektronlar kısmen bu iki atom arasındaki bölgede yer alırlar. Bağdaki iki elektronun spinleri anti paralel olur (Kittel, 1996).

1.2.4 Van Der Waals Bağları

Van der Waals bağlanmanın en basit türleri asal – gaz katıdır. Yalıtılmış asal gaz atomlarının küresel simetrik olan dolu – kabuk elektron şekillenimleri çok kararlı olup, katıyı oluşturmak için atomlar (Hook ve ark., 2006) bir araya geldikleri zaman, çok az etkilenirler. Van der Waals bağları atom veya moleküllerdeki pozitif veya negatif elektron yüklerinin merkezlerinin aynı noktaya düşmemesi neticesinde ortaya çıkan kutuplaşmadan doğarlar. Van der Waals bağları moleküller veya atom gruplarını zayıf elektrostatik çekimlerle birbirine bağlar. Birçok plastik, seramik, su ve diğer moleküller sürekli kutuplaşır (polarize edilir), bu moleküllerin bazı kısımları pozitif olarak yüklenme eğiliminde iken diğer kısımlar negatif olarak yüklenirler. Simetrik olmayan her molekül bir çift kutup teşkil eder ve bu kutuplaşma moleküllerin birbirine bağlanmasına sebep olur.

Van der Waals bağı ikincil bir bağıdır, ancak molekül içindeki atomlar veya atom grupları kuvvetli kovalent veya iyonik bağı ile bağlanırlar. Suyu kaynama noktasına ısıtmak Van der Waals bağlarını kırar ve suyu buhara dönüştürür, ancak oksijen ve hidrojen atomlarını birleştiren kovalent bağı kırmak için çok yüksek sıcaklıklar gerekir. Van der Waals bağları, başka bağı kuvvetlerinin etki etmediği katılaştırılmış soy ve çift atomlu gazların yapılarında önemli bir rol oynar. Van der Waals kuvvetleri atomların, yüklerinin veya moleküllerin katı ve sıvı yüzeylere fiziksel olarak katkıda bulunur (Bengisu, 2006).

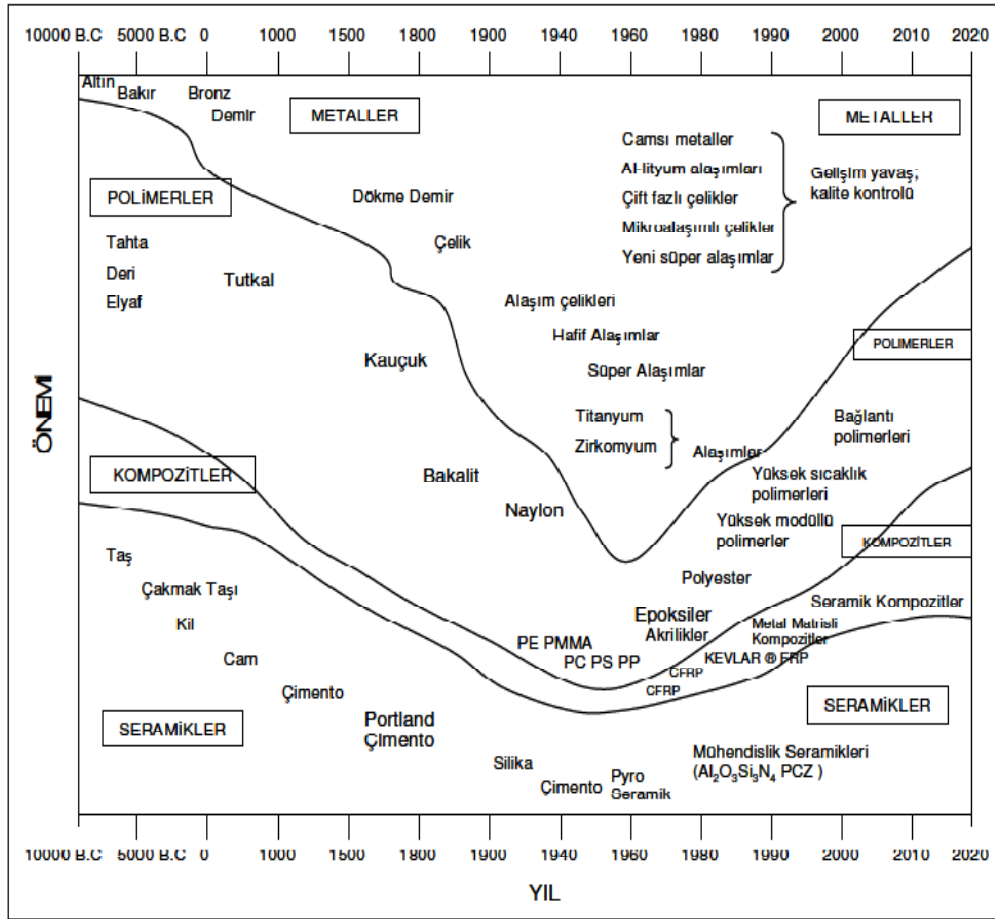


Şekil 1.3 Van der Waals Bağı.

1.3 KOMPOZİT MALZEMENİN TARİHÇESİ

Günümüzde gemi yapımından bina yapımına, ev aletleri üretiminden uzay teknolojisine kadar hemen hemen her alanda oldukça yaygın olarak kullanılan kompozit malzemenin üretimi, genel olarak son birkaç yüzyılda gerçekleşmiş gibi görünse de, oldukça eskilere dayanmaktadır (Şekil 1.4), (Gibson, 1994). Bu yanlış kanının oluşma nedeni kompozit malzemenin bir mühendislik malzemesi olarak kullanılmaya başlanmasının 1930'lu yıllardan sonra olmasıdır (Ersoy, 2001).

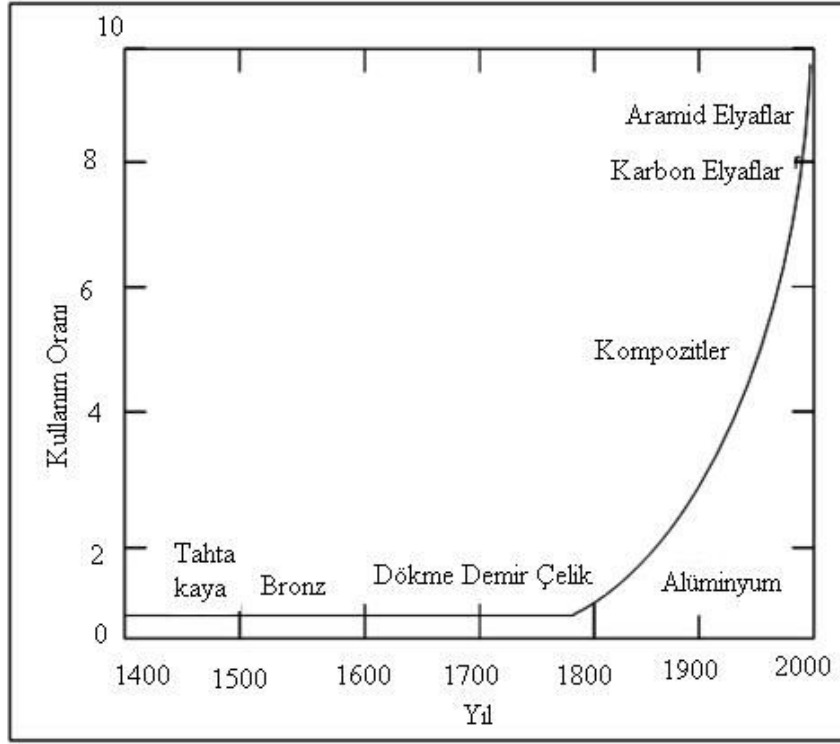
Cam elyafın endüstriyel yararları 1935'te keşfedilmiştir. Elyafı desteklenmiş plastiklerin (FRP) ana kullanım alanı uçak gövdelerinin bu malzeme ile kaplanması olup bu uygulamaya 1942'lerde Amerika'da başlanmıştır. Ardından 1950'lerde elyafı desteklenmiş malzemedan botlar, araba kaportaları, kamyon kasaları üretilmiştir (Schwartz, 1997).



Şekil 1.4 Kompozit malzemenin tarihsel gelişimi (Ergü, 2006).

1960'ların sonunda ve 1970'lerin başında kuvvetli karbon ve cam elyafların üretimine geçilmiştir. Bu gelişmeler özel elyaf güçlendirme bileşenleri olarak kullanılan (poliamidler, fenolikler, vinil esterler, silikonlar, poliüretanlar, üretanakriliker) geçmiş 1937'ye (epoksiler) ve 1969'a (fenolikler) dayanan, günümüzde de kullanılan pek çok termoset reçinenin gelişimine paralel olarak ilerlemiştir (Schwartz, 1997).

Başka bir önemli gelişme de plastiklerin ana kollarından biri olan termoplastiklerin keşfedilmesi olup, termoset ve termoplastiklerin keşfi ve üretimi peş peşe ve bir anda gerçekleşmiştir (Schwartz, 1997). Karbon elyaf ilk kez yaklaşık 100 yıl önce elektrik filamentlerinde kullanılmaya başlanmıştır; bu elyaflar zayıf olduklarından, destek malzemesi olarak kullanılmalarından verim alınamamıştır. Halen hazırda kullanılan karbon elyaflar geçmişte kullanılanlardan çok daha ileri seviyeye gelmiş (Şekil 1.5), yüksek dayanım ve sertliğe sahip bu da kullanım oranlarını etkilemiştir (Schwartz, 1997).



Şekil 1.5 Malzemelerin dayanımının zamana göre değişimi (Ergü, 2006).

1.3.1 KOMPOZİT MALZEME

Kompozit malzemeler metalik, organik veya inorganik iki veya daha fazla malzemenin bileşimidir. Malzemenin keşfi insan ırkının gelişimine büyük katkıda bulunmuştur. Öyle ki insanoğlunun gelişiminin sınıflandırılması bile ağaç çağı, bronz çağı, tunç çağı, gibi malzemeyle ilgili olarak yapılmaktadır (Ergü, 2006).

Zaman ilerledikçe, malzeme bilimi gelişmiş ve kendini oluşturan malzemelerin iyi özelliklerinin birleştirilmesiyle, kendini oluşturan malzemelerden daha iyi özellikli malzemeler oluşturulabileceği keşfedilmiştir. Örneğin Samuray kılıçlarının üretiminde demir ve çelik karıştırılmış ve dayanımı oldukça yüksek kılıçlar elde edilmiştir. Moğollar sığır tendonları, tahta ve ipek bağlar kullanarak, günümüzün çelikle güçlendirilmiş yapıları gibi duvar ve köprüler inşa etmişlerdir (Strong ve ark., 1989).

1.3.2 SERAMİK MATRİSLİ KOMPOZİTLER (SMK)

Seramik malzemeler ısıya dayanıklı tabiatları ile geniş bir aileye sahiptirler.

Yunanca ismi “keros”yanmış nesne”, “işlenmesi-çalışılması zor” olarak bilinen oksitler, nitritler bu aileyi oluştururlar. Kristal çok yönlülükleri yapılarında metalik iyonların; kükürt(S), oksijen(O), karbon(C) gibi metal olmayan iyonlarla kombine olmalarından kaynaklanmıştır (Scala, 1973).

Elektrikli fırınlarda ilk olarak grafitten silikon, karbid daha sonra boron nitrit, boron karbid, alümina, magnezyum, zirkonyum, titanyum sentetik oksitlerini; daha sonra daha düşük sıcaklıklı ama daha kontrollü metotlarla metaloit elementler (silikon, germanyum), elmas yapılı nitritler ve silisitler sentezlenmiştir (Davis, 1970).

Seramiklerin elektronik, manyetik ve nükleer özelliklerinin keşfi ile bu malzemeler bilim ve mühendisliğin metallere alternatif, inorganik malzemeler olarak kullanılmaya başlanmıştır (Ergü, 2006).

Porselenler gibi bazıları hariç pek çok seramik Al_2O_3 gibi saftır, bu nedenle yüksek dayanımlı ancak gevrek ve kırılğan malzemelerdir. Pek çok seramik yüksek sıcaklıklarda dayanımlarını koruyabilirken bazılarının termal şok direnci yoktur (Haris, 1986). Yani, monolitik seramik malzemeler doğal yüksek sıcaklık direncine sahipken aynı zamanda kırılğan yapıları nedeniyle yapısal uygulama alanları sınırlıdır. (Schwartz, 1997).

Seramik malzemelerin bu dezavantajı içerisine destek malzemesi ismi verilen farklı bir madde katılarak giderilebilir.

Yüksek sıkışma ve yüksek sıcaklıktaki ısıl dayanımları, düşük yoğunlukları, kimyasal reaksiyon dirençleri, yüksek sertlikleri, iyi elektrik, termal ve manyetik özellikleri seramiklerin kullanımlarının artmasındaki etkenlerdir. Mekanik ve kimyasal özellikleri sebebi ile seramikler günlük hayatta, (örneğin araba sektöründe; silindirlerde, vana başlıklarında, pistonlarda) giderek daha çok rağbet görmektedirler (Taktak ve ark., 2005).

SMK süper iletkenlere göre %70 düşük yoğunlukta olması ve 500 C° nin üzerindeki sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılabilmesi nedeniyle daha avantajlıdır (Towata ve ark., 2001). Özellikle uçaklar ve gaz türbinleri gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilirler. Seramik matrisli kompozit (SMK) ve Metal matrisli kompozit (MMK) de sürekli elyaflar destek malzemesi olarak kullanılabilirler. Türbin çalışmalarında, oldukça yüksek, uçuşlarda operasyon sıcaklığı 1964 C° nin üzerindedir. Seramiklerin bir başka avantajı da oksitlenmemeleridir (Schwartz, 1997). Seramik kompozitler iki

veya farklı fazdan oluşurlar. Ayrıca seramik kompozitlerde de elyaf destekli malzemeler gibi kaplamalar, partiküller, gözenekler ve organize yapılar mevcuttur (Scala, 1973).

1.4 SERAMİK MALZEMELER

İyonik kovalent veya iyonik/kovalent karışımı bağlarla bağlanmış seramik malzemeler; kompleks bileşikler ve metal ve metal olmayan elementlerin oluşturduğu inorganik malzeme olarak tanımlanırlar. Örneğin alüminyum ve oksijen (alümina- Al_2O_3) kalsiyum ve oksijen (Kalsiya-CaO) gibi. Genelde seramikler tipik olarak sert, kırılğan, yüksek ergime sıcaklığına sahip, düşük elektrik ve ısı iletkenliği ile kararlılık gösteren malzemelerdir. Seramik malzemeler çanak çömlek yapımından, tuğla, kiremit, porselen kaplara, yer altına döşenen borulardan, refrakterlere, mıknatıslara, elektriksel alet ve aşındırıcılara kadar geniş kullanım alanına sahiptirler (Tokgöz, 2008).

Seramik malzemeler farklı bileşimdeki kristal veya camsı fazları içermekte ve genellikle gözenek ihtiva etmektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin dağılımı ve miktarı seramik malzeme özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, yapıda mevcut fazların yerleri değiştirilerek yalıtkan olan bir malzeme iletken hale getirilmektedir (Kayış, 2008).

1.4.1 Geleneksel seramikler

Geleneksel seramiklerin tarihi oldukça eski olup günümüze kadar önemli gelişmeler kaydetmiştir. Seramik malzemelerin ilk kullanımda olduğu gibi bugünde bu malzemelerin hammaddesi tabiattan doğrudan temin edilmektedir. Geleneksel seramikler, kil, kaolen ($Al_2Si_2O_5(OH_4)$) ve feldispar ($(K,Na_2)O.Al_2O_3.6SiO_2$) gibi doğal minarelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile elde edilirler. Bileşimlerinde değişik türde silikatlar, alüminatlar ve bunların yanında bir miktar metal oksitleri bulunur. Cam, tuğla, kiremit, aşındırıcı tozlar, porselen refrakterler ve beton gibi uzun yıllardır kullanılan malzemeler bu grupta yer almaktadır (Taşkın, 2006).

1.4.2 Teknolojik Seramikler

Geleneksel seramiklerin mükemmel bir refrakter malzeme olduğu bilinmesine

rağmen yüksek sıcaklıklarda ve büyük yükler altında kullanım alanları sınırlıdır. Teknolojik seramiklerin hammaddesi, sentezleme yoluyla üretilen yüksek saflıktaki, çok ince tane boyutuna sahip tozlardır. Üretim yöntemi ise malzeme tozlarının bağlayıcılarla karıştırılıp preslenmesi ve sinterlenmesini içeren toz metalurjisidir. Teknolojik seramikler bu üstün özelliklerinden dolayı, ince seramikler, ileri seramikler, yüksek performanslı seramikler, mühendislik seramikler, süper seramikler gibi terimlerle tanımlanmaktadır (Akçimen, 2006).

Teknolojik seramiklerin iyonsallık ve kovalanlık nitelikleri bileşimlerindeki elamanların elektronegatiflik dereceleri arasındaki farka bağlıdır. Örneğin; MgO % 73 iyonsal, %27 kovalan, SiO₂ %51 iyonsal, % 49 kovalan, SiC % 11 iyonsal, % 89 kovalan, Silikon Nitrit (Si₃N₄) ise yaklaşık % 30 iyonsal, % 70 kovalan eğilimindedir (Akçimen, 2006).

Teknolojik seramikleri oksit ve oksit olmayan seramikler olarak gruplandırmak mümkündür (Tablo 1.2).

Çizelge 1.2 İleri Teknolojik seramiklerin Sınıflandırılması.

Oksit Seramikler	Oksit olmayan Seramikler					
SiO ₂	Nitrürler	Karbürler	Sülfürler	Silisitler	Borürler	Diğerleri
MgO	Si ₃ N ₄	SiC	MoS ₂	Mo ₂ Si	TiB ₂	Fosfürler
Al ₂ O ₃	AlN	TiC	CdS	TaSi ₂	LaB ₆	
BeO	TiN	ZrC	ZnS	WSi ₂	ZrB ₂	
ZrO ₂	ZrN	HfC	vb.	vb.	vb.	
ThO ₂	BN	B ₄ C				

a) Silikon Nitrit (Si₃N₄):

Aşınma direnci, darbeye karşı dayanıklılığı, yüksek sertliği, ani ısı farklılıklarına karşı üstün direnç göstermesi gibi özelliklere sahip olan silikon Nitrit seramik fırın ekipmanlarının yapımında kullanılmaktadır.

b) Alümina (Al₂O₃) :

Yüksek sertliği, kimyasal korozyona karşı direnç göstermesi gibi özelliklere sahip olan

Alümina zırh yapımında, döküm filitresi yapımında ve laboratuvar seramiklerinin yapımında kullanılmaktadır.

c) Bor Karbür (B₄C) :

Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, düşük yoğunluk, kimyasal maddelere karşı üstün direnç gibi özelliklere sahip Bor Karbür zırh plakaları, aşınmaya dirençli seramiklerde kullanılmaktadır.

d) Titanyum Diborür (TiB₂) :

Yüksek sertlik, elektriksel iletkenlik, aşınma direnci ve korozyon dayanım özelliklerine sahip titanyum diborür balistik zırh plakaları yapımında kullanılmaktadır.

1.5 ZİRKONYA (ZrO₂)

Zirkonya, 1727 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kimyasal olarak kararlı olan tek oksitidir. Daha yüksek sıcaklıklarda ZrO₂'nin bir kısmı ZrO'ya dönüşür ve oksijen açığa çıkar. ZrO₂; yüksek ergime noktasına (2710 ± 35 °C), yüksek kırılma indisine, düşük termal iletkenliğe, yüksek elektriksel dirence ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olan bir bileşiktir. Zirkonya, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal formda bulunur (Kayış, 2006).

Saf zirkonya aynı zamanda Y₂O₃, MgO, CaO gibi kararlı oksitlerle doyurulduğu zaman mükemmel özellikler gösteren inert (kimyasal olarak aktif olmayan madde) bir seramik malzemedir. Tetragonal kristal yapıdaki kararlı zirkonya'ya yapılan ilavelerin miktarları ve tipleri, mekanik özelliklerin üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yttria bileşeni, yttria-kararlı zirkonya seramiklerinde özellikleri etkileyen en belirgin değişkendir (Tokgöz, 2008).

Zirkonya, doğada başlıca iki mineral biçiminde görülmektedir.

- 1) Brezilya'da çıkarılan, Baddeleyit (ZrO₂), %80-90 saflıktadır.
- 2) Hindistan (Kerala'da), Avustralya ve ABD'nin Florida eyaletinde çıkarılan Zirkon kumu (ZrSi₄).

Ülkemizde bu güne kadar zirkonya kaynakları hakkında yaygın ve ayrıntılı incelemeler

yapılmamıştır. Ancak bazı yöre kumlarının ağır mineral bakımından değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalarda, İstanbul Şile civarında, Çanakkale’de ve Menderes çevresinde zirkon minerallerine rastlanılmıştır (Akçimen, 2006).

1.5.1 Zirkonya Seramiklerinin Kullanım Alanları

Zirkonya, ileri teknolojik seramik yapımında geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Bunları başlıca şu şekilde sıralayabiliriz.

1. Refrakter malzeme olarak,
2. Isıtıcı eleman olarak,
3. İzolasyon malzemesi olarak,
4. Kesici aletlerin üretiminde,
5. Ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçalarında,
6. Oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amaçlı yapılan seramik kaplamalarda,
7. Seramik filtre üretiminde,
8. Yakıt hücrelerinde,
9. Piezoelektrik, elektrooptik devrelerde ve kapasitörlerde,
10. Katı elektrolit ve oksijen sensör imalinde,
11. Dizel ve ısı motorlarda.

Örneğin ZrO_2 ’den üretilen motorlar ile dökme demir motorlar kıyaslandığında

- a) Yaklaşık %25 mertebesinde yakıt tasarrufu sağlaması,
- b) Soğutma düzeneğine gerek olmayışı,
- c) Yağlamaya gerek duyulmayacak derecede aşınmanın çok az olması,
- d) Birçok sisteme gerek kalmadığından sistemin hafiflemesi gibi birçok üstünlükleri vardır (Geçkinli, 1992).

Otomotiv endüstrisinde, piston başları ve yüzeyleri gibi motor parçalarında zirkonya kullanılması, aşınma düşük olması sebebiyle piston ömrünü uzatmaktadır. Motor bloğunun ve pistonunun zirkonya’dan yapılması %25 mertebesinde yakıt tasarrufu sağlar ve ayrıca soğutma düzenine gerek kalmaz. Gaz türbinlerinde, türbin kanatları zirkonya ile kaplanarak metal yüzeyinin fazla ısınmasına engel olunmakta ve motorun veriminde % 6-12 gibi bir artış sağlanmaktadır (Akçimen, 2006).

Zirkonya’nın elektriksel özellikleri nedeniyle bir başka kullanım alanı oksijen

sensörleridir. Egzoz gazlarındaki çok az miktarda mevcut olan oksijenin kısmi basıncını ölçerek iyi bir yanma sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, ısıl işlem fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının tayininde zirkonya'dan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır (Steele, 1981).

1.6 SERTLİK

Bir malzemenin çizilmeye, kesilmeye, aşınmaya ve delinmeye karşı gösterdiği dirence sertlik denir. Bilimsel anlamda ise, bir malzemenin dislokasyon hareketine veya plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç sertlik olarak ifade edilebilir.

Sertlik deneyinde bir malzemenin yüzeyine batırılan bir uca veya kesici takıma karşı gösterdiği direnç ölçülür. Batıcı uçlar bilye, piramit veya koni biçiminde olup, genellikle sertleştirilmiş çelik, sinterlenmiş tungsten karbür veya elmas gibi, sertliği deney malzemesinin sertliğinden çok daha yüksek olan malzemelerden yapılır. Standart deneylerin çoğunda yük, batıcı ucu malzeme yüzeyine dik doğrultuda ve yavaş yavaş bastırarak şekilde uygulanır (Şahin, 2006).

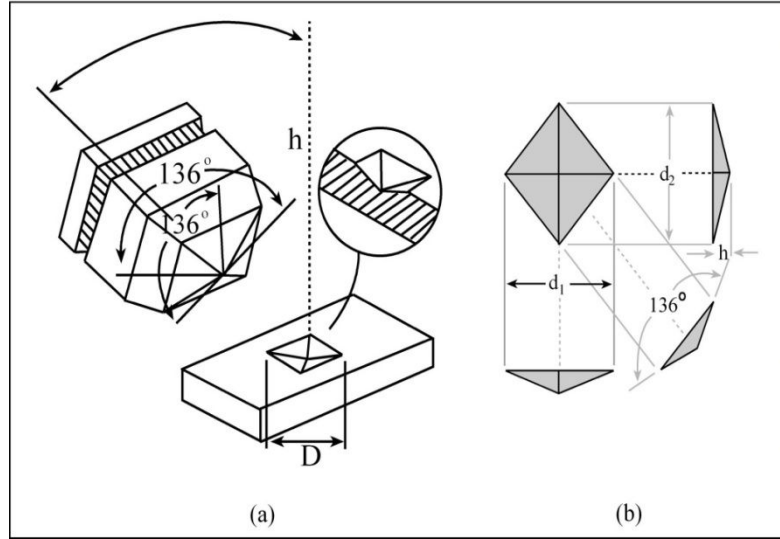
Sertlik ölçümünde dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Örneğin; sertlik örneklerinin ölçme ve oturma yüzeylerinin düzgün ve birbirine tam olarak paralel olması gerekir. Sertlik örneğinin kalınlığı, iz derinliğinin en az on katı olmalıdır. Batıcı uç, örnek kenarlarına yakın bölgede uygulanmamalı ve izler arasında iz çapının veya ortalama köşegen uzunluğunun en az 3 katı kadar bir uzaklık bulunmalıdır. Malzemenin sertliği, uygulana yüke bağlı olarak, ya örnek yüzeyinde oluşan izin yüzey alanına, ya da batıcı ucun batma derinliğine göre belirlenir. Genelde sertlik; uygulanan yükün örnekte oluşan kalıcı izin yüzey alanına bölünmesiyle bulunur (Savaşkan, 1999).

Sertlik, kalite kontrollerinde ve bununla ilgili performans parametrelerinde çok sık kullanılan bir özelliktir fakat metalin iç özellikleri ile ilgili çok fazla bilgi vermediği düşünülmektedir. Bu durum sertlik deneyinin doğasından kaynaklanmaktadır. Mühendislikte sertlik, malzemenin plastik bir deformasyona karşı direnç miktarı olarak kullanılır. Ampirik tanımından dolayı, sertlik değerinin ölçülmesi, ölçüm sürecinin tamamını içine alan plastik bir deformasyon gerektirir.

Sertliğin ölçümü, hangi sertlik tipinin kullanıldığına bağlıdır. Bunun sonucu olarak birçok sertlik değerinden bahsedilmektedir. Ancak sertlik, homojenlik çalışmalarında üretim kontrolü ve malzeme seçiminde çok önemli bir özelliktir. Sertlik testleri, diğer yapılan testler ile karşılaştırılınca daha az maliyetli olması ve temel olarak malzemeyi fazla tahrip etmemesi nedeniyle çok yaygındır. Sertlik değerleri deney koşullarına çok bağlı olduğundan ancak aynı koşullar altında elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmalıdır (Şahin, 2006).

1.6.1 Vickers Sertlik Deneyi

Vickers sertlik ölçümü Smith ve Sandland (1922) tarafından ortaya konulmuş olup, daha sonra Vickers-Armstrong şirketi tarafından geliştirilmiştir. Vickers sertlik deneyinde, piramit biçiminde ve tabanı kare olan batıcı çentici kullanılır. Elmaştan yapılan piramitin tepe açısı $\alpha = 136^\circ$ dir. Vickers çentisinin şekli ve meydana getirdiği izin diyagonal boyu (Şekil 1.6)'da verilmiştir.



Şekil 1.6 a) Vickers çentici b) Çenticingin oluşturduğu izin diyagonal boyu.

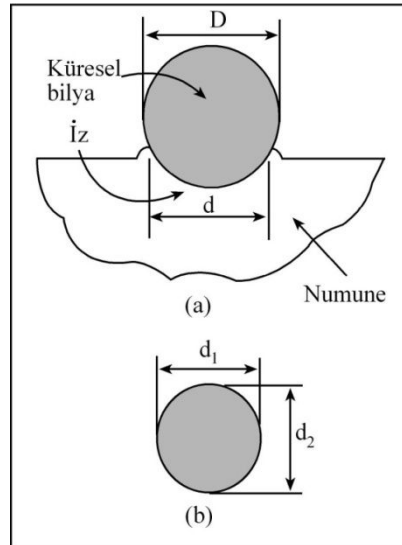
Vickers sertlik deneyi; söz konusu batıcı ucun malzemenin yüzeyine, malzeme cinsine göre seçilen bir yük altında (10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500g ve 1kg) belirli bekleme süresi (10, 15s) ile batırılarak oluşan izin köşegen uzunluklarının ölçülmesinden ibarettir. Vickers sertlik değeri (HV); $Hv = 1854,4 F/d^2$ (GPa) bağıntısı ile bulunur. Burada; F numuneye uygulanan yük olup, d izin ortama köşegen

uzunluğudur. $(d=(d_1+d_2)/2)$

1.6.2 Brinell Sertlik Deneyi

Brinell sertlik deneyi İsveçli mühendis Johan August Brinell(1900) tarafından ortaya konulmuştur. Standart bir bilya P yükü ile malzeme yüzeyine batırılır, oluşan plastik izin çapı ölçülür, yükün (P) oluşan izin yüzey alanına (S) bölünmesi ile Brinell sertlik sayısı elde edilir (Şekil 1.7). Genellikle standart Brinell sertliği ölçümünde 10 mm çaplı, bilya, 3000 kg yükü 30 saniye süre ile bastırılır. Kuvveti küresel yüzey alanına bölerek elde edilen Brinell sertliğinin (H_B) boyutu kgf/mm^2 dir.

$$H_B = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (1.1)$$



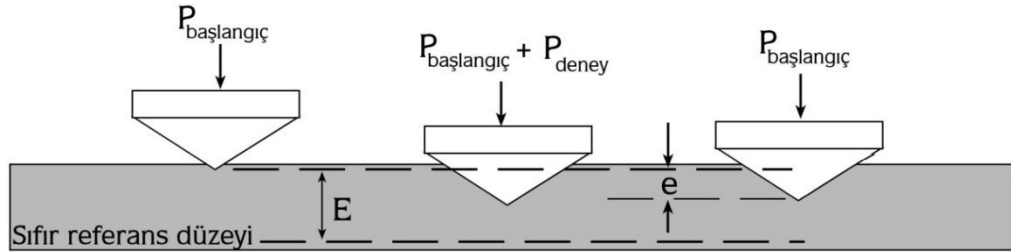
Şekil 1.7 (a) Brinell çentiği (b) Çentecinin oluşturduğu izin çapı.

Endüstride mevcut metallerin sertliği geniş bir bölgede değiştiğinden bir tek deney koşulu yeterli duyarlık sağlayamaz. Bilyenin ne fazla dalıp iz ağzının kabarması, ne de az dalıp belirsiz iz oluşturması istenir. Uygun biçimde iz oluşturacak şekilde hem yük, hem de bilye çapı değiştirilir. Bulunan sertlik sayısı verilirken deney koşullarını belirtmek gerekir.

1.6.3 Rockwell Sertlik Deneyi

Rockwell 1922 yılında sertlik testlerinde konik uçların kullanılabileceği ile ilgili ilk çalışmayı yaptı. Bu testte, Bilye veya koni şeklinde olan standart bir uç belirli bir yük altında malzeme yüzeyine batırılır ve oluşan plastik izin derinliği ölçülerek Rockwell sertliği sayısı saptanır. Ancak bu yöntemde batma derinliği ölçüleceği için yüzey pürüzlülüğü sonuçları etkileyebilir. Bu sakıncayı gidermek için önce başlangıç yük uygulanarak alet sıfır düzeyine ayarlanır. Daha sonra deney yükü belirli hızla uygulanıp kaldırılır. Başlangıç yükü hala varken deney yükünün oluşturduğu plastik batma derinliği ölçülür (Şekil 1.8) Ancak uygulamada Rockwell sertlik sayısı belirli koşullarda elde edilen batma derinliği yerine ona karşı gelen boyutsuz bir sayı ile belirtilir.

Değişik deney koşullarında elde edilen farklı düzeylerdeki sertlik sayıları R_A , R_B , R_C gibi simgelere verilir. Bu sayılar 0 ile 100 arasında bir değer alır. En sert metallerin Rockwell sertliği konik bir uça (brale) 150 kgf yük uygulanarak ölçülür ve sonuçlar R_C ile belirtilir. Örneğin su verilmiş çok sert çeliğin sertliği 60-65 R_C arasında bulunur. Pratik olması nedeni ile Rockwell sertlik ölçme yöntemi endüstride çok yaygın olarak uygulanır.



Şekil 1.8 Rockwell Sertlik deneyinin Şematik Gösterimi.

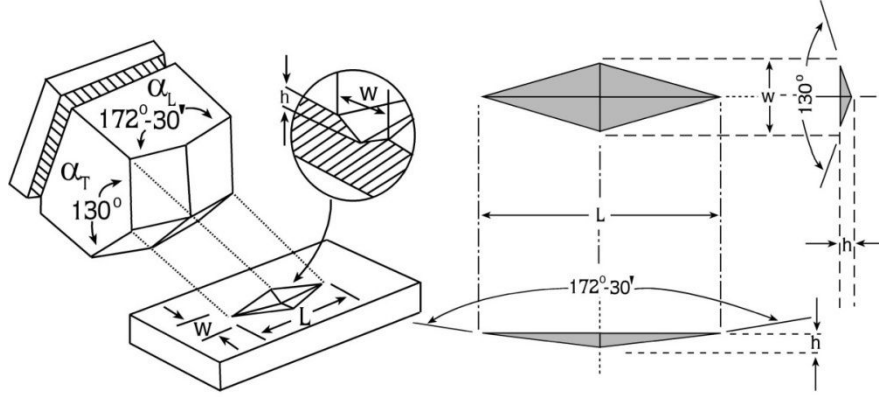
1.6.4 Knoop Sertlik Deneyi

Özellikle çok ince ve gevrek malzemeler için Vickers sertlik testine alternatif olarak kullanılan Knoop sertlik testi (Knoop et al. 1939), Vickers sertlik testinden hem çentisinin geometrisi hem de sertlik tanımının özelliğinden dolayı farklıdır (Şekil 1.9). Knoop çentici eşkenar dörtgen tabanlı piramit şeklindedir ve çentisinin zıt yüzeylerinin

iki çifti arasındaki açılar eşit değildir. Büyük açı $172^{\circ}30'$ ve küçük açı 130° dir. Knoop sertliği uygulanan yükün kalıcı izin temas yüzey alanına oranı olarak hesaplanır.

$$H_K = \frac{F}{\frac{1}{2}Lw} = \frac{2F}{L^2 \cot(\alpha_L/2)\tan(\alpha_T/2)} = 14.229 \frac{F}{L^2} \quad (1.2)$$

burada L , w , α_L ve α_T Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9 Knoop Çentisinin Şematik Gösterimi.

1.7 SERTLİK DENEYLERİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Düşük yüklerde elde edilen sertlik değerleri, yaygın olarak kullanılan sertlik ölçme makinelerinde aynı materyaller için elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında, farklı kişiler tarafından kaydedilen sonuçlar arasında büyük ölçüde uyumsuzluk olduğu gözlenmektedir. Ayrıca, aynı ölçüm makinesi üzerindeki azalan yükün sertlik değerlerinde beklenen değişiklikler ile ilgili olarak da benzer bir uyumsuzluk söz konusudur. Bazı araştırmacılar böylesi düşüşü rapor ederken diğerleri artış olduğunu, birçoğu da yüke bağlı bir değişim olmadığını ileri sürmektedir. Böyle bir durumda elde edilen sonuçlar ile, deneyin yapıldığı cihaz veya numunenin özellikleri arasında bağlantı kurmak mümkündür. Uygulanan yüke bağlı olarak elde edilen sonuçları etkileyen faktörler üzerinde kısaca durulacaktır.

1.7.1 Aygıtsal hatalar

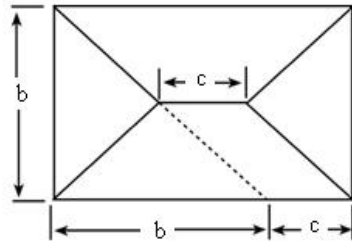
Deneyin yapıldığı cihazlardan kaynaklanabilecek hatalar a) Yüklerin gerçek değerinden sapması b) Hatalı çentici profili olarak iki temel başlık altında toplanabilir.

a) Yükün gerçek değerinden sapması

Kullanılan cihazın hatalı kalibrasyonu, yükleme mekanizmasında kullanılan elektrik bağlantılarındaki problemler makinenin yanlış şekilde çalıştırılması veya titreşim etkilerinin sonucu uygulanılmak istenen yük değeri gerçek değerinden sapor. Bu sonucu direk olarak etkiler. Elde edilecek çentik yükü hatalı olur ve sonuç yanlış elde edilir. Bu durumu etkileyen diğer faktörler ise, iz bırakma süresi ve titreşim hareketleridir.

b) Hatalı çentici profili

En ciddi hata kaynaklarından bir tanesi ucun sebep olduğu hatadır. Eğer elmas ucun yüzeylerinin birleşim noktası bir noktada bir araya gelerek karşılıklı yüzeyler arası 136° 'lik açı yapmaz ise (Şekil (1.10)) gerçek çentik boyutu elde edilmez ve elde edilecek sertlik değeri hatalı olur.



a)



b)

Şekil 1.10 a) Bozulmuş bir ucun şematik çizimi b) Bozulmuş uç ile elde edilen Vickers izi (Mott ve ark., 1956).

Böyle bir kusur küçük yüklerde karşılaşılabılır. Yükün azalması ile birlikte sertlik değerinin artmasına neden olacaktır. Şekil (1.10) de bakıldığında, bozulmuş ucun büyüklüğü, c, izin küçük kenarı, b, olmak üzere izin alanı $b(b+c)$ olacaktır. Köşegen uzunluklarının toplamının yarısı $(d_1+d_2)/2$ ise $[b^2+(b+c)^2]^{1/2}$ şeklinde olur. Bu durum sertlik değerinin değişmesi anlamına gelmektedir. Bu nedenle, kullanılan ucun standart test blokları ile düzenli aralıklarda test edilmesi gerekir.

1.7.2 Yükleme Hataları

Bir yükleme hatası, görünüşteki sertlik sayısını veren nominal yükün yol açtığından ki, bu nominal yüke bağlıdır ve gerçek değerinden daha azdır daha büyük bir ize neden olur. Vickers sertlik sayısı şu şekilde verilir:

$$H_v = \frac{2P \sin \alpha / 2}{d^2} \quad (1.3)$$

Denklemden P, numuneye uygulanan yük, d numune yüzeyinde oluşan izin köşegen uzunluklarının ortalaması $(d_1 + d_2 / 2)$, α çentiginin karşılıklı yüzeyleri arasındaki açı değeridir.

Belirli bir delici için, $\sin \alpha / 2$ sabit olduğundan şöyle yazabiliriz:

$$H_v = KP / d^2 \quad (1.4)$$

L değerine göre türevini alırsak

$$\frac{dH_v}{dL} = \frac{H}{d^2} = \frac{H_v}{P} \quad (1.5)$$

Dolayısıyla maksimum ΔP yükleme hatası için ΔH_v sertlik hatası şu şekilde verilir

$$\frac{\Delta H_v}{H_v} = \frac{\Delta P}{P} \quad (1.6)$$

bu durum, sertlikte oluşacak yüzde hatanın yükteki artışla doğrudan azaldığını gösterir. Buradan hareketle, yüklemeye sürekli olarak meydana gelen bir yanlışlıktan kaynaklanan hatayı azaltmak için, seçilen yükün değeri mümkün olduğunca yüksek olmalıdır. Sürekli yükleme hatası P_0 ise ve P 'den bağımsızsa, eşitlik (1.3) şu şekilde yazılabilir:

$$H = K(P + P_0) / d^2 \quad (1.7)$$

Ayrıca sertliğin yükten bağımsız olduğu kabul edilirse, eşitlik (1.4) sadeleştirilir

$$d^2 = K_1(L + L_0), \quad (1.8)$$

burada K_1 yeni bir sabit değerdir. d^2 -P grafiği çizilirse düz bir çizgi elde edilir ve P eksenindeki kesme noktası yükleme hatasını verir.

Yükleme hataları a) Titreşim hataları, b) Yükün uygulama süresi c) Çentiginin şekli

d) izlerin ölçülmesi şeklinde dört başlık altında toplanabilir

a) Titreşim etkileri

Düşük test yüklerinde en çok karşılaşılan hatanın nedeni büyük olasılıkla titreşimdir; buna çok sayıda iç ve dış kaynak yol açabilir. Birçok kişi, titreşimin neden olduğu hataların farkında olup, bu etkiyi mümkün olduğunca azaltmak için önlemler almaktadır. Titreşim, motor çalıştırma tertibatından ve test cihazının yakınlarındaki ekipmanlardan, bir kapının çarpması ile ortaya çıkan şoklardan, delicinin yükleme mekanizmasıyla bağlantılı motor ve anahtarlardan, çentiği ölçen mikroskobun çentme aparatıyla aynı platform üzerinde olduğu durumlarda mikroskobun üzerindeki aydınlatma sistemiyle beraber kullanılan ekipmanlardan bile kaynaklanabilir. Bu durumun önüne geçilebilmesi için, titreşimi engelleyen masalar kullanılmaktadır.

b) Yükün uygulanma süresi

Belirli bir numune için bırakılan iz boyutu, numunenin maruz kaldığı maksimum yüke göre belirlenecektir. Delici yüklenirken ortaya çıkan maksimum titreşim büyüklüğünün test edilmesi sırasında da titreşimler meydana gelmesi, belirleyici faktör olacaktır. Sabit titreşim koşullarında delme süresinin etkisi olmayacaktır, dışarıdan kaynaklanan tesadüfî şoklarla karşılaşma ihtimali bulunan durumlarda, yükleme süresi ne kadar uzunsa ağır titreşim etkisi ihtimali de o kadar büyük olur. Dolayısıyla titreşim etkilerini mümkün olduğunca önlemek için delme süresi minimumda tutulmalıdır. Literatürde yapılan statik sertlik testleri için bu süre Vickers ve Knoop deneyleri için 10 veya 15 saniyedir (Mott ve ark., 1956).

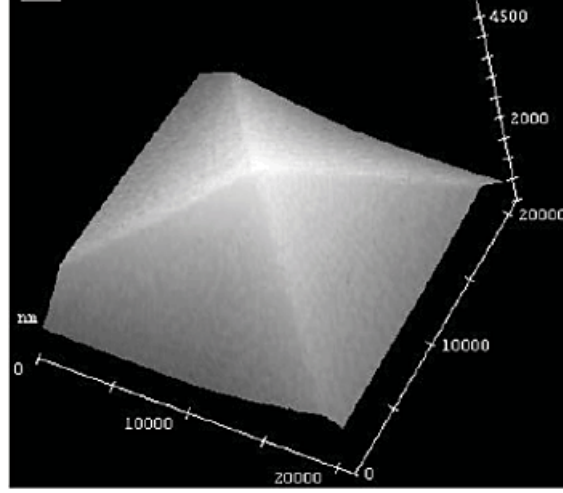
c) Çentisinin şekli

Vickers çentici için, tepe açısı α olmak üzere, sertlik değeri $\frac{2P \sin \alpha / 2}{d^2}$ olarak tanımlanır. H_v değerini P ve d değerleri için veren standart tablolar $\alpha = 136^\circ$ için hesaplanmıştır, bu durumda

$$H_v = 1.8544P/d^2 \quad (1.9)$$

Elmasın tepe açısında (Şekil 1.11) 1° 'lik hata varsa, örneğin $\alpha = 136^\circ$ yerine 137° ise,

standart tabloların kullanımından kaynaklanan sertlik yüzde hatası yaklaşık % 0-34'tür.

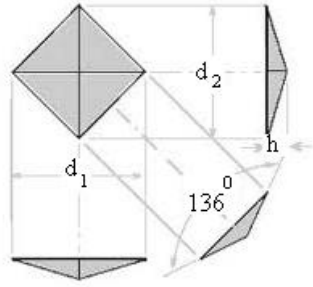


Şekil 1.11 Vickers çentcinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü.

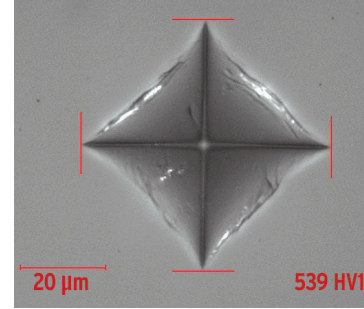
d) İzlerin ölçülmesi

Şu ana kadar ele alınan tüm hatalar, izleri bırakmak için kullanılan cihazdaki hatalardan kaynaklanıyordu. Fakat izlerin (Şekil 1.12)'da doğru olarak ölçülmesi kişisel hata kaynağına girmektedir. H_v ifadesi d 'ye göre türevi alınırsa şunu elde ederiz

$$dH_v/dd = -2kP/d^3 \quad (1.10)$$



a)



b)

Şekil 1.12 a) Vickers izin diagonal boyu b) Vickers çentici kullanılarak elde edilen iz.

$$\Delta H/H = -2\Delta d/d \quad (1.11)$$

İzin köşegenin (Şekil 1.12) ölçülmesindeki bir hata için sertlik değerindeki hatanın, materyalin sertliğiyle doğrudan orantılı olduğu buradan (Denklem 1.10) görülebilir. Örneğin $d = 10 \mu\text{m}$ için, Δd 'ye ait $0-5 \mu\text{m}$ değeri, sertlik sayısının gerçek değerinin %10'u kadar bir hataya neden olur.

1.7.3 Malzemelerin özelliklerinden kaynaklanan hatalar

Şu ana kadar, sertlik sayısını etkileyebilecek aygıtsal ve kişisel hata kaynakları ele alınmıştır. Standart hale getirilmiş sonuçlar elde etmek için, yanıltıcı yükleme etkilerinden kaçınmanın ve bırakılan izlerin doğru ölçüldüğünden emin olmanın gerekliliği açıktır. Bu gerçekleştirildiğinde, sertlik değerinin, test edilen malzemenin özelliklerine bağlı olan birçok faktörden etkilenebileceği görülecektir. Bu faktörler

1. Çentik atılacak yüzeyi hazırlama yöntemi.
2. Materyalin yönelim özellikleri.
3. Yerel sertlik değişkenlikleri.
4. Elastik toparlanma.
5. Numune üzerine atılan çentiklerin sayısı.

1) Yüzey hazırlığının etkisi

Numune yüzeyinin temizliği, yapılacak ölçümlerin en az hatalı olması açısından oldukça önemlidir. Temiz bir yüzeyde ölçülen Vickers ve Knoop değerleri malzemenin sertliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple numune yüzeylerinin oldukça düzgün ve parlak(mirror like) olması gerekmektedir (Şahin ve ark., 2005).

2) Materyalin yönelim özellikleri

Tek kristallerin özelliklerinin yönetime bağlı olarak değişmesinden dolayı farklı yönelimler için farklı sertlik değerleri elde edilmektedir (Şahin, 2006).

3) Yerel sertlik değişkenlikleri ve müdahale etkileri

Belirli bir taneciğe ait sertlik özelliklerinin sabit olduğu ve yakındaki tanecik ve partiküllerden müdahale etkisi olmadığı varsayılmaktadır. Pratikte, tavlama sırasında bileşimin farklılık göstermesini ve deformasyonu engellemek için özel önlemler alınmadıkça, her iki etki de mevcuttur. Döküm esnasında alaşımlar katılaştığında küçük ve büyük birikimlerin meydana geldiği bilinmektedir; bu durum çalışma ve tavlama ile

büyük ölçüde azaltılabilmesine rağmen tamamen ortadan kaldırılabilmesi zordur.

4) Elastik toparlanmanın etkisi

Yük kaldırıldığında izin esnek toparlanmasına birçok atıfta bulunmaktadır(Tarkan ve ark, 1973, Sangwel 2003, Gong ve ark, 1999) ve normal olarak sertlik değerleri elastik olarak toparlanmış izin boyutlarına bağlıdır. Çentici çekildiğinde elastik toparlanma olacak ve izin büyüklüğü kısmen de olsa azalacaktır.

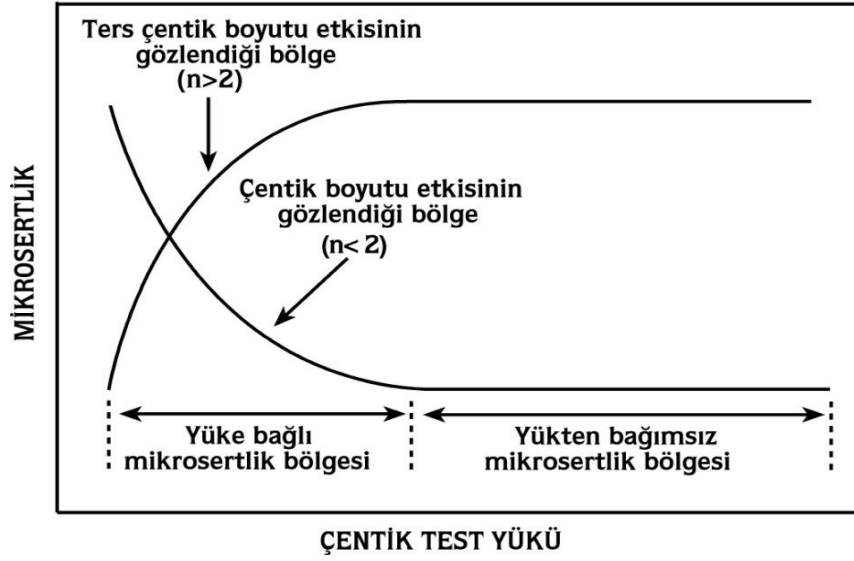
5) Test sayısı

Belirli bir numune için sertlik sayısını birçok faktör etkileyebileceğinden, belirli bir iz sayısından elde edilen sonucun anlamını incelemek yerinde olacaktır. Literatürde yapılan çalışmalar belirli bir yükte en az beş veya on ölçüm alınarak ortalamasının alınması yönündedir (Şahin, 2006).

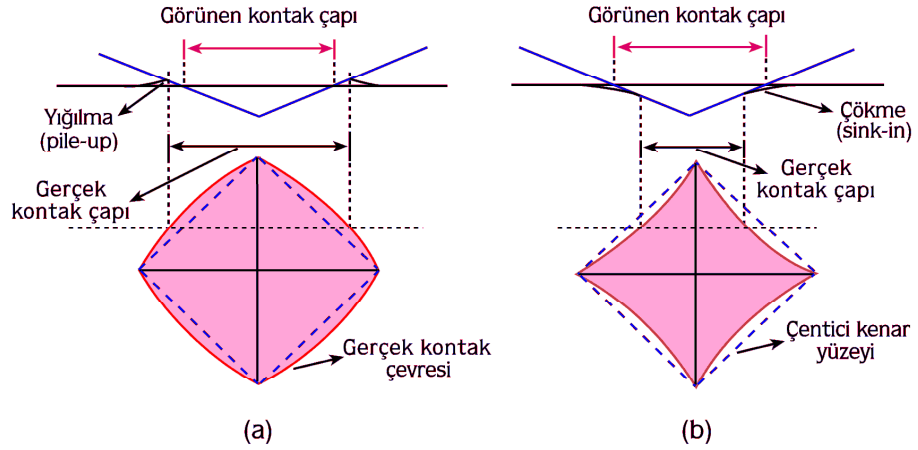
1.8 SERTLİĞİN YÜKE BAĞLI DEĞİŞİMİ

Çentik testleri üzerindeki ilginin son yıllarda artma sebeplerinden birisi, plastik deformasyonun başlangıç aşamalarında, plastik deformasyonun nasıl bir rol üslendiğinin yorumlanmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir neden ise genellikle küçük yüklerde (küçük çentik boyutlarında) büyük sertlik değerlerinin elde edilmesinin (çentik boyutu etkisi) nedenlerinin araştırılmasıdır. Diğer yandan, küçük çentik test yüklerinde plastik deformasyonun başlangıç aşamalarının dikkatli takibi, çentik testlerinin temel doğasının daha iyi anlaşılmasına yardımcı olacaktır. Çentik testleri üzerindeki bu ilgi; hem çentik yükü/deformasyon davranışı hem de çentik atılan materyalin yapısının gözlemlenmesinde (günümüzdeki test aletlerinin oldukça duyarlı hale gelmesinden dolayı) şu ana kadar yapılan çalışmalara yeni bir boyut kazandırmıştır (Armstrong ve ark. 2006).

Literatürde farklı malzemelerde üzerinde yapılan deneylerde, mikrosertliğin uygulanan test yüküne bağlı olduğu gözlenmektedir (Gong ve ark., 1999; Şahin ve ark., 2005)



Şekil 1.13 Mikrosertliğin test yüküne göre değişimi (Şahin, 2005, 2006).



Şekil 1.14 Vickers çentici etrafında meydana gelen a) yığılma ve b) çökme davranışı (Şahin, 2006).

Çentik boyutu etkisini (ISE) açıklamak için literatürde farklı modeller kullanılmaktadır. Bu modeller aşağıda kısaca açıklanmaktadır.

1.9 Meyer Kanunu

Meyer kanunu, çentme yükü P_{maks} ve çentik boyutu d arasındaki ilişkiyi veren, basit deneysel bir ifadedir. Buna göre P_{maks} ve d arasındaki ilişki,

$$P_{maks} = C d^n \quad (1.12)$$

şeklinde (Tabor, 1951). Denklemden C sabittir. n ise Meyer indisi (üsüs) dir. Genel

olarak malzemeler $n < 2$ ise ISE ve $n > 2$ ise RISE davranışı sergilemektedirler. $n = 2$ ise Meyer kanunu Denklem (1.12)'de verilen Kick yasasına dönüşür. Böylece, Kick yasasına Meyer kanunun özel bir hali olarak bakılabilir (Şahin, 2006).

$$P_{maks} = C d^2 \quad (1.13)$$

1.10 Hays-Kendall Yaklaşımı

Hays ve Kendall, numunede kalıcı deformasyon oluşturabilmek için minimum bir yük değerinin (W) olması gerektiğini ileri sürmüşlerdir (Hays ve Kendall., 1973). Eğer uygulanan yük bu direnci aşamaz ise kalıcı deformasyon oluşmaz ve sadece elastik deformasyon meydana gelir. Hays-Kendall bu durumu dikkate alarak numunede kalıcı deformasyona sebep olan etkin yükü,

$$P_{etkin} = P_{maks} - W = C_1 d^2 \quad (1.14)$$

denklemini ile ifade etmişlerdir. Burada C_1 yüke bağlı bir sabit olup W , kalıcı deformasyon oluşturmak için gereken minimum yüküdür. Uygulanan maksimum yük (P_{maks}) ve çentik boyutu d kullanılarak elde edilen sertlik değeri ($H = 1,8544 \frac{P_{maks}}{d^2}$) denklemindeki P_{maks} yerine, (1.14) denkleminde hesaplanan P_{etkin} değeri konularak aşağıdaki denklemde verilen yükten bağımsız sertlik değeri elde edilir.

$$H_{HK} = 1,8544 \frac{(P_{maks} - W)}{d^2} = 1,8544 C_1 \quad (1.15)$$

1.11 Elastik/Plastik Deformasyon Modeli

Geleneksel çentik testlerinde, çentiğin boyutu, çentici numune üzerinden kaldırıldıktan sonra ölçülür. Elastik geri kazanım, uç kaldırıldıktan sonra kalan çentik izi etrafında ortaya çıkar. Böylece çentik boyutu belli bir dereceye kadar küçülür. Tarkanian (Tarkanian ve ark. 1973), bu etkiyi dikkate alarak yükten bağımsız sertlik değeri elde etmek için ölçülen çentik boyutuna yeni bir terimin eklenmesini önermiştir.

$$H_{EP} = k \frac{P_{maks}}{(d + d_0)^2} \quad (1.16)$$

Burada d_0 , elastik geri kazanımdan dolayı d^2 'ye eklenen düzeltme terimi k , çentici

geometrisine bağılı bir sabittir. Mikrosertlik verilerini inceleyebilmek için

$$P_{maks}^{\frac{1}{2}} = \chi^{\frac{1}{2}}d + \chi^{\frac{1}{2}}d_0 \quad (1.17)$$

Denklemden, $\chi = \frac{H_{EP}}{k}$ olup, ($k = 1,8544$), yükten bağımsız sertlikle ilgili sabittir.

1.12 Orantılı Numune Direnci (Proportional Specimen Resistance; PSR) Modeli

Li ve Bradt (1993) tarafından ortaya konan orantılı numune direnci modeli, Hays-Kendall yaklaşımının geliştirilmiş şekli olarak düşünülebilir. Bu modelde numune direncinin sabit olmadığı ve çentik derinliğinin doğrusal olarak arttığı kabul edilir.

$$W = a_1d \quad (1.18)$$

sıkıştırma ya da gerilme biçimindeki bir zor etkisi altında bulunan yayda oluşan geri çağırıcı kuvvet ($F = -kx$) ile benzer formdadır. Buna göre etkin çentme yükü ve çentik boyutu ile,

$$P_{etkin} = P_{maks} - W = P_{maks} - a_1d = a_2d^2 \quad (1.19)$$

şeklinde ilişkilendirilir. Denklemden a_1 ve a_2 verilen malzeme için sabitlerdir. Li ve Bradt'in analizlerine göre, a_1 ve a_2 , parametreleri malzemenin elastik ve plastik özellikleri ile ilgilidir. Özellikle a_2 , yükten bağımsız sertliğin bir ölçüsüdür.

$$H_{PSR} = 1,8544 \frac{P_{etkin}}{d^2} = 1,8544 \frac{P_{maks} - a_1d}{d^2} = 1,8544a_2 \quad (1.20)$$

$$\frac{P_{maks}}{d} = a_1 + a_2d \quad (1.21)$$

ISE analizlerinde, orantılı numune direnci modelinin uygulanabilirliği, $(H_{PSR}) = 1,8544a_2$ denkleminde elde edilebilir.

1.13 Geliştirilmiş PSR (Modified Proportional Specimen Resistance; MPSR) Modeli

Gong ve arkadaşları (Gong ve ark. 1999), farklı malzemelerde ISE davranışının açıklanması için önerilen PSR modelinin,

$$P_{\text{maks}}=a_0+a_1d+a_2d \quad (1.22)$$

şeklinde geliştirilmesini önermişlerdir.

MPSR modelinde de, PSR modeline benzer şekilde yükten bağımsız sertlik aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanabilir.

$$(H_{\text{MPSR}}) = 1,8544a_2 \quad (1.23)$$

Meyer kanunu dışında kalan modellerin tamamında, sertliğin yüke bağımlı kısmından yükten bağımsız kısmı ayrılmaya çalışılmıştır. Bu sebeple, her bir modelde temelde birbirinden farklı olmayan, bir materyalin sertliğini tanımlayan sabitlerin bulunması şaşırtıcı değildir. Ayrıca, şu ana kadar farklı kristallerin ISE davranışını açıklamak için yapılan çalışmalar, bu modellerden herhangi birinin en iyi olarak kabul edilemeyeceğini göstermiştir (Sangwal ve ark. 2003).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Badwal (1987). ZrO_2 'ye % 2,3,4,6,8 oranlarında Y_2O_3 katkı yaparak yittria-zirkonya tane sınırları ve hacimsel direncini incelemiştir. Çalışmasında farklı oranlardaki katkılı yittria-zirkonya sistemini 1600 °C'de 2 saatlik sinterleme şartlarında meydana getirmiştir. Yittria oranı % 2-3 iken tetragonal, % 3-7 iken kübik+tetragonal ve daha fazla katkı oranlarında ise sadece kübik yapı gözlemlenmiştir. Y_2O_3 % 2 ve 8 oranında katkı yapılan zirkonyanın tane büyüklükleri diğer katkı oranlarına göre oldukça farklılık (büyük ve düzgün) gösterdiğini ifade etmiştir. Diğer katkı oranlarında ise yittria miktarının artması ile tane boyutunun arttığını düzensiz ve homojen olmayan taneler elde edildiğini ifade etmiştir. Zirkonya için, büyük tanelerin temelde kübik yapıya (%6,7 katkılı), diğer taraftan küçük tanelerin tetragonal yapıya(%2 civarında yittria katkılı) sahip olduğunu belirtmiştir.

Unissen ve ark. (1992). Oldukça ince taneli zirkonya seramiklerinin mekanik özelliklerini Y, Ca ve Ti katkılayarak sıcaklık ve tane büyüklüğüne bağlı olarak incelemiştir. Yittria katkılı zirkonya seramiklerinin kırılma tokluğu ve eğme mukavemetinin sıcaklığa büyük bir oranda bağlı olduğunu gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artması ise bu değerlerin azaldığını rapor etmişlerdir. Ca ve Ti katkılanmış zirkonya seramiklerinde de benzer davranış olduğunu ifade etmişlerdir. Tetragonal fazdaki kararlılığın katkı miktarının artması ile arttığını rapor etmiş, tetragonal faz için Ca ve Ti'nin Y_2O_3 den daha zayıf bir dengeleyici olduğunu vurgulamışlardır.

Tchliebou ve Bayer. (1994). İnce ZrO_2 matrisli yapıya oksit ilavesi ile mikro yapı ve mekanik etkilerini incelemişlerdir. Zirkonya'ya MgO, CaO_2 ve Gd_2O_3 oksitleri ilave edilerek kararlı hale getirilmiştir. Her üç katkı için zirkonya'nın kübik halde kararlı hale getirilebilmesi için %14 MgO ve %18 CaO_2 ve %10 Gd_2O_3 'den fazla katkı yapılması gerektiğini ifade etmişlerdir. Kübik örgü parametresi CaO_2 ve Gd_2O_3 ilave edilen sistemlerde (ZrO_2 - CaO_2 ve ZrO_2 - Gd_2O_3) katkı oranının artması ile artarken, ZrO_2 -MgO sisteminde MgO oranı artarken azalmıştır. Partikül boyutları incelenen sistemler için 200 °A'dan daha az olduğunu gözlemlenmiştir. İncelenen özelliklerin hem yapı hemde faz oranına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu gözlemlenmiştir. ZrO_2 matrisinin partikül boyutunun, örgü parametresinin ve faz dönüşüm sıcaklığının katkı

konsatrasyonuna bağlı olduğu rapor edilmiştir.

Yashima ve ark. (1995). ZrO_2 'de CaO_2 katkısının yapısal değişimlerini yüksek çözünlüklü nötron difraksiyon deneyleri ile incelemişlerdir. ZrO_2 'ye katkılanan % 2,5,8,10,12 ve 15 oranındaki CaO_2 'nin ZrO_2 kristal yapıda monoklinik ve teragonal faz dönüşümlerinin analizlerini yapmışlardır. CaO_2 oranının artması ile birim hücre parametreleri yönelime bağlı olarak arttığını ifade etmişlerdir. Birim hücre parametrelerine atomik konumların monoklinik-tetragonal faz değişimlerinde kesikli olarak değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Quinelato ve ark. (2000). ZrO_2 seramiklerine % 0-12 oranlarında katkılanan CaO_2 'nin, ZrO_2 karakteristiklerine etkisini ve sinterlemenin mikroyapıya etkisini araştırmışlardır. CaO_2 miktarının hem kristal boyutunu hemde tozların yüzey alanını etkilediğini gözlemlemişlerdir. CaO_2 oranının artması ile kristal boyutunun azalırken yüzey alanının arttığını gözlemlemişlerdir.

Hartmanova ve ark. (2000). Kararlı yittria zirkonya tek kristallerine % 1,13-33,7 aralığında yittria katkılayarak mikro ve makro özellikler arasında ilişki kurmuşlardır. Numunelerin sertliklerini Vickers çentici kullanarak elde etmişlerdir. Farklı faz ve farklı yittria katkılarında ekde edilen sertlik değerlerini GPa mertebesinde ve Y_2O_3 oranına bağlı olarak değiştiğini gözlemlemişlerdir. Monoklinik ve tetragonal fazın(m+t) birlikte gözlendiği karışık faz bölgesinde ZrO_2 'deki yittria oranına bağlı olarak mikro sertlik değerinin arttığını ifade etmişlerdir. Maksimum hardness değerini % 4,31 Y_2O_3 oranında ve (karışık tetragonal) kübik faz kompozisyonunda elde etmişlerdir. % 12,3 Y_2O_3 ve daha yüksek oranlardaki kübik (C) tek faz bölgesinde mikrosertlik değerinin ilave edilen yittria miktarından bağımsız olduğunu rapor etmişlerdir.

Matsuzawa ve ark. (2001). Tamamı ile kararlı zirkonya'ya % 2 ve % 8 Y_2O_3 kısmen kararlı zirkonya'ya % 9 MgO (Mg-PSZ) ve kararlı tetragonal zirkonya'ya % 12 oranında CaO_2 (Ca-TZP) katkılama yaparak zirkonya seramiklerini tekrar deformasyona tabi tutmuşlardır. Anelastik katkı çeşidine göre değişiklik gösteriğini ifade etmişlerdir. Anelastik zorlanma $2Y-TZP > 8Y-FSZ > Mg-PSZ > Ca-TZP$ şeklinde olduğunu

bildirmişlerdir. En fazla zorlanmanın 2Y-TZP'de şeklinde olduğunu ifade etmişlerdir.

Rong ve ark. (2002). ZrO₂'ye % 2,3, 8,1 ve 10,4) MgO katkı lama yaparak çökelme yolu ile elde ettikleri malzemeyi taramalı elektron mikroskobu ve XRD tekniği ile incelemişlerdir, %2,3 MgO katkının ZrO₂'de çözündüğü, % 8,1 MgO'nun ZrO₂ tanelerinin yüzeyinde kararlı hale geldiğini gözlemlemişlerdir.

Choi ve ark. (2004). Yüksek basınç altında preslenen Zirkonya/alümina kompozit malzemesini kararlı hale getirmek için, hacimce %10 yttria eklemişlerdir. Kırılma direnci ve kırılma tokluğunu artırmak için tanecik boyutunda alümina malzemesi ilave etmişlerdir. Bunun sonucunda hacimce %10 yttria ve %30 alümina eklenen malzemelerin kırılma direnci ve kırılma tokluğunda artış olduğunu gözlemlemişlerdir.

Xigeng ve ark. (2004). Y-ZrO₂ -TiO₂ karışımlarını 1300 °C'de sinterleyerek tetragonal fazlı Y-ZrO₂ ve rutil fazlı TiO₂ seramik kompozitleri elde etmişlerdir. 1400 ve 1500 °C sıcaklıklarda sinterleme yapılan malzemelerde TiO₂ fazının kaybolarak ZrTiO₄ bileşiğinin oluştuğunu tespit etmişlerdir. 1500 °C'de sinterlenen (Y-ZrO₂-ZrTiO₄) kompozitlerinin diğerlerine oranla en yüksek sertlik (860–1000 kg/mm²) ve tokluğa (4.0–4.5MPam^{0.5}) sahip olduklarını hesaplamışlardır.

Miao ve ark. (2004). Kararlı yttria zirkonya (Y-ZrO₂) seramiklerinin mekanik özelliklerini 1300, 1400 ve 1500 °C'de 4 saat sinterleyerek incelemişlerdir. Y-ZrO₂ numunelerine % 10, 20, 30, 40 oranında TiO₂ katkı yaparak mikroyapı analizini taramalı elektron mikroskobu ile yapmışlardır. Vickers ve Knoop çentici ile sertlik ve kırılma tokluklarını belirlemişlerdir. İlave edilen TiO₂ miktarına bakılmaksızın, bütün kompozit yapıların tetragonal Y-ZrO₂ fazı gösterdiğini ifade etmişlerdir. 1300 °C'de sinterlenen Y-ZrO₂-TiO₂ kompozitlerinin sertlik ve kırılma tokluğunun 1500 °C'de sinterlenenlerden oldukça düşük olduğunu rapor etmişlerdir. Elde ettikleri düşük sertliği i) kompozit içerisindeki titanyum bileşenin sertliğinin düşük olmasına ii) numunelerin poroziteli yapısına bağlayarak, genelde porozite ile sertliğin azaldığını ifade etmişlerdir. Y-ZrO₂ seramiğine yapılan TiO₂ katkısı ile vickers sertliğinin azaldığını rapor etmişlerdir.

Bo Liang ve ark. (2005). Atmosferik plazma spraying yöntemi kullanılarak zirkonya'ya hacimce %30 alümina ekleyerek kompozit malzeme üretmişlerdir. Atmosferik plazma spraying yöntemi kullanıldığında mikrosertliğin 5.7 GPa'dan 8.4 GPa kadar bir artış gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Buyung kong ve ark. (2006). Küçük yüklerde (3-1000mN) nano çentiklerin sertlik ve young modülü üzerine etkisini incelemişlerdir. Çentik izinin etkisinin bir sonucu olarak, çentik yükünün artmasıyla sertlik (H_v) ve young modülü değerlerinin azaldığını göstermişlerdir. Yüke bağlı mekaniksel özelliklerin, çentik yük /boyut etkisine bağlı olduğunu incelemişlerdir.

Jang. (2006). ZrO_2 'ye % 4 oranında Y_2O_3 katkılayarak zirkonya'nın young modülü ve çentik yükü üzerindeki değişimi nanoçentik sertlik deneyleri ile incelenmiştir. Sertlik ve young modülünü yük-yer değiştirme eğrilerinin boşaltma kısmını, oliver-pharr metodu ile analiz ederek elde etmiştir. Young modülü, martens sertlik (HM) ve vickers sertlik (H_v) değerlerinin yüke bağımlı bir değişim (Çentik boyutu etkisi; ISE) gösterdiğini gözlemlemiştir. Mekanik özelliklerdeki bu değişim çentik boyutu etkisine bağlanmıştır.

Weijie Li ve ark. (2008). Sıcak presleme yöntemiyle ZrB_2 'ye hacimce %15 ve %30 oranında ZrO_2 ilave edilerek ZrB_2-ZrO_2 seramiğini üretmişlerdir. Üretilen ZrB_2-ZrO_2 seramiğinin mikroyapı ve mekanik özelliklerinde bir iyileşme olduğunu gözlemlemiştir. 9.8N kuvvet altında yapılan deneylerde malzemenin sertliği 22.7 GPa ve elastik değerini 803 MPa olarak tespit etmişlerdir. En iyi mekaniksel özellikleri hacimce %30 oranında zirkonya ekleyince elde etmişlerdir.

Weijie Li ve ark. (2008). Yüksek basınç altında zirkonya'ya hacimce %20 ZrB_2 ve $MoSi_2$ ilave edilerek kompozit malzeme hazırlamışlardır. ZrB_2 ve $MoSi_2$ zirkonya'ya ilave edildiğinde, malzemenin mikro yapısında ve mekaniksel özelliklerinde bir iyileşme olduğunu gözlemlemiştir. İlave edilen malzemelerin faz dönüşümlerinden dolayı, kırılma tokluğunun $4.3MPa^{1/2}$ 'dan $6.3MPa^{1/2}$ kadar bir artış gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Garcia ve ark. (2009). Katı oksit yakıt pillerinin elektrotlarının uygulamalarında kararlı kübik zirkonya'yı (CSZ) tercih etmişlerdir. % 9 yitria-zirkonya'ya (GYSZ) %1 ile % 40 arasında farklı oranlarda Alümina katkılamış, iyonik iletkenlik, sertlik ve kırılma tokluklarını incelemişlerdir. Hemen hemen tüm katkı oranlarında homojen numuneler elde etmişlerdir. Alumina oranına bakılmaksızın tüm numunelerde nano boyutlu parçacıklar elde etmişlerdir. Aynı sinterleme koşullarında alümina oranının artması ile numunelerin yoğunlaşması ve kristalleşmesinde gecikmeler gözlemlenmiştir. GYSZ'ye ilave alümina ile vickers sertlik ve kırılma tokluğunun saf CSZ'de daha büyük olduğunu gözlemlemişlerdir.

Natanzon ve ark. (2009). GeO_2 , TiO_2 ve SiO_2 katkılanmış yitria tetragonal zirkonyum dioksidin elastik ve elektronik özelliklerini incelemişlerdir. Yüksek sıcaklık tetragonal fazın MgO , CaO , CaO_2 ve Y_2O_3 gibi farklı metak oksitler ile düşük sıcaklıklarda dengeli(kararlı) hale gelebileceğini ifade etmişlerdir. Sistem elektronik özelliklerinin katkı ile önemli bir şekilde değişmediğini ve band genişliğini, ilave edilen metalden etkilenmediğini gözlemlemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

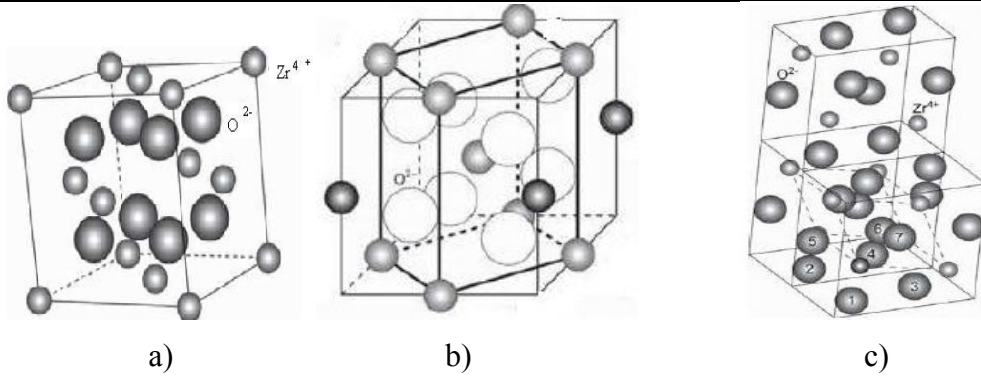
3.1 MATERYAL

3.1.1 Zirkonya'nın Yapısı

Zirkonya sıcaklık değişimi sonucu kristal kafes parametreleri değişime uğrayan (allotropik) bir seramiktir. Zirkonyanın monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir (Sahin ve ark., 2008). Monoklinik yapı 1170 °C'nin altındaki tüm sıcaklıklarda kararlıdır. Tetragonal yapı 1170–2370 °C sıcaklıkları arasında kararlıdır (Akçimen, 2006). Tetragonal-ZrO₂ basit olarak, bozulmuş CaF₂ yapısı şeklinde tanımlanır. Kübik yapı, 2370 °C' den ergime noktası 2680 °C'ye kadar kararlı olan bir fazdır. Bu faz, her bir Zr⁺², ye eşit uzaklıktaki sekiz oksijen ile koordine olan florit tipi bir kristal yapıya sahiptir ve burada ki her oksijen dört zirkonyum ile tetrahedral olarak koordine olur. Monoklinik yapıdan, tetragonal yapıya geçiş % 3-5 mertebesinde hacim değişikliği içerdiğinden teknolojik uygulamalarda sorun olmaktadır (Akçimen, 2006). Monoklinik, Tetragonal ve Kübik Zirkonya'nın kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Monoklinik, Tetragonal ve Kübik Zirkonya'nın kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri (Toplan, 2008).

Monoklinik	Tetragonal	Kübik
a = 5,156 Å	a = 5,094 Å	a = 5,124 Å
b = 5,119 Å	b = 5,177 Å	-
c = 5,304 Å	-	-
β = 98,9 Å	-	-
d = 5,830 gr/cm ³	d = 6,100 gr/cm ³	d = 6,090 gr/cm ³

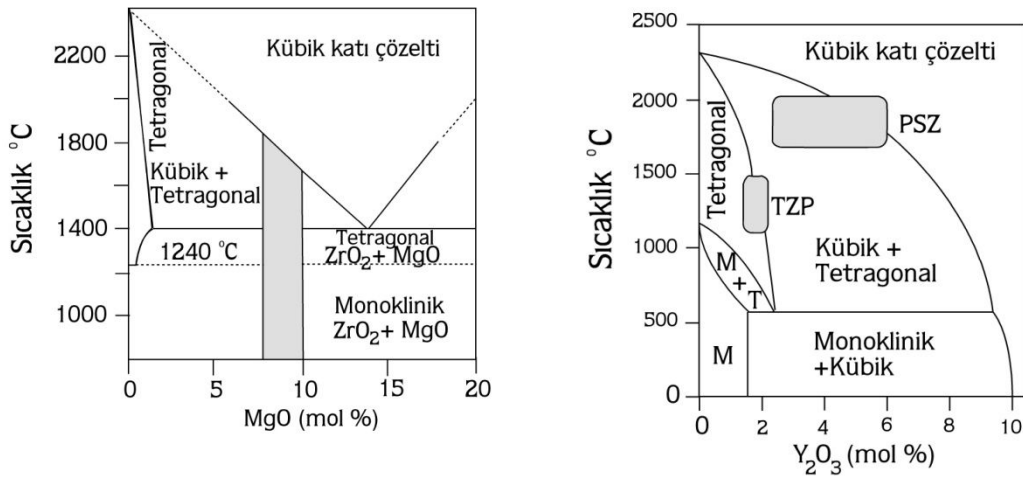


Şekil 3.1 Zirkonyanın a) Monoklinik faz b) Tetragonal faz c) Kübik fazları (Gökçyer, 2010).

3.1.2 Zirkonyanın Faz Dönüşümleri

ZrO₂'de tetragonal-monoklinik faz dönüşümü, difüzyonsuz dönüşüm olarak tanımlanır. Wolten tarafından saptanmıştır. Atomik hareketler, atomlar arası mesafeden daha azdır ve bir kayma işlemiyle çok sayıdaki atomun birlikte hareket etmesiyle meydana gelir (Heuer ve ark., 1984). Bu dönüşüm, fazın kimyasal bileşiminde herhangi bir değişikliğe yol açmaz ve ayrıca başlangıç fazındaki belirli kristalografik düzlem ve yönler dönüşümle oluşan fazda mevcuttur. Böylece bu dönüşüm, sabit düzlemiyle ve yönleriyle tanımlanabilir (Khachaturyan, 1983). Garvie bu dönüşümün 1174 °C ±6 °C'de gerçekleştiğini ve tane boyutuna bağlı olarak, ince taneli zirkonyanın iri taneliye göre daha düşük sıcaklıkta dönüşüme uğradığını bildirmektedir (Garvie, 1986). Soğutma sırasında tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm %3-5 lik bir hacim artışı ile gerçekleşmektedir. Saf ZrO₂ monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (c) üç farklı kristal yapıya sahiptir. Monoklinik yapı oda sıcaklığından 1170°C'ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde tetragonal yapıya dönüşür (Alanbey, 2009).

Tetragonal yapı ise 2370°C' ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üzerinde kübik yapıya dönüşür. Kübik yapı ergime sıcaklığı olan 2680°C'ye kadar kararlılık göstermektedir (Alanbey, 2009). Bunlara ilave olarak yüksek basınçlarda ortorombik (O) yapı oluşmaktadır (Geçkinli, 1992).



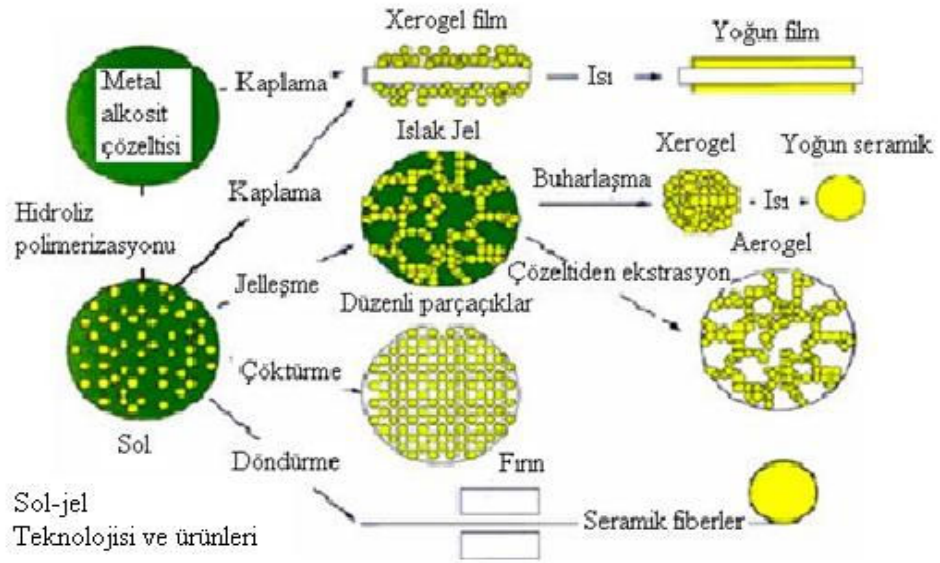
Şekil 3.2 Zirkonyanın MgO ve Y₂O₃ katkısına bağlı sıcaklığa göre faz dönüşüm grafikleri (Bochve ark., 2007).

3.2 YÖNTEM

3.2.1 Sol-Jel yöntemi

Homojen ve saf malzemelerin yapımında en çok kullanılan Sol-jel teknolojisi kimyasal yapıda ve tane boyut dağılımında homojenlik gibi özelliklere imkan verir. Sol-jel yöntemini i) solüsyon jele geçerken oluşan kimyasal tepkimeler, ii) elektrokimyasal etkileşimler ve kullanılan başlangıç malzemeleri göz önüne alınarak iki grupta incelemek mümkündür.

1. Çok saf olan çıkış malzemelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak.
2. Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol haline getirmek.
3. Sol üzerinde oluşan tepkimeler ile karışımın jel durumuna gelmesini sağlamak.
4. Oluşan jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı) istenen malzemeye ulaşmak.



Şekil 3.3 Sol-jel teknolojisi ve ürünleri (Eserci, 2007).

Diğer taraftan bu yöntemle çalışmanın avantajları;

- Düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi,
- Saf maddelerin sıvı çözeltilerinin kullanılabilmesi,
- Düşük sıcaklıkların kullanılmasıyla yüksek sıcaklıklarda buharlaşmadan doğacak kayıpların engellenmesi,
- Çalışma için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartların yeterli olması,

- Organik çözücülerin kullanılabilmesi,
- Sollerin viskozitelerinin düşük olmasından dolayı ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını kolaylaştırması.

3.2.2 ZrOMg, ZrOCa ve ZrOY NUMUNELERİNİN ÜRETİLMESİ

Zirkonya, Magnezyum (Mg), Kalsiyum (Ca), Yttria (Yittria) numuneleri kendi içlerinde homojen olacak şekilde ayrı ayrı 100 ml saf su ile bir beher içinde ortamın PH değerinin dengelenmesi için 1ml sitrik asit ilavesi ile karıştırıldı. Bu karışım manyetik karıştırıcı (Şekil 3.4) üzerine konuldu ve içindeki karıştırma aparatı (Manyetik balık) ile 200 C° sıcaklık değeri elde edilene kadar karıştırıldı.



Şekil 3.4 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı.



Şekil 3.5 400 °C'de jelleşmeye başlayan numune.

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı içindeki karışım jelleşmeye (Şekil 3.5) başladığında manyetik balık alındı ve sıcaklık 400 °C olana kadar ısıtma işlemine devam edildi. Süreç içinde malzeme kuruyarak yanmaya ve siyah bir görüntü almaya başladı.

(Şekil 3.6) (Mantolama) İşlem sonunda beher içindeki karışım kuru siyah bir görüntü aldı. Elde edilen numune el ile öğütüldü (Şekil 3.7)



Şekil 3.6 Mantolama işlemi sonrası kömürleşen numune.



Şekil 3.7 Kömürleşen malzemenin el ile öğütülmesi.

El ile öğütülme işleminden sonra numunelerin yeterli inceliğe sahip olabilmesi için bilyeli değirmen (Planetary micro mill) (Şekil 3.8) cihazında öğütme işlemine tabi tutuldu.



Şekil 3.8 Bilyeli değirmen

Öğütülmüş olan malzeme (Şekil 3.9) pellet haline getirilmesi için sıkıştırma (press) işlemine tabii tutuldu.



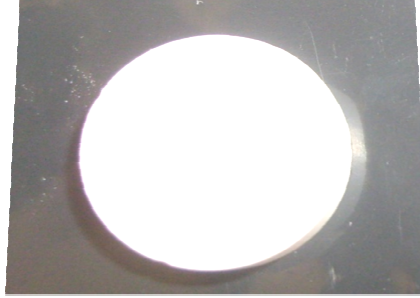
a)



b)

Şekil 3.9 a) Sıkıştırma Makinesi, b) Sıkıştırma Sonrası Malzeme.

Preslenmiş olan (Şekil 3.9) malzemeyi, yanma işleminde içinde oluşan karbonu yok etmek için sinterleme işlemine tabii tutuldu. Bu işlem 1200 °C sıcaklıktaki fırında 3 saat ve 1600 °C sıcaklıktaki fırında 5 saat sürelerde yapıldı. Sinterleme işlemi sonrasında malzeme (Şekil 3.10) görüntüyü alarak deney yapmaya hazır hale getirilmiş oldu.



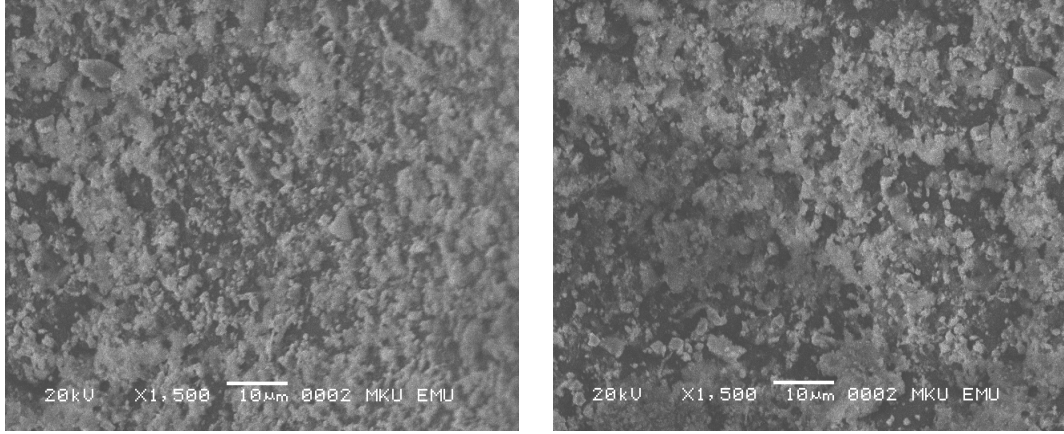
Şekil 3.10 Yanma esnasındaki karbondan arındırılmış numune.

Numunenlerin üretilmesi aşamasındaki tüm işlemler, Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, seramik mühendisliği bölüm laboratuvarlarından faydalanıldı. Yapılan çalışma sonucunda, Zirkonya'ya %10 Mg, %10 Ca ve %10Y(Yittria) oranında katkı yapılan Mg, Ca, Y malzemeleri ile ZrOMg, ZrOCa, ZrOY numuneleri elde edildi. Elde edilen numunelerin kodları, katkı oranları ve yoğunlukları Tablo 3.2 de verilmektedir.

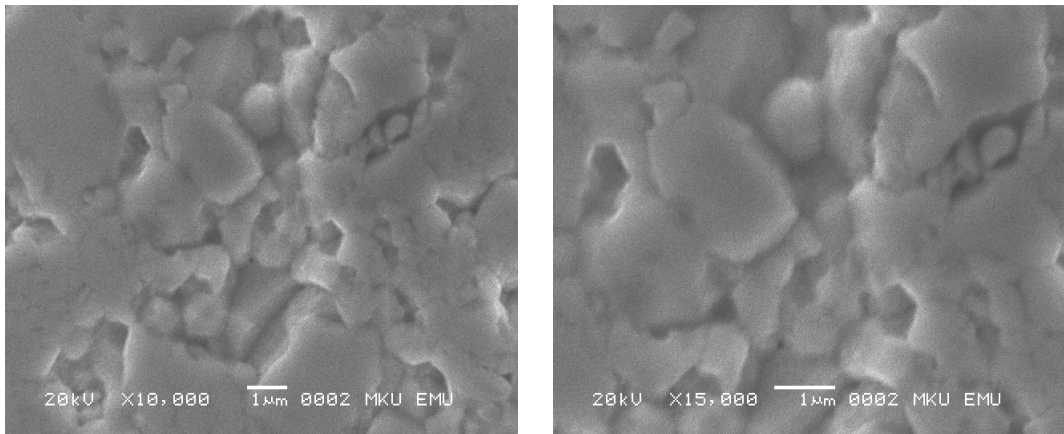
Tablo 3. 2 Üretilen numunelerin hacimce değerleri.

Numune Kodu	ZrO ₂ (%)	Ca (%)	Mg (%)	Y (%)	d (g/cm ³)
ZrOCa	90	10	10	10	5.68
ZrOMg	90	10	10	10	5.53
ZrOY	90	10	10	10	5.01

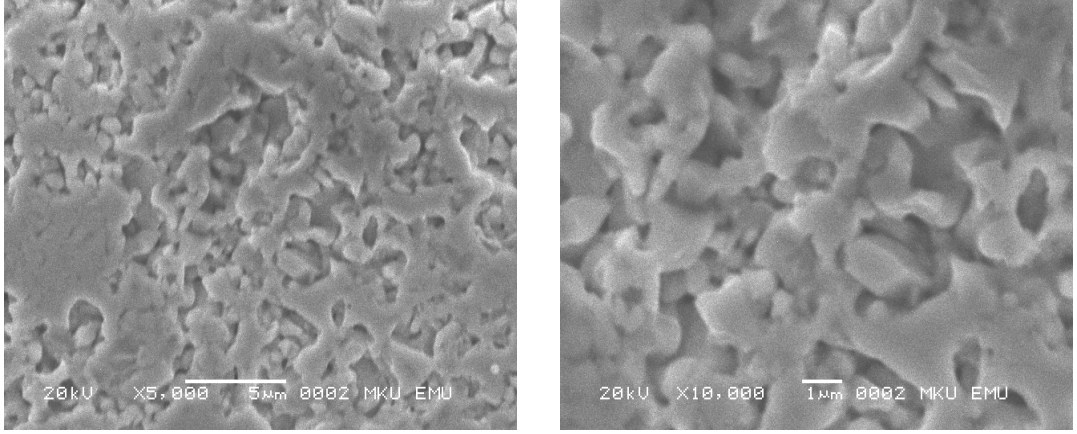
Üretilen numuneleri SEM görüntüleri Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'de verilmektedir.



Şekil 3. 11 ZrOCa numunesine ait SEM görüntüleri

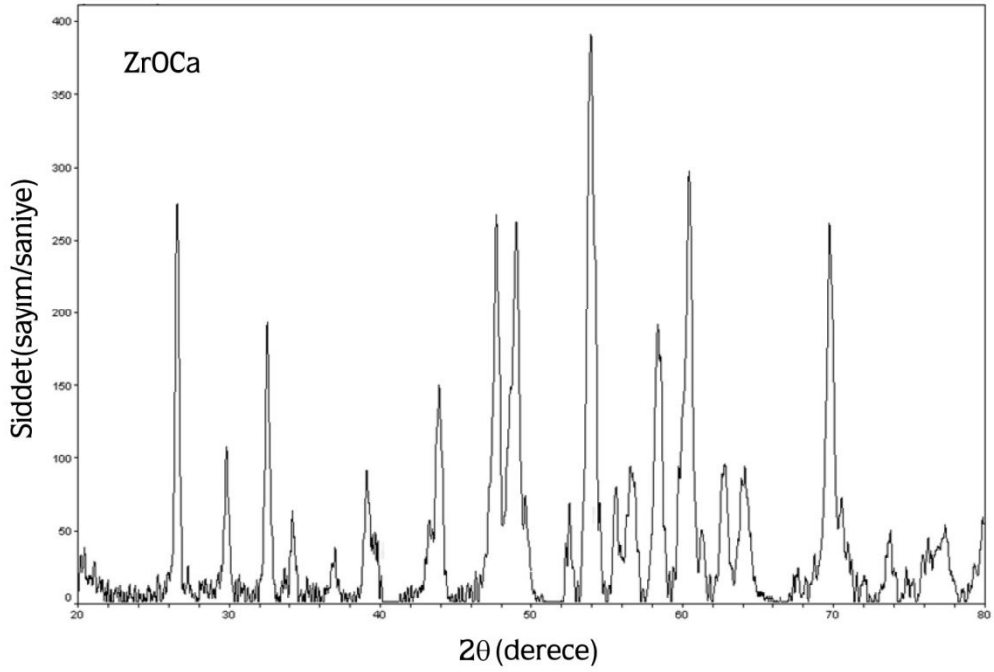


Şekil 3. 12 ZrOMg numunesine ait SEM görüntüleri

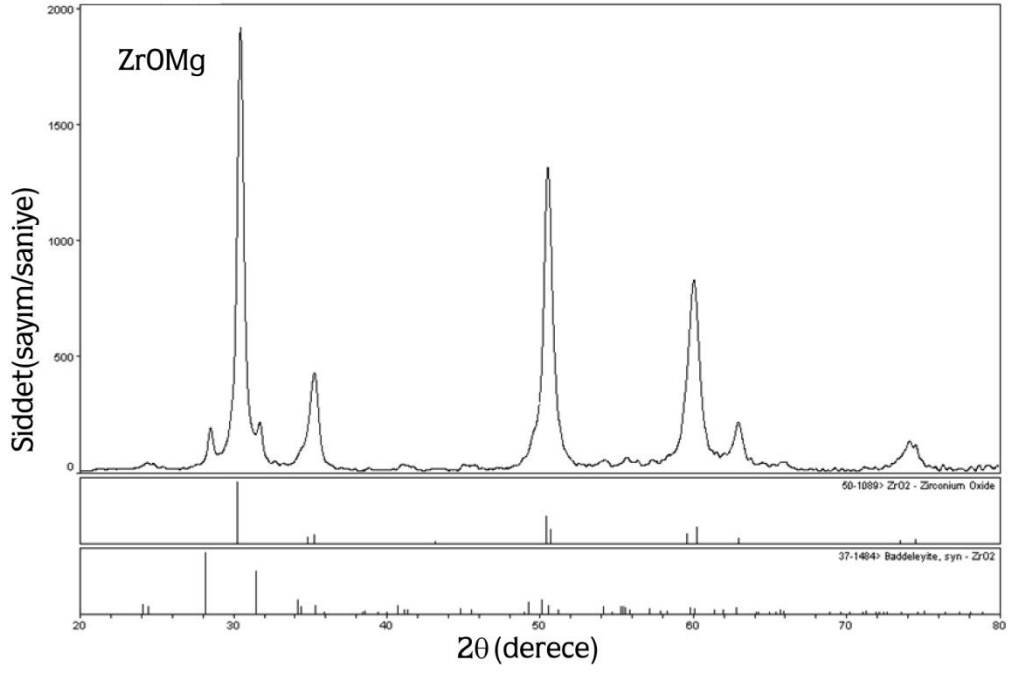


Şekil 3. 13 ZrOY numunesine ait SEM görüntüleri

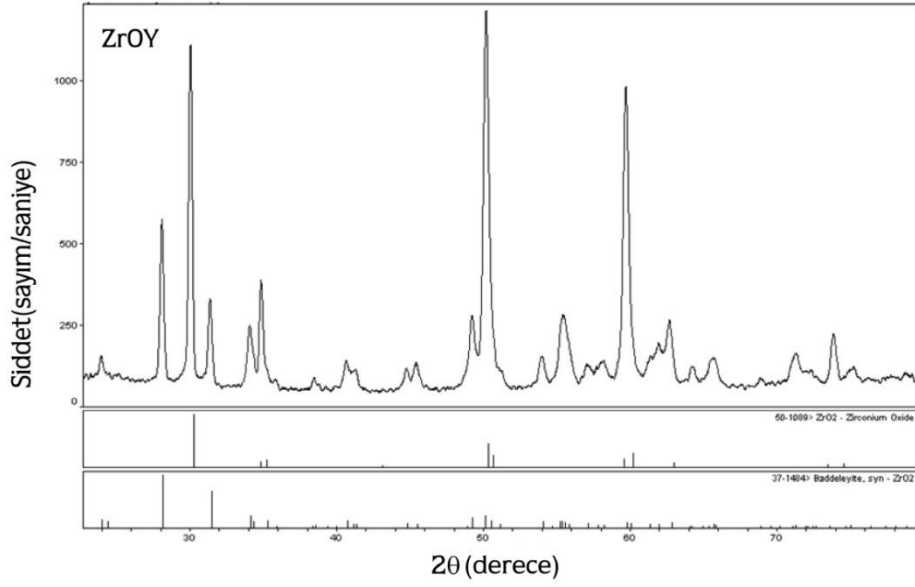
Elde edilen numunelerin XRD grafikleri Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16'da verilmektedir.



Şekil 3. 14 ZrOCa numunesine ait XRD görüntüleri



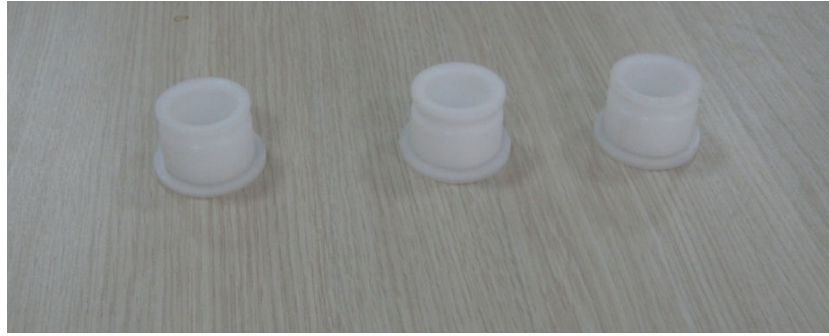
Şekil 3. 15 ZrOMg numunesine ait XRD grafiği



Şekil 3. 16 ZrOY numunesine ait XRD grafiği

3.2.3 MALZEMENİN HAZIRLANMASI VE PARLATILMASI

Numuneler çentme işleminden önce sırasıyla, kalıplama ve parlatma işlemlerine tabi tutuldu. Çentme işlemine tabi tutulacak numuneler öncelikle bakalite alındı. Bunun için Şekil 3.17’de görülen teflon kalıplar kullanıldı. Bu aşamada, 15 birim epoksi ve 2 birim sertleştirici karışım haline getirildi ve bu karışım 15 dakika boyunca karıştırıldı. İçinde kabarcıkların oluşmaması için, karışımın tek yönde ve yavaşça karıştırılmasına dikkat edildi. Daha sonra hazırlanan bu sıvı karışım, önceden kalıp içine konulmuş numunelerin üzerine döküldü ve tamamen sertleşmesi için yaklaşık 18 saat bekletildi. Bakalite alınarak kalıplanan numunelerin her iki yüzeyinin paralelliğinin sağlanması için hassas kesme (Şekil 3.18) cihazı ile kalıpların alt kısımları mikron seviyesinde kesildi.



Şekil 3. 17 Soğuk bakalite almada kullanılan numune kalıplama kabları.



Şekil 3. 18 Hassas numune kesme cihazı.

Kalıplama sonrası numunenin, çentme işlemine tabi tutulması için yüzeyin ayna (mirror like) yüzey elde edilmesi gereklidir. Çentik testlerinin yapılacağı yüzey ve zemin paralel duruma getirilmiş ve yüzeydeki gerek kirlilikler gerekse oksit tabakasının atılabilmesi için mekanik parlatma aşamasına geçildi. Otomatik yük uygulama ünitesine sahip hassas parlatma cihazında (Şekil 3.19) manyetik zımparalar kullanılarak numune yüzeyi mikron seviyesinde alındı.



Şekil 3. 19 Otomatik yük kontrollü numune parlatma cihazı.

Numunelerin parlatılması için uluslar arası standartları içeren parlatma aşamaları kullanıldı. Her bir kademede numune yüzeyinde oluşan deformasyon ve çiziklerin minimum olması için, bir öncekinde kullanılan aşındırıcıdan daha ince aşındırıcılar kullanıldı. Her bir aşamada numune yüzeyi metal mikroskop ile incelenerek bir sonraki aşamaya geçildi. Eğer parlatma işleminin sağlıklı gerçekleşmediği gözlenmiş ise bu aşama tekrar edildi. Parlatma işlemi Struers Labopol marka cihazında sırasıyla 1000, 1200, 2400, 4000 gridlik zımpara kâğıtları kullanılarak yapıldı. Bu işlemler esnasında, numunenin deformasyonunu önlemek için zımpara kâğıtlarına otomatik olarak sürekli su tatbik edildi. Bu aşamadan sonra, nihai parlatma sırasıyla, 15 μ m, 9 μ m, 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m lik elmas sıvılar kullanılarak farklı çuhalar ile numune yüzeyi kontrollü olarak aşındırıldı. En son (final polishing) Kolloidal silika ile (0.25 μ m) numune yüzeyi ayna yüzey haline getirildi.

Bütün parlatma kademelerinde Şekil 3.12'deki yük kontrollü numune parlatma cihazının çarkın devir hızı 300 devir/dk olarak ayarlandı. Her kademededen sonra, numune yüzeyinde kalan parçacıkların bir sonraki kademedeki çizici etkisini engellemek için, numuneler saf su ile yıkandı. Aynı zamanda numune yüzeyindeki tek yönlü aşınmayı önlemek için belirli aralıklarla malzemenin çark üzerindeki tutulma yönü kontrollü olarak değiştirildi. Bir sonraki daha ince olan kademeye geçildikçe numunelerin çarka tutulma süreleri uzatıldı. Numune yüzeylerine her bir aşamadan sonra optik mikroskopla bakılarak, aşınma miktarları kontrol edildi.

Malzemelerin mekanik karakterizasyonu için numunelerin ön hazırlık aşamaların tamamı numunenin kalıplanması, kesilmesi, parlatılması için kullanılan, hassas kesme cihazı ve otomatik yük kontrollü parlatma cihazı, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik laboratuvarları mikro/nano mekanik karakterizasyon laboratuvarında bulunmaktadır.

3.2.4 MALZEMELERİN VICKERS VE KNOOP SERTLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmadaki statik (geleneksel) sertlik deneyleri Future-Tech FM 700 marka mikrosertlik cihazında Vickers ve Knoop uçları kullanılarak yapıldı. Her bir yük için 15s lik bekleme zamanı cihazdan otomatik olarak ayarlandı. Elde edilen izlerin

fotoğrafları Nikon MA 100 ters metal mikroskobu ile çekildi. Çentik boyutlarının ölçümü, Clemex görüntü analiz sistemi ile yapıldı.



a)



b)

Şekil 3.20 Statik sertlik deneylerinde kullanılan a) Future-Tech FM 700 mikrosertlik cihazı b) Nikon MA 100 ters metal mikroskobu.

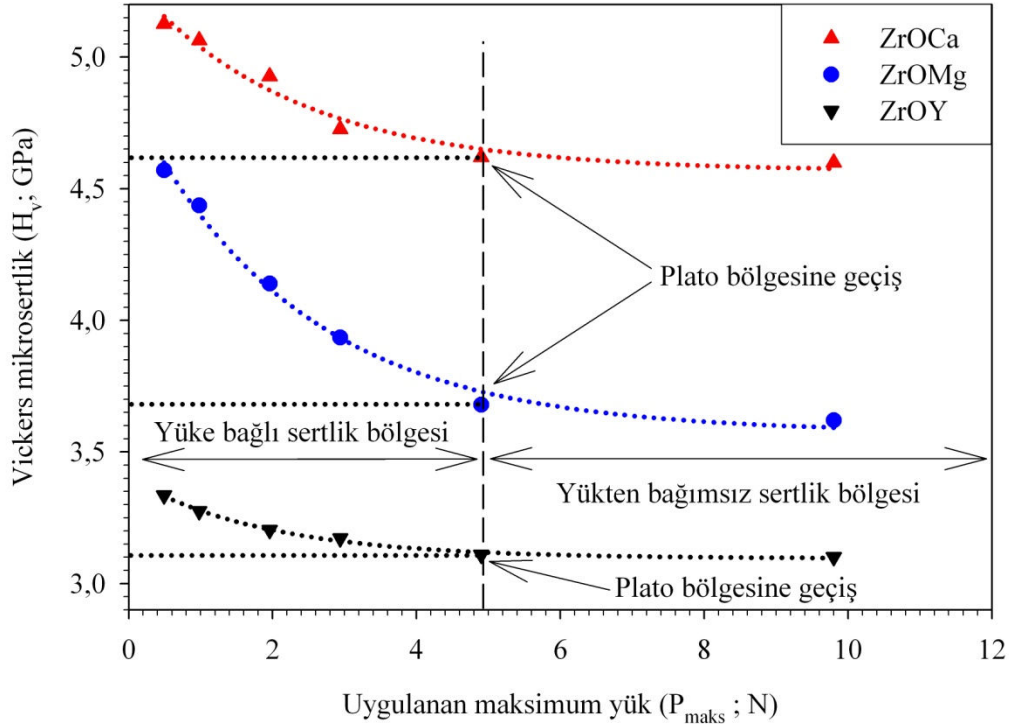
Numunelerin sertlik deneylerinin yapıldığı, Future-Tech FM 700 mikrosertlik cihazı ve izlerin görüntülerinin alındığı Nikon MA 100 ters metal mikroskobu Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik laboratuvarları mikro/nano mekanik karakterizasyon laboratuvarında bulunmaktadır. Bu çalışmada üretilen numunelerin yüzey görüntülerinde kullanılan SEM fotoğrafları Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma Merkezinde bulunan Jeol marka JSM-5500LV taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

ZrOCa, ZrOMg ve ZrOY numunelerinin Vickers ve Knoop mikrosertliklerinin uygulanan yüke bağlı değişimleri ile ilgili analizler aşağıda verilmiştir.

4.1 Vickers Sertlik Analizi

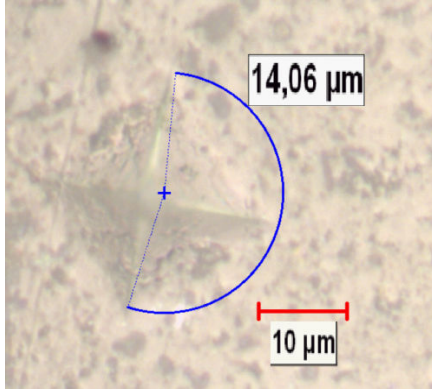
ZrOCa, ZrOMg, ve ZrOY numunelerinin Vickers uç kullanılarak elde edilen mikro sertlik değerlerinin yüke bağlı değişimi Şekil 4.1’de verilmektedir. Şekil 4.1 incelendiğinde her üç numune için mikrosertliğin uygulanan test yükü ile azaldığı, 4.9 N’den sonraki büyük yük bölgesinde (H_{LI} ; yükten bağımsız bölge) hemen hemen doyuma ulaştığı ve küçük yük bölgesinde (H_{LD} ; yüke bağlı bölge) yönelime bağlı olarak değiştiği görülmektedir. ISE (Sargent, 1986; Sangwal, 1989; Feltham ve Banerjee, 1992; Li ve Bradt, 1996; Sangwal, 2000; Şahin 2006; Şahin ve ark. 2007; 2008) davranışı olarak bilinen bu durumun literatürdeki olası sebepleri bölüm 1.15’de ayrıntılı olarak verilmiştir.



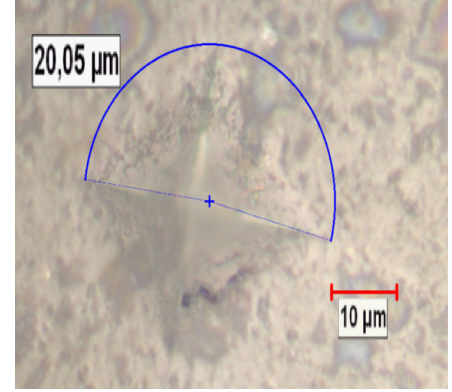
Şekil 4.1 ZrOCa, ZrOMg ve ZrOY numunelerinin uygulanan Vickers mikro sertliğinin maksimum yük ile değişimi.

4.9 N ve 9.8 N’luk yük değerlerinde elde edilen izleri ZrOCa numunesi için Şekil 4.2

ZrOMg numunesi için Şekil 4.3 ve ZrOY numunesi için Şekil 4.4 de verilmektedir.

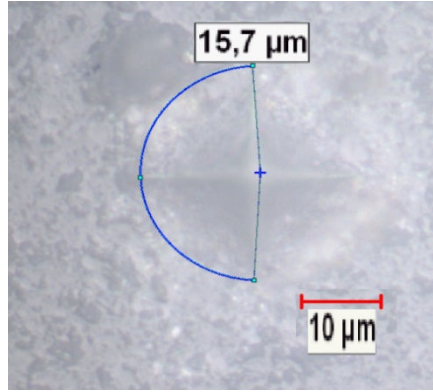


a)

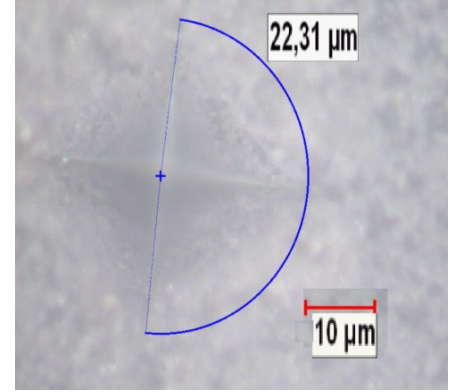


b)

Şekil 4.2 ZrOCa numunesinin Vickers çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri.

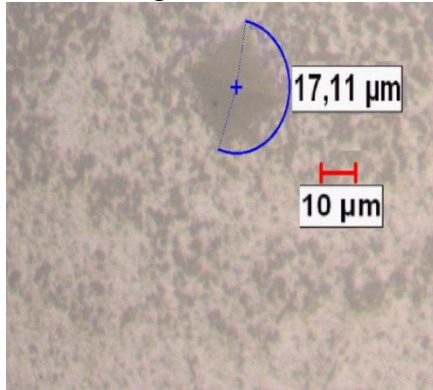


a)

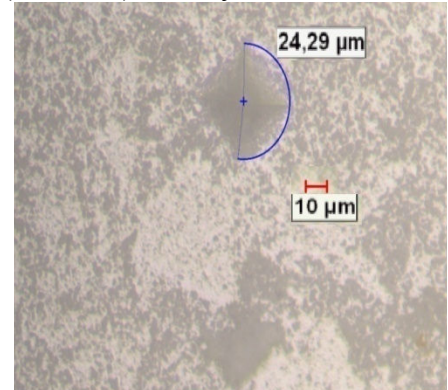


b)

Şekil 4.3 ZrOMg numunesinin Vickers çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri.



a)



b)

Şekil 4.4 ZrOY numunesinin Vickers çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri.

Şekillerden her bir numune için Vickers izler açıkça görülmekte ve izlerin büyüklüğündeki değişim ile Şekil 4.1'de verilen sertlik değişimleri uyum içerisindedir. İzlerin büyüklüğünün artması ile sertlik değerleri azalmaktadır.

Diğer taraftan, her iki bölgedeki (H_{LI} ve H_{LD}) sertlik davranışı, çentik atılan yüzeyin doğası göz önüne alınarak açıklanabilir. Küçük yük bölgesinde çentici, kristallerin sadece üst yüzey tabakalarına nüfuz etmektedir. Bu tabakaların zor katkılarına bağlı olarak (küçük yük bölgesindeki) sertlik değerlerinde oldukça keskin bir düşüş gözlenmektedir. Yükün artmasına paralel olarak çentinin numune içerisindeki derinliği de artmaktadır. Sertliği, yüzey ve iç tabakaları birlikte etkilemekte ve sertlik yüke bağlı lineer olmayan bir değişim sergilemektedir. Büyük yüklerde iç tabakaların etkisi daha baskın hale gelmekte, sonuç olarak yükün artması sertlikte (hemen hemen) herhangi bir değişim meydana getirmemektedir. ISE davranışı olarak bilinen bu durum, tek kristaller, seramikler ve birçok alaşımlarda benzerlik arz etmektedir (Li ve Bradt, 1993; Gong ve ark, 2000, Sahin, 2005).Yükün artması ile birlikte sertlik değerlerinin hemen hemen artmaması, palto bölgesine ulaşması (Şekil 4.1) incelenen her üç numune için açıkça gözlenmiştir.

Farklı tür malzemelerde gözlenen ISE davranışını açıklamak için, uygulanan test yükü ve çentik boyutu arasındaki ilişki, literatürde farklı modeller kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Bu modellerden geleneksel Meyer kanunu, uygulanan test yükü ve oluşan çentik boyutu arasındaki ilişkiyi, aşağıdaki ifade ile vermektedir.

$$P=Ad^n \quad (4.1)$$

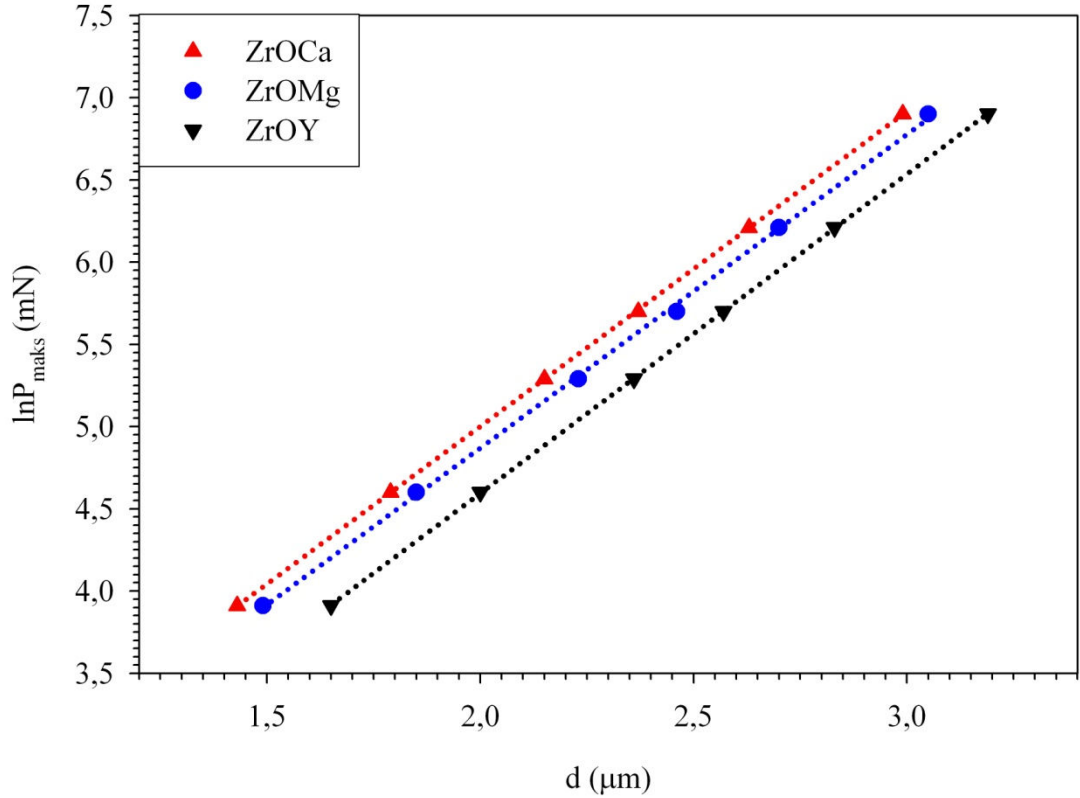
Denklemden 'n' Meyer indisi (üssü), ISE'nin bir ölçüsü, A ise malzeme sabitidir. $n < 2$ için normal ISE, $n > 2$ olduğunda RISE davranışı gözlenmektedir (Şekil 1.12). $n=2$ olması durumunda, sertlik uygulanan yükten bağımsız olmaktadır.

Çizelge 4.1 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.1)'e göre hesaplanan n ve A değerleri (r^2 ; n ve A parametrelerine fit edilen eğrinin uyumunu göstermektedir).

Numune	ln A	A	n	r^2
ZrOCa	1,170	3,221	1,916	0,999
ZrOMg	1,057	2,877	1,906	0,999
ZrOY	0,711	2,306	1,941	0,999

Denklemden A ve 'n' değerleri $\ln P - \ln d$ grafiğinden elde edilmektedir (Şekil 4. 5). Bu grafikten elde edilen n ve A değerleri Tablo 4.1 de verilmektedir. Şekil 4.1'de gözlenen

ISE davranışı için ‘n’ değerlerinin ikiden küçük çıkması, literatürde verilen sonuçlar ile oldukça uyumludur (Şahin ve ark., 2005). ‘n’ değeri, Upit ve Varchenya (1973) tarafından, dislokasyon ilmeklerinin birbiri ve kristal yüzeyi ile etkileşiminin göstergesi olarak önerilmesine rağmen, ‘n’ ve A parametrelerinin fiziksel anlamı halen tam olarak anlaşılammıştır (Gong ve ark., 2000).



Şekil 4.5 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin $\ln P_{\max}$ - $\ln d$ değişimi.

Diğer taraftan, Denklem (3.1 $H_s = 1.8544 \frac{P}{d^2}$) ve Denklem (4.1 $P = Ad^n$) birleştirilirse, aşağıdaki denklem elde edilir.

$$H = Bd^{n-2} \quad (4.2)$$

Bu denklemden ISE davranışı için ‘n’ değerinin ikiden küçük olması gerektiği açıkça görülmektedir. $n=2$ olması durumunda ISE davranışı ortadan kalkmaktadır (Quinn, 1997; Gong ve ark., 1999; Kölemen, 2006).

Test yükü ve çentik boyutu arasındaki ilişkiyi tanımlayan Meyer kanunu, sadece küçük

test yüklerinde uygun sonuçlar vermektedir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, tüm numunelerin sertlik değerleri, büyük test yüklerinde doyuma ulaşmaktadır. ISE davranışı için büyük yüklerde gözlenen bu sapma, Meyer kanunu ile açıklanamamaktadır (Karan ve Gupta., 2005).

Bu davranışı meydana getiren sebeplerin anlaşılmasında daha fazla bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır.

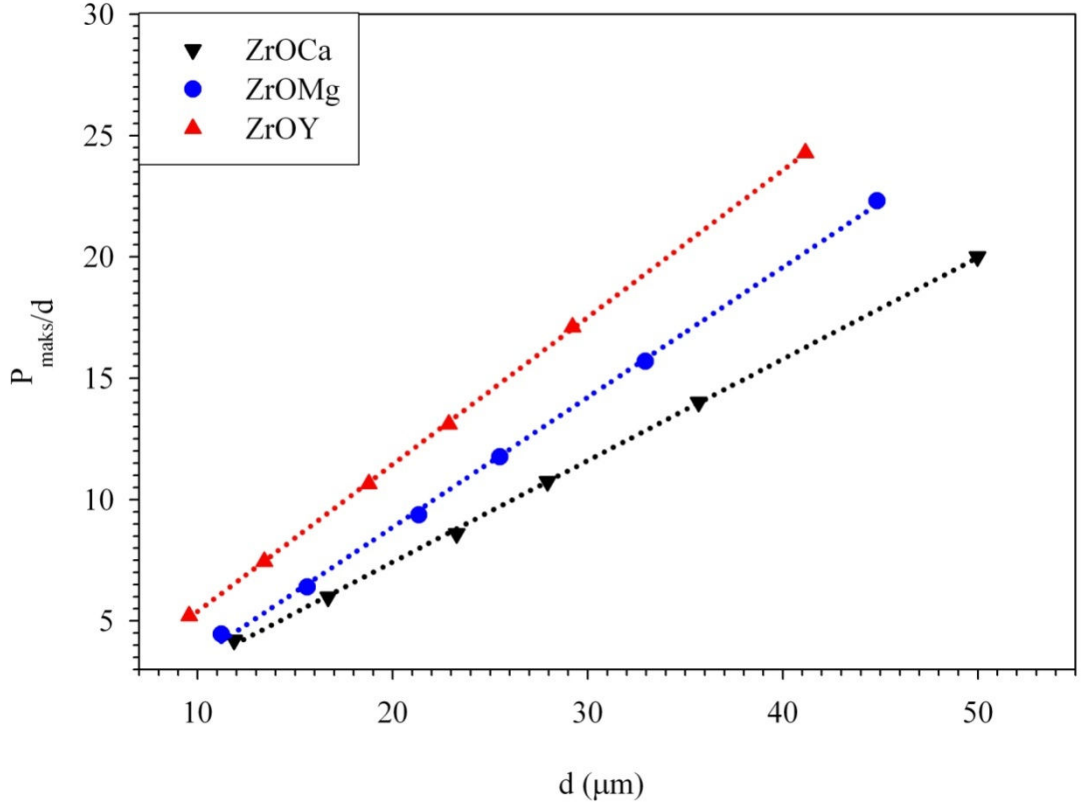
Diğer taraftan, ISE davranışının yüke bağlı ve yükten bağımsız (plato bölgesi) mikrosertlik bölgesinin analizi için PSR modelinin uygun olduğu farklı araştırmacılar tarafından önerilmiştir (Li ve Bradt, 1994; Pal ve Kar, 2003).

$$P=a_1d+a_2d^2=a_1d+\left(\frac{P_c}{d_0^2}\right) d^2 \quad (4.3)$$

(P_{maks}/d) - d grafiğinden elde edilen a_1 , PSR modelinin mikrosertliğe katkısını, a_2 ise yükten bağımsız mikrosertliği karakterize etmektedir. P_c ve d_0 sırası ile kritik test yükü ve kritik çentik boyutudur. Mikrosertlik, bu kritik değer üstünde yükten bağımsızdır. a_1d teriminin; numunenin yüzey enerjisine, (Li ve ark., 1993) orantılı numune direncine, Atkinson (1991), Ma ve Clarke (1995), çentici köşelerinin yerel olarak kaymasına (plastik menteşe gibi davranması), (Gong ve ark.,1999) deforme olmuş yüzey tabakasına (katmanı), bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca (Li ve ark., 1993), tarafından a_1 ve a_2 sabitlerinin sırasıyla, materyalin elastik ve plastik özellikleri ile ilişkili olduğunu vurgulanmışlardır. Aynı araştırmacılar tarafından, a_1 sabitinin (i) test numunesinin çentici tarafından elastik sıkıştırılmasından ve (ii) numune ve çentici arasındaki sürtünme direncinden meydana geldiği belirtilmektedir. Tek kristallerde ikinci bileşen, numune/çentici ara yüzeyinde oluşan sürtünme etkisi ile ilişkili olup, birinci bileşen direkt olarak numunenin Young modülü (E) ile orantılıdır. Her iki katkı yönelime (çentiğin meydana geldiği düzlemde, çentici kristalografik doğrultusu ve çentik oluşturulan düzlem) bağlı, fakat ikinci bileşenin katkısı uygulanan yükün artması ile artmaktadır.

Denklem (4.3)’e göre (P_{maks}/d) - d grafiği teorik olarak düz bir çizgidir (Şekil 4.6). Bu

grafiğin y-eksenini kestiği nokta a_1 , eğim ise a_2 değerini verecektir. PSR modeline göre a_2 değeri, yükten bağımsız (load-independent ya da true hardness; H_{PSR}) sertliğin bir ölçüsüdür. Vicker çentici ile yapılan mikrosertlik testlerinde H_{PSR} , toplam test yükü yerine etkin yük (P_{etkin}), kullanılarak aşağıdaki denklem yardımı ile bulunabilir (Gong ve ark., 2000).



Şekil 4.6 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin (P_{maks}/d)- d değişimi.

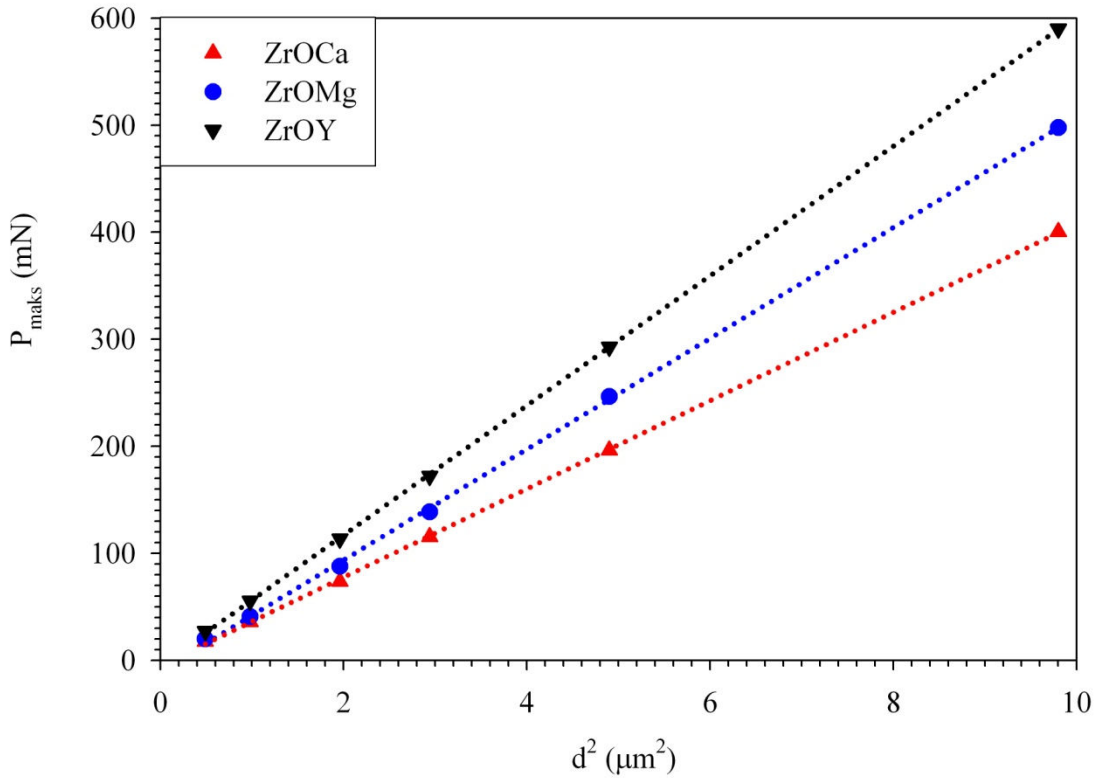
$$H_{PSR} = \alpha \frac{P_{etkin}}{d^2} = \alpha \left(\frac{P_{maks} - a_1 d}{d^2} \right) = \alpha a_2 \quad (4.4)$$

α , çentici geometrisine bağlı sabit olup, Vickers çentici için 1,8544'dür. ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin a_1 , a_2 ve yükten bağımsız sertlik (H_{PSR}) değeri Tablo 4.2'de verilmektedir. Tabloda verilen yükten bağımsız sertlik değerleri Şekil 4.1'de elde edilen plato bölgesi sertlik değerlerinden oldukça büyüktür. Bu sebeple ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numuneleri için yükten bağımsız sertlik değerlerini hesaplamak için orantılı numune direnci (PSR) modeli kullanılamaz.

Çizelge 4.2 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.4)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.

Numune	a_1 (mN/ μm) ²	a_2 (mN/ μm) ²	H_{PSR} (GPa)	H_{LI} Plato değeri (GPa)	r^2
rOCa	-0,936	0,418	77,510	4,600	0,999
ZrOMg	-1,845	0,536	99,390	3,620	0,999
ZrOY	-0,663	0,606	112,300	3,101	0,999

(Sangwal ve ark., 2003), kobalt bazlı alaşımlarda (P_{maks}/d)- d grafiğinden iki farklı eğim elde etmişlerdir. Benzer bir durum (Tate., 1945), tarafından seramik malzemelerde elde edilmiştir. $P(d)$ grafiklerinde görülen bu süreksizlikler, tek kristallerde kusur yapısı, polikristallerde ise tane büyüklükleri ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca (Sangwal ve ark., 2003) tarafından bu süreksizlikler, çentik zorlarının gevşeme süreci ile açıklanmıştır.



Şekil 4.7 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin uygulanan test yükünün çentik boyutuna bağlı değişimi.

(Hays ve ark.,1973) tarafından çok sayıda malzeme üzerinde yapılan mikro sertlik testlerinde gözlenen *ISE* davranışı için, uygulanan test yükünün belirli bir limit

değerinin altında sadece elastik deformasyon, bu değer üstünde ise plastik deformasyon meydana geldiği ortaya konulmuştur. Bu durum (Gane ve ark., 1968) tarafından farklı malzemelerde çentecinin kritik bir yük değerine kadar numuneye girmemesi (bu değerden sonra aniden girmesi), şeklinde gözlenmiştir. Ayrıca, test yükünün artmasına rağmen kritik yük değerine ulaşmadan çentiğin büyüklüğünün artmadığı gözlenmiştir. (Hays ve ark.,1973) tarafından, deneysel olarak ölçülen izin büyüklüğünün, uygulanan test yükü P_{maks} yerine etkin yük $P_{etkin}=P_{maks}-W$ ile orantılı olduğu denklem (1.13) de verilmiştir. Bu denkleme göre $P_{maks}-d^2$ grafiği düz bir çizgi verecektir. ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numuneleri için çizilen bu grafik Şekil 4.7'de verilmektedir. Grafikte her üç numune için çizilen grafiğin uyum (korelasyon) katsayısı oldukça yüksektir ($r^2>0.999$).

Vicker çentici ile yapılan mikrosertlik testlerinde H_{HK} , toplam test yükü yerine etkin yük (P_{etkin}), kullanılarak aşağıdaki denklem yardımı ile bulunabilir (Gong ve ark., 2000).

$$H_{HK} = \alpha \frac{P_{etkin}}{d^2} = \alpha \left(\frac{P_{maks} - W}{d^2} \right) = \alpha C_1 \quad (4.5)$$

Şekil 4.7'den elde edilen grafiklerden r^2 , W, C, ve yükten bağımsız sertlik değeri H_{HK} değerleri Tablo 4.3'de verilmektedir. Elde edilen H_{HK} değeri Şekil 1'deki plato bölgesinden oldukça yüksektir. Bu sebeple ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numuneleri için yükten bağımsız sertlik değeri hesaplamada Hays-Kendall modeli uygun değildir.

Çizelge 4.3 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.5)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.

Numune	W (N)	C_1 (mN/ μ m) ²	H_{HK} (GPa)	H_{LI} Plato değeri (GPa)	r^2
ZrOCa	-5,02	41,3	$7,658 \times 10^3$	4,600	0,999
ZrOMg	-9,895	51,8	$9,605 \times 10^3$	3,620	0,999
ZrOY	-4,283	60,6	$11,230 \times 10^3$	3,101	0,999

Deney sonuçlarının PSR modeli ile tanımlanmasında, P(d) grafiğinde görülen bu sapmanın muhtemel bir açıklaması, PSR modeli $d=0$ olduğunda numune direncini, $W=a_1d$, sıfır kabul etmektedir. Bu durum, çalışılan numunede kalıcı deformasyon oluşturabilmek için gerekli yükün sıfır olduğu anlamına gelmektedir. Fakat, Gong ve

arkadaşları tarafından (Gong ve ark., 1999) bu tanımlamanın makul olmadığı belirtilmektedir. Diğer bir açıklama ise bu modelde plastik akma ($P_r = a_1 d$) için malzeme direncinin doğru tanımlanmamasından kaynaklanabileceğidir. Bu modelde, materyalin direnci bir yayın elastik direncine benzer düşünülmüştür. Fakat bu çalışmada kullanılan malzemeler da yaptığı gibi, çentik testlerinden önce mekanik parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Mekanik parlatma süreçlerinde, malzeme sıkıştırma veya çekme gibi artık zorlara maruz kalabilmektedir (Samuel ve ark., 1989). Bu sebeple materyal direnci, P_r , bir yayın elastik direnci olarak düşünülebilir. Artık yüzey zorlarının (residual surface stress) olması sebebiyle böyle bir yay, uygulanan zorlara maruz kalmadan önce, sıkıştırma ya da gerilme durumunda olmuş olabilir. Bu nedenle, Gong ve arkadaşları tarafından (Gong ve ark., 1999), PSR modelinin düzeltilmiş formu MPSR modeli önerilmiştir.

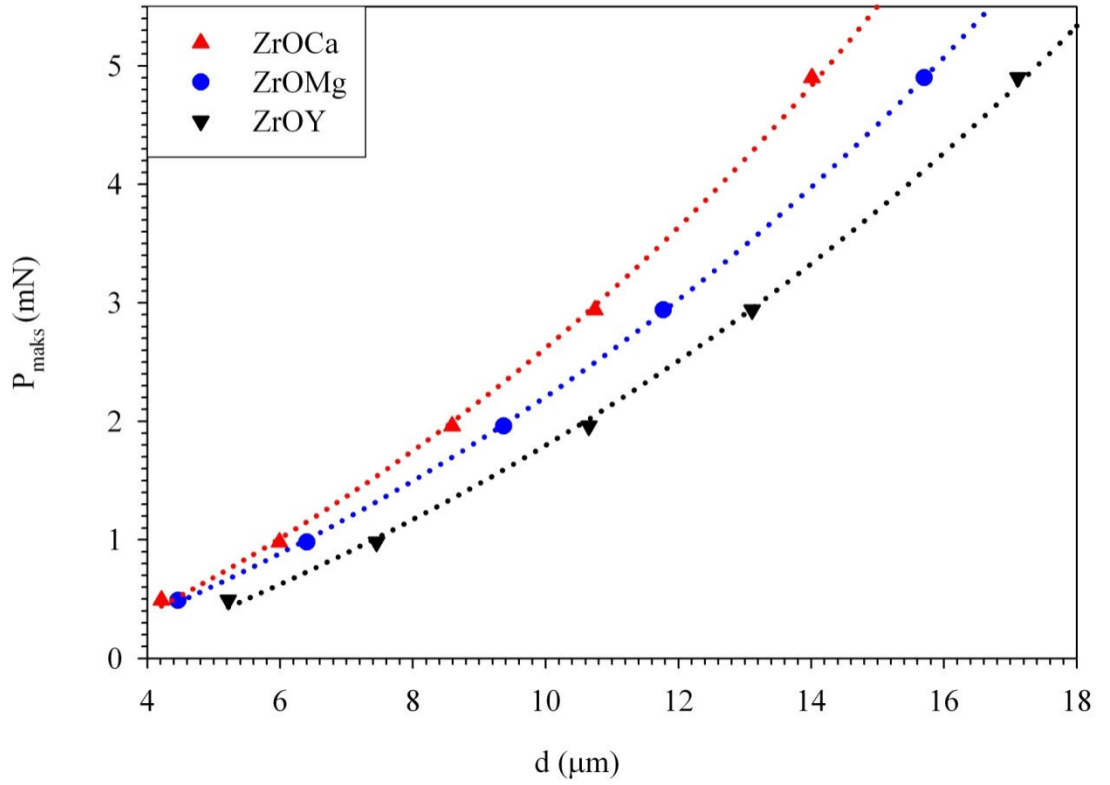
$$P_{maks} = a_0 + a_1 d + a_2 d^2 \quad (4.6)$$

İfadede a_0 , mekaniksel işlemlerin sebep olduğu artık yüzey zorları ile ilgili sabittir. a_1 ve a_2 parametreleri Denklem (4.3)'de tanımlanan PSR modeli ile aynı fiziksel anlama sahiptir. Bu parametreler, $P_{maks}(d)$ deneysel verilerine fit edilen eğriden hesaplanmaktadır. Bu eğriler deneysel verilerle oldukça uyumlu ($r^2=0.999$) olup, Şekil 4.9'da verilmektedir.

MPSR modeli için yükten bağımsız sertlik değeri, H_{MPSR} , etkin yük kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$H_{MPSR} = \alpha \frac{P_{etkin}}{d^2} = \alpha \left(\frac{P_{maks} - a_0 - a_1 d}{d^2} \right) = \alpha a_2 \quad (4.7)$$

a_0 , a_1 , a_2 ve parametreleri H_{MPSR} değerleri Tablo 4.4'de verilmektedir. Tablodan da görüleceği gibi, elde edilen H_{MPSR} değerleri Şekil 4.1'de elde edilen plato değerlerinden farklıdır. Bu sebeple MPSR modeli ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin yükten bağımsız sertlik değerini hesaplamada kullanılamaz.

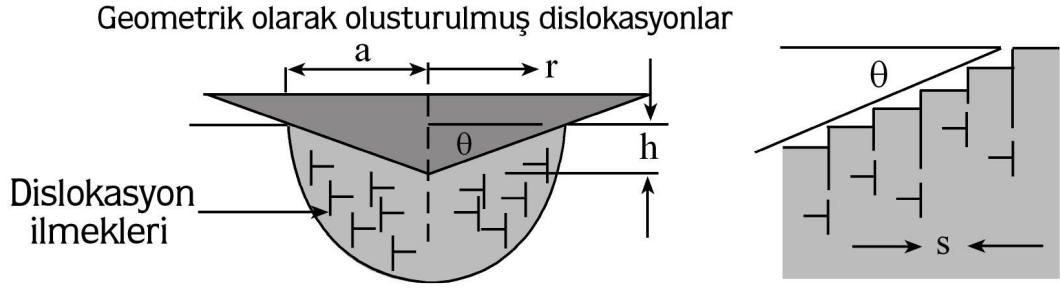


Şekil 4.8 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin uygulanan maksimum yükünün çentik büyüklüğüne bağlı değişimi.

Çizelge 4.4 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.7)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.

Numune	a_0 (N)	a_1 (mN/μm)	a_2 (mN/μm) ²	H_{MPSR} (GPa)	H_{LI} Plato değeri (GPa)	r^2
ZrOCa	-3,275	2,657	0,0797	14,779	4,600	0,999
ZrOMg	-3,015	2,518	0,0729	13,518	3,620	0,999
ZrOY	-3,174	2,538	0,0672	12,461	3,101	0,999

Farklı numunelere üzerinde gözlenen çentik boyutu etkisi, (Nix ve ark., 1998) tarafından, Numune üzerine uygulanan yük değişimine bağlı gelişen plastik deformasyon göz önüne alınarak açıklanmıştır. Ortaya koydukları teoriye göre, çentici geometrik olarak zorlanmış dislokasyonların (Şekil4.9) içerisine yerleşir. Ortaya koydukları modeli, bağıntısını kullanarak sertliğin çentik derinliğine bağlılığını aşağıdaki şekilde elde etmişlerdir.



Şekil 4.9 Geometrik olarak oluşturulmuş dislokasyon ilmeklerinin şematik gösterimi (Nix ve Gao; 1998).

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (4.8)$$

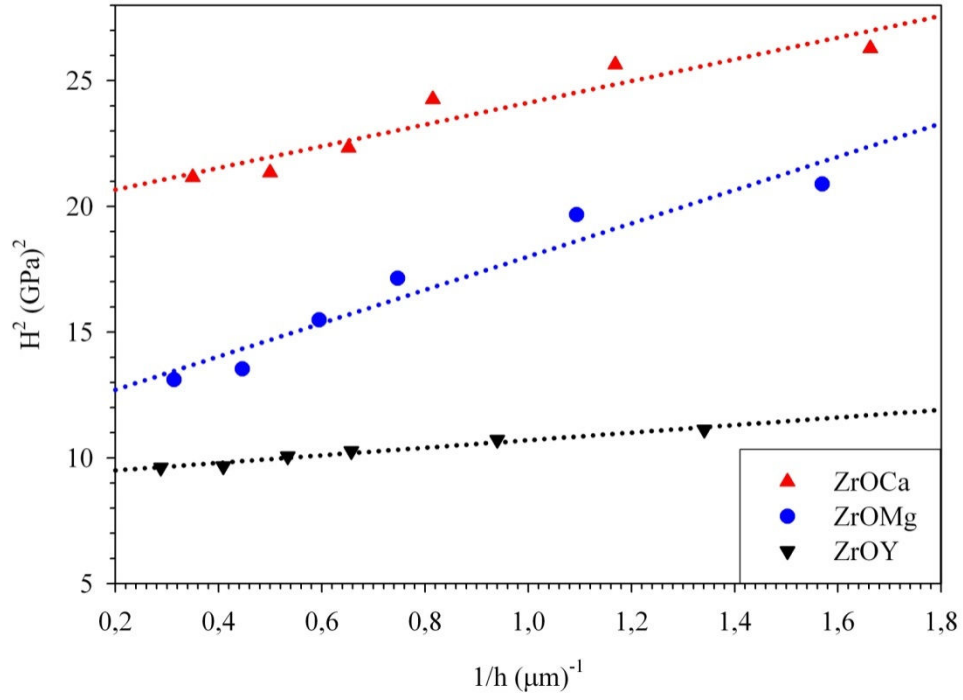
H , belirli derinlikte ölçülen sertlik, h ve h^* çenticingin şekli ve malzemeye bağlı karakteristik derinlik. H_0 yükten bağımsız sertliktir. Denklemden de görüleceği gibi H^2 ve $1/h$ arasında lineer bir ilişki vardır. Bunun anlamı çentik boyutu etkisi ile sertliğin azalmasıdır. H_0 ve h^* değerleri H^2-1/h grafiğinin eğimi ve y eksenini kestiği noktadan bulunabilir. Vickers iz için ölçülen çentik boyutu, d , geometrik olarak izin derinliği, h ile orantılıdır. Çentik boyutu ve izin derinliği arasındaki ilişki,

$$d = 2\sqrt{2} \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \delta \approx 7h \quad (4.9)$$

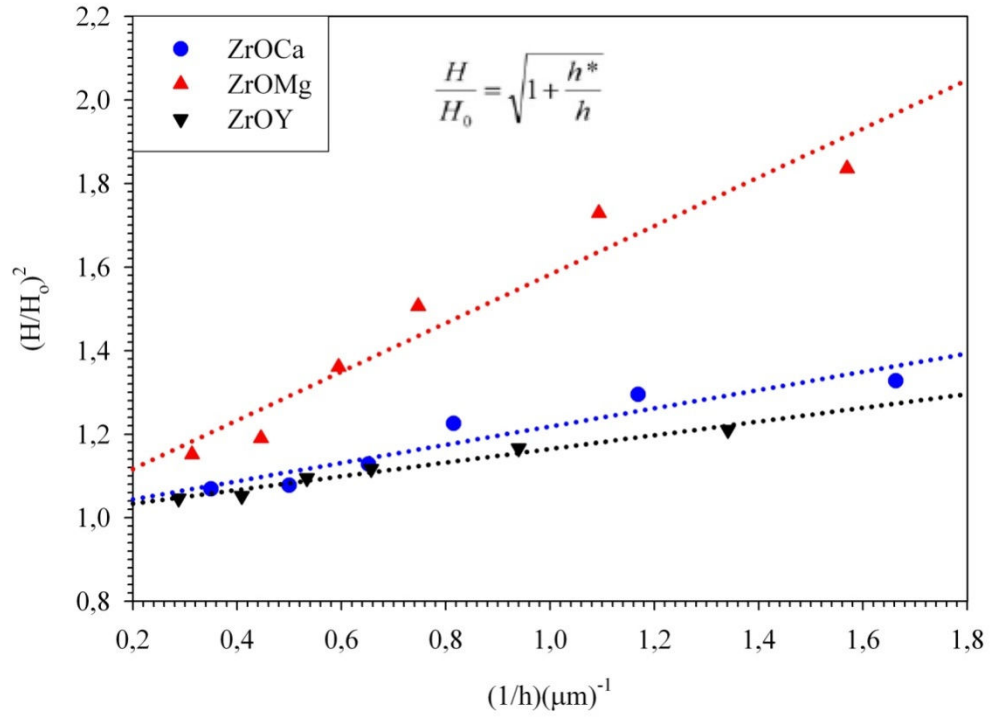
Şeklinde dir. ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numuneleri için denklem (4.9) kullanılarak her bir yükteki çentik boyutlarına karşılık gelen derinlikler elde edilmiştir. Şekil 4.10'dan görüleceği gibi elde edilen sonuç Denklem (4.8) ile uyum içerisindedir. H_0 , h , h^* , değerleri Tablo 4.5'de verilmektedir. Ayrıca $(H/H_0)^2$ ve $1/h$ arasındaki ilişki Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Eğri hemen hemen lineer olup literatür ile uyumludur (Nix ve ark., 1998; Şahin ve ark., 2007). Elde edilen yükten bağımsız sertlik değeri Şekil 4.1'de plato bölgesine oldukça yakın olup plato bölgesi içerisinde kalmaktadır. Sonuç olarak, Nix-Gao modelinin ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin sertlik analizinde yükten bağımsız sertliği elde etmek için en uygun modeldir.

Çizelge 4.5 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4. 8)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.

Numune	h^*	H_{NG} (GPa)	H_{LI} Plato değeri (GPa)	r^2
ZrOCa	0,218	4,450	4,600	0,898
ZrOMg	0,581	3,373	3,620	0,934
ZrOY	0,163	3,032	3,101	0,970



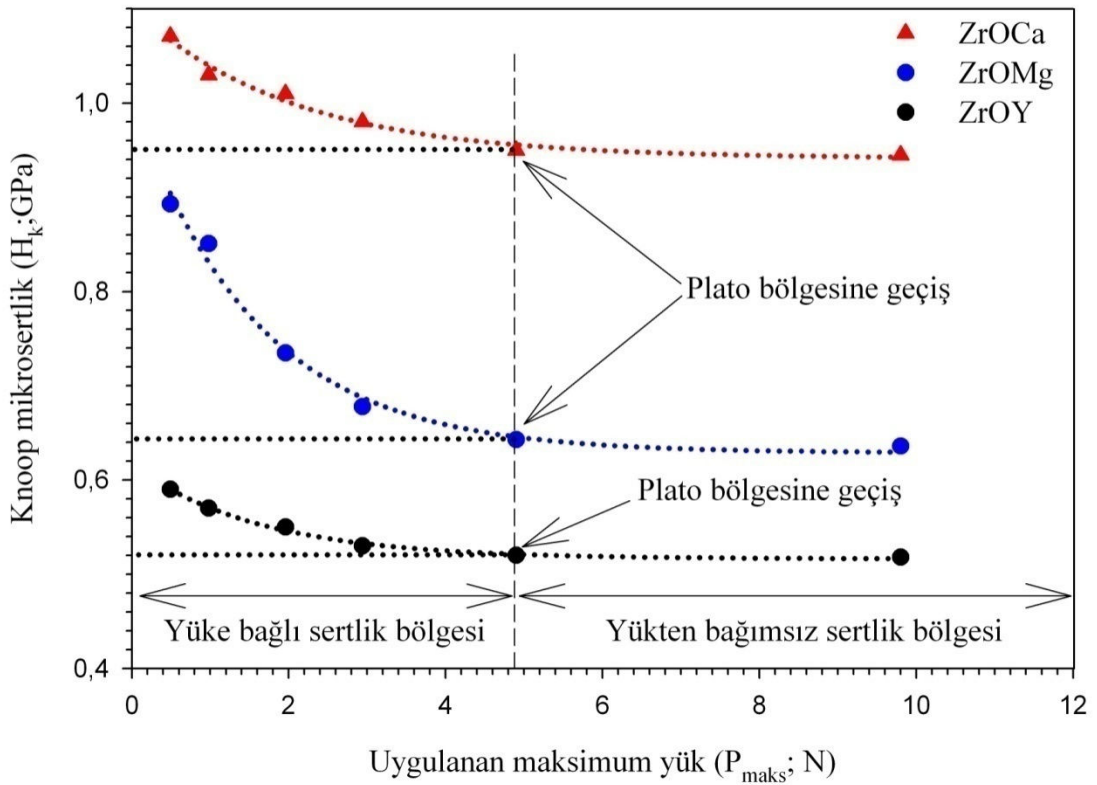
Şekil 4.10 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin $(H)^2-(1/h)$ grafiği.



Şekil 4.11 Vickers çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin $(H/H_0)^2-(1/h)$ grafiği.

4.2 Knoop Sertlik Analizi

Gevrek malzemelerin sertlik testlerinde (Gong, 2002) kullanılan iki temel uçlardan biri olan Knoop ucu ile ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin mikrosertliğin uygulanan yüke göre değişim grafiği Şekil 4.12’de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi mikrosertlik düşük yüklerde büyük, yükün artması ile sertlik azalmakta ve belirli bir yük değerinde sabit kalmaktadır. Knoop çentici kullanılarak elde edilen bu değişim Vickers çentici kullanılarak elde edilen değişim ile benzerlik göstermektedir.

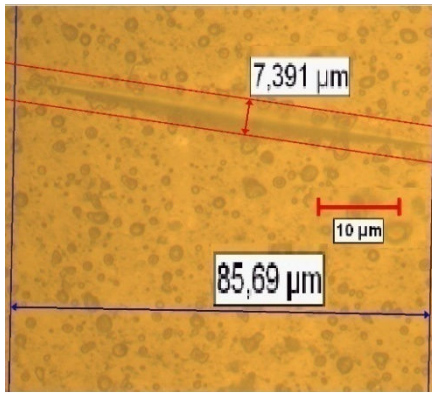


Şekil 4.12 Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin uygulanan Knoop mikrosertliğin maksimum yük ile değişimi.

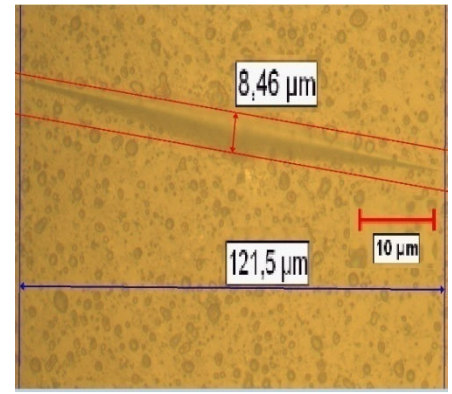
Aynı yük değerleri için Knoop çentici ile elde edilen sertlik değerlerinin Vickers sertlik değerlerinden daha düşük çıkması, çentincilerin geometrisi göz önüne alındığında beklenen bir durumdur (Mukhopadhyay, 1990). Silikon Nitrit malzemeleri üzerinde hem Vickers hemde Knoop çentici ile yaptıkları sertlik, Knoop çentici ile bulunan sertlik değerlerini aynı yük değerlerinde Vickers sertlik testlerinden buldukları değerlere göre daha düşüktür. Bu durum elde ettiğimiz sonuçlar ile uyum göstermektedir. Diğer

tarafından (Shaw ve ark., 1996 ;Atkinson ve ark., 1989;Atkinson., 1995) Knoop ve Vickers sertlik değerlerinin farklı çıkış sebebini numune ve çentici arasındaki sürtünme kuvvetinden kaynaklandığını öne sürmüşlerdir. Bu durumu açıklamak için yaptıkları testlerde sertlik değerleri azalmasına rağmen her iki çentici içinde sertlik yüke bağlı kalmıştır. Bundan dolayı bu uçlar için farklı sertlik değeri elde edilmesi numune ve çentici arasındaki sürtünme kuvvetine bağlanamaz.

Bu durum (Lawn ve ark., 1981; Marshall ve ark., 1982) tarafından çentici numune üzerinden kaldırıldıktan sonra meydana gelen elastik toparlanmasına bağlanmıştır. Bu durum literatürde farklı araştırmacılar tarafından halen açıklanmaya çalışılmaktadır. Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin her biri için sırası ile 4,9 N ve 9,8 N yük değerleri için Şekil 4. 13, Şekil 4. 14, ve Şekil 4.15’de görülmektedir.

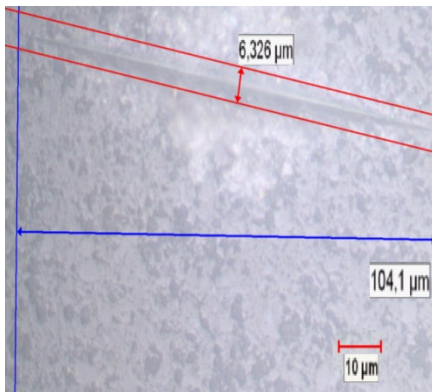


a)

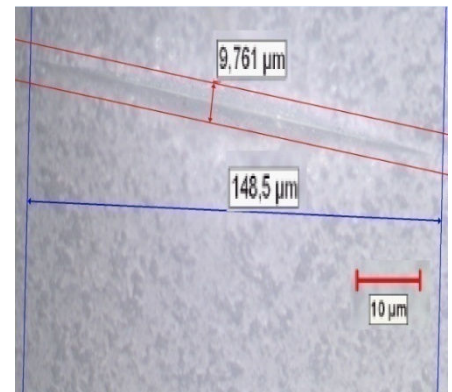


b)

Şekil 4.13 ZrOCa numunesinin Knoop çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri.

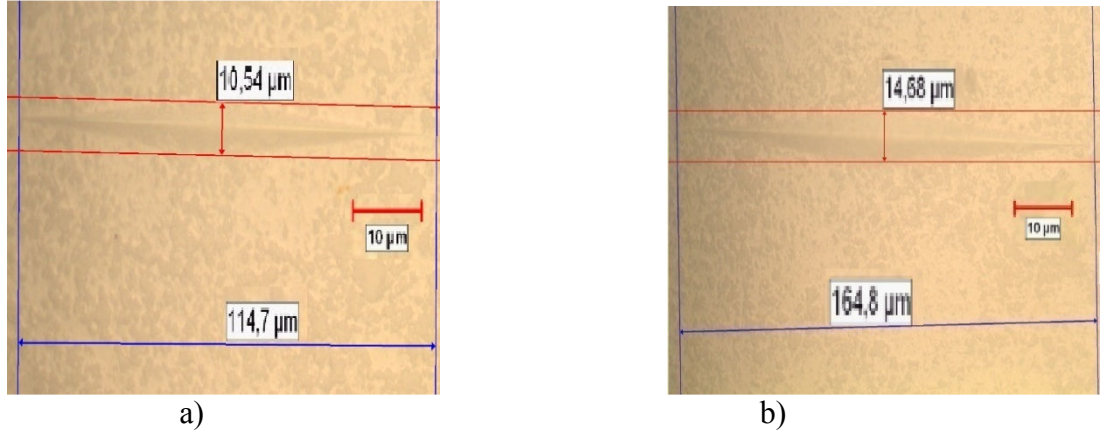


a)



b)

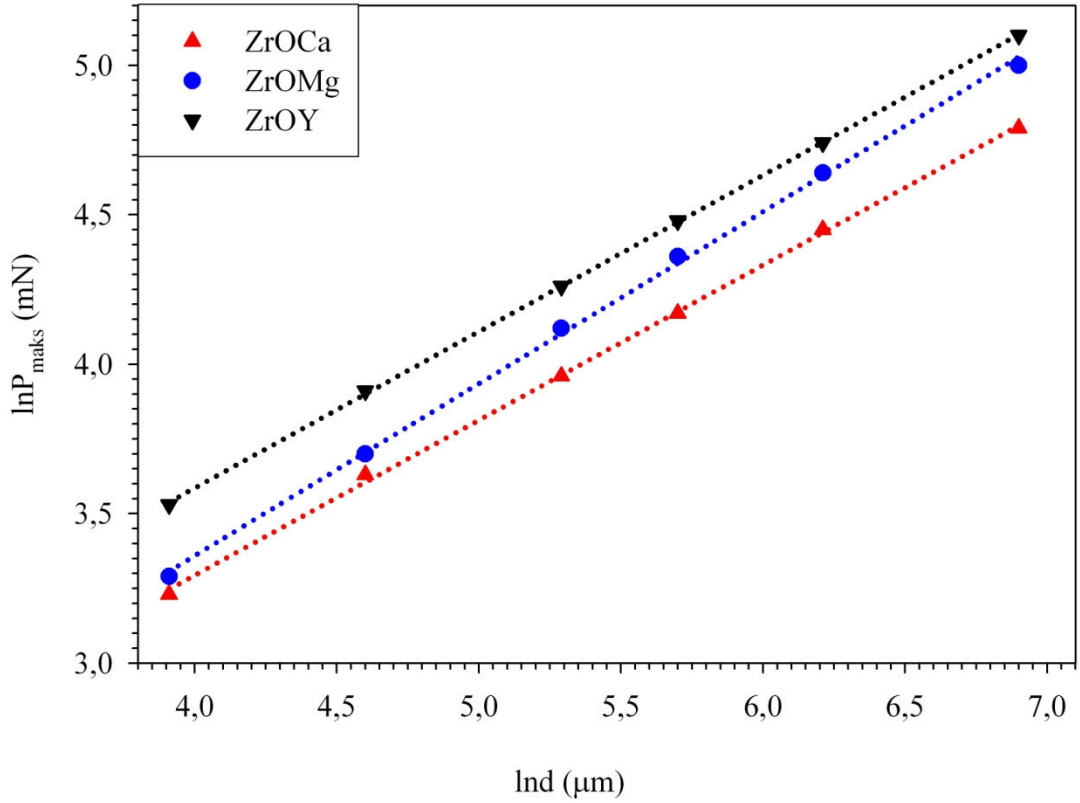
Şekil 4.14 ZrOMg numunesinin Knoop çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri.



Şekil 4.15 ZrOY numunesinin Knoop çentici ile a) 4.9 N b) 9.8 N yükteki izleri .

İzlerden görüleceği gibi en küçük iz ZrOCa, ve en büyük iz ZrOY'de olup elde edilen sertlik değerleri ile (Şekil 4.12) ile uyum içerisindedir.

Knoop çentici uygulanarak elde edilen çentik boyutu arasındaki ilişki, Denklem (4.1) de verilen Meyer kanunu ($P=Ad^n$) kullanılarak açıklanabilir. Denklemde 'n' Meyer indisi (üssü), ISE'nin bir ölçüsü, A ise malzeme sabitidir. $n < 2$ için normal ISE, $n > 2$ olduğunda RISE davranışı gözlenmektedir (Şekil 1.12). $n=2$ olması durumunda, sertlik uygulanan yükten bağımsız olmaktadır. Denklemdeki A ve 'n' değerleri $\ln P - \ln d$ grafiğinden elde edilmektedir (Şekil 4.16). Bu grafikten elde edilen n ve A değerleri Tablo 4.6'da verilmektedir. Şekil 4.12'de gözlenen ISE davranışı için 'n' değerlerinin ikiden küçük çıkması, literatürde verilen sonuçlar ile oldukça uyumludur (Gong ve ark., 1999; Şahin ve ark., 2005; Şahin 2006).



Şekil 4.16 Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin $\ln P_{\text{maks}}$ -Ind değişimi.

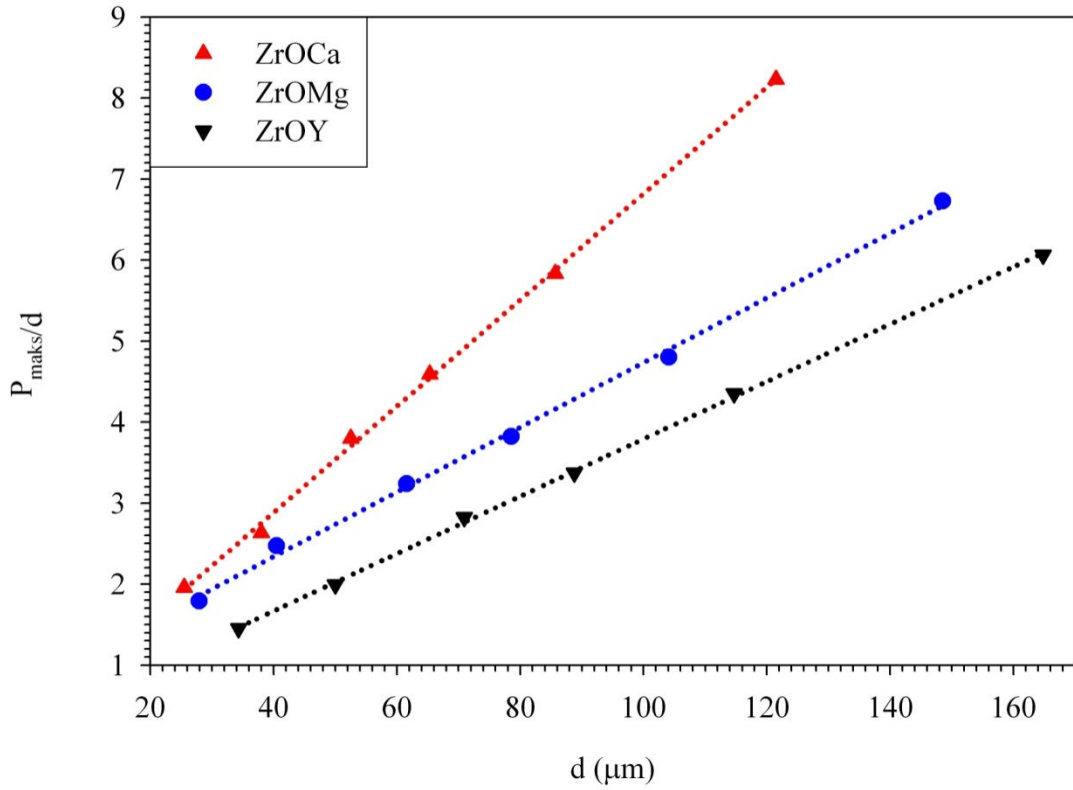
Çizelge 4.6 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.1)'e göre hesaplanan n ve A değerleri (r^2 ; n ve A parametrelerine fit edilen eğrinin uyumunu göstermektedir).

Numune	$\ln A$	A	n	r^2
ZrOCa	1,219	3,383	0,518	0,999
ZrOMg	1,058	2,880	0,575	0,998
ZrOY	1,493	4,450	0,523	0,999

Çizelge 4.6 incelendiğinde, n değeri 0,518 ile 0,575 arasında değişim göstermektedir. Yapılan çalışmalarda ' n ' değerinin 1.6'dan büyük, sert malzemeler için 1-1.6 arasında değiştiği literatürde farklı araştırmacılar tarafından belirtilmektedir (Şahin ve ark., 2005). Bu çalışmada, her üç numune için elde edilen ' n ' değerleri 1.6'dan küçük olup literatür ile uyum içerisindedir (Tablo 4.6).

Test yükü ve çentik boyutu arasındaki ilişkiyi tanımlayan Meyer kanunu, sadece küçük test yüklerinde uygun sonuçlar vermektedir. Şekil 4.12'den görüldüğü gibi, tüm numunelerin sertlik değerleri, büyük test yüklerinde doyuma ulaşmaktadır. ISE davranışı için büyük yüklerde gözlenen bu sapma, Meyer kanunu ile

açıklanamamaktadır (Gong ve ark., 1999). Bu davranışı meydana getiren sebeplerin anlaşılmasında daha fazla bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 4.17 Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin (P_{maks}/d)- d değişimi.

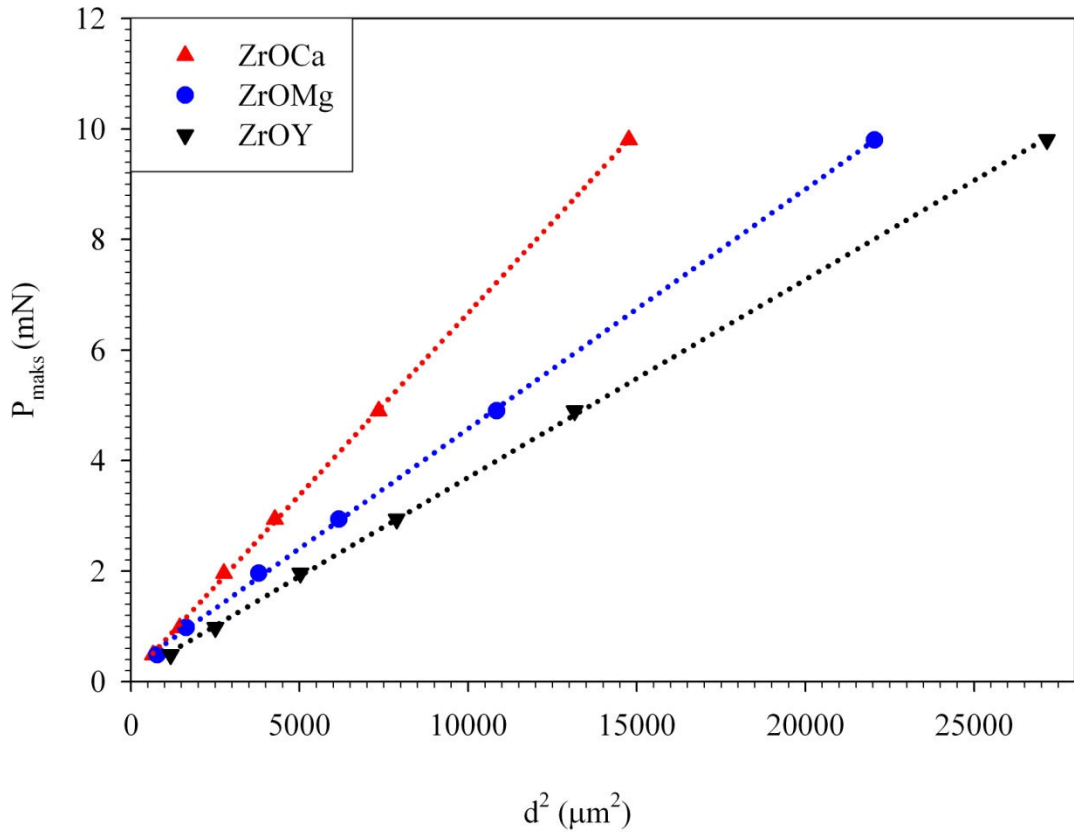
Çizelge 4.7 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.4)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.

Numune	a_1 ($mN/\mu m$) ²	a_2 ($mN/\mu m$) ²	H_{PSR} (GPa)	H_{LI} Plato değeri (GPa)	r^2
ZrOCa	0,258	0,0656	93,342	0,945	0,999
ZrOMg	0,740	0,0399	56,773	0,636	0,999
ZrOY	0,250	0,0354	50,370	0,518	0,999

ISE davranışının yüke bağlı ve yükten bağımsız (plato bölgesi) mikrosertlik bölgesinin analizi için PSR modelinin uygun olduğu farklı araştırmacılar tarafından önerilmiştir (Li ve ark., 1994). PSR modelinde (P_{maks}/d)- d grafiğinden elde edilen a_1 , PSR modelinin mikrosertliğe katkısını, a_2 ise yükten bağımsız mikrosertliği karakterize etmektedir. Bu model kullanılarak yükten bağımsız sertlik değeri Denklem (4.4) ($H_{PSR}=\alpha$

$\frac{P_{etkin}}{d^2} = \alpha \left(\frac{P_{maks} - a_1 d}{d^2} \right) = \alpha a_2$) kullanılarak elde edilir. Denklem (4.4) deki, a_1 , a_2 , ve

H_{PSR} değerleri Tablo 4.7 de verilmektedir. Tablodan görüleceği üzere, yükten bağımsız sertlik değeri H_{PSR} , plato değerlerinden yaklaşık olarak 100 kat daha büyüktür. Bu sebeple orantılı numune direnci modeli yükten bağımsız sertlik değerini hesaplamada kullanılamaz.



Şekil 4.18 Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin uygulanan test yükünün çentik boyutuna bağlı değişimi.

Çizelge 4.8 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.5)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.

Numune	W (N)	C_1 ($mN/\mu m^2$) ²	H_{HK} (GPa)	H_{LI} Plato değeri (GPa)	r^2
ZrOCa	0,083	$6,59 \cdot 10^{-4}$	0,937	0,945	0,999
ZrOMg	0,243	$4,33 \cdot 10^{-4}$	0,616	0,636	0,999
ZrOY	0,117	$3,58 \cdot 10^{-4}$	0,509	0,518	0,999

ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Knoop çentici ile yapılan mikrosertlik testlerinde

H_{HK} , toplam test yükü yerine etkin yük (P_{etkin}), kullanılarak Denklem (4.5) ($H_{HK} = \alpha \frac{P_{etkin}}{d^2} = \alpha \left(\frac{P_{maks} - W}{d^2} \right) = \alpha C_1$) yardımı ile bulunabilir (Gong ve ark., 2000).

Hays-Kendal tarafından Denklemdeki (W) minimum yükünden daha küçük yüklerde deformasyon olmayacağı ifade edilmektedir. Bu modele göre $P_{maks}-d^2$ grafiği linner bir çizgi verecektir (Şekil 4.18). Şekil 4.18 kullanılarak elde edilen fit parametreleri ve Denklem (4.5) kullanılarak elde edilen yükten bağımsız sertlik değerleri Tablo 4. 18'de verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi Hays-Kendal modeli kullanılarak elde edilen yükten bağımsız sertlik değerleri, plato değerlerine oldukça yakın çıkmaktadır. Elde edilen grafik için uyum parametreleri de oldukça yüksektir ($r^2=0.999$)

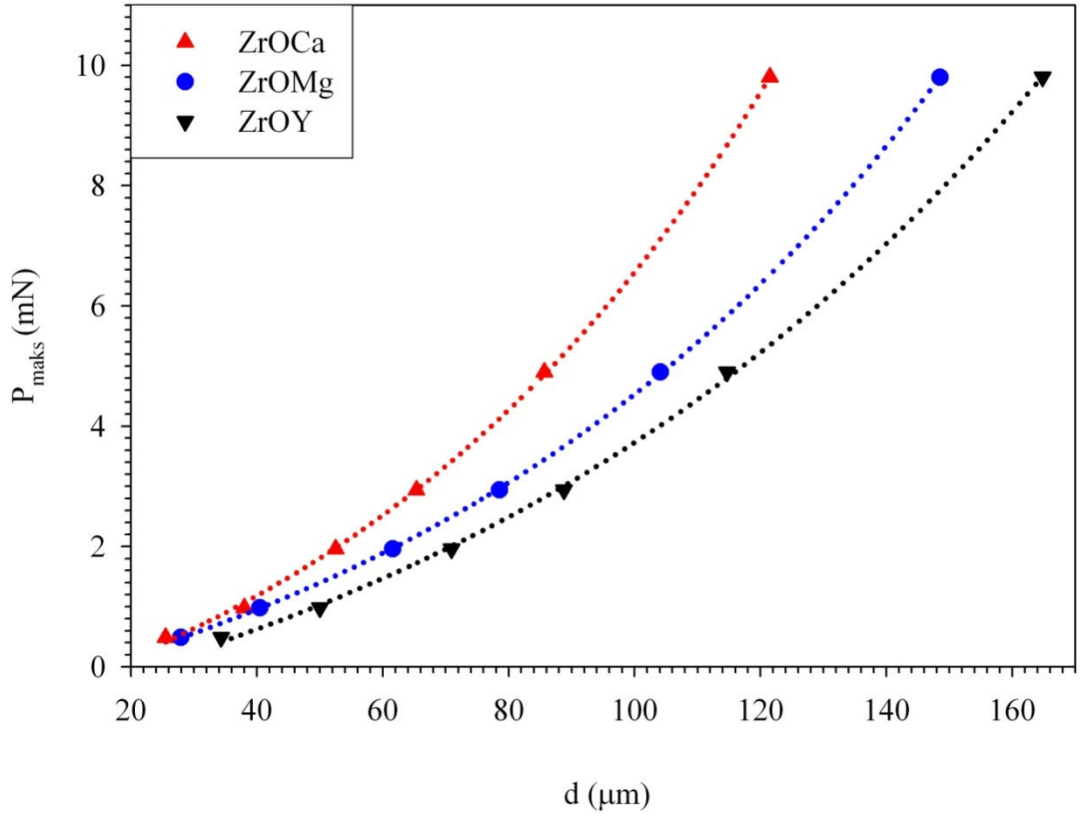
Gong ve arkadaşları tarafından (Gong ve ark., 1999). PSR modelinin düzeltilmiş formu MPSR modeli önerilmiştir. MPSR modeli kullanılarak yükten bağımsız sertlik hesabı,

$$\text{Denklem (4.7)} \quad (H_{MPSR} = \alpha \frac{P_{etkin}}{d^2} = \alpha \left(\frac{P_{maks} - a_0 - a_1 d}{d^2} \right) = \alpha a_2) \text{ kullanılarak}$$

hesaplanabilir. Denklemde a_0 , mekaniksel işlemlerin sebep olduğu artık yüzey zorları ile ilgili sabittir. a_1 ve a_2 parametreleri Denklem (4.3)'de tanımlanan PSR modeli ile aynı fiziksel anlama sahiptir. Bu parametreler, $P_{maks}(d)$ deneysel verilerine fit edilen eğriden hesaplanmaktadır. Bu eğriler deneysel verilerle oldukça uyumlu ($r^2=0.999$) olup, Şekil 4. 19'da verilmektedir. Bu şekilden hesaplanan fit parametreleri ve yükten bağımsız sertlik değerleri, H_{MPSR} , Tablo 4. 9'da görülmektedir. Tablodan görüleceği üzere elde edilen yükten bağımsız sertlik değerleri plato bölgesine oldukça yakındır.

Çizelge 4.9 ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerinin Denklem (4.7)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.

Numune	a_0 (N)	a_1 (mN/ μ m)	a_2 (mN/ μ m) ²	H_{MPSR} (GPa)	H_{LI} Plato değeri (GPa)	r^2
ZrOCa	$-1,67.10^{-2}$	$3,224.10^{-3}$	$6,378.10^{-4}$	0,907	0,945	0,999
ZrOMg	$-1,354.10^{-2}$	$2,903.10^{-3}$	$4,171.10^{-4}$	0,593	0,636	0,999
ZrOY	$-7,169.10^{-2}$	$4,521.10^{-3}$	$3,363.10^{-4}$	0,478	0,518	0,999



Şekil 4.19 Knoop çentici için ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin uygulanan maksimum yükünün çentik büyüklüğüne bağlı değişimi.

Fakat elde edilen bu değerler Hays-Kendall modeli kullanılarak elde edilen değerler kadar yakın değildir. Ayrıca MPSR modelinde elde edilen a_0 değeri Hays-Kendall modeli kullanılarak elde edilen W ile aynı fiziksel anlamı taşımaktadır. Hays-Kendall modelinden elde edilen W değerleri pozitif olmasına rağmen (Tablo 4. 8), MPSR modelinden elde edilen a_0 değeri negatiftir (Tablo 4. 8). Elde edilen negatif değerlerin hiçbir fiziksel anlamı yoktur. Bu nedenle Knoop kullanılarak ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin yükten bağımsız sertlik değerini hesaplamada kullanılacak en uygun model Hays-Kendall modelidir.

Gerek Vickers gerekse Knoop sertlik deneylerinden gözlenen, yapılan katkılardan Ca ile en yüksek sertlik değeri elde edilirken Y katkısı ile en düşük sertlik değeri elde edilmiştir.

Kristalografide mikron ve altı parçacık veya kristalitlerin boyutlarının hesabında Denklem (4.10) ile verilen Scherer formülünden faydalanılır (Suresh ve ark., 2009

Dikmen ve ark., 2010)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.10)$$

Denklemden; D tane boyutu, K Scherrer sabiti (0.89), λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, β pikin yarı maksimum genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değeri ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır. Denklem (4.10) kullanılarak elde edilen ZrOCa numunesinin tane büyüklüğü 0.229 nm, ZrOMg numunesinin tane büyüklüğü 0.235 nm, ve ZrOY numunelerinin tane büyüklüğü ise 0.328 nm dir. Hesaplanan tane büyüklükleri ile bulunan sertlik değerleri uyuşmakta olup tane büyüklüğü arttıkça sertliğin azaldığı hem Vickers (Şekil 4.1) hemde Knoop sertlik (Şekil 4.12) deneylerinde gözlenmektedir.

Hall-Petch bağıntısına göre sertlik kristal boyutunun karekökü ile ters orantılıdır. Üretilen numunelerin tane boyutunun büyüklüğünün artması ile sertlik değeri azalmıştır. En küçük tane boyutu ZrOCa numunesinde olup en büyük sertliğe sahip iken en büyük tane boyutlu ZrOY numunesi en küçük sertlik değerine sahiptir. Bu durumda, tane boyutunun küçülmesi neticesinde tane sınırları yoğunluğunun artmakta ve bu tane sınırlarının da dislokasyon hareketleri engellemekte ve sertlik değeri artmaktadır.

Tane sınırlarının yapısının deneysel kanıtları deneysel olarak X ışınları kırınımı (XRD), yüksek çözünürlükteki elektron mikroskobu (HRTEM), genişletilmiş X ışını soğurması (EXAFS), pozitron yok etme (PA), atomik yayılım ile belirlenebilir. (Hans-Eckhardt Schaefer, 2010). Büyük taneli metallerin düşük sıcaklıklardaki plastik deformasyonu bir Frank-Read kaynağında çoğalması ve bunların kristaldeki belirlenmiş kayma düzlemleri boyunca kaymasını içerir. Polikristal bir malzemede bu kaynağın büyüklüğü “L” tane büyüklüğü ile sınırlıdır. Çünkü zor $\sigma = \frac{G_b}{L}$ L'nin azalması ile birlikte hızlı bir şekilde artar ve bu deformasyon mekanizması sadece tipik olarak 1 μm 'nin altındaki tane büyüklüklerinde meydana gelebilir. Küçük tane büyüklüğündeki nanokristal metaller için; plastik deformasyon hareketi dislokasyonların tane sınırları veya tane birleşim yerlerinde bir araya gelmektedir. Tane büyüklüğü 100 nm'nin altına düştüğü zaman deformasyon mekanizması köklü bir şekilde değişmektedir.

Düzenli bir kristal içerisindeki herhangi bir kusur veya tane sınırı dislokasyonlar için bir engel teşkil eder ve plastik deformasyonun daha zor olmasına neden olur. Bu durum dislokasyonun üstesinden gelmesi için ekstra bir kuvvet gerektirir veya malzemeyi güçlendirir. Bu durumda, daha büyük kristal kusuru ya da tane sınırı yoğunluğunun artması, sertliğin artması anlamına gelir. XRD pik genişliği ve pik şiddetinin azalması oldukça küçük taneli ve hatta nanoboyutlu malzemelerin oluşması anlamına gelir (Uzun ve ark., 2011). Üretilen numunelerin XRD grafikleri Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16 dan da görüleceği gibi Şiddeti en düşük olan Ca katkılanmış ZrOCa numunesidir. Bu durumda ZrOCa numunesinin sertliğinin en yüksek olması beklenmelidir. Bu durum elde edilen sonuçlar ile oldukça uyum içerisindedir.

Dislokasyon yoğunluğu oldukça önemli mikroyapısal bir parametre olup malzemeye uygulanan zora bağlı olarak değişir (Şahin ve Uçar., 2006). Malzemelerin plastik özellikleri, özellikle akma zoru, sertlik, gerilim sertleşme katsayısı ve tokluk önemli bir şekilde dislokasyon yoğunluğuna bağlıdır. Bir malzeme plastik olarak deforme olduğu zaman dislokasyon yoğunluğu artar. Bu durum malzemelerde işlem sertleşmesine neden olur (Graça ve ark., 2008). Suresh ve ark., (2009) çalışmalarında malzemelerdeki mikro zorlanma (Denklem 4.11) ve dislokasyon yoğunluğunu (Denklem 4.12) aşağıdaki formüller ile hesaplamışlardır.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (4.11)$$

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{aD} \quad (4.12)$$

β XRD pikinin yarı maksimum genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değeri ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır. ε , mikro zorlanma, a örgü sabiti ve D ise Denklem (4.10) ile hesaplanan tane boyutudur. Denklem (4.12) kullanılarak elde edilen dislokasyon yoğunlukları, ZrOCa için $6.12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ZrOMg için $5.51 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ve ZrOY için dislokasyon yoğunluğu $2.69 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ olarak elde edilmiştir. Hesaplanan dislokasyon yoğunlukları sertlik değerleri ile paralellik göstermektedir. Dislokasyon yoğunluğu fazla olan ZrOCa numunesinin sertlik değeri en fazla çıkmış, dislokasyon yoğunluğu az olan ZrOY numunesinin sertliği en az çıkmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda, metallerdeki akma zoru ve mukavemeti çözelti atomlarının önemli önemli bir şekilde etkilenlediği gözlenmiştir. Çözelti atomları veya ikinci fazın çökmesi ile çözelti atomları atomik boyutta homojenliği bozmakta ve dislokasyonlara engel teşkil etmektedir (Kubin ve Hirth., 2009). Bu da malzemelerin sertliklerini artırmaktadır.

Literatürde yapılan diğer bir çalışmada Alüminyum içerisine ilave edilen az miktardaki bakırın mukavemet ve sertliği önemli bir şekilde etkilediği ifade edilmektedir. Saf metallerde dislokasyonlar nispeten hareketlidir. Fakat çözelti atomları ilave edildiğinde dislokasyonların hareketliliği önemli ölçüde azalır. İlave edilen çözelti atomları dislokasyonların hareketine engel teşkil eder ve dislokasyonları buldukları yere hapseder. Böylece Çözelti atomlarının yoğunluklarının artması ise akma mukavemet de artar (Kubin ve Hirth., 2009). Yapılan bu çalışmada ilave edilen CaO'nun dislokasyon yoğunluğunu en fazla artırdığı, daha sonra MgO'nun ve en az Y katkısının artırdığını görmekteyiz. Uzun ve ark., (2011) tarafından yapılan çalışmada malzemedeki kristal kusurlarının artması ile sertliğin artacağı ifade edilmiştir. Bu çalışmada da dislokasyon yoğunluğunun artması ile sertliğin arttığı gözlenmiştir.

4.3 SONUÇ VE ÖNERİLER

ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin üzerinde yapılan geleneksel (statik) Vickers ve Knoop sertlik deneylerinden elde edilen sonuçların analizleri yapılmıştır. Elde edilen sertlik değerleri her bir yükte farklı olmasına rağmen, her iki çentici için küçük yüklerde büyük, büyük yüklerde ise küçük sertlik değerleri elde edilmiştir. Büyük yük değerlerine gidildikçe sertliğin sabit kaldığı (ISE; çentik boyutu) etkisi gözlenmiştir. Literatürde yükten bağımsız sertlik deneyleri için kullanılan modeller yardımı ile her iki çentici ile elde edilen sonuçların analizleri yapılarak yükten bağımsız sertlik deneyi hesaplanmıştır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Literatürde gözlenen farklı tür malzemelerde ve seramiklerde olduğu gibi ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin Vickers ve Knoop çentici ile elde edilen statik (geleneksel) sertlik değerlerinde de çentik boyutu etkisi gözlenmiştir. Diğer bir ifade ile ölçülen sertlik değerleri çentme yükünün artmasıyla azalmıştır.
2. Gözlenen çentik boyutu etkisinin analizi için kullanılan Meyer yasası, deneysel verilerin tanımı için yeterli olup doğruluğunu tespit eder. Fakat Meyer yasası gözlenen ÇBE davranışının temeli hakkında bilgi vermemektedir.
3. Vickers çentici kullanılarak elde edilen ÇBE davranışını açıklamak için kullanılan Hays-Kendall yaklaşımı, Orantılı numune direnci (PSR) modeli, düzeltilmiş orantılı numune direnci (MPSR) modeli ile tahmin edilmeye çalışılan yükten bağımsız sertlik değeri için bulunan değer plato bölgesinin oldukça üzerinde olmasından dolayı bu yaklaşım incelenen numune için sağlıklı sonuç vermemektedir.
4. Vickers çentici kullanılarak elde edilen ÇBE davranışını analiz etmede ve yükten bağımsız sertlik modelini açıklamada Nix-Gao modeli platoya oldukça yakın değerler elde edilmiştir. Bu sebeple ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin Vickers çentici için yükten bağımsız sertlik değerlerini elde etmede en uygun model Nix-Gao modelidir. ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin sırası ile yükten bağımsız sertlik değerleri, 4,450 GPa, 3,373 GPa, 3,032 GPa dır.

5. ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin Knoop çentici kullanılarak elde edilen ÇBE davranışı, Vickers çentici ile elde edilen davranış ile benzerlik göstermekte olup, aynı yük değerleri için Knoop çentici ile elde edilen sertlik değerleri daha düşüktür. Bu durum literatürde yapılan araştırmalar ile uyum içerisindedir.
6. Knoop çentici ile elde edilen ÇBE davranışı, orantılı numune direnci (PSR), Hays-Kendall modeli, düzeltilmiş orantılı numune direnci (MPSR) modeli kullanılarak hesaplanmaya çalışılmıştır.
7. Düzeltilmiş orantılı numune direnci modeli ile elde edilen yükten bağımsız sertlik değerleri, plato bölgesi değerlerinden yaklaşık on kat daha büyük çıkmıştır.
8. Hays-Kendall modeli, düzeltilmiş orantılı numune direnci (MPSR) modeli ile hesaplanan değerler ise plato bölgesine oldukça yakındır. Fakat her iki modelde farklı gösterimler ile hesaplanan ve numunenin deformasyonu için gerekli minimum yük değerine karşılık gelen fiziksel parametre MPSR modelinde negatif çıkmıştır. Bu nedenle, Knoop çentici ile elde edilen ÇBE davranışını açıklamak için en uygun model Hays-Kendall modelidir. ZrOCa, ZrOMg, ZrOY numunelerin sırası ile yükten bağımsız sertlik değerleri, 0,937 GPa, 0,616 GPa, 0,509 GPa dır.
9. Sonuç olarak ÇBE küçük çentik boyutlarında meydana gelmektedir. Bu durumun temeline genel olarak bakıldığında sadece küçük yüklerdeki elastik ve plastik deformasyon süreçlerin oldukça iyi anlaşılması ile mümkün olabilir.
10. Üretilen numunelerden ZrOCa numunesinin tane büyüklüğü 0.229 nm, ZrOMg numunesinin tane büyüklüğü 0.235 nm, ve ZrOY numunelerinin tane büyüklüğü ise 0.328 nm dir. Tane boyutu küçüldükçe tane sınırları yoğunluğunun artmakta ve bu tane sınırlarının da dislokasyon hareketleri engellemekte ve sertlik değeri artmaktadır. Bu durum elde edilen hem Vickers hemde Knoop sertlik deneyleri ile uyum içerisindedir.
11. Üretilen numunelerin dislokasyon yoğunlukları (ρ) sertlik değerleri ile paralellik göstermektedir. Sertlik değeri büyük olan numunedeki dislokasyon yoğunluğu daha fazla, sertlik değeri az olan numunedeki dislokasyon yoğunluğu daha azdır.

Farklı tür malzemelerin hemen hemen tamamında gözlenen çentik boyutu etkisini açıklayabilecek, malzemelerin gerek üretim gerekse sertlik deneyi öncesi hazırlık aşamasında olabilecek kusurları da göz önüne alan bir modelin ortaya konması bilime oldukça büyük bir katkı sağlayacaktır. Bu çalışmaya ek olarak literatürde kullanılan dinamik sertlik analizleri yapılarak karşılaştırması yapılabilir. Ayrıca % 10 MgO, %10 CaO, ve %10 Y katkılanan ZrO seramiği için elde edilen sonuçlar ile katkı miktarlarının artırılması ile yapılacak araştırmalar için bir temel teşkil etmiştir. Katkı oranları artırılarak bu çalışma bir adım daha ileri götürülebilir.

KAYNAKLAR

- A.K. Mukhopadhyay, S. K. Datta ve D. Chakraborty., 1990. **On the Microhardness of Silicon Nitride and Sialon Ceramics**, J. Eur. Ceram. Soc., 6, 303.
- Akçimen, A., 2006. **Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılan TiO₂ katkıli kübik zirkonyadaki faz dengesi ve iletkenliğin incelenmesi**. Yüksek Lisans Tezi,. Gazi Üniversitesi, 82 s, Ankara.
- Alanbey, S., 2009. **ZrO₂ / Al₂O₃ nano-kompozit tozların tartarik asit jel yöntemi ile sentezlenmesi ve karakterizasyonu**., Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, 45 s, Kütahya.
- Asaithambi Suresh, Krişhanu Chatterjee, Vijay kr. Sharma, Saibal Ganguly, Kajari Kargupta, Dıpalı Banerjee., 2009. **Effect of pH on Structural and Electrical Properties of Electrodeposited Bi₂Te₃ Thin Films**., Journal of Electronic Materials, Vol. 38, No. 3., 449-452.
- Atar, N.,2006. **Suda çözünen polimerlerin çimento ve beton özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi**. Yükek Lisans Tezi.Dumlupınar Üniversitesi, 90 s, Kütahya.
- Atkinson, M., 1995. **Further analysis of the size effect in indentation hardness tests of some metals**. J. Mater. Res., 2908–2915.
- B, Kım ve Hiraga, K., 2000. **Superplasticity in alumina enhanced by codispersion of 10% zirconia and 10% spinel particles**. J. Eur. Ceram. Soc., 6, 302.
- Baydwal, S., 1987. **Effect of dopant cocentration on the grain boundary and volume resistivity of ytrria-zirconia**. Journal of materials science letters (6); 1419-1421.
- Baysal, B., 1981. **Polimer kimyası**. Çağlayan Basımevi, 363 s Ankara.
- Bengisu, M., 2007. **Seramik bilimi ve mühendisliği**. Nobel Yayın Dağıtım, 895, 746 s, Ankara.
- Betz, U.and Sturm, A. And Löffler, J.F. and Wagner, W. And Wiedenmann, A. And Hahn, H., 2000. **Microstructural development during final-stage sintering of nanostructured zirconia based ceramics**. Materials Science and Engineering, A281:68-74.
- Billmeyer, W., 1971. **Textbook of polymer science**, Wiley international

- edition(Toppan printing company), 577 p.**
- Bolshakova, I. and Bolshakov M., 2001. **Influence of the neutron caused defects on the parametres of magnetic microsensors and methods for improvement of their radiation hardness.** World Scientific, 1-2.
- Chewia, K. K., 1993. **Ceramic Matrix Composites.** Chapman and Hall. 1-49, UK.
- Scala, E., 1973. "Composite Materials for Combined Function.Hayden Book Company. 1-43, 267-279, New Jersey.
- Choi, S., ve Bansal, N., 2004. **Mechanical behavior of zirconia/alumina composites.** Ceramics International; 39–46.
- Davis, L.W. and Bradstreet, S.W., 1970. **Metal and Ceramic Matrix Composites.** Chaners Publishing Company, 1-15,101-117, USA.
- Dikmen, S. Aslanbay H, Dikmen. E, Şahin. O, 2010. **Hydrothermal Preparation and Electrochemical Properties Of Gd³⁺ And Bi³⁺, Sm³⁺, La³⁺, and Nd³⁺ Codoped Ceria-Based Electrolytes For İntermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell** Journal Of Power Sources 195 2488-2495.
- Doğru, E., 1993. **Polimer katkılı çimento betonları.** Yüksek Lisans Tezi (Başılmamış),. İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ergü, Ö., 2006 **Sol-jel yöntemiyle farklı asit oranlarında alümina-zirkonya kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu.** Yüksek Lisans Tezi,. Gazi Üniversitesi, 118 s, Ankara.
- Ersoy, H. Y., 2001. **Kompozit Malzeme.** Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Eserci, D., 2007. **Alümina, Zirkonya ve Alümina-Zirkonya kompozit malzemenin üretimi, karakterizasyonu ve etkin difüzyon sabitinin bulunması.** Yüksek Lisans Tezi,. Gazi Üniversitesi, 142 s, Ankara.
- Feltham, P., ve Banerjee, R. K. 1992. **Theory and application microindentation in studies of glide and cracking single crystals of elemental and compound semiconductors.** Mater. Sci. 27 (6); 1626-1632.
- Gane, N. ve Bowden, F.P. 1968. **Microdeformation of solids.** J. Appl. Phys. 39; 1432–1435.
- Gao, H., ve Huang, Y., 2003. **Geometrically necessary dislocation and size-dependent plasticity.** Scripta Materialia, 48; 113–118.
- Garcia, R., ve Ussui, V., Lima, N., Muccillo, E., Lazar, D., 2009. **Physical properties**

- of alumina/yttria-stabilized zirconia composites with improved microstructure.** Journal of Alloys and Compounds; 747-753.
- Garvie, M., 1986. **Intrinsic Size Dependence of The Phase Transformation Temperature in Zirconia Microcrystals.** Journal of Materials Science, 21:1253-57
- Gay, D. Hoa, S. V. Tsai, S. W., 2003. **Composite Materials Design and Applications.** CRC Press. 1-9, New York.
- Geçkinli, E. A., 1992. **İleri Teknoloji Malzemeleri.** İstanbul Teknik Üniv. Matbaası, İstanbul.
- Gibson, R. F., 1994. **Principals of Composite Material Mechanics.** Mc Graw Hill. 1-3, New York.
- Giray, Z. and Özkurt, Z. and Kazazoğlu, E., 2007. **Zirkonyumun yapısı ve zirkonya alt yapıların üretim teknikleri,** 3: 34- 38.
- Gong, J., Wu, J., Guan, Z., 1999. **Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics.** Journal of the European Ceramic Society, 19; 2625-2631.
- Gong, J., Zhao, Z., Guan, Z., Miao, H. 2000. **Load-dependence of Knoop hardness of Al₂O₃-TiC composites.** Journal of the European Ceramic society, 20; 1895-1900.
- Graça, S, R. Colaço, P. A. Carvalho, R. Vilar., 2008. **Determination of dislocation density from hardness measurement in metals.,** Materials Letters 62, 3812-3814.
- Hans-Eckhardt Schaefer., 2010. **Nanoscience.,** Springer, ISBN 978-3-642-10558-6 DOI 10.1007/978-3-642-10559-3., Springer Heidelberg Dordrecht London New York., 790
- Haris, B., 1986. **Engineering Composite Materials.** The institute of Metals Press. 1-9, USA.
- Hartmanova, M., ve Schneider, J., Navratil, V., Kundracik, F., Schulz, H., Lomonova, E., 2000. **Correlation between microscopic and macroscopic properties of yttria stabilized.** Solid State Ionics; 107-113.
- Hays, C., ve Kendall, E. G. 1973. **An Analysis of Knoop Microhardness.** Metallography, 6 (4); 275–282.

- Heuer, F., A. H., Hobbs, L. W., Subbarao, E. C., 1984. **Zirconia, Advanced ceramics, "Science and Technology of Zirconia**, The American Ceramic Socety Inc., Columbus, Ohio 12:1-24, 100
- Heun Lee, J, Mori, T, Takenouchi, S., 2000. **Impedance spectroscopic estimation of inter- granular phase distribution in 15 mol% calcia-stabilized zirconia/alumina composites.**
- Hook, J.R ve Hall , H.E., 2006. **Katıhal fiziği**. Literatür Yayınları, 467 s, İstanbul.
- Hull, D., 1981.**An Introduction to Composite Materials**. Cambridge UniversityPress. 1-4.
- J. P. Hirth., L. Kubin.,2009. **Dislocations in Solids**: Vol:15, 311
- Jang, B., 2006. **Influence of low indentation load on Young's modulus and hardness of 4 mol % $Y_2O_3-ZrO_2$ by nanoindentation**. Journal of Alloys and Compounds; 312-315.
- Jianghong Gong, Junqiu Wang and Zhenduo Guan., 2002. **A comparison between Vickers and Knoop hardness of silicon nitride ceramics**, Materials Letters, 941-944
- Karan,S., Gupta, S.P. Sen., 2005. **Vickers microhardness studies on solution-grown single crystals of magnesium sulphate hepta-hydrate**. Materials Science and Engineering A, 398 (1-2), 198-203.
- Kaw, A. K., 1997. **Mechanic of Composite Materials**. CRC Press, New York, 1-9
- Davis, L. W. and Bradstreet, S. W., 1970. Metal and Ceramic Matrix Composites. Changers Publishing Company. 1- 5, 101-117, USA.
- Kayış, A., 2006. **Farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı % 8 mol yitria ile dengelenmiş kübik zirkonyada mikroyapı - elektriksel iletkenlik ilişkisi**. Yüksek lisans Tezi,.Gazi Üniversitesi, 126 s, Ankara.
- Khachaturyan, A. G., 1983. **Theory of structurel transformations in solids**. John Wiley and Sons, Newyork 129
- Kittel, C., 1996. **Katıhal fiziğine giriş**. Güven Yayın Dağıtım, 434 s, İstanbul.
- Klemm, H., Hermann, M., Reich, T. ve Schubert, C., 2006. **High temperature properties of mixed α/β -SiAlON ceramics** J. of Am. Cer. Soc., 1141- 1148.
- Lawn, B. R. and Howes, V. R., 1981.**Elastic recovery at hardness indentations**. J.Mater. Sci., 16, 2745–2752.

- Li, H., Bradt, R. C. 1996. **The effect of indentation-induced cracking on the apparent microhardness.** Journal of Materials Science, 31 (4); 1065-1070.
- Li, H., Bradt, R. C., 1993. **The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals.** Journal of Materials Science, 28; 917-926.
- Li, W., ve Zhang, X., Hong, C., Han, W., Han, J., 2008. **Microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened ZrB_2 - $MoSi_2$ composites prepared by hot-pressing.** Scripta Materialia; 100-103.
- Li, W., ve Zhang, X., Hong, C., Han, W., Han, J., 2008. **Preparation, microstructure and mechanical properties of ZrB_2 - ZrO_2 ceramics.** Journal of the European Ceramic Society; 779-786.
- Li. H., Han, Y. H., ve Bradt, R. C. 1994. **Knoop microhardness of single crystal sulphur.** Journal of Materials Science, 29; 5641-5645.
- Liang, B., ve Liao, H., Ding, C., Coddet C., 2005. **Nanostructured zirconia-30 vol.% alumina composite coatings deposited by atmospheric plasma spraying.** Thin Solid Films; 225 – 231.
- M. ve Shi, H., 1989. **Friction effect in low load hardness testing of iron.** Mater Sci Technol, 5, 613–614.
- Marshall, D. B., Noma, T. ve Evans, A. G., 1982. **A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratios using Knoop indentation measurements.** J. Am. Ceram. Soc, 65, 175–176.
- Matsuzawa, M., ve Fujimagari, E., Horibe, S., 2001. **Cyclic deformation and crack growth in zirconia ceramics.** Materials Science and Engineering; 105-109.
- Mccmeeking, R. M. and Evans, A. G., 1980. **Mechanics of trasformation toughening in brittle materials.** Journal American Ceramic Socieity, 63 (5): 242-246.
- Meyer, J. R. and Hoffman, C. A., 1993. **Methods for magnetotransport characterization of IR detector materials.** Semiconductor Sci. Technol, 8:805-823.
- Miao, X., ve Sun, D., Hoo, P., Liu, J., Hu, Y., Chen, Y., 2004. **Effect of titania addition on yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics sintered ad high temperatures.** Ceramics international 1041-1047.
- Muddle, B. C. and Hannink, R. H. J., 1986. **Crystallograpy of the tetragonal to monoclinic transformation in MgO-partially stabilized zirconia.** Journal of

- American Ceram. Soc, 69: 120-125.
- Natanzon, Y., ve Boniecki, M., Lodziana, Z., 2009. **Influence of elastic properties on superplasticity in doped yttria-stabilized zirconia.** Journal of Physics and Chemistry of Solids; 15-19.
- Nix, W. D., ve Gao, H., 1998. **Indentation size effects in crystalline Materials : A law for strain.** J. Mech. Phys. Solids. 46; 411-425.
- Onaran, K., 2000. **Malzeme bilimi.** Bilim Teknik Yayınevi, 383 s, Eskişehir.
- Otman, M. R. and Mustafa, N. N. N. and Ahmad, A. L., 2006. **Effect of termal treatment on the microstructure of sol-gel derived porous alumina modified platinum.** Microporous and Mesoporous Materials, 30: 268-275.
- Pal, T., Kar, T., 2003. **Vickers microhardness studies of L-arginine Halide mixed craystals.** Materials Science and Engineering A, 354 (1-2), 331-336.
- Piconi, C. and Maccauro, G., 1999. **Zirconia as a ceramic biomaterial.** Biomaterials., 20: 1- 25.
- Piwowarczyk, A. and Ottl, P., 2005. **Clinical report and overview of scientific studies and clinical procedures conducted on the 3M ESPE Lava All Ceramic System.** J Prosthodont, 14: 39- 45.
- Quinelato, A., ve Longo, E., Perazolli, L., Varela, J., 2000. **Effect of ceria content on the sintering of ZrO₂ based ceramics synthesized from a polymeric precursor.** Journal of the European Ceramic Society; 1077-1084.
- Quinn, J. B., Quinn, G. D., 1997. **Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach.** J. Mater. Sci. 32; 4331-4346.
- Raigrodski, A. J., 2004. **Contemporary materials and technologies for all ceramic fixed partial dentures.** J Prosthet Dent., 92: 557-562.
- Raigrodski, A. J., 2004. **Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixedl partial dentures.** A review of the literature. J Prosthet Dent, 92: 557-562.
- Renda, N., 1999. **Polimer kimyası ders notları.** G.Ü. Eğitim Fakültesi, 34 s. Ankara.
- Richard, G., Alain, B. and Michel, P., 1996. **Effect of superplasticizer dosage on mechanical properties, permeability and freeze-thaw durability of high-strength concrete with and without silica fume,** ACI Mater Journal, 93, 111-120.

- Rong, T., ve Huang, X., Wang, S., Zhao, S., Guo, J., 2002. **State of Magnesia in Magnesia (10,4 mol %)-Doped zirconia Powder Prepared from Coprecipitation**. J. Am. Ceram. Soc., 1324-26.
- Saçak, M., 2002. **Polimer kimyası**. Gazi Kitabevi, 475 s Ankara.
- Samuel, R., Chandraseker, S., Farris Thomas N., Licth Robert H., 1989. **Effect of Residual Stresses on the Fracture of Ground Ceramics**. Journal of the American Ceramic Society, 72 (10), 1065-1071.
- Sangwal, K., 1989. **Microhardness of as-grown and annealed lead sulphide crystals**. J. Mater. Sci. 24 (3); 1128-1132.
- Sangwal, K., 2000. **On the reverse indentation size effect and microhardness measurement of solids**. Materials Chemistry and Physics, 63; 145-152.
- Sangwal, K., Surowska, B., P. Błaziak., 2003. **Relationship between indentation size effect and material properties in the microhardness measurement of some cobalt-based alloys**. Materials Chemistry and Physics, 80; 428–437.
- Sargent, P. M., 1986. **Use of the indentation size effect on microhardness for metals characterization**, P. J. Blau ve B. R. Lawn eds, American Society for Testing and Materials Philadelphia, PA, 160-174.
- Schwartz, M. M., 1997. **Composite Materials, Volume-I: Properties, Nondestructive Testing and Repair**. Prentice Hall PTR. 1-13, 146-159, 240-259, New Jersey.
- Shaw, C., Li, Y. and Jones, H., 1996. **Effect of load and lubrication on lowload hardness of a rapidly solidified light alloy**. Mater. Lett, 28(1–3), 33–36.
- Singh, J., 2003. **Electronic and Optoelektronic Properties of Semiconductor**. Cambridge University, 1-3 Cambridge.
- Steele, B. C. H., Drennan, J., Slotwinski, R. K., Branas, N., Butler, E. P., 1981. **Factors influencing the performance of zirconia-based oxygen monitors, advances in ceramics vol. 3: science and technology of zirconia**. The American Ceramic Society, 3: 286.
- Strong, A. ve Ploskonka, C. A., 1989. **Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials Methods and Applications**. Society of Manufacturing Engineering. Michigan, 1-7.
- Sundh, A., 2004. **Sjögren GA comparison of fracture strength of yttrium-oxide partially- stabilized zirconia ceramic crowns with varying core thickness,**

- shapes and veneer ceramics.**, 31: 682- 688.
- Şahin, O. Uçar, N., 2006. **Creep behaviour of Fe-Mn Binary Alloys.**, Chin. Phys. Lett. Vol. 23, N. 11, 3037-3040.
- Şahin, O., Uzun, O., Kölemen, U., Düzgün, B., ve Uçar, N. 2005. **Indentation size effect and microhardness study of β -Sn single crystals.** Chin. Phys. Lett, 22 (12); 3137-3140.
- Şahin, O., Uzun, O., Kölemen, U., ve Uçar, N. 2006. **Vickers Microhardness Studies of β -Sn single crystals.** *Materials Characterization*. 28;194-204.
- Şahin, O., Uzun, O., Kölemen, U., ve Uçar, N. 2007. **Dynamic hardness and reduced modulus determination on the (001) face of β -Sn single crystals by a depth sensing indentation technique.** *Journal Of Physics: Condensed Matter*. 19; 306001 (17pp).
- Taktak, S. B. and M. S., 2005. **Wear and friction behaviour of alumina/mullite composite by sol-gel infiltration technique.** *Materials and Design*, 26:459-46.
- Tate, D. R., 1945. **A comparison of microhardness indentation test.** *Transaction of American ceramic society. Transactions Of American Society For Metals*, 35; 374–375.
- Tcheliobou, F., ve Boyer, A., 1994. **Microstructural and mechanical effects of oxide addition into thin ZrO_2 matrix.** *Materials Science and Engineering*; 175-180.
- Tekeli, S. and Davies, T. J., 2001. **Effect of Y_2O_3 content on sinterability and grain growth in zirconia-based ceramics.** *Material Science And Engineering A*,297(1-2):168-175.
- Theunissen, G., ve Bouma, J., Winnubst, A., 1992. **Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics.** *Journal of Materials Science*; 4429-4438.
- Tokgöz, T., 2008. **Yönlendirilmiş mullit/zirkonya kompozitlerine Y_2O_3 ilavesinin mekanik özellikler üzerindeki etkisi.** Yüksek Lisans Tezi,. Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 71 s, Gebze.
- Toplan, H. Ö, **İleri teknolojik seramikler ders notları**, 2008, 45-53 (yayınlanmamış)
- Towata, A. Hwang, H.J. Yasuoka, M. Sando, M. Niihara, K., 2001. **Preparation of polycrystalline YAG/alumina composite fibers and YAG fiber by sol-gel method.** *Composites*, 32: 1127-1131.
- Turton, R., 2007. **Katıların fiziği.** Aktif Yayınevi, 436 s, Ankara.

- Uzun, O. Yılmaz, F. Kölemen, U. Başman, N., 2011. **Sb effect on micro structural and mechanical properties of rapidly solidified Al-12Si alloy.**, Journal of Alloys and Compounds, Volume 509, Issue 1, 21-26.
- Vult von Steyern, P. and Carlson, P., 2005. **All-ceramic fixed partial dentures designed according to the DC-Zirkon Technique.** Oral Rehabil., 32: 180- 187.
- Yılmaz, Ş.,2000. **YSZ esaslı mühendislik seramiklerinin enjeksiyon döküm yöntemiyle üretim süreçlerinin incelenmesi.** Yüksek Lisans Tezi,. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

TEŞEKKÜR

Eğitimim süresince yakın ilgisini esirgemeyen, bilimsel çalışmanın yöntem ve ilkelerini öğreten değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr Osman şAHİN'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden dolayı Fen Edebiyat Fakóltesi Fizik Bölümü Öđretim Üyeleri Sayın Prof. Dr. H. Salih GÜDER, Sayın Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN, Sayın Yrd. Doç. Dr. H. Ali ÇETİNKARA'ya Arř. Gör. Süleyman KAHRAMAN ve Arř. Gör. Fatih BAYANSAL ve Yüksek lisans öğrencisi Samed ÇETİNKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın bütün aşamalarında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok kıymetli Annem Naciye DEMİRKOL ve Babam Ramazan DEMİRKOL'a sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlk ve orta öğretimimi Diyarbakır'da tamamladım. Üniversite eğitimimi 2003-2007 yılları arasında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde tamamladım.