

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GEÇİŞ METALİ KATKILI ATIK ZİRKONYA ESASLI TOZ  
KARIŞIMLARINDAN SİNER SERAMİK MALZEMELERİN  
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hatice TURGUT  
(521131009)**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU**

**MART 2016**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521131009 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hatice TURGUT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GEÇİŞ METALİ KATKILI ATIK ZİRKONYA ESASLI TOZ KARIŞIMLARINDAN SİNER SERAMİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Gökhan ORHAN**      .....

İstanbul Üniversitesi

**Doç. Dr. Burak ÖZKAL**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi**      :      **19 Mart 2016**

**Savunma Tarihi**      :      **21 Mart 2016**



*Yüce Türk Milleti'ne,*



## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının fikrini oluşturan ve bu çalışma süresince bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan tez danışmanım Prof. Dr. M. Lütfi Öveçoğlu'na teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında emeği olan, bana bu süreçte sürekli yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen sevgili ağabeyim Dr. Hasan Gökçe'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında atık tozları tedarik ettiğim Kavrayış Dental'e ve Optimal Dental'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında laboratuvarlarını çalışmamıza açan Prof. Dr. Hüseyin Çimenoglu'na ve bıkmadan usanmadan mekanik deneylerimize yardımcı olan iyi insan sevgili Arş. Gör. Faiz Muhaffel'e teşekkür ederim. Ayrıca, Yrd. Doç. Dr. Nuri Solak'a da laboratuvarındaki cihazları kullanmamıza müsaade ettiğinden, Çağrı Öztürk'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tez dönemim boyunca dostluklarını benden esirgemeyen güzel insanlara; Hadi Jahangiri'ye, Nihan Özkan'a, Ezgi Burcu Erdoğan'a, Merve Küçük'e, Arş. Gör. Meltem Bolluk'a, Arş. Gör. Fatma Ünal'a ve Berrak Bulut'a teşekkür ederim.

Üniversite hayatım boyunca her zaman yanımda olan, en ufak sıkıntıda desteğini esirgemeyen, neşeli, sempatik dostum Nilüfer Ela Cüce'ye teşekkür ederim. Ayrıca, Zeynep Tarsus'a, Sezin Çebi'ye ve Behzad Vaziri Hassas'a sevgilerinden ve iyi niyetlerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu yola beraber başladığım, her sıkıntıda yanımda olan, beraber gülüp ağladığım, daha çok güldüğüm canım arkadaşım, Prof. Dr. Eyüp Sabri Kayalı Hocamızın deyimiyle madenci ikizim Ceren Ergüneş'e çok teşekkür ederim.

Hiçbir zaman benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, zor zamanlarımda beni yalnız bırakmayan, her türlü kaprisimi çeken canım aileme; anneme, babama, ablama, kardeşime, halama, babaanneme, dedeme ve stres topum Selim'e çok çok teşekkür ederim.

Mart 2016

Hatice Turgut

Cevher Hazırlama Mühendisi





## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	vii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ix
<b>KISALTMALAR</b> .....	xi
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	xiii
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	xv
<b>ÖZET</b> .....	xvii
<b>SUMMARY</b> .....	xxi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ</b> .....	<b>3</b>
2.1 İleri Teknoloji Seramiklerinin Özellikleri .....	3
2.2 İleri Teknoloji Seramiklerinin Sınıflandırılması .....	5
2.3 Zirkonya .....	6
2.4 Seramiklerde Toklaştırma Mekanizmaları .....	9
2.5 Seramik Matriksli Kompozitler.....	12
<b>3. TOZ METALURJİSİ</b> .....	<b>15</b>
3.1 Toz Üretimi .....	16
3.2 Tozların Karıştırılması ve Harmanlanması .....	17
3.3 Mekanik Alaşımlama .....	18
3.4 Pekiştirme ve Yoğunlaştırma .....	19
3.4.1 Eksenel presleme .....	19
3.4.2 Soğuk izostatik presleme (SİP).....	20
3.5 Sinterleme.....	21
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>27</b>
4.1 Deney Numunelerinin Hazırlanması .....	27
4.1.1 Başlangıç tozlarının seçimi, ön işlemler ve karakterizasyon çalışmaları	29
4.1.2 Toz üretimi.....	30
4.1.3 Şekillendirme işlemleri .....	31
4.1.4 Sinterleme .....	33
4.1.5 Yüzey hazırlama işlemleri .....	34
4.2 Karakterizasyon Çalışmaları .....	34
4.2.1 Ağırlık ve boyut ölçümleri.....	35
4.2.2 Yoğunluk ölçümleri .....	35
4.2.3 Toz tane boyut ölçümleri .....	36
4.2.4 X – ışını difraksiyon (XRD) analizleri .....	36
4.2.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)/EDS analizleri .....	36
4.3 Mekanik Testler.....	37
4.3.1 Mikrosertlik testi.....	37
4.3.2 Basma testi.....	37

4.3.4 Kırılma tokluğu testi .....	38
<b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....</b>	<b>39</b>
5.1 Karakterizasyon Çalışmalarının Sonuçları .....	39
5.1.1 Başlangıç toz malzemelerinin karakterizasyon çalışmalarının sonuçları	39
5.1.2 Öğütülmüş atık tozların karakterizasyon çalışmalarının sonuçları .....	41
5.1.3 Bulk numunelerin karakterizasyon çalışmalarının sonuçları .....	43
5.2 Mekanik Testlerin Sonuçları .....	49
5.2.1 Mikrosertlik testinin sonuçları .....	49
5.2.2 Basma testinin sonuçları .....	50
5.2.3 Kırılma tokluğu testinin sonuçları .....	50
5.2.4 Literatürde yapılmış çalışmalar .....	53
<b>6. GENEL SONUÇLAR .....</b>	<b>55</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>57</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>61</b>

## **KISALTMALAR**

<b>CIP</b>	: Cold isostatic press
<b>EDS</b>	: Enerji Yayılımlı Spektrometre
<b>İPA</b>	: İzopropil Alkol
<b>MA</b>	: Mekanik Alaşımlama
<b>PTMMK</b>	: Partikül Takviyeli Metal Matrisli Kompozit
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>SİP</b>	: Soğuk İzostatik Pres
<b>TM</b>	: Toz Metalurjisi
<b>YSZ</b>	: İttriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya
<b>Y – KSZ</b>	: İttriya ile Kısmi Stabilize Edilmiş Zirkonya
<b>Y – TZP</b>	: İttriya ile Stabilize Edilmiş Çok Kristalli Tetragonal Zirkonya
<b>XRD</b>	: X – Işını Difraktometresi
<b>XRF</b>	: X – Işınları Floresans Spektrum



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : İleri teknoloji seramiklerin işlevleri ve uygulama örnekleri .....	5
Çizelge 2.2 : m – ZrO <sub>2</sub> , t – ZrO <sub>2</sub> ve k – ZrO <sub>2</sub> 'nin kristal parametreleri.. .....	7
Çizelge 2.3 : Biyomedikal uygulamalarda kullanılan zirkonyanın ayırt edici özellikleri.. .....	9
Çizelge 4.1 : Deneyleerde kullanılan numunelerin adları ve 100 gr baz için kimyasal kompozisyonları. ....	31
Çizelge 5.1 : Atık 3 – YSZ tozunun kimyasal kompozisyonu. ....	39
Çizelge 5.2 : Mekanik öğütölmüş 6 Ni 2 Co tozunun XRF analizi.....	41
Çizelge 5.3 : Toz numunelerin ortalama partiköl boyutları. ....	43
Çizelge 5.4 : Deney numunelerinin sinter öncesi yoğunlukları. ....	43
Çizelge 5.5 : Deney numunelerinin sinter sonrası yoğunlukları.....	44
Çizelge 5.6 : Numunelerin mikrosertlik değeri. ....	49
Çizelge 5.7 : Numunelerin basma dayanımı değeri.....	50
Çizelge 5.8 : Sinter sonrası numunelerin kırılma tokluğu ve elastisite modölü değeri.....	51



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Geleneksel seramikler ile ileri teknoloji seramiklerinin karşılaştırılması..	4
Şekil 2.2 : Zirkonyanın kristal yapıları.....	7
Şekil 2.3 : Sıcaklığa bağlı olarak zirkonyada meydana gelen faz dönüşümleri. ....	7
Şekil 2.4 : Faz değişimi işlemi.....	11
Şekil 3.1 : Sinterlemenin farklı kademelerinin şematik gösterimi. ....	22
Şekil 3.2 : Farklı sinterleme mekanizmalarının örnekleri. ....	23
Şekil 3.3 : Sıvı faz sinterlemesinde katı tanelerin oluşan sıvı ile ıslatılması.....	23
Şekil 4.1 : Deneysel süreç akım şeması.....	28
Şekil 4.2 : Atık dış blokları.....	29
Şekil 4.3 : Retsch® RS 200 tipi titreşimli diskli öğütücü.....	29
Şekil 4.4 : Malvern™ Mastersizer lazer partikül boyut ölçüm cihazı. ....	29
Şekil 4.5 : ARL™ 9900 Simultaneous – Sequential marka XRF cihazı.....	30
Şekil 4.6 : Fritsch™ gezegen tipi öğütücü.....	30
Şekil 4.7 : TRAN™ marka etüv.....	31
Şekil 4.8 : Msetec marka eksenel pres.....	32
Şekil 4.9 : Alşa Marka Soğuk izostatik pres (SİP).....	32
Şekil 4.10 : SİP için hazırlanan numuneler.....	32
Şekil 4.11 : Preslenmiş numunelerin sinter öncesi görüntüleri.....	33
Şekil 4.12 : Protherm marka bağlayıcı giderme fırını.....	33
Şekil 4.13 : Protherm marka oksit fırını.....	33
Şekil 4.14 : Linn™ 1800 HT atmosfer kontrollü fırın.....	34
Şekil 4.15 : Precisa marka hassas terazi.....	35
Şekil 4.16 : Micrometrics™ helyum gaz piknometresi.....	35
Şekil 4.17 : Nano-Flex™ marka partikül boyut ölçüm cihazı.....	36
Şekil 4.18 : Bruker™ D8 Advanced Series Powder Diffractometer cihazı.....	36
Şekil 4.19 : JEOL™ marka taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	37
Şekil 4.20 : Shimadzu™ mikrosertlik ölçüm cihazı.....	37
Şekil 4.21 : Shimadzu™ Universal Testing cihazı.....	38
Şekil 4.22 : Zwick™ Derinlik Hassasiyetli Makro Sertlik cihazı.....	38
Şekil 5.1 : Harmanlanmış atık ZrO <sub>2</sub> tozunun XRD paternleri.....	39
Şekil 5.2 : Başlangıç tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri. a) Atık zirkonya, b) Nikel, c) Kobalt.....	40
Şekil 5.3 : Mekanik öğütülmüş tozların XRD paternleri.....	41
Şekil 5.4 : 30 saat mekanik öğütme sonucu oluşan tozların partikül boyut dağılım grafikleri. a) 3 – YSZ, b) 8Co, c) 2 Ni 6 Co, d) 4 Ni 4 Co, e) 6 Ni 2 Co, f) 8 Ni.....	42
Şekil 5.5 : Sinter numunelerin faz analizleri. a) SİP uygulanmayan numunelerin faz analizleri, b) SİP uygulanan numunelerin faz analizleri.....	45

<b>Şekil 5.6</b> : a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 3 – YSZ numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).....	<b>46</b>
<b>Şekil 5.7</b> : a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 8 Co numunelerinin SEM görüntüleri (5000x)....	<b>46</b>
<b>Şekil 5.8</b> : a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 2 Ni 6 Co numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).....	<b>47</b>
<b>Şekil 5.9</b> : a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 4 Ni 4 Co numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).....	<b>47</b>
<b>Şekil 5.10</b> : a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 6 Ni 2 Co numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).....	<b>48</b>
<b>Şekil 5.11</b> : a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 8 Ni numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).....	<b>48</b>
<b>Şekil 5.12</b> : Kırılma tokluğu sırasındaki indentasyon izleri (500x). a) 3 – YSZ, b) 8 Co, c) 2 Ni 6 Co, d) 4 Ni 4 Co, e) 6 Ni 2 Co, f) 8 Ni.....	<b>52</b>



# GEÇİŞ METALİ KATKILI ATIK ZİRKONYA ESASLI TOZ KARIŞIMLARINDAN SİNTER SERAMİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Seramikler üstün mekanik, termal ve elektrik özelliklerinden dolayı ileri teknoloji ürünlerinde artan bir öneme sahiptir. Seramik üretiminin geçmişi eski çağlara dayanmasına rağmen seramik endüstrisinde gelişmeler tarih boyunca devam etmiştir. Geleneksel seramiklerin günümüzdeki önemi azalmamasına rağmen gelişen teknolojiyle birlikte bir takım üstün özelliklere sahip yeni seramikler ortaya çıkmıştır.

İleri teknoloji seramikleri sentetik kimyasallar tarafından yüksek saflıkta üretilen seramik ailesinin yeni bir üyesidir. Başlangıçta, bu seramikler yüksek performanslı çeşitli endüstriyel uygulamalar için üretilmekteydi. Son yıllarda ise çok fonksiyonlu amaca özgü seramikler malzemelerdeki çelişen özellikleri birleştirmek için geliştirilmektedirler. Genel olarak, çok fonksiyonellik; ya yüksek performansın giderinde diğer özelliklerin kabulü için bir özelliği azaltarak ya da farklı malzemeleri kompozit yapısı içinde birleştirerek elde edilmektedir. Bunlar büyük çapta büyük bileşenler üretmekte basit işlerdir. Ancak, seramik bileşenlerin boyutu küçüldüğünde tasarım daha verimli olmaktadır. Çünkü, malzeme daha önce sahip olduğundan daha fazla özelliğe sahip olabilmektedir. Dolayısıyla, birbiriyle çelişen özellikler farklı yollarla geliştirilebilmektedir. Bu sebeple, ilgi çekici özellikler çeşitli yapısal, fonksiyonel ve biyomedikal uygulamalar için geliştirilebilir.

Zirkonyanın üstün özelliklerinden dolayı zirkonya ileri teknoloji malzemeleri arasında yer alır. Yüksek ergime sıcaklığı, asidik kimyasallara karşı yüksek direnç, yüksek aşınma ve korozyon direnci, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek kırılma tokluğu, yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması gibi özellikler zirkonyayı diğer malzemelere karşı üstün kılar.

Zirkonyanın bu üstün özelliklerinden ötürü geniş bir kullanım alanı vardır. Zirkonya; refrakter malzeme olarak, ısıtıcı eleman olarak, izolasyon malzemesi olarak, abrasiv olarak ve kesici aletlerin üretiminde, ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçalarında, oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amacıyla yapılan seramik kaplamada, seramik filtre üretiminde, yakıt hücrelerinde, piezoelektrik ve elektrooptik devrelerde, kapasitörlerde, katı elektrolit olarak, oksijen sensör üretiminde, dizel ve ısı motorlarında, türbin kanatlarında kullanılır.

Bu tez çalışmasında dış laboratuvarlarından çıkan atık zirkonya tozları ile geçiş metalleri tozlarından toz metalurjisi yöntemleri kullanılarak işlenebilir seramiklerin üretilmesi ve geçiş metali ilavesinin seramiklerin mekanik özelliklerine etkisi

mekanik testler ve karakterizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. Ayrıca mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla soğuk izostatik presin (SİP) etkisi araştırılmıştır.

Deneylerin başlangıcında, dış laboratuvarlarından temin edilen ön sinterlenmiş kalıp bloklar öğütüldükten sonra yine dış laboratuvarından temin edilen atık tozlarla harmanlanmıştır. Harmanlanan atık tozlara XRF, XRD ve partikül boyut ölçüm analizleri yapılmıştır. Ayrıca geçiş metalleri tozlarına da partikül boyut ölçüm analizleri yapılmıştır. Harmanlanmış atık zirkonya tozlarına belirli oranlarda geçiş metalleri (Ni ve Co) ilave edilerek yüksek enerjili bilyalı gezegen değirmende izopropil alkol varlığında 7:1 bilya/toz oranında 30 saat mekanik öğütme yapılmıştır. Bağlayıcı olarak polivinil alkol sadece geçiş metalleri ilave edilmeyen numunede (3 – YSZ) mekanik öğütme sırasında kullanılmıştır. Mekanik öğütmeden sonra etüvde kurutulan numunelere XRF, XRD ve partikül boyut ölçümü analizleri yapılmıştır. Bu analizlerden sonra mekanik öğütülmüş tozlar silindir şeklindeki pres kalıplarında 130 MPa basınç altında eksenel presle şekillendirilmiştir. Bu numelerin bir kısmına 400 MPa basınç altında soğuk izostatik pres uygulanmıştır. Şekillendirilen 3 – YSZ numunesi bağlayıcı giderme fırınında 2 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılıp 650 °C’de 2 saat bekletilerek bağlayıcının uçurulması sağlanmıştır. Eksenel ve soğuk izostatik presle şekillendirilen numuneler 1500 °C’de 2 saat bekletilerek sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numunelere XRD ve SEM/EDS analizleri, sertlik, basma mukavemeti ve kırılma tokluğu testleri uygulanmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda SİP’in malzemenin mekanik özelliklerine olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Çünkü, SİP sonrası numunenin yapısı daha sıkı ve homojendir. SİP uygulanan numunelerin mekanik özellikleri uygulanmayan numunelere göre daha yüksektir.

3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş atık  $ZrO_2$  tozuna geçiş metalleri ilavesi mikrosertliği düşürmüştür. SİP uygulanmayan numunelerde 3 – YSZ haricinde en yüksek mikrosertlik değerine (1293±76.96 HV) sahip numune 8 Ni olurken, SİP uygulanan numunelerde ise yine 8 Ni 1463±86.25 HV değeri ile 3 – YSZ haricindeki en yüksek mikrosertlik değerine ulaşmıştır.

SİP uygulanmayan numunelerde 4 Ni 4 Co ve 8 Ni bileşimleri dışında 3 YSZ’ye geçiş metali ilavesi basma mukavemetini arttırmaktadır. Basma mukavemetinin en yüksek değerine (2189.04±265.69 MPa) 6 Ni 2 Co sahiptir. SİP uygulanan numunelerde en yüksek basma mukavemeti değeri (3277.98±325.21 MPa) 3 – YSZ’ye aittir. 3 – YSZ’ye geçiş metali ilavesi basma mukavemetini düşürmektedir. 3 – YSZ’nin haricindeki en yüksek basma değeri (2503.47±328.00 MPa), SİP uygulanmayan numunelerde en düşük basma değerine sahip olan 8 Ni’ye aittir.

3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$ ’ye geçiş metali ilavesi kırılma tokluğunu arttırmıştır. Yalnız,  $ZrO_2$ ’ye sadece Ni katılan numunenin kırılma tokluğu (4.91±1.02 MPa.m<sup>1/2</sup>) 3 – YSZ SİP (5.07±2.29 MPa.m<sup>1/2</sup>) numunesinden düşüktür. Kırılma tokluğu en yüksek olan numune ise 6.73±0.47 MPa.m<sup>1/2</sup> değerine sahip 6 Ni 2 Co SİP numunesidir. SİP uygulanan 6 Ni 2 Co numunesinin kırılma tokluğu, SİP uygulanmayan 6 Ni 2 Co numunesinin kırılma tokluğundan (6.29±2.72 MPa.m<sup>1/2</sup>) yüksek olması soğuk izostatik presin kırılma tokluğu üzerindeki olumlu etkisini göstermektedir. Ayrıca, SİP uygulanmayan 6 Ni 2 Co numunesinin kırılma tokluğu SİP uygulanan diğer numunelerin kırılma tokluğundan daha yüksektir.

3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$ 'ye geiş metali ilavesi elastisite modülünü düşürmüştür. Sadece, 8 Ni SİP numunesinin elastisite modülü (291.368 GPa) 3 – YSZ SİP'in elastisite modülünden (281.868 GPa) yüksektir.



# **DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF SINTERED CERAMIC MATERIALS FROM WASTE ZIRCONIA BASED POWDER MIXTURES WITH TRANSITION METAL ADDITIVES**

## **SUMMARY**

Ceramic materials have an ever – increasing importance among high technology materials due to their superior mechanical, thermal and electrical properties. Although conventional ceramic materials do not lose past significance, the demand for new technologies requires new ceramic materials to be processed. Initially, these ceramics were used for high performance applications but later they were developed with the aim of combining different properties.

Advanced ceramics which are produced by synthetic chemicals are new members of ceramic family. In the beginning, this ceramics were manufactured for various high performance industrial applications. In recent years, ceramics have been developed specially for multifunction goals to combine the conflicting properties in materials. Generally, multifunctionality is obtained by either decreasing a feature for accepting other properties in expense of high performance , or combining different materials in composite structure. These are common studies to produce big components on a large scale. However, the design becomes more productive when the particle size of components decreases due to the material having more features than it had before. Hence, conflicting properties can be developed with different ways. For this reason, interesting specifications can be advanced for various structural, functional, and biomedical applications.

Zirconia exists in nature as two mineral form: baddeleyite ( $ZrO_2$ ) and zircon ( $ZrSiO_4$ ). Pure zirconia has three crystallographic structures which are monoclinic, tetragonal, and cubic. Zirconia transforms from monoclinic structure to tetragonal structure at 1170 °C. Then, zirconia transforms into cubic phase at 2370 °C. During this transformations, generated volume changes limit the usage of pure zirconia. To eliminate this limitation, zirconia is stabilized with various oxides such as; yttria, ceria, magnesia, calcia. Stabilized zirconia is used in varied applications and is an unrivalled advanced technology material in most applications.

Yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) is used for stabilizing of pure zirconia at room temperature and forming multiphase material. This multiphase material is named as yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y – TZP). High starting strength and fracture toughness of yttria stabilized zirconia polycrystals originates from the physical properties of partial stabilized zirconia. The tensile stress acting on crack tips result in transformation of metastable tetragonal zirconia to monoclinic phase. In the end of this transformation, increase of 3 – 5% in volume and 16% shear stress occurs. This increase in volume generates local compressive strength at the crack tip and around it and this compressive strength removes the tensile stress acting on the

crack tip. This physical property is named transformation toughening and retards crack propagation. Under high stress crack propagation may proceed. Toughening mechanism does not prevent crack propagation, just makes it difficult.

Zirconia has an important place among advanced technology materials due to its superior properties such as: high melting temperature, high resistance to acidic chemicals, high abrasion and corrosion resistance, low thermal expansion coefficient, high fracture toughness and ionic conductivity at elevated temperatures. Accordingly, it has a broad area of usage because of these properties. Zirconia can be used as a refractory material, in heater elements, as an isolation material, in abrasives and in production of cutting tools, extrusion dies, abrasion resistant machine components, coatings for thermal barriers, production of ceramic filters, fuel cells, piezoelectrical and electro – optical circuits, capacitors, turbine blades etc.

In this thesis study, it is aimed for production of ceramic materials from waste zirconia powders of dental laboratories and transition metal additives, and investigation of the resultant effects on mechanical properties by performing mechanical tests and characterization methods. Furthermore, effect of cold isostatic press (CIP) is studied with the purpose of upgrading mechanical properties.

Initially, pre – sintered blocks supplied from dental laboratories were mixed with waste powders which are also supplied from the same dental laboratories. Mixed waste powders were characterized using X – ray fluorescence (XRF) analysis and X – ray diffraction (XRD) analysis. Also, particle size measurements of mixed waste powders and transition metal powders were practiced. Mixed waste powders and transition metal (Ni and Co) powders with different weight percent ratios were mechanically milled for 30 hours in the presence of isopropyl alcohol in a high energy planetary ball mill. The ball to powder ratio was chosen 7:1. As a binder, polyvinyl alcohol was just used for the specimen in which transition metals were not added into (3 – YSZ). Mechanically milled powders were characterized using XRF and XRD analysis and also particle size of the powders was measured. After this characterization processes, bulk specimens were formed in cylindrical press mold with axial press under 130 MPa pressure from mechanically milled powders. CIP were applied to a group of this specimens under 400 MPa pressure. Bulk 3 – YSZ specimens were heated with 2 °C/min speed up to 650 °C and for 2 hours as hold time in order to debind polyvinyl alcohol completely at this temperature. Specimens formed with axial press and both axial and cold isostatic press were sintered at 1500 °C for 2 hours. Sintered specimens were characterized using XRD and SEM/EDS analysis, microhardness test, compressive strength test, and fracture toughness test.

Results of the studies show that, CIP has a positive effect on mechanical properties of the materials due to the more compact and homogenous structure obtained after CIP application. As a result, mechanical properties of the specimens which were formed by both axial press and CIP are better than the specimens formed with just axial presses.

Addition of transition metals to 3 mole Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> lead up to decrease in microhardness of the specimens. 8 Ni (1293±76.96 HV) which has the highest microhardness value beside 3 – YSZ among all specimens which was formed with just axial press also has the highest microhardness value (1463±86.25 HV) beside 3 – YSZ among specimens formed with both axial press and CIP.

Within the specimens formed with just axial press except 4 Ni 4 Co and 8 Ni, addition of transition metals to 3 mole  $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  enhances compressive strength. 6 Ni 2 Co has the highest compressive strength value which is  $2189.04 \pm 265.69$  MPa. Among the specimens formed with both axial press and CIP, 3 – YSZ has the highest value ( $3277.98 \pm 325.21$  MPa) of the compressive strength. Addition of transition metals to 3 – YSZ CIP decreases the compressive strength. Beside 3 – YSZ CIP, 8 Ni with the lowest compressive strength value within the specimens formed with just axial press has the highest compressive strength value which is  $2503.47 \pm 328.00$  MPa within the specimens both axial press and CIP.

The fracture toughness of the specimens increases with addition of transition metals to 3 mole  $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$ . Only, the specimen which has just Ni rather than addition of both transition metals has lower fracture toughness than ( $4.91 \pm 1.02$  MPa.m<sup>1/2</sup>) 3 – YSZ CIP ( $5.07 \pm 2.29$  MPa.m<sup>1/2</sup>). 6 Ni 2 Co CIP has the highest fracture toughness value which is  $6.73 \pm 0.47$  MPa.m<sup>1/2</sup>. The fracture toughness of 6 Ni 2 Co formed with both axial press and CIP is higher than the fracture toughness of 6 Ni 2 Co formed with just axial press. This shows that CIP has a positive effect on the fracture toughness of the materials. Moreover, the fracture toughness of the 6 Ni 2 Co is higher than the fracture toughness of the other specimens formed with both axial press and CIP.

Addition of transition metals to 3 mole  $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  caused decrease in elastic modulus of all specimens, but 8 Ni CIP. The elastic modulus of the 8 Ni CIP (291.368 GPa) is higher than the elastic modulus of the 3 – YSZ CIP (281.868 GPa).





## 1. GİRİŞ

Zirkonya seramikleri dikkate değer malzeme grubunu oluşturmaktadır. Zirkonyum oksit ile güçlendirilmiş seramikler, oksit seramikler içerisinde önemli bir yer tutar. Günümüzde yüksek dayanıklılık, biyouyumluluk, iyi kimyasal stabilite ve doğal görünüm özellikleri sayesinde zirkonya, ideal dental malzeme olarak kabul edilmektedir.

Zirkonya doğada en çok baddeleyit ( $ZrO_2$ ) ve zirkon ( $ZrSiO_4$ ) mineralleri formunda bulunur. Saf zirkonya monoklinik, tetragonal ve kübik faz olmak üzere üç adet kristal yapıya sahiptir. Zirkonya 1170 °C'de monoklinik kristal yapısından tetragonal kristal yapısına dönüşmektedir. 2300 °C'de ise yapı kübik kristal yapısına dönüşmektedir. Bu dönüşümler sırasında ortaya çıkan hacimsel değişiklikler, saf zirkonyanın kullanımını kısıtlamaktadır. Bu kısıtlamayı ortadan kaldırmak için zirkonya çeşitli oksitlerle stabilize edilir. Stabilize zirkonya değişik uygulamalarda kullanım alanı bulan, birçok uygulamada ise rakipsiz bir ileri teknoloji malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Seramik matris içerisine çökelmiş veya disperse edilmiş zirkonyanın tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüşümü sonucu seramik malzemelerin tokluğu ve mukavemeti artar. Toklaştırmanın başlangıcı, faz dönüşümü esnasında meydana gelen hacim ve şekil değişikliğinden kaynaklanır. Diğer taraftan, tokluğun artması başlıca iki mekanizmaya dayanmaktadır. Bunlardan birincisi, ilerleyen çatlak ucunda  $ZrO_2$  partiküllerinin martensitik dönüşüme uğramasıdır. Bu olay doğrudan doğruya enerjiyi absorbe eder. İkinci mekanizma ise, soğuma esnasında, disperse partiküllerde yer alan faz dönüşümünden kaynaklanan mikro çatlak çekirdeklenmesi ve ilerlemesidir ki, çok miktarda enerji absorbe ettiğinden, yükleme esnasında çatlak ilerlemesi yer almaz. Bunlara ilave olarak, her iki mekanizmanın birden yer aldığı da ileri sürülmektedir.

Zirkonyanın dönüşüm toklaşması mekanizması sayesinde ileri teknoloji seramikleri içerisinde önemi artmıştır. Zirkonya içeren seramiklerin ileri teknoloji malzemeleri

olarak kullanılmasında zirkonyanın yüksek ergime sıcaklığı; yüksek asidik kimyasal maddelere, cürufa ve cama karşı direnci; yüksek korozyon, erozyon ve aşınma direnci; düşük termal genleşme katsayısı; yüksek kırılma indisi ve yüksek sıcaklıktaki iyonik iletkenliği gibi özelliklere sahip olmasıdır.

Zirkonya yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı kimya, tekstil, makine, demir – çelik gibi sanayilerde başarıyla kullanılmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda korozif sıvıların geçtiği vanalarda, özel bıçaklarda, kesici takımlarda, burçlarda, rulmanlarda, aşındırıcı bilyalarda ve öğütme kaplarında, aşındırıcı taşlarda, zımparalarda zirkonya tabanlı malzemeler kullanılmaktadır.

Zirkonyanın düşük termal genleşme katsayısından dolayı termal bariyer kaplaması olarak jet ve buhar türbinlerinde türbin bıçaklarını korumak amacıyla zirkonya kullanılmaktadır. Ayrıca, zirkonya oda sıcaklığında yalıtkan olduğundan porselen yerine yalıtkan malzemesi olarak kullanılır. Difüzyon önleyici kaplama olarak da zirkonya kaplamalar kullanılmaktadır.

Zirkonya oda sıcaklığında yalıtkan özellik gösterirken belli bir sıcaklığın üstünde yarı iletken özellik göstermesinden dolayı oksijen sensörlerinde, yüksek sıcaklık rezistansı olarak ve yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılır.

Bu tez çalışmasında, diş hekimliğinde kullanım sonrası oluşan atık zirkonyanın toz metalurjisi yöntemleri ile geçiş metalleri katkısının mekanik özelliklere etkisi incelenmeye ve karakterize edilmeye çalışılmıştır.

## 2. İLERİ TEKNOLOJİ SERAMİKLERİ

### 2.1 İleri Teknoloji Seramiklerinin Özellikleri

Seramik terimi genellikle birkaç kelimeyle ilişkili olarak bilinir. Bunlar;

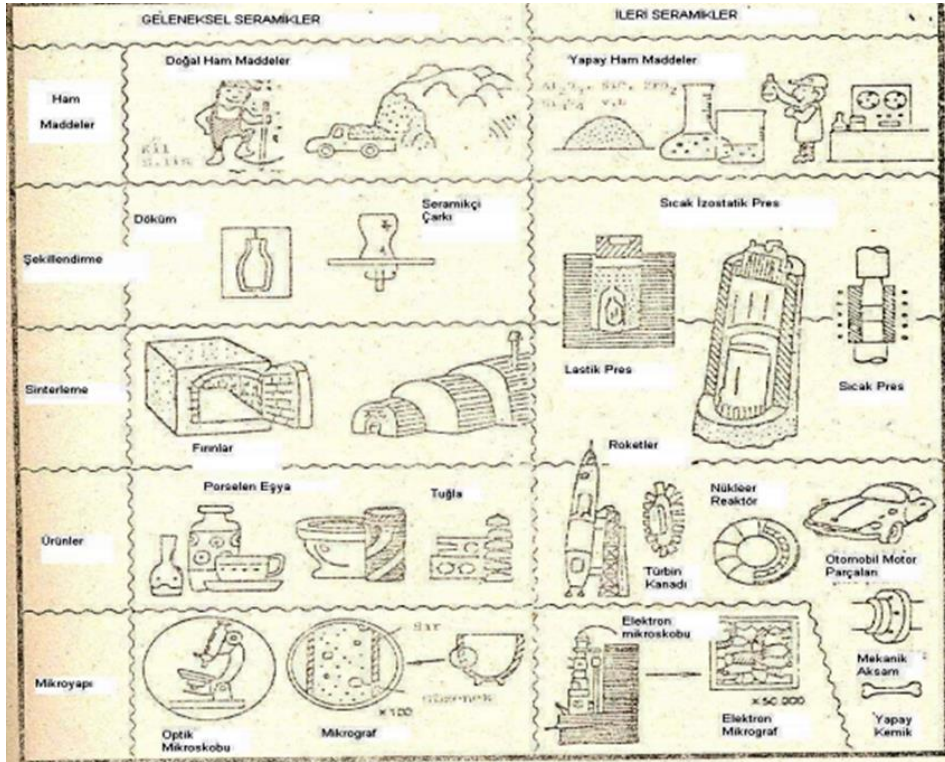
- Çömlek (malzemenin sınıfını belirtir.),
- Gevreklik (malzemenin en belirgin özelliğini belirtir.),
- Ev eşyası ve inşaat (tipik uygulamaları belirtir.).

Ancak, malzeme olarak tanımlanırsa seramik daha geniş bir anlam ifade eder. Seramikler, temel olarak çeşitli çok kristalli inorganik metal olmayan malzemelerin tozlarına oda sıcaklığında şekil verilmesiyle oluşmaktadır. Seramikler tipik fiziksel özelliklerini yüksek sıcaklık fırınlarında pişirildikten sonra elde etmektedirler [1].

Seramikler üstün mekanik, termal ve elektrik özelliklerinden dolayı ileri teknoloji ürünlerinde artan bir öneme sahiptir. Seramik üretiminin geçmişi eski çağlara dayanmasına rağmen seramik endüstrisinde gelişmeler tarih boyunca devam etmiştir. Gelenekel seramiklerin günümüzdeki önemi azalmamasına rağmen gelişen teknolojiyle birlikte bir takım üstün özelliklere sahip yeni seramikler ortaya çıkmıştır [1].

İleri teknoloji seramikleri sentetik kimyasallar tarafından yüksek saflıkta üretilen seramik ailesinin yeni bir üyesidir. Başlangıçta, bu seramikler yüksek performanslı çeşitli endüstriyel uygulamalar için üretilirken, son yıllarda ise çok amaçlı seramikler malzemelerdeki çelişen özellikleri birleştirmek için geliştirilmektedirler. Genel olarak, fonksiyonellik ya da yüksek performans adına diğer özelliklerin kabulü için bir özelliğin azaltılması ile ya da farklı malzemeleri kompozit yapısı içinde birleştirerek elde edilmektedir. Seramikler büyük çapta büyük bileşenler halinde kolayca üretilebilirken bileşenlerin boyutu küçüldüğünde tasarım daha verimli olmaktadır. Bunun sebebi malzemenin öncekine kıyasla daha fazla özelliğe sahip olabilmesidir. Dolayısıyla birbiriyle çelişen özellikler farklı yollarla geliştirilebilmektedir. [2, 3].

İleri teknoloji seramikleri, yapılarının daha ince olması nedeniyle üstün özelliklere sahip olup geleneksel seramiklere göre daha fazla tercih edilmektedir. İnce seramikler, ileri seramikler, yüksek performanslı seramikler, süper seramikler, mühendislik seramikleri, ultra seramikler, hiper seramikler gibi terimler de günümüzde ileri teknoloji seramikleri için kullanılmaktadır. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, ileri seramiklerin hammaddeleri ise sentezleme yoluyla yapay olarak hazırlanmaktadır. Yapay olarak hazırlanan ileri seramik hammaddeleri istenmeyen maddelerden arındırılmış, saf ve istenilen fiziksel özelliklerdedir. Bu hammaddelerin üretiminde çoğu zaman ileri teknoloji yöntemleri kullanılmaktadır. İnce seramiklerin pudra halinde çok ince tozlardan üretilmeleri, ileri seramikleri geleneksel seramiklerden ayıran en önemli özelliklerden biridir. Günümüzde üretilen ileri seramiklerde, 1 mikron'un ( $10^{-6}$  m'nin) altında tozlar kullanılmakta ve böylece tamamen yoğun seramikler üretilmektedir. İleri seramikler başlıca Alümina ( $Al_2O_3$ ), Zirkonya ( $ZrO_2$ ), Magnezya ( $MgO$ ), Berilya ( $BeO$ ) gibi saf oksitlerden ve oksit olmayan seramiklerden (karbürler, nitrürler, sülfürler, silisitler, borürler) oluşmaktadır. Şekil 2.1, geleneksel seramikler ile ileri teknoloji seramiklerinin karşılaştırmasını vermektedir [4].



Şekil 2.1 : Geleneksel seramikler ile ileri teknoloji seramiklerinin karşılaştırılması [4].

## 2.2 İleri Teknoloji Seramiklerinin Sınıflandırılması

İleri seramikler; a) fonksiyonel seramikler ve b) yapısal seramikler olarak sınıflandırılır. Elektronik, elektromekanik, optik, optoelektronik veya manyetik fonksiyonları olan seramikler fonksiyonel seramikler olarak adlandırılır. Yapısal seramikler ise daha karmaşık olup özellikle yüksek sıcaklığa dayanıklı makine (veya konstrüksiyon) parçalarını içermektedir [1, 4]. Çizelge 2.1 'de ileri seramiklerin işlevleri ve uygulama örnekleri verilmiştir.

**Çizelge 2.1 :** İleri teknoloji seramiklerin işlevleri ve uygulama örnekleri [4].

Uygulama Konusu	Malzeme	Uygulama Örneği
<b>Mekanik işlevler</b>		
Yüksek sıcaklık dayanımı	silikon nitrür, silikon karbür bor nitrür, titan karbür, titan nitrür, tungsten karbür, bor karbür	gaz türbini, dizel motor kesici takımlar
Kesme dayanımı	bor nitrür, molibden disülfat	katı yağlayıcılar
Yağlama	alümina, bor karbür	bilyalar, mekanik sızdırmazlık, deliciler
Aşınma dayanımı		
<b>Isıl işlevler</b>		
Isıl dayanım	alümina, silikon nitrür, silikon karbür	elektrotlar
Isıl yalıtım	titan oksit, alüminyum nitrür, zirkonyum oksit	yalıtkan, izolatör, nükleer reaktör
Isıl transfer	bor oksit, alümina	elektrik-elektronik parçalar, radyatör
<b>Optik işlevler</b>		
Işık geçirgenlik	alümina, itriyum oksit, baryum oksit	sodyumlu lambalar, optik mercekler
Işık indükleme Floresans	silikon oksit Galyum-arsenit seramikleri	fiber optik, fotoalgılayıcı yarıiletken lazerler, diyotlar
<b>Elektriksel işlevler</b>		
Süperiletkenlik	itriyum-baryum-bakır oksit	mıknatıs
Yarıiletkenlik	çinko asit, baryum titanat	varistör, güneş pili, algılayıcı
Piezoelektriklik	kurşun zirkonat titanat	ateşleme cihazı
Yalıtım	alümina, silikon karbür	devre elemanları
İletkenlik	baryum titanat	mikrokondenser
İyonik iletkenlik	zirkonya, beta-alümina	algılayıcı, katı elektrolit
<b>Manyetik işlevler</b>		
Manyetizma	demir oksit, baryum oksit	ferrit mıknatıslar, manyetik teyp
<b>Biyolojik işlevler</b>		
Biyoseramikler	alümina, apatitler	yapay diş, kemik
<b>Kimyasal işlevler</b>		
Soğurma	köptük silika, alümina	soğurucu, katalizör taşıyıcı, biyoreaktör katalizör, elektrotlar
Katalizör	zeolit	katalizör
Korozyon	zirkonya, alümina	elektrotlar

### 2.3 Zirkonya

Zirkonya ( $ZrO_2$ ), yer kabuğunda % 0.02 – 0.03 oranında ve Cu, Ni, Pb ve Zn gibi metallere daha bol miktarda bulunur. Zirkonyanın doğada başlıca iki mineral formu vardır. Bunlar Baddeleyit ( $ZrO_2$ ) ve Zirkon ( $ZrSiO_4$ ) mineralleridir. Üstün özelliklerinden dolayı  $ZrO_2$  ileri teknoloji malzemeleri arasında yer alır. Bu özellikler: ergime sıcaklığının yüksek olması, asidik kimyasallara karşı direncinin yüksek olması, korozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması, düşük termal genişleme katsayısına sahip olması (yüksek termal şok direncine sahip olması), kırılma tokluğunun yüksek olması, yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır [4].

Zirkonyanın bu üstün özelliklerinden ötürü geniş bir kullanım alanı vardır. Zirkonya: refrakter malzeme olarak; ısıtıcı eleman olarak; izolasyon malzemesi olarak; abrasiv olarak ve kesici aletlerin üretiminde; ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçalarında; oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amacıyla yapılan seramik kaplamada; seramik filtre üretiminde; yakıt hücrelerinde; piezoelektrik ve elektrooptik devrelerde, kapasitörlerde; katı elektrolit olarak, oksijen sensör üretiminde; dizel ve ısı motorlarında, türbin kanatlarında kullanılır [1, 5].

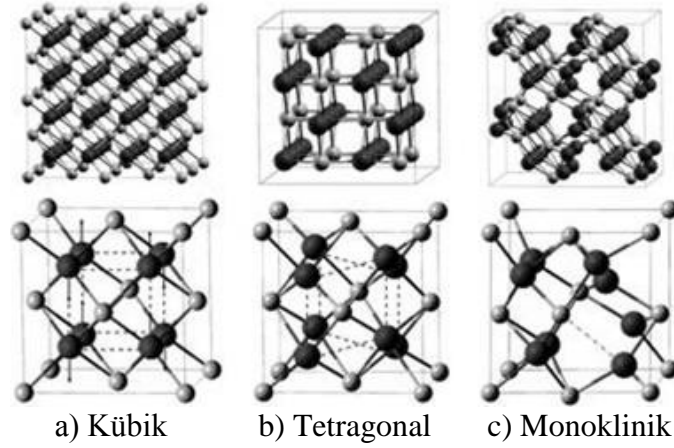
Zirkonya martensitik dönüşüm göstermektedir. Saf zirkonyanın oda sıcaklığından  $1100^{\circ}C$ 'ye kadar olan yapısı monoklinikdir. Bu sıcaklığın üstünde zirkonya tetragonal faza dönüşmektedir.  $2370^{\circ}C$ 'de ise zirkonya kübik faz yapısına sahip olur ve bu zirkonyanın ergime sıcaklığı olan  $2680^{\circ}C$ 'ye kadar devam eder [6, 7, 8]. Zirkonyanın kristal yapıları Şekil 2.2'de ve latis parametreleri ile yoğunluk değerleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak zirkonyada meydana gelen faz dönüşümleri Şekil 2.3'te verilmiştir.

Monoklinik zirkonya: Atmosferik basınç altında oda sıcaklığından  $1170^{\circ}C$ 'ye kadar kararlı olan zirkonya polimorfudur. Bükülmeye uğramış florit birim hücresi yapısındadır. Soğuma sırasında tetragonal fazın martensitik dönüşümü ile oluşur. Bu dönüşüm sonucunda % 9 kesme ve % 4.5 genişleme oluşur. Zr atomunun 8'li oksijen koordinasyonu yerine 7'li oksijen koordinasyonu oluşur [9].

Tetragonal zirkonya: Atmosferik basınç altında  $1170^{\circ}C - 2370^{\circ}C$  kararlıdır. Yüzey merkezli tetragonal simetriye sahip bükülmeye uğramış  $CaF_2$  yapısındadır [9].

Kübik zirkonya: Atmosferik basınç altında  $2370^{\circ}C$ 'den zirkonyanın ergime sıcaklığı olan  $2710^{\circ}C$ 'ye kadar kararlı olan zirkonya polimorfudur. Isıtma sırasında tetragonal

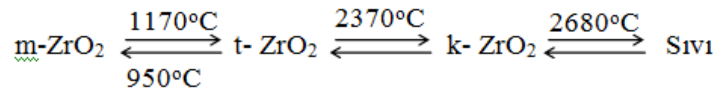
zirkonya yapısındaki oksijen atomlarının küçük bir miktarda yer değiştirmesiyle oluşur. Bu yer değişikliği c eksenindeki (<001>) latis parametresinde bir atom mesafesinden daha az bir düşüşe sebep olur ve kübik yapı oluşur. Bu yapı, CaF<sub>2</sub> yapısına benzemektedir [9].



Şekil 2.2 : Zirkonyanın kristal yapıları [6].

Çizelge 2.2 : m – ZrO<sub>2</sub>, t – ZrO<sub>2</sub> ve k – ZrO<sub>2</sub>'nin kristal parametreleri [9].

Kristal Yapı	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Kenar Açısı (°)	Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )
Monoklinik	51.51	52.03	53.16	99.19	5.83
Tetragonal	50.74	50.74	51.88	90	6.100
Kübik	51.17	51.17	51.17	90	6.090



Şekil 2.3 : Sıcaklığa bağlı olarak zirkonyada meydana gelen faz dönüşümleri [10, 11].

1975 yılında Garvie, Hannink ve Pascoe yayımladıkları ünlü makalelerinde Mg – KSZ'deki t→m faz dönüşümünün mukavemeti ve kırılma tokluğunu önemli ölçüde arttırdığını belirtmişlerdir. Yayımladıkları bu makaleye 'Seramik Çeliği' adını vermişlerdir çünkü t→m faz dönüşümünün martensitik çeliklerdeki dönüşümle benzer olduğunu görmüşlerdir. Tetragonal → monoklinik faz dönüşümünde herhangi bir taşınım (yayınma) söz konusu değildir. Bu dönüşüm ayrıca sıcaklığa bağlıdır (Belli bir sıcaklıktan ziyade sıcaklık aralığında gerçekleşir). Ayrıca, bu dönüşüm sırasında kafesteki atomların yapısı değişir [12]. Bu buluş sadece zirkonya ile toklaştırılmış seramiklerin gelişmesine katkıda bulunmamıştır. Termodinamik olarak yarı kararlı tetragonal zirkonyanın martensitik dönüşümü kullanılarak yüksek

mukavemet ve toklukta seramikler geliştiren mühendislerin algısında da büyük değişiklikler oluşmasına neden olmuştur [13].

Martensitik dönüşüm eski faz latisinin koordinasyonlu bir şekilde kaymasıyla oluşmaktadır. Ancak, herhangi bir atomun yaptığı bu kayma mesafesi bir atomik mesafeden daha azdır. Bunun anlamı atomun konumunu korumasıdır. Martensitik dönüşüm sadece kristal yapıyı değiştirmekte, fazların yapısını değiştirmemektedir [13].

İtriyum oksit ( $Y_2O_3$ ), saf zirkonyayı ( $ZrO_2$ ) oda sıcaklığında stabilize etmek ve çok fazlı malzeme oluşturmak için kullanılır. Bu çok fazlı malzemeye kısmen stabilize edilmiş  $ZrO_2$  denilmektedir.  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristallerinin (Y-TZP) yüksek başlangıç mukavemeti ve kırılma tokluğu kısmi stabilize zirkonyanın fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Çatlak uçlarına etkiyen çekme gerilmesi yarı kararlı tetragonal zirkonyanın monoklinik faza dönüşmesine neden olur. Bu dönüşüm sonunda hacimde lokal olarak % 3 – 5, kayma gerilmesinde % 16 artma meydana gelmektedir. Hacimdeki bu artış çatlak ucunda ve çevresinde bölgesel basma kuvveti oluşturmaktadır ve bu basma kuvveti çatlak ucuna etkiyen dış çekme kuvvetinin etkisini gidermektedir. Bu fiziksel özellik dönüşüm toklaşması olarak adlandırılmaktadır ve çatlak ilerlemesini geciktirir [14, 15]. Yüksek gerilme altında çatlak ilerlemesi devam edebilir. Toklaşma mekanizması çatlak ilerlemesini önlemez, sadece çatlak ilerlemesini zorlaştırır [16, 17].

t→m dönüşümü öğütme, soğuma ve darbe gibi dış gerilmeler sonucu oluşabilir. Dönüşüm sonucu oluşan basma gerilmeleri öğütülmüş yüzeyde veya çatlak ucu yakınında gelişebilir. Bu basma gerilmesi çatlakın ilerlemesini zorlaştırarak zirkonyanın diğer seramiklere göre kırılma tokluğunu arttırmaktadır. Dönüşüm toklaşması, zirkonya partiküllerinin yarı kararlı tetragonal yapıda ve dönüşüm sınırında olduğunda gerçekleşir. Dönüşümün yarı kararlılığı zirkonya partiküllerinin bileşimi, boyutu ve şekline; stabilize edici oksitlerin türüne ve miktarına; zirkonyanın diğer fazlarla etkileşimine ve sürecine bağlıdır. Ayrıca zirkonya esaslı seramiklerde tokluğu arttıran tek mekanizma dönüşüm toklaşması değildir. Mikroçatlak oluşum, ve çatlak sapması seramiklerin tokluğunu farklı oranlarda arttırmaktadır [8, 10, 11, 18].



Zirkonya seramiklerindeki başka bir gelişme, tek fazlı, ince öğütülmüş (çapı 0.3 – 0.5 µm), % 2 – 3 mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristallerinin (Y – TZP) keşfedilmesi olmuştur. Monolitik seramikler arasında Y – TZP, basınçsız ortamda sinterlendiğinde en yüksek mukavemete (1000 MPa) sahiptir. Bu değer numuneye sıcak izostatik pres uygulandığında 2400 MPa'ya ulaşmaktadır. Y – TZP günümüzde geniş kullanım alanıyla yüksek verimli mühendislik ve biyoseramik malzemeleri olarak kullanılmaktadır [13]. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan zirkonyanın ayırt edici özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Tetragonal zirkonyanın dönüşülebilirliği tane boyutuna oldukça bağlıdır yani tane boyutu arttıkça tetragonal zirkonyanın monoklinik faza dönüşümü artmaktadır. Dolayısıyla, kırılma tokluğu matrisin tane boyutu arttıkça artmaktadır. Zirkonyanın tane boyutu küçüldükçe sıcaklık bölgesi monoklinik fazda olsa bile tetragonal faz daha kararlı olmaktadır [8, 19].

**Çizelge 2.3 :** Biyomedikal uygulamalarda kullanılan zirkonyanın ayırt edici özellikleri [20].

Özellik	Birim	TZP
Kimyasal bileşim		ZrO <sub>2</sub> + % 3 mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Yoğunluk	g/cm <sup>3</sup>	>6
Porozite	%	<0.1
Eğme mukavemeti	MPa (10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup> )	900 – 1200
Basma mukavemeti	MPa (10 <sup>6</sup> N/m <sup>2</sup> )	2000
Elastik modülü	GPa (10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> )	210
Kırılma tokluğu	MPa√m	7 – 10
Isıl genleşme katsayısı	mm/K	11x10 <sup>-6</sup>
Isıl iletkenlik	W/m.K	2
Sertlik	HV (kg/mm <sup>2</sup> ) 0.1*	1200

\*100 gr yük altında ölçülen vikers sertlik değeri

Yapısal seramikler özellikle korozif ortamdaki ve yüksek sıcaklıktaki üstün mekanik özelliklerinden dolayı önemli bir yere sahiptirler. Bu seramikler genellikle bazı malzemelerle ile yer değiştirmek için kullanılırlar. Zirkonya, alümina, cam seramikleri gibi seramiklerin çoğunluğu restoratif dişçilikte kullanılmaktadır [21].

## 2.4 Seramiklerde Toklaştırma Mekanizmaları

### Takviye edilmiş seramikler

Seramiklerde gelişmiş (ileri) mekanik özellikler, özellikle tokluk, elde edebilmek için özel yöntemler kullanılarak oluşturulan mikroyapıların hem çatlak ilerlemesine

direnmesi hem de çatlak ilerlerken oluşan enerjiyi absorblaması istenir. Bu iki amacın da gerçekleşmesi mikroyapıdaki fiberlerle veya gömülü tanelerle sağlanır. Seramikteki bu mikroyapılarla çatlaklar yollarından saptırılır, çatlak boyunca belirgin bir artış olurken aynı zamanda gelişmiş çatlak ucunun arkasındaki parçacıklar çatlaklar arasında köprü oluşturur ve çatlakların kapalı tutulmasını sağlarlar. Çatlak sapması ve çatlaklar arasında köprü oluşması whisker ve fiber ile takviye edilmiş seramik matrisli kompozitlerde de oluşmaktadır. Oluşan bu yapılar sayesinde kırık yüzey alanında artma ve daha fazla enerji absorblanması görülmektedir [22].

### **Mikro çatlaklar**

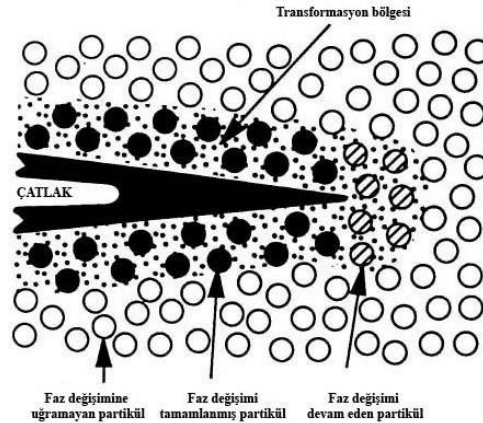
Mikro çatlak oluşumu seramiklerde kırılma tokluğunu arttıran başka bir mekanizmadır. Mikro çatlaklar genellikle taneleri anizotropik (yönle değişen mekanik özellikler) olan tek fazlı çok kristalli seramiklerde veya iki fazlı oluşturulmuş çok kristalli mikro yapılarda ortaya çıkarlar. Bu malzemelerde küçük çatlaklar ilerleyen çatlak ucunun ilerisindeki ana çatlakların her iki tarafına açılmaktadır. Bu olayın iki etkisi vardır. Birincisi, ikincil çatlakların açılmasına giden enerjiden dolayı ana çatlağın ilerlemesi için gerekli olan enerji artar. İkincisi, ana çatlak ilerlerken ana çatlağa komşu ancak çatlak ön bölümünün arkasındaki proses bölgesinde veya girdabında açılan mikro çatlaklar ana çatlağın kapatılmasına neden olan hacim artışına sebep olurlar. Sonuç olarak, çatlağın ilerlemesine karşı olan direnç artmaktadır [22].

### **Dönüşüm toklaşması**

İlerleyen çatlağın ucunda oluşan faz dönüşümünün sonucu olarak bir malzemenin kırılma tokluğunun artması dönüşüm toklaşması olarak adlandırılır. Başarılı bir dönüşüm toklaşması için birtakım ana gereksinimler vardır. Öncelikle, malzemede yarı kararlı bir fazın olması gerekir ve çatlak ucundaki gerilme alanında bu fazın daha kararlı duruma dönüşümünün gerilim destekli olması gerekir. İkinci olarak, dönüşüm esasen aniden olmalı ve uzun erimli difüzyon gibi zamana bağlı bir süreç olmamalıdır. Üçüncü olarak, dönüşüm toklaşması için şekil ve/veya hacim değişikliği olması gerekir. Bu sonuncu özellik, gerilim destekli olmasını sağlayan dönüşümün deviatorik karakteridir. Ayrıca bu özellik dönüşümün kaynağını sağlamaktadır. Çünkü, çatlak ucundaki gerilmeler ve dönüşüm gerilmeleri arasındaki etkileşimin yaptığı iş, çatlak ilerlemesi için uygun olan enerji miktarına harcanmaktadır. Esasen eşit bir başka seçenek de dönüşüm gerilmelerinin çatlak

açılmasını engelleyen yerel gerilmeler oluşturduğu toklaşmanın çatlak kapatıcı olarak oluşmasıdır. Son olarak, malzemenin kırılma tokluğunda net bir artış olduğundan, dönüşen fazın ana fazdan yani dönüştüğü fazdan daha az kırılğan olduğundan emin olmak gerekir. Dönüşümle toklaşmış seramiklerde başlangıç malzemesi en az dönüşen faz kadar kırılğandır. Bu durumda pozitif net bir dönüşüm toklaşması görülmektedir [23].

Seramik malzemeler için en önemli toklaştırma mekanizmalarından birisi faz dönüşümünü içeren dönüşüm toklaşmasıdır. Alümina gibi diğer malzemeler dönüşümle toklaşsalar da bu mekanizmanın asıl örneği zirkonyadır. Saf zirkonya, soğuma sırasında 1150 °C'nin altında tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüşürken hacimde % 3'lük belirgin bir artış görülmektedir. Bu genişleme, oldukça ince tetragonal parçacıkları kübik matriksin veya alüminanın içerisine dağıtarak avantaja dönüştürülebilir. Parçacıkların küçük boyutu (1 mikrometreden az) ve matrisle yakın teması oda sıcaklığında tetragonal yapının kararlı olmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, ilerleyen çatlağın önündeki gerilme alanı gömülü tetragonal parçacıkların monoklinik yapıya dönüşmesini tetikler. İlerleyen çatlağın arkasında bütün tetragonal parçacıkların monoklinik yapıya dönüştüğü proses bölgesi oluşmaktadır. Hacimdeki birikimli artış ilerleyen çatlağın üzerine kapatıcı yük uygularken çatlak uzunluğunu arttıran çatlak ilerlemesine karşı oluşan direnç de artmaktadır. Dönüşümle toklaştırılmış zirkonya gibi seramikler, seramik çelikleri olarak adlandırılırlar. Çünkü, seramik çeliklerin gerinime ya da boyuttaki değişikliğe karşılık gerilme davranışları kırılğan seramiklerin yerine çeliğin davranışlarına benzemektedir. Ayrıca, bu seramiklerdeki faz dönüşümünün martensitik olması da seramik çeliklerinin adlandırılmasında etkilidir [22].



Şekil 2.4 : Faz değişimi işlemi [24].

## 2.5 Seramik Matrisli Kompozitler

Günümüzde seramik malzemeler sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedirler. Seramikleri diğer malzemelere göre avantajlı konuma getiren yüksek sıcaklık dayanımları, hafiflik, yüksek kimyasal kararlılık, sertlik, erozyon ve aşınmaya karşı direnç gibi özellikleridir. Ancak, seramikler oldukça gevrek malzemelerdir. Basma mukavemetleri yüksek olmasına rağmen çekme mukavemetleri oldukça düşüktür. Ayrıca, seramikler düşük tokluğa sahip olduğundan seramiklerin uygulama alanları sınırlıdır. Seramik malzemelerin yüksek sertlik, iyi mekanik özellikler ve düşük yoğunluk gibi önemli özelliklerini kullanmak ve tokluğunu iyileştirmek amacıyla kompozit olarak kullanımı üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle havacılık, otomotiv ve denizcilik endüstrisinde hafif ve dayanıklı malzemelere duyulan ihtiyaç bu araştırmaların yapılmasında önemli etkenlerden olmuştur. Kompozit malzemelerin gelişmesinde yüksek sıcaklık dayanımı ve boyutsal kararlılığa duyulan gereksinim önemli bir rol oynamaktadır [25, 26, 27].

Polimer matrisli kompozitler sahip oldukları hidrokarbon yapısı nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılamazlar. Seramik malzemeler hem düşük yoğunlukları nedeniyle hem de yüksek oksidasyon dirençleri sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilmektedirler. Üniform seramik malzemelerin gevrek olması yüksek sıcaklık mukavemeti, düşük yoğunluk, kimyasal kararlılık ve aşınma direnci gibi önemli özelliklerin önemini yitirmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla savunma sanayi ve havacılık gibi büyük pazar paylarına sahip alanlarda seramiklerin kullanımı kısıtlanmış olmaktadır. Bu sebeple son yıllarda seramik matrisli kompozitlerin geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmalara hız verilmiştir [25, 26, 27].

Kompozit malzemeler iki ya da fazla malzemedan olduğundan seramik matrisli kompozitler iki grup altında sınıflandırılabilir: sürekli fiber takviyeli seramik matrisli kompozitler, süreksiz takviyeli seramik matrisli kompozitler.

Partikül, plaka, visker, fiber ve yerinde takviyeli kompozit yapılar süreksiz takviyeli seramik matrisli kompozitlerin içinde yer alır. Süreksiz takviye içeren seramik matrisli kompozitler enjeksiyonla kalıplama, çamur döküm, şerit döküm gibi yöntemlerle şekillendirilip sinterlenirken sürekli fiber takviyeli seramik matrisli

kompozitler emdirme (buhar, sol, eriyik, vb.) yöntemleriyle hazırlanmaktadır. Karbon fiber takviyeli kompozit yapılar, karbon – karbon kompozit yapılar ve diğer kompozit yapılar sürekli fiber takviyeli seramik matrisli kompozitler grubunu oluşturmaktadırlar [25].

Seramik malzemelerin kırılmaya karşı hassasiyetleri hem süreksiz takviyeli hem de sürekli fiber takviyeli seramik matrisli kompozitlerde daha azdır. Kullanılan takviye malzemelerin geometrisi, miktarı ve dağılımı bu kompozit yapılarda çatlağın başlaması ve/veya ilerlemesini geciktiren mekanizmaları etkileyen faktörlerdir [26, 27].

Üniform seramikler, seramik malzemelerin gevrek olmaları, çekme gerilimlerinin ve çarpma yüklerinin düşük olması, plastik deformasyon göstermemeleri, ani mekanik ve ısıl değişimlere karşı dirençlerinin düşük olması gibi sebeplerden dolayı yapısal uygulamalarda kullanılmamaktadır. Kırılma tokluğunun düşük olması ise seramik malzemelerin en büyük dezavantajıdır. Bu sebeple seramik malzemelerin tokluklarının artırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin esas mekanizması ikinci bir fazın seramik matris içerisinde homojen olarak dağıtılarak kırılma sırasında enerji soğurulmasını sağlamaktır. Kullanılan ikincil fazlar şunlardır: sünek malzemeler, faz dönüşümünü sağlayan malzemeler, yerinde yöntemler kullanılarak oluşan çubuksu taneler, farklı yapılardaki (parçacık, visker ve sürekli fiber) kuvvetlendirici malzemeler [25, 26, 27].

Sürekli fiberlerle takviye edilmiş kompozitler, ikinci fazın takviyesiyle üretilen kompozit yapılar içerisinde kırılma tokluğunu en iyi arttıran kompozit yapılardır. Genel olarak, dönüşüm toklaşmasına sahip seramikler dışında üniform seramik malzemelerin kırılma tokluğu  $5 \text{ MPa}\sqrt{m}$ 'yi geçmemektedir. Süreksiz takviyeli seramik matrisli kompozitlerde bu değer  $7 - 12 \text{ MPa}\sqrt{m}$ dir. Sürekli fiber takviyeli seramik matrisli kompozitlerde is bu değer  $20 \text{ MPa}\sqrt{m}$ dir. Ayrıca fiberlerin yapısına bağlı olarak  $30 \text{ MPa}\sqrt{m}$  gibi çok yüksek değerlere ulaşmak mümkündür. Akma mukavemeti, doğrusal gerilme – gerinim orantılı sınırlar ve en yüksek mukavemet değerleri süreksiz takviyeli ve sürekli fiber takviyeli seramik matrisli kompozitlerde oldukça farklıdır. Matris ve fiber malzemesinin özellikleri, kompozit yapı üretim yöntemleri ve koşulları ve takviye faz – matris fazı arasındaki bağın mukavemeti, üretilen kompozit yapıların özelliklerini belirleyen önemli etkenlerdir [25].

Yüksek spesifik modül, mukavemet ve aşınma direnci gerektiren uygulamalarda sünek faz ile takviye edilen yüksek seramik hacim kesrine sahip (>% 50) malzemeler kullanılmaktadır. Ancak, üretilen ürünün maliyetlerinin yüksek olması, özelliklerinin istenilen yeterlilikte olmaması bu malzemelerin kullanımını kısıtlamaktadır. Seramik matrisli kompozitler, monolitik seramiklere göre daha güvenilir ve daha tok seramiklerdir. Bu yüzden çok çalışılan bir malzeme grubudur [26].

### **Seramik matrisli kompozitlerin üretimi**

Seramik matrisli kompozitlerin üretiminde seramik malzemelerin üretiminde kullanılan yöntemlerin yanı sıra yeni teknikler de kullanılmaktadır. Seramik matrisli kompozitlerin üretiminde kullanılan yöntemler şunlardır: soğuk presleme ve sinterleme; tepkin sinterleme ve kendinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHTS); sıcak presleme; tepkime bağlama; seramik emdirme; DIMOX™, Lanxide süreci; sol jel, kimyasal buhar emdirme [25].

### ***Soğuk presleme ve sinterleme***

Soğuk presleme ve sinterleme ardışık işlemler olup matris tozları ile fiberlerin birlikte oda sıcaklığında preslenerek şekillendirilmesi ve sonrasında sinterlenmesi süreçleridir. Seramik toz öncelikle bir bağlayıcı içerisinde dağıtılır. Sinter aşamasından önce numunedeki bağlayıcı ısı bir işlemle bünyeden atılır. Sinterleme sırasında malzemede önemli oranda yoğunluk artışı meydana gelmektedir. Sinter sonrası yapıda çok sayıda çatlak vardır. Matris ve takviye fazının ısı genleşmeleri arasındaki farka bağlı olarak soğutma sırasında matris fazında hidrostatik çekme gerilmeleri oluşabilir [25].

### 3. TOZ METALURJİSİ

Toz metalurjisinin günümüzde ilgi çekici bir yöntem olmasının nedenleri; yüksek kalitede, karmaşık şekilli ve düşük boyutsal toleranslara sahip parçaların ekonomik olarak üretilmesidir. Toz metalurjisinin en önemli aşamaları şekillendirme ve sinterleme işlemleridir. Bu yöntemin nispeten düşük enerji tüketimi, yüksek malzeme verimliliği ve uygun maliyetle kullanılmasından ötürü toz metalurjisi verimlilik, enerji tüketimi ve kullanılan hammaddeler esas alındığında daha ilgi çekici bir hal almaktadır. Toz metalurjisi hızla gelişerek diğer geleneksel üretim yöntemlerini değiştirmektedir. Dolayısıyla daha geniş bir alanda üretim sağlayarak yeni nesil malzemelerin geliştirilmesi sağlanabilmektedir [28, 29, 30, 31].

Toz metalurjisinin piramitler kadar eski olduğu söylenebilir. Toz metalurjisinin tarihi geçmişine bakacak olursak; İnkaların altın tozlarını pişirerek mücevher yapmaları, Mısırlıların demir tozlarını milattan önce 3000 yıllarında kullanmaları, milattan sonra 300 yıllarında yapılan Hindistandaki Delhi sütunu bu yöntemin ne kadar eski bir yöntem olduğunu gösterir. Platinden yapılan laboratuvar malzemelerine olan ihtiyacın doğmasından ötürü yüksek sıcaklıklara çıkılmadan yapılabilecek üretim yöntemlerinin geliştirilmesi amacıyla 1800'lerde yeni toz metalurjisi yöntemleri geliştirilmeye çalışılmıştır. İngiltere'de ve Rusya'da döküm ile üretilen parçaların üretiminde alternatif bir yöntem geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalarda; tozların sıcak işleme şekillendirilerek yüksek sıcaklıklara gerek duyulmadan üretilbildiği ortaya çıkmıştır. Tungsten tozlarından lamba filamanı yapımı, semente karbürler, gözenekli bronz ve bakır – grafit elektrik iletkenleri yapımı, tungsten alaşımları, yapısal ferro alaşımlar ve refrakter malzemelerin üretimi toz metalurjisinin modern çağ uygulamalarıdır. Ayrıca toz metalurjisi nükleer, uçak, uzay sanayi, elektrik ve manyetik uygulamalar için de kullanılmaktadır [28, 29, 30, 31, 32].

Seramik ve metal parçaları imal etmek için gereken geleneksel toz metalurjisi teknikleri aşağıdaki basamakları içerir: metal ve seramik esaslı saf ve/veya alaşım

tozlarının üretilmesi, karıştırma ve harmanlama, presleme veya sıkıştırma, ve sinterleme veya pişirme.

Buna ek olarak, boyutlandırma ve sıvı filtreleme gibi ikincil işlem çeşitleri de sinterlenmiş parçalara, ya tamamen yoğun parçalar veya yağ emdirilmiş rulmanlari gibi özel parçalar oluşturmak amacıyla uygulanır. Toz metalürjisinin en önemli avantajları, eritilmesi zor ısıya dayanıklı malzemelerin son hallerine kullanılan ham maddelerin eritilmesini gerektirmeden dönüştürülebilmesi ve poroziteleri kontrol edilebilecek parçaların üretilebilmesidir (örn. filtreler, gözenekli rulmanlar, petekli yapılar vs.) [33].

Toz metalürjisi yöntemi, partikül takviyeli metal matrisli kompozitlerin (PTMMK) hazırlanmasında en sık kullanılan yöntemdir [34]. Metal tozlarının seramik partikülleriyle harmanlanması PTMMK üretiminin çok yönlü tekniğidir [35]. Temel süreçte, karıştırılmış veya ön-alaşımli tozlar kalıba konular, istenilen şekle sıkıştırılır ve bu preslenmiş tozlar, mekanik bağları, tozları birbirine bağlayan metalurjik bağlara dönüştürmek için atmosfer kontrollü fırında sinterlenir [36].

Toz metalürjisi yöntemi, yüksek malzeme verimliliği olan, malzeme kullanımının %95 veya üzerinde olduğu ve dişliler gibi kompleks parçaların seri üretimine olanak sağlayan bir prosestir. Günümüzde toz metalürjisinin kullanım alanının % 70'i otomotiv endüstrisinde (örn: rulman yatağı, biyel kolu vb.). Günümüzde dünya çapındaki toz metalürjisi pazarı kabaca %25 seramik esaslı, %60 metal esaslı ve %15 karbürden oluşur (kesici takımlar, matkap ucu vs.). Ancak toz metalürjisinin kullanımında nispeten yüksek işlem maliyeti, yüksek toz maliyeti, parça içindeki gözeneklilik değişimi ve parça tasarımındaki sınırlamalar (parçaların sıkıştırma işleminden sonra kalıptan çıkarılabilmesi) gibi kısıtlamalar mevcuttur. Bu kısıtlamalara rağmen, toz metalürjisi, üretilen parçaların gerek kararlılığı gerek karmaşıklığı gibi konularda talaşlı imalat veya döküm gibi üretim yöntemleriyle yarışan ve özelleşmiş parçalar için büyüyen bir niş pazarına sahiptir [33].

### **3.1 Toz Üretimi**

Toz metalürjisi için başlangıç hammaddesi, genellikle 0.1-200 µm boyutlarındaki tozlardır. Atomizasyonu, elektrokaplama, kimyasal sentez ile kırma ve öğütme toz üretmek için kullanılan yaygın yöntemlerdir. Seramikten toz üretmek için kullanılan



mekanik yöntem öğütmedir. Öğütme, işlenmemiş tozun, mikro – dövme adı da verilen sürekli olarak çarpışan bilyalar arasında ezilmesi ile gerçekleşir. Bu işlem sayesinde tozun boyutu küçülür. Partiküllerin kaynamasını ve aglomerasyonunu engellemek için toz karışımına yüzey aktif maddeler eklenir. Öğütmenin mekanik prosesi darbe, aşınma, kayma ve sıkıştırma yoluyla partiküllerin deformasyonu, kırılması ve soğuk kaynamasını kapsar. Genel olarak metaller öğütme işlemine yüksek süneklik ve soğuk kaynamaya eğilimlerinden dolayı iyi cevap vermezler. Ayrıca öğütme işlemi ısı ürettiğinden dolayı metal tozlarda kısmi yeniden kristalleşme meydana gelebilir. Öğütme yöntemi ile ince boyutlu toz oluşturulması, metallere kıyasla kırılğan seramikler için daha uygundur [33].

### **3.2 Tozların Karıştırılması ve Harmanlanması**

Mekanik alaşımlamanın asıl süreci tozların doğru oranda karıştırılması ve öğütücü ortam (genellikle çelik bilyalar) ile öğütücüye konulması ile başlar. Bu karışım, başlangıçtaki elementlerin oranının her toz partikülünde aynı olacak şekilde kararlı hale ulaşmasına kadar öğütülür [37].

Tozların karıştırılmasında farklı hedeflerin gerçekleştirilmesi söz konusudur. Değişik boyut aralıklarındaki tozlar, gözenekliliği kontrol etmek, sinterlemeye yardımcı olmak (örn. ince fraksiyonların kullanımıyla) ve toz sıkıştırmasını kolaylaştırmak (örn. İri fraksiyonun kullanımıyla) amacıyla karıştırılır. Yeni alaşım bileşimleri, önalaşımlanmış tozların karıştırılmasından ziyade farklı elementlerin tozlarının karıştırılmasıyla çok daha kolay elde edilebilir. Bunun sebebi ön alaşımlanmış tozların elementel tozlardan daha sert olması, daha zayıf sıkıştırılma karakteristiği göstermesi ve ekipmanlarda daha fazla aşınmaya neden oluşudur [38].

Ayrıca karıştırma işlemi, preslenmiş kısımların ham mukavemetlerini arttıran bağlayıcıların ve sıkıştırma ile sıkıştırma sonrası basınç iletimine yardımcı olan kayganlaştırıcıların eklenmesine olanak sağlar. Stearat bileşikleri (örn. çinko stearat ve kalsiyum stearat), diğer kayganlaştırıcı çeşitlerinin yanısıra tozlar için sıklıkla kullanılan kayganlaştırıcılardır. Bu bileşiklerin düşük buharlaşma sıcaklıkları vardır ve sinterlemenin erken evrelerinde kolayca bünyeden ayrılabilir. Dönme hızı, toz miktarı ve diğer katkı maddeleri karıştırmadaki diğer önemli etkenlerdir [33, 34, 36, 37].

Günümüzde uygulanan toz metalurjisi yöntemlerinin modern karıştırma veya harmanlama süreçleriyle ilişkili olarak, segregasyon ve topaklanmagibi bazı sorunlar da mevcuttur. Bu sorunların sebepleri arasında metal tozlar ve partikül takviyelerarasındaki farklı akış karakteri ve yüzey enerjilerini azaltmak için partiküllerin aglomerasyona olan eğilimleri gösterilebilir [34].

### 3.3 Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama harmanlanmış elementel tozlardan homojen malzemelerin üretimini sağlayan bir toz metalurjisi üretim yöntemidir. Mekanik alaşımlama yöntemi yüksek dayanımlı kompozit malzemelerin üretilmesinde kullanılır. Tozlar, şaft kolları ve bilyalar yardımı ile deforme edilir ve bu tozlarda kırılma ve soğuk kaynaklaşmalar meydana gelir. John Benjamin ve meslektaşları 1966 yılında bu yöntemi geliştirmişlerdir. Mekanik alaşımlama yöntemi, oksit dispersiyonlarının yüksek sıcaklık dayanımı ile  $\gamma'$  Ni<sub>3</sub>Al çökelti fazlarının orta sıcaklıklardaki dayanımını birleştirerek gaz türbini uygulamalarında kullanılmak üzere nikel esaslı süper alaşım üretimi için yapılan araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Uygulama için gerekli olan korozyon ve oksidasyon direnci, uygun alaşımlama reaktiflerinin alaşım içerisine katılması ile sağlanmıştır [38, 39].

Sonuç olarak, malzemelerin denge dışı şartlardaki üretimi, geleneksel yöntemlerle üretilenlere kıyasla daha iyi ve gelişmiş malzemelerin üretilmesine olanak tanınmasıyla çok sayıda bilim adamının ve mühendisin ilgisini çekmiştir [37].

1970'de Benjamin [39], jet motoru gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan oksit dispersiyonuyla mukavemetlendirilmiş kompleks yapılı alaşımların üretilmesi için bilyalı öğütme tekniğinin gelişmesinde öncülük etmiştir. Bu eşsiz yöntem, nikel bazlı süper alaşımların içinde ince ve üniform olarak dağılmış oksitlerin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>) hazırlanmasında başarılı bir şekilde kullanılabilir. Bu malzemelerin geleneksel toz metalurjisi yöntemleriyle elde edilemediği unutulmamalıdır [40].

Bununla birlikte, mekanik alaşımlamayla oluşan yarı kararlı fazların keşfedilmesi malzeme biliminde yeni bir kapı açmıştır. Yarı kararlı fazların dışında mekanik alaşımlama ile üretilen dengedeki fazlar ticari olarak kullanışlı, bilimsel olarak ise ilgi çeken malzemelerdir [37].

### **3.4 Pekiştirme ve Yoğunlaştırma**

Harmanlama veya karıştırma işleminden sonraki basamak yoğunlaştırma ve toz karışımının ham kompakt (sıkıştırılmış toz yığını) oluşturmak için preslenmesi işlemidir [34]. Bu işlem toz metalurjisindeki en kritik işlemdir, çünkü bu işlem tozun yoğunluğunu ve yoğunluğun üründeki homojenliğini belirler. Malzemeye ait nihai özellikler büyük ölçüde yoğunluğa bağlı olduğundan, homojen özelliklerin elde edilmesi homojen yoğunluklarla sağlanmaktadır [36]. Pekiştirme işleminin görevleri şunlardır: tozlara istenilen şekli verilebilmek; sinterlemeden kaynaklanan herhangi bir boyut değişikliğini de göz önüne alınarak, istenilen nihai boyutu sağlayabilmek; gözenekliliği istenilen seviyede tutabilmek; bir sonraki muamele/işlem için yeterli mukavemet sağlamak.

Bu işlem, partiküllerin kaymasını ve yeniden düzenlenmesini, temas noktalarında elastik basmayı, metaller için plastik akışı ve kırılğan malzemeler için kırılmayı içeren özel aşamalardan meydana gelir. Benzer aşamalar nano boyutlu tozların sıkıştırılmasında da görülür. Nano partiküllerin bu konudaki temel farklılıkların sebebi dislokasyon kaynaklı deformasyon davranışındaki değişikliklerinin yanısıra küçük parçacıkların kayma ve sürtünme mekanizmalarıdır. Nano boyutlu tozlarda kayma ve yeniden düzenlenme, toz parçacıklarının arasındaki büyük sürtünme kuvvetlerinden dolayıcıddi oranda kısıtlanmıştır [37, 41].

Presleme, tozların dış basınç altında kısmi yoğunlaştırılmasıyla temel şeklinin oluşturulmasına izin verir. Kullanılan iki yaygın pekiştirme yöntemi tek yönlü ve çift yönlü pekiştirme teknikleridir. Tek yönlü pekiştirme nispeten basit şekiller için kullanılır ve tek bir panç pres yardımıyla tozun uygun bir kalıp içerisinde tek eksenli kuvvet ile basılması şeklindedir. Daha homojen bir yoğunlaştırma, iki yönlü presleme süreçlerinin kullanımıyla, iki panç presin zıt yönde tozları preslemesi yoluyla, elde edilebilir. Parçanın kompleksliğine bağlı olarak, homojen bir yoğunluk elde etmek için ek panç presler kullanılabilir [37].

#### **3.4.1 Eksenel presleme**

Eksenel presleme pres kalıbını doldurmakla başlar. Başta önemsiz gibi görünse de bu işlem ürünün kalitesini etkilemektedir. Kalıbı doldurma işlemi ne kadar homojen olursa sinter sonrası ürünün yoğunluk gradyanı o kadar az olur. Kalıba açılan bir silo yardımıyla malzeme kalıba beslenerek kalıp doldurma işlemi volumetrik olarak

gerçekleşir. Tozlar, yer çekimi kuvveti etkisiyle kalıba dalgalanarak girer. Kalıptaki hava, toz kalıba dolarken ters akım şeklinde kalıptan çıkmalıdır. Özellikle farklı derinlikteki karmaşık boşluklar homojen olmayan doldurmaya yol açabilir. Spreyle granüle edilmiş tozlar yerine karıştırılmış tozlar kullanıldığında bileşenlerin segregasyonu görülebilir. Granüle edilmiş hammaddeler söz konusu olduğunda, küçük ve büyük granüller farklı taraflarda toplanabilirler, bu da homojenliği azaltır [30, 42].

Eksenel preslemede tozlar eksenel simetrik kalıp içinde yüksek basınçta pekiştirilir. Granüle seramik tozların pekişme davranışı eklenen organik katkıların oranına ve plastik özelliklerine bağlıdır. Bağlayıcı oranın artması sadece presleme için gerekli olan basıncı arttırmaz, ham bünyenin kararlılığını da arttırır. Bağlayıcının cam geçiş sıcaklığının iyi sıkışmayı sağlamak için çalışma sıcaklığından düşük olması gerekir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için tozun neminin ve ortamın atmosferinin kontrol edilmesi gerekir. Tozun gerçek sıkışma karakteristiğini belirleyebilmek için aletli presleme deneylerinin yapılması gerekir. Tozun presleme mekaniğinin modellenmesi yoğunluk davranışını tahmin etmeye ve deneysel aşamaları sınırlamaya yardımcı olmaktadır. Sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak oluşturulan yeni yaklaşımlar mevcuttur. Bileşenlerin gerekliliğine ve parçaların karmaşıklığına bağlı olarak farklı tasarımlar ve harekete geçirici kuvvetler seçilebilmektedir. Çok basit geometri, düşük mukavemet ve homojenlik istendiğinde, yüksek devir hızında tamamen mekanik olarak çalışan el presleri tercih edilir. Seri üretim için granüller preslere otomize silolarla hacimsel olarak beslenir. Bu da numunenin kütle ve boyutlarında daha az sapma olduğunu göstermektedir. Son zamanlarda eksenel presleme, boyutsal doğruluk, yeniden üretilebilirlik ve aynı zamanda ham ve sinterlenmiş yoğunluk bakımından diğer şekillendirme yöntemleriyle yarışmaktadır [30, 42].

### **3.4.2 Soğuk izostatik presleme (SİP)**

Tek eksenli kalıpta tozların preslenmesi dışında endüstride kullanılan başka presleme yöntemleri de vardır. Daha yüksek yaş yoğunluğa sahip karmaşık şekilli parçalar ve boy – çap oranı daha yüksek olan parçalar için soğuk izostatik pres (SİP) kullanılabilir. Bu yöntemde, sızdırmazlığı sağlamak için toz veya toz karışımı esnek bir malzemedan üretilmiş bir kalıp içerisine konulur. Bu toz – kalıp birleşimi

yağ veya su gibi bir sıvının olduğu kabın içinde sıkıştırılır. Çoğunlukla yağlayıcılar kullanılmaz. Genellikle 420 MPa altındaki basınçlarda SİP uygulanır. Yüksek performanslı seramikler için 200 – 300 MPa basınç aralığı uygun görülmüştür. Seramikler için bu basınçtan fazlası malzemede çatlak oluşturabilmektedir [30, 42].

SİP işleminde bir kalıpta daldırma ile veya dökümle kolaylıkla üretilebilmelerinden dolayı esnek kalıp olarak lastik, lateks, poliüretan veya polisilikon kullanılır. Kalıbın yumuşak olduğu durumlarda sıkıştırma sırasında parçacıklar arasındaki gözeneklere girme riskinden dolayı sert ve dayanıklı polimerlerin kullanılması yaygındır. Karmaşık şekilli lastik kalıplar, toz yoğunlaşmasını karşılayacak şekilde büyük olmak zorundadırlar. Soğuk izostatik preslemeden önce toz malzemeye tek eksenli presle ön şekil verilebilir [30, 42].

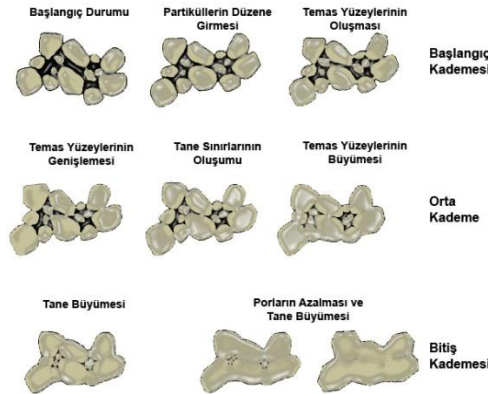
Büyük, uzun, ince veya kalıpta sıkıştırma yöntemiyle homojen olarak yapılamayacak parçaların üretilmesinde izostatik presleme kullanılmaktadır. İzostatik preslemede kalıp yüzeyi sürtünmesi olmadığı için kalıpta sıkıştırma yöntemine göre biraz daha fazla yoğunluk verir. İzostatik presleme sert metallerin, kalıp çeliklerin, paslanmaz çeliklerin ve birçok seramiklerin büyük parçalarını şekillendirmede kullanılır [30, 42].

### **3.5 Sinterleme**

Döküm ve ergitme yöntemleri malzemelerin üretilmesinde çok genel yöntemler olmasına rağmen bazı seramik ve metalik malzemelerin ergime sıcaklıkları döküm ve ergitme için çok yüksektir. Küçük partikül tozların sıkıştırılarak uygun şekillerdeki katı kütleler haline gelmesiyle bu nispeten refrakter malzemeler üretilmektedir [43].

Sinterleme, gözenekli yapıda bir şekil kazandırılmış tozların spesifik yüzey alanının küçülmesi, parçacık temas noktalarının büyümesi ve buna bağlı olarak gözenek şeklinin değişmesine ve gözenek hacminin küçülmesine neden olan ısı olarak aktive edilmiş malzeme taşınımı olayı olarak tanımlanabilir. Sinterleme partiküllerin güçlü, yararlı şekiller içinde tutunmasını sağlamaktadır. Genellikle seramik potaların pişirilmesinde ve medikal implantlar gibi karmaşık, yüksek performanslı şekillerin üretilmesinde kullanılır. Sinterleme sırasında partiküller arasında bağ oluşturmak için yüzey enerjisi harcandığından dolayı sinterleme tersinir değildir. Sinterlemede

öncelikle partiküller kolayca akmakta, sinter sonrasında ise partiküller katı halde birbirlerine tutunmaktadır. Termodinamik açıdan sinterleme yüzey enerjisinin azalmasıyla sinter bağlarının oluşmasıdır. Küçük partiküller daha fazla yüzey enerjisine sahip olduğundan küçük partiküllerin sinterlenmesi büyük partiküllerin sinterlenmesine göre daha hızlıdır. Atomik hareketler sıcaklıkla arttığından sinterleme yüksek sıcaklıklarda hızlanmaktadır. Sinterlemenin itici gücü sistemin serbest enerjisinin azalmasıdır [44]. Sinterlemenin ilk aşamasında temas eden partiküller arasında boyun büyümesi görülmektedir. Orta kademedeki gözenekler küreselleşmekte ve tane büyümesinde başlangıç görülmektedir. Bu kademe süresince gözenekler birbirleriyle bağlı kalmaktadır, dolayısıyla bileşim hava geçirmemektedir. Sinterlemenin son aşamasında gözeneklerin kapalı küresel bir yapı oluşturması tane büyümesinde bir engel oluşturmaktadır ve sinterleme gerçekleşmektedir. Genellikle son aşama bileşim % 92 yoğunluğa ulaşıldıktan sonra başlar. Bu üç aşama boyunca atomlar mikroyapıda değişiklik oluşturmak için belli mekanizmalarla hareket ederler. Bunlardan bazıları yüzey yayını ve tane sınırlarında yayındır [45].



**Şekil 3.1 :** Sinterlemenin farklı kademelerinin şematik gösterimi [44].

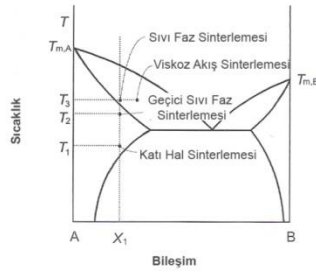
Temel olarak iki tür sinterleme görülebilir: katı fazda sinterlenme ve sıvı fazda sinterlenme.

### **Sıvı faz sinterlemesi**

Birçok endüstriyel sinterlemede ısıtma sırasında sıvı oluşmaktadır çünkü sıvı hızlıca tanelere bağlanmaktadır. Sıvı faz sinterlemesi genellikle partiküllerin karışımıyla başlar, bileşenlerden biri katı haldeyken diğeri sıvı oluşturur. Sinterleme işlemi sırasında meydana gelen tanelerin arasındaki sınırları ve boşlukları doldurarak yoğunlaşmayı sağlama sıvı fazın temel işlemidir [30, 44, 46]. Bu teknoloji, işlemin ne olduğu bilinmeden önce ortaya çıkmıştır. Tunç mafsallardan alüminyum nitrit

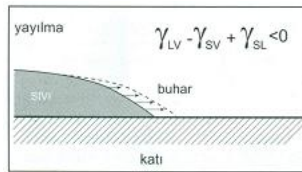
soğutucu elemanlarına kadar geniş bir kullanım alanı vardır. En yaygın kullanımı TiC – Ni ve WC – Co gibi sert malzemelerin pekleştirilmesindedir. En kritik avantajı sıvı içindeki yayınımdan gelmektedir çünkü sıvı içindeki yayınım katı haldeki yayınımdan çok daha fazla hızlıdır. Çoğu ürün tamamen yoğunlaştığından üretilmesi zor olan malzemelerin sinterlenmesinde sıvı faz sinterlemesi önemli bir yer tutmaktadır [47, 48].

Kompakt toz karışımının katılaşma eğrisinin üzerinde sinterlenmesi, sinterlemenin sıvı fazda devam etmesine neden olacaktır. Katı taneler ve sıvının kimyasal dengede olduğu durumda sistem sıvı fazda sinterlemeye uygundur. Ancak, gerçek sistemlerde katı faz sinterlemesi genellikle sıvı faz sinterleme sıcaklığına ısıtılırken meydana gelmektedir ve farklı tozlar arasındaki reaksiyonlar ısıtma sırasında ve sıvı faz sinterlemesinin başlangıcında oluşmaktadır [48].



**Şekil 3.2 :** Farklı sinterleme mekanizmalarının örnekleri [44, 46].

Oluşan sıvı fazın ıslatma açısı önemli temel unsurlardan biridir. Sıvı ve katı taneler arasındaki yüzey enerjilerinin dengesi temas açısı olarak tanımlanır. Sıvının yayılarak katı taneleri ıslatabilmesi için sıvının katı tanelerle olan temas açısı küçük olmalıdır [30, 44, 46].



**Şekil 3.3 :** Sıvı faz sinterlemesinde katı tanelerin oluşan sıvı ile ıslatılması [30,46].

Sinterleme sırasında eş zamanlı olarak tane büyümesi ve yoğunlaşma meydana gelmektedir. Katı faz sinterlemesinde olduğu gibi sıvı faz sinterlemesinde de yoğunlaşma ve tane büyümesi iki temel olgudur. Bu iki temel olgu birbirlerinden bağımsız değildirler ve birbirlerini etkilemektedirler [48].

- ***Sıvı matriks içerisinde tane büyümesi***

Sıvı matriks içerisindeki tane büyümesi Oswald olgunlaşması olarak ifade edilir. Oswald olgunlaşması için gerekli olan itici güç sistemin kapiler enerjisidir. Bu kapiler enerji farklı tane boyutlarındaki atomların kimyasal potansiyelleri arasındaki fark olarak görülmektedir ve tanelerin farklı kapiler basınçlarından dolayı oluşmaktadır [47, 48].

Tanelerin şekil dengesinden bağımsız olarak her tane kendi kapiler basıncının etkisi altındadır. Kapiler basınç arttıkça katının molar serbest enerjisi artmaktadır. Dolayısıyla, sıvı içindeki atomların çözünürlüğü artmaktadır. Ayrıca, tane boyutu küçüldükçe çözünürlük artmaktadır. Sıvı içindeki ortalama çözünürlük, bütün taneler katılarak belirlenmektedir ve gözlem sırasındaki ne büyüyen ne de küçülen kritik boyuttaki tanelerin çözünürlüğü olarak belirtilmektedir. Daha yüksek ya da daha düşük çözünürlüğe sahip daha küçük ya da daha büyük taneler sırasıyla çözünerek ya da büyüyerek ortalama tane boyutunu arttırmaktadırlar [47, 48].

*Durağan ve durağan olmayan tane büyümesi*

Sıvı faz sinterlemesi sırasındaki tane büyümesi iki kategoriye ayrılır: normal ve normal olmayan. Normal tane büyümesi yayınma kontrollü Ostwald olgunlaşması teorisine dayanmaktadır ve tavlama süresince sabit (durağan) göreceli boyut dağılımı göstermektedir. Anormal tane büyümesi tanelerin iki tepeli boyut dağılımı göstermesiyle karakterize edilir. Anormal tane büyümesinde birkaç çok büyük taneler ince taneli matrikse gömülüdür. Tane büyümesi davranışının olgusal sınıflandırması sadece iki uç olayı akla getirebilir. Gerçek sistemlerde ne normal ne de anormal tane büyümesi davranışları sık biçimde gözlenir. Normal tane büyümesinin en önemli karakteristiği tavlama süresince olan sabit göreceli boyut dağılımıdır. Bu bakımdan, tavlama süresince göreceli boyut dağılımı göz önüne alındığında tane büyüme davranışı durağan ve durağan olmayan olmak üzere sınıflandırılabilir [44, 46].

- ***Sıvı faz sinterlemesinde densifikasyon***

Sıvı faz sinterleme sırasındaki densifikasyon mekanizmasını ve olgusunu anlayabilmek için öncelikle sıvı faz sinterlemesinin termal döngüsü sırasındaki mikroyapısal değişiklikleri bilmek gerekir. Düşük ve yüksek ergime sıcaklıklarına sahip iki fazlı kompakt toz karışımı ısıtıldığında sıvı faz oluşmadan önce katı hal reaksiyonları ve sinterleme meydana gelmektedir. Bu aşamada partiküller arasında



tane sınırları oluşur ve densifikasyon meydana gelir. Ötektik sıcaklığın ya da ergime noktasının üstünde sıvı faz oluşur. Oluşan bu sıvı faz, düşük ergime noktasına sahip tozun boyutu yüksek ergime noktasına sahip tozla kıyaslandığında yüksek ergime noktasına sahip partiküllerin arasındaki ince kapilere nüfuz etmektedir. Bu sıvı faz sinterlemesinin ilk aşaması olmaktadır. Katı iskeleti rijit değilse sıvı nüfuzu sırasında katı partiküller hareket edebilir veya daha iyi pekişir (partiküllerin yeniden düzenlenmesi). Genel olarak bu sürecin densifikasyonu geliştirdiği düşünülmektedir. Sıvı akışıyla partikül hareketi ve onun yoğunlaşmaya katkısı ancak sistemden sisteme farklılık göstermektedir. Fakat, birkaç geleneksel sıvı faz sinterleme sistemlerindeki deneysel gözlemler, sıvı oluşumuyla kayda değer bir densifikasyon olmadığından sıvı akışının densifikasyonda etkili olmadığını önermektedir [44, 46, 48].

Sıvı oluşuktan sonra, katı taneler ile oluşan sıvı arasındaki etkileşimler, katının sıvı içerisinde çözünmesi gibi, daha hızlı meydana gelmektedir. Yapılan son araştırmalara göre bu süreç katı tanelerin yoğunlaşmasını dolayısıyla densifikasyonu geliştirmektedir. Densifikasyon için katı tanelerin sıvı içinde çözünmesinin katkısı ancak sisteme ve onun katı partiküller arasında tane sınırları oluşturduğu sistemin geçerliliğine bağlı olmalıdır. Katının çözünmesiyle densifikasyon, dış basınç uygulanmasıyla önemli olmaktadır. Dış basınç etkisi sıvı oluşmasıyla katı iskeletin rijitliğinin azalmasıyla ve katı tanelerin sıvı içinde çözünmesiyle ilgilidir [48].

Sıvı faz sinterlemesinin başlangıç aşaması, katıyla kimyasal dengede olan sıvı içerisinde üniform olarak dağılmış katı taneler ve gözenekler içeren kompakt yapı ile belirtilir. Sonradan gelen sıvı faz sinterlemesiyle gözenekler giderilir ve kayda değer tane büyümesi meydana gelir [47, 48].

Tamamen densifikasyon oluşuktan sonra mikroyapı sıvı matriks içerisinde üniform dağılmış katı tanelerden oluşmaktadır. Bu mikroyapı sıvı matriks içerisinde düzenli yoğunlaşmış eşit boyutlu taneler olarak idealize edilmektedir. Sıvı hacim oranı azaltıldığında tane şekli gittikçe anhedral olmaktadır. Verilen deneysel koşullar altındaki bir sistem için, örneğin; verilen bir dihedral açısı ve sıvı hacim oranı, sistemin en az ara yüzey enerji şartı ile belirlenen tanelerin dengede olduğu bir şekil vardır. Dolayısıyla densifikasyon kompaktaki gözeneklerin giderilmesiyle bu mikroyapının elde edilmesidir [47, 48].

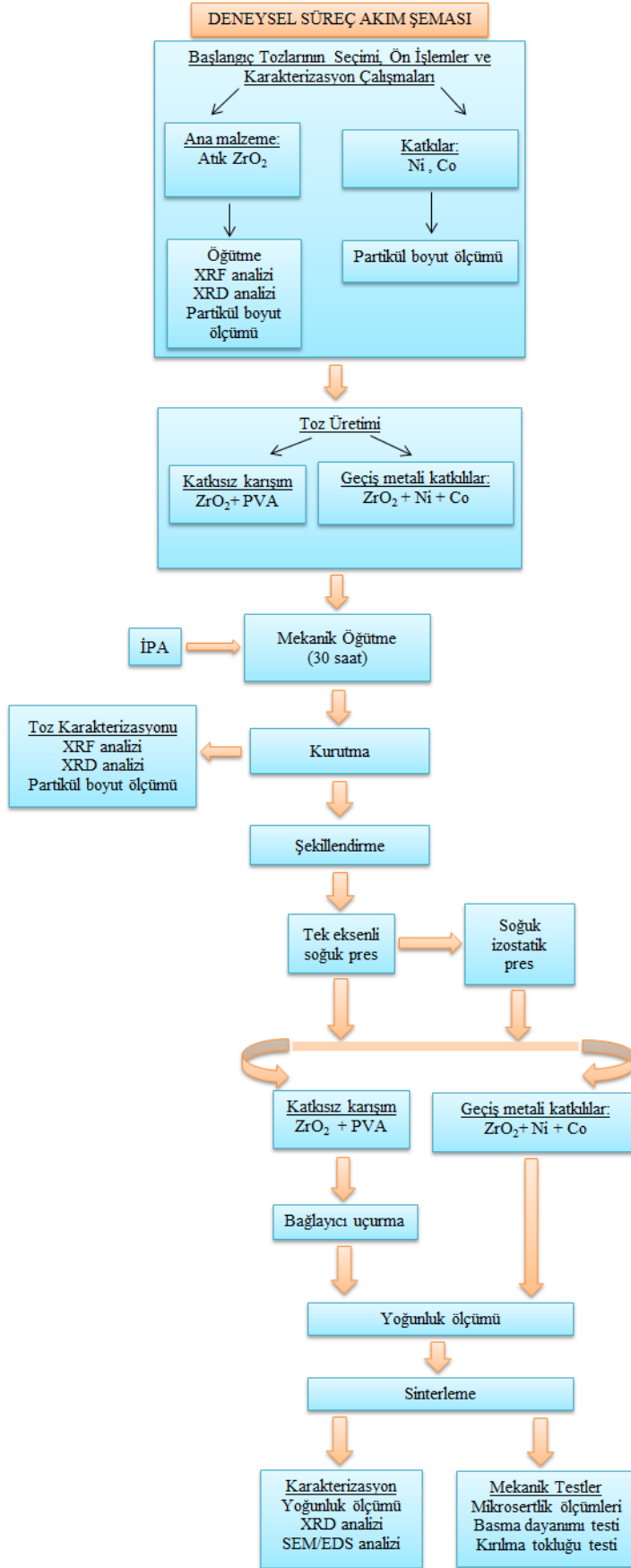


## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1 Deney Numunelerinin Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında kullanılan malzemeler, atık zirkonya tozlarına değişik oranlarda geçiş metalleri ilave edilerek yüksek enerjili değirmen ortamında mekanik öğütme yöntemi ile üretilmiştir. Hazırlanan tozlardan, yapılacak mekanik testlere uygun olacak şekilde silindir şeklinde numuneler basılmış ve sinterlenmiştir.

Deneylein başlangıcında, dış laboratuvarlarından temin edilen ön sinterlenmiş kalıp bloklar öğütüldükten sonra yine dış laboratuvarından temin edilen atık tozlarla harmanlanmıştır. Harmanlanan atık tozlara XRF, XRD ve partikül boyut ölçüm analizleri yapılmıştır. Ayrıca geçiş metalleri tozlarına da partikül boyut ölçüm analizleri yapılmıştır. Harmanlanmış atık zirkonya tozlarına belirli oranlarda geçiş metalleri (Ni ve Co) ilave edilerek yüksek enerjili bilyalı gezegen değirmende izopropil alkol varlığında 7:1 bilya/toz oranında 30 saat mekanik öğütme yapılmıştır. Bağlayıcı olarak polivinil alkol sadece geçiş metalleri ilave edilmeyen numunede (3 – YSZ) mekanik öğütme sırasında kullanılmıştır. Mekanik öğütmeden sonra etüvde kurutulan numunelere XRF, XRD ve partikül boyut ölçümü analizleri yapılmıştır. Bu analizlerden sonra mekanik öğütülmüş tozlar silindir şeklindeki pres kalıplarında 130 MPa basınç altında aksenal presle şekillendirilmiştir. Bu numelerin bir kısmına 400 MPa basınç altında soğuk izostatik pres uygulanmıştır. Şekillendirilen 3 – YSZ numunesi bağlayıcı giderme fırınında 2 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılıp 650 °C’de 2 saat bekletilerek bağlayıcının uçurulması sağlanmıştır. Aksenal ve soğuk izostatik presle şekillendirilen numuneler 1500 °C’de 2 saat bekletilerek sinterlenmişlerdir. 3 – YSZ numunesi oksit fırınında, metal katkılı numuneler ise vakum, hidrojen ve argon atmosferi altında sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numunelere XRD ve SEM/EDS analizleri, sertlik, basma mukavemeti ve kırılma tokluğu testleri uygulanmıştır. Numune üretimine ait akım şeması Şekil 4.1’de verilmektedir.



Şekil 4.1 : Deneysel süreç akım şeması.

#### 4.1.1 Başlangıç tozlarının seçimi, ön işlemler ve karakterizasyon ęalıřmaları

Bu ęalıřmada ana malzeme olarak 3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$  atık tozları ve diş blokları kullanılmıştır. Bu tozlar, iki ayrı diş laboratuvarından temin edilen Amann Grrbach firması tarafından ¼retilen Şekil 4.2'deki diş bloklarının kırılıp ¼ę¼t¼lmesi ve harmanlanması ile hazırlanmıştır. Bu tez ęalıřmasının deneyleri s¼resince ana malzeme 3 – YSZ olarak adlandırılmıştır. Ana malzemeye katkı olarak Alfa Asear marka nikel ve Eurotungstene marka kobalt tozları kullanılmıştır.



Şekil 4.2 : Atık diş blokları.

Atık bloklar Şekil 4.3'de verilen Retsch®RS 200 tipi titreşimli diskli ¼ę¼t¼c¼de ¼ę¼t¼lm¼řt¼r. Harmanlanan atık zirkonya tozlarının ve katkı olarak kullanılan nikel ve kobalt tozlarının partik¼l boyut ¼lę¼mleri Şekil 4.4'teki Malvern™ Mastersizer lazer partik¼l boyut ¼lę¼m cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 4.3 : Retsch®RS 200 tipi titreşimli diskli ¼ę¼t¼c¼.



Şekil 4.4 : Malvern™ Mastersizer lazer partik¼l boyut ¼lę¼m cihazı.

Tozların kimyasal kompozisyonu ise Şekil 4.5’de verilen ARL™ 9900 Simultaneous – Sequential marka XRF (X – ışınları Floresans) cihazı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5 : ARL™ 9900 Simultaneous – Sequential marka XRF cihazı.

Ana malzeme olarak kullanılan atık zirkonyanın faz analizi Şekil 4.18’de verilen Bruker™ D8 Advance Series Powder Diffractometer cihazı ile yapılmıştır.

#### 4.1.2 Toz üretimi

Kompozit tozlar mekanik öğütme işlemi ile üretilmiştir. Mekanik öğütme işlemi Şekil 4.6’da gösterilen Fritsch™ gezegen tipi öğütücüde izopropil alkol (İPA) varlığında yaş olarak gerçekleştirilmiştir. Öğütme ortamı olarak polimer kaplar, öğütücü olarak da  $Y_2O_3$  stabilize  $ZrO_2$  (YSZ) bilyalar kullanılmış, bilya – toz ağırlık oranı 7:1 (100 gr malzemeye 700 gr bilya ilavesi) olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 4.6 : Fritsch™ gezegen tipi öğütücü.

Mekanik öğütme ile üretilen 100 gram toz malzeme Çizelge 4.1’de gösterildiği gibi geçiş metallerinin ağırlıkça farklı oranlarda kullanılmasıyla hazırlanmıştır.

Çizelge 4.1’deki oranlarda hazırlanan kombinasyonların mekanik öğütülmesinde bağlayıcı kullanılmamış, sadece geçiş metali katkısı olmayan harmanlanmış 3 – YSZ

tozunun mekanik öğütülmesinde bağlayıcı olarak polivinil alkol (PVA) kullanılmıştır. Çeşitli ön öğütme deneylerinden sonra mekanik öğütme süresi, istenilen partikül boyutu göz önünde bulundurularak, 30 saat olarak seçilmiştir. Bilya seviyesini aşacak şekilde İPA ile doldurulan kaplar öğütme sırasındaki olası malzeme kaybını önlemek için sıkıca bantlanmıştır. Mekanik öğütme işlemi sonrası elde edilen yaş malzemeler elenerek Şekil 4.7’de görülen Tran™ marka etüvde kurumaya bırakılmıştır. Yaş öğütme işleminden çıkan numunelerin etüvde kurtulmasının ardından yapılan incelemelerde partikül boyutunun 400 nm ( $400 \times 10^{-9}$  m) seviyelerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Kurutulan toz numunelere XRF, XRD ve partikül boyut ölçüm analizleri yapılmıştır.

**Çizelge 4.1 :** Deneylerde kullanılan numunelerin adları ve 100 gr baz için kimyasal kompozisyonları.

Numune	3 – YSZ (gr)	Ni (gr)	Co (gr)	PVA (gr)
3 – YSZ	100	-	-	2
8 Co	92	-	8	-
2 Ni 6 Co	92	2	6	-
4 Ni 4 Co	92	4	4	-
6 Ni 2 Co	92	6	2	-
8 Ni	92	8	-	-



**Şekil 4.7 :** TRAN™ marka etüv.

#### 4.1.3 Şekillendirme işlemleri

Mekanik öğütme sonucu üretilen tozlardan Şekil 4.8’de verilen Msetec marka tek eksenli preste ilgili mekanik testler için pelet şeklinde numuneler hazırlanmıştır. Şekil 4.8’deki hidrolik el presinde 12 mm çapındaki silindirik kalıpta numuneler seramik malzemenin kırılabilirliği göz önünde bulundurularak 130 MPa basınç kullanılarak basılmıştır.

Eksenel presle hazırlanan numuneler haricinde her bir kombinasyona ait tozlardan mekanik testler için aynı sayıda numuneler Şekil 4.9’daki ALŞA marka soğuk

izostatik pres (SİP) cihazı kullanılarak da hazırlanmıştır. Bu numunelerin ön şekillendirilmeleri yine yukarıda verilen eksenel pres ile aynı baskı şartlarında yapılmıştır. Ön şekillendirme sonrası SİP uygulaması 70 mm dairesel çapa sahip silindirik hazne içerisinde, makine yağı varlığında 400 MPa izostatik basınçta gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.8 :** Msetec marka eksenel pres.

Eksenel pres ile ön şekillendirilen numunelerin SİP sırasında yağlanmasını önlemek için hazırlanan numuneler uygulama öncesi çift kat lateks eldiven parmaklarına yerleştirilmiştir. Söz konusu numuneler Şekil 4.10’da verilmektedir. Eksenel pres ve SİP ile hazırlanmış numunelerin sinter öncesi görüntüleri ise Şekil 4.11’de sunulmuştur.



**Şekil 4.9 :** Alşa Marka Soğuk izostatik pres (SİP).



**Şekil 4.10 :** SİP için hazırlanan numuneler.





**Şekil 4.11** : Preslenmiş numunelerin sinter öncesi görüntüleri.

#### 4.1.4 Sinterleme

Sinterleme süreçlerinde geçiş metali içeren ve içermeyen numuneler için ayrı fırınlar kullanılmıştır. Mekanik öğütme sırasında bağlayıcı olarak polivinil alkol kullanılan 3 – YSZ numuneleri sinterlemeden önce Şekil 4.12’de verilen bağlayıcı giderme fırınında, herhangi bir deformasyonu önlemek amacıyla  $2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ’lık yavaş bir ısıtma hızı ile ısıtılarak  $600^{\circ}\text{C}$  ‘de 2 saat bekletilmiş, yine aynı şekilde  $2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  soğutma hızı ile soğutulmuştur.



**Şekil 4.12** : Protherm marka bağlayıcı giderme fırını.

Bağlayıcı giderme işleminden sonra sinter için hazır olan 3 – YSZ ve geçiş metali katkılı pelet numunelerin yoğunlukları ölçülmüştür. Yoğunlukları ölçülen 3 – YSZ numuneleri Şekil 4.13’de verilen Protherm marka oksit fırınında sinterlenmiştir.



**Şekil 4.13** : Protherm marka oksit fırını.

Geçiş metali içeren numuneler, 3 – YSZ numunesinden farklı olarak vakum, hidrojen ve argon atmosferi altında Şekil 4.14'deki Linn<sup>TM</sup> 1800 HT atmosfer kontrollü fırında sinterlenmiştir.



Şekil 4.14 : Linn<sup>TM</sup> 1800 HT atmosfer kontrollü fırın.

Sinter prosesine ait kademeler aşağıda verilmiştir:

- Oda sıcaklığından 100°C' ye kadar vakum altında 3°C/dk ile ısıtma,
- 100°C'den 600°C' ye kadar Ar altında 3°C/dk ile ısıtma,
- 600°C'de H<sub>2</sub> altında 1 sa bekletme,
- 600°C'den 900°C' ye kadar H<sub>2</sub> altında 2°C/dk ile ısıtma,
- 900°C'de Ar altında 2 sa bekletme,
- 900°C'den 1500°C' ye kadar Ar altında 1°C/dk ile ısıtma,
- 1500°C'de Ar altında 2 sa bekletme,
- 1500°C'den 900°C' ye kadar Ar altında 2°C/dk ile soğutma,
- 900°C'den oda sıcaklığına kadar Ar altında 5°C/dk ile soğutma.

#### 4.1.5 Yüzey hazırlama işlemleri

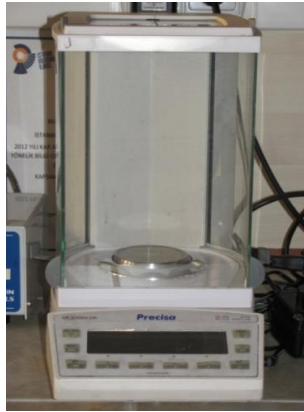
Numuneler sırasıyla 240-320-400-600-800-1000-1200 ve 2400 mesh lik SiC zımparakağıtları kullanılarak zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra sırasıyla 3 µm ve 1 µm' lik elmas pasta ile 300 – 400 rpm hızlarda çuhada parlatılmışlardır.

#### 4.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışmada kullanılan numuneler için üretilen tozlardan ve sonrasında sinterlenmiş numunelerden yapılan analiz ve ölçümler aşağıda sunulmuştur.

#### 4.2.1 Ağırlık ve boyut ölçümleri

Mekanik öğütme için hazırlanan toz karışımları oluşturulurken ve preslenecek numunelerin boyutlarına uygun toz miktarları belirlenirken ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Preslenen numunelerin ise sinter öncesi ve sinter sonrası ağırlık ölçümleri ve ayrıca mekanik öğütülmesinde bağlayıcı kullanılan numunelerin bağlayıcı giderme öncesi ve sonrası ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Ağırlık ölçümleri Şekil 4.15’de verilen Precisa™ marka hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.15 : Precisa marka hassas terazi.

#### 4.2.2 Yoğunluk ölçümleri

Ağırlık ölçümlerinin yanısıra numunelerin sinter öncesi ve sonrası boyutsal değişimlerinin ve boyutsal yoğunluklarının belirlenmesi amacı ile dijital kumpas kullanılarak boyut ölçümleri yapılmıştır. Silindirik biçimli peletlerden yükseklik ve çap ölçümleri, çubuklardan ise uzunluk, genişlik ve kalınlık ölçümleri alınmıştır.

Sinter öncesi ve sonrası ağırlık ve boyutları ölçülen numunelerin boyutsal yoğunlukları hesaplanmıştır. Şekil 4.16’da resmi sunulan Micrometrics™ helyum gaz piknometresi ile de her kombinasyona ait numunenin gerçek yoğunluk değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.16 : Micrometrics™ helyum gaz piknometresi.

### 4.2.3 Toz tane boyut ölçümleri

Mekanik öğütülmüş tozların partikül boyut ölçümleri Nano – Flex™ marka partikül boyut analizi cihazı ile saf suda yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı cihaz Şekil 4.17’de görülmektedir.



Şekil 4.17 : Nano-Flex™ marka partikül boyut ölçüm cihazı.

### 4.2.4 X – ışını difraksiyon (XRD) analizleri

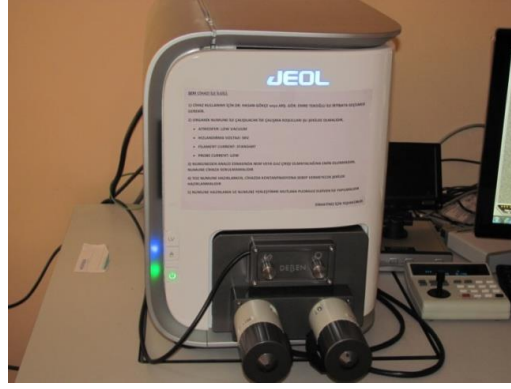
Atık bloklardan öğütülüp harmanlanan ana malzeme olarak kullanılan 3 – YSZ tozlarına, mekanik öğütme ile üretilen tozlara ve sinter sonrası numulere varolan ve oluşan fazları belirlemek amacıyla X-ışını difraksiyon yöntemi kullanılarak faz analizi yapılmıştır. XRD ölçümleri Şekil 4.18’de gösterilen Bruker™ D8 Advance Series Powder Diffractometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 35 kV,40 mA şartlarında Cu K $\alpha$  radyasyonu ile  $2\theta = 20 - 90^\circ$  aralığında  $0,02^\circ$  adımlarla  $3^\circ/\text{dk}$  tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.18 : Bruker™ D8 Advanced Series Powder Diffractometer cihazı.

### 4.2.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)/EDS analizleri

Sinter numunelerine sinter sıcaklığının  $75^\circ\text{C}$  altında ( $1425^\circ\text{C}$ ’de) 45 dakika termal dağlama yapılarak numunelerin mikroyapısı Şekil 4.19’da görülen JEOL™ marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.



Şekil 4.19 : JEOL™ marka taramalı elektron mikroskobu (SEM).

### 4.3 Mekanik Testler

Sinterlenen numunelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için testler yapılmıştır. Yapılan testlerin detayları aşağıda verilmektedir.

#### 4.3.1 Mikrosertlik testi

Yüzey hazırlama işlemleri sonrası numunelere mikrosertlik testi yapılmıştır. Mikrosertlik testi Şekil 4.20’de verilen Shimadzu™ mikrosertlik ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. Her numune için en az 15 başarılı mikrosertlik ölçümünün ortalaması alınarak ölçüm sonuçları hesaplanmıştır.



Şekil 4.20 : Shimadzu™ mikrosertlik ölçüm cihazı.

#### 4.3.2 Basma testi

Basma deneyleri sinter sonrası 9.22 – 10,28 mm çapında, 6.13 – 6.87 mm yüksekliğinde olan peletlerle yapılmıştır. Basma testi 1000 kN kapasiteli Şekil 4.21’de gösterilen Shimadzu™ Universal Testing cihazında 1 mm/dak. basma hızında yapılmıştır.



Şekil 4.21 : Shimadzu™ Universal Testing cihazı.

#### 4.3.4 Kırılma tokluğu testi

Şekil 4.22'deki Zwick™ Derinlik Hassasiyetli Makro Sertlik cihazı kullanarak numunelerde 10 kg yük altında çatlak oluşturulmuştur. Yatay ve dikey çatlak boyları ve diyagonal uzunlukları, vikers sertlik değerleri ve numunelerin elastik modülleri kullanılarak kırılma tokluğu Anstis denklemine göre hesaplanmıştır [49].

$$K_c = 0.016 * P * (E/H)^{1/2} / (c^{3/2}) \quad (4.1)$$

Bu denkleme göre; P:uygulanan yük, E:elastik modülü, H:sertlik ve c:diagonal merkezinden itibaren çatlak boylarının ortalaması olarak ifade edilmektedir.



Şekil 4.22 : Zwick™ Derinlik Hassasiyetli Makro Sertlik cihazı.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

### 5.1 Karakterizasyon Çalışmalarının Sonuçları

#### 5.1.1 Başlangıç toz malzemelerinin karakterizasyon çalışmalarının sonuçları

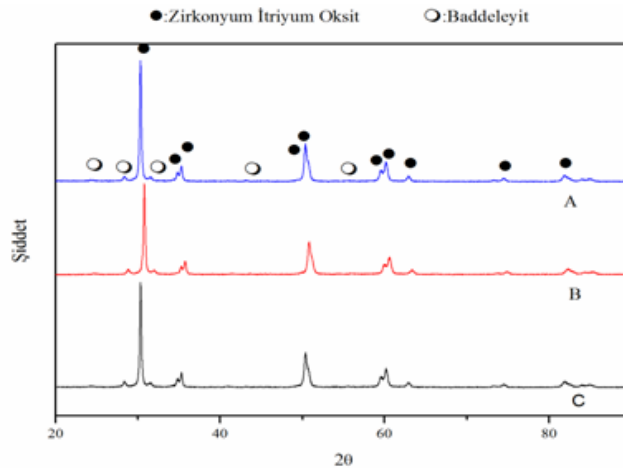
Harmanlanmış atık ZrO<sub>2</sub> tozunun XRF sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

**Çizelge 5.1 :** Atık 3 – YSZ tozunun kimyasal kompozisyonu.

ATIK ZrO <sub>2</sub> TOZUNUN KİMYASAL KOMPOZİSYONU	
Oksitler	Ağırlıkça yüzde (%)
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 99.0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5 – 5.6
HfO <sub>2</sub>	< 5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.5
Diğer oksitler	< 0.5

Yapılan XRF analizine göre ana malzemede kütlece % 99’dan fazla ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunmaktadır. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün ana malzemedeki oranı yine kütlece % 4.5 – 5.6 (molce % 3) arasındadır.

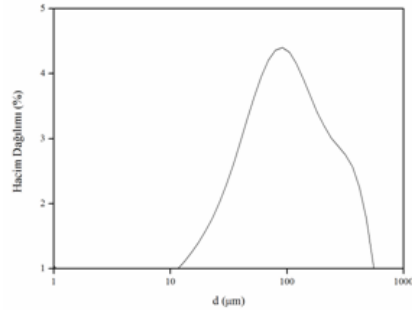
Harmanlanmış atık ZrO<sub>2</sub> tozunun XRD ile kristal yapısı incelenmiştir. Atık toza ait XRD paternleri Şekil 5.1’de verilmiştir.



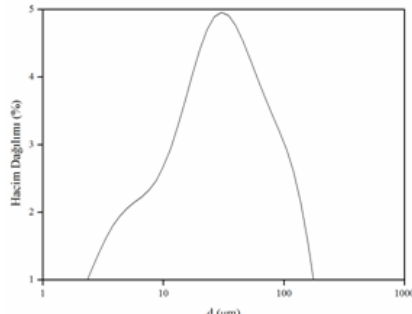
**Şekil 5.1 :** Harmanlanmış atık ZrO<sub>2</sub> tozunun XRD paternleri.

Deneyleerde iki farklı diş hekimliği laboratuvarlarından alınan iki ön sinterlenmiş kalıp (A ve C) ve atık toz (B) kullanılmıştır. Şekil 5.2’den görüldüğü üzere üç numunenin faz yapısı aynı olup hepsi tetragonal kristal yapısına sahip zirkonyum itriyum oksit (Formül:((ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.94</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.06</sub>)<sub>0.943</sub>; ICCD Kart No:01-070-4429; Uzay Grubu:P42/nmc; a=b=36.18 nm, c=51.44 nm) ve monoklinik kristal yapısına sahip baddeleyit (Formül:ZrO<sub>2</sub>; ICCD Kart No:01-089-9066; Uzay Grubu:P21/c; a=51.46 nm, b=52.05 nm, c=53.13 nm) fazlarını içermektedir. Bu üç numune harmanlanıp deneyleerde kullanılmıştır.

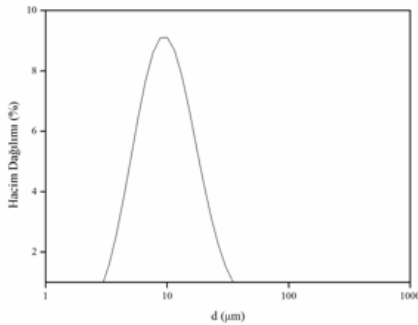
Harmanlanan atık zirkonya tozunun ve katkı olarak kullanılan nikel ve kobalt tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri Şekil 5.2’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)



**Şekil 5.2 :** Başlangıç tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri.  
a) Atık zirkonya, b) Nikel, c) Kobalt.

Harmanlanmış atık zirkonya tozlarının ortalama partikül boyutu 70 mikrondur ( $70 \times 10^{-6}$  m). 3 – YSZ'ye ilave edilen Ni ve Co geçiş metalleri tozlarının partikül boyutları ise 4 – 7  $\mu\text{m}$  ( $4 - 7 \times 10^{-6}$  m)'dir.

### 5.2.2 Öğütülmüş atık tozların karakterizasyon çalışmalarının sonuçları

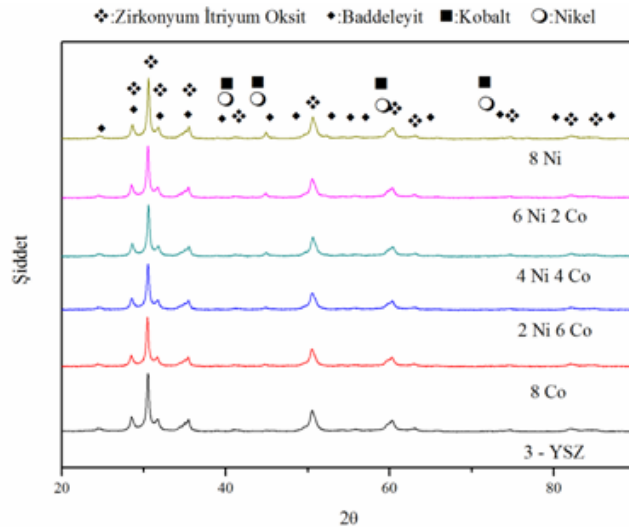
Mekanik öğütülmüş 6 Ni 2 Co tozunun XRF analizi Çizelge 5.2'de verilmiştir.

**Çizelge 5.2 :** Mekanik öğütülmüş 6 Ni 2 Co tozunun XRF analizi.

Oksitler	Ağırlıkça yüzde (%)
ZrO <sub>2</sub>	83.99
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.85
HfO <sub>2</sub>	1.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
NiO	7.36
CoO	2.22

Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi öğütülmüş tozda ağırlıkça ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni, Co ve eser miktarda HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları görülmektedir. Bu da mekanik öğütme sonucunda farklı bir fazın oluşmamış olduğunu gösterir.

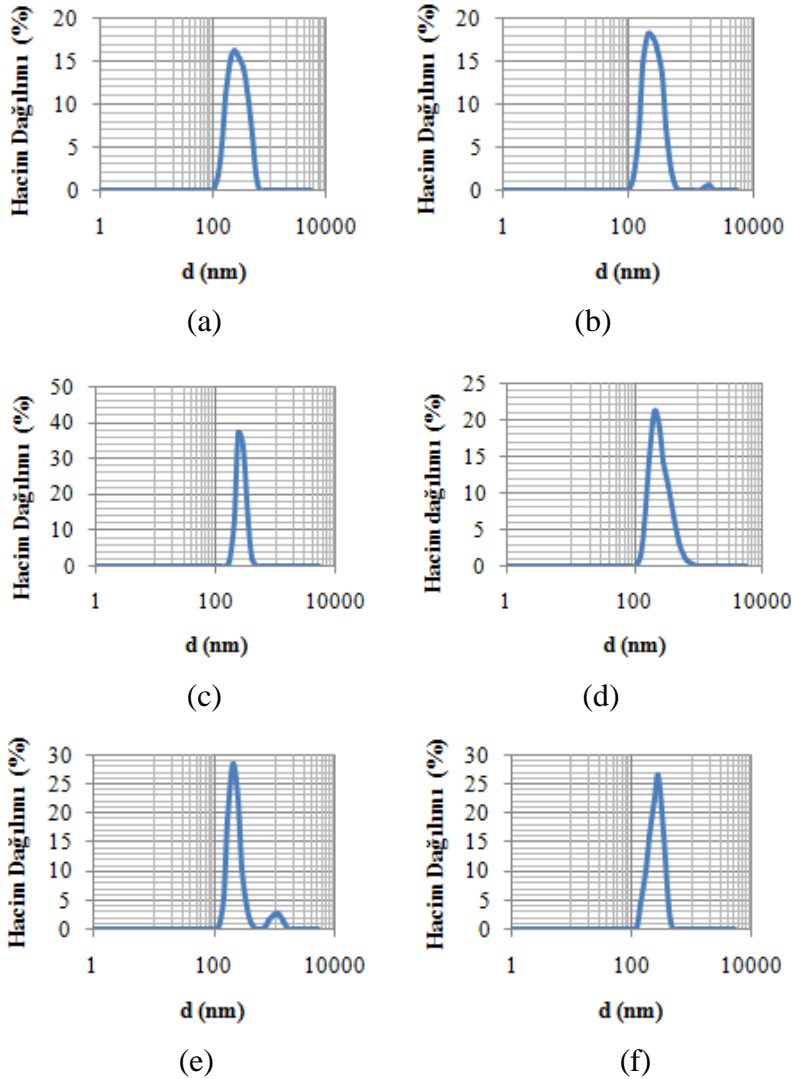
Mekanik öğütülmüş tozlara XRD ile faz analizi yapılmıştır. Şekil 5.3'de mekanik öğütülmüş tozların XRD paternleri verilmiştir.



**Şekil 5.3 :** Mekanik öğütülmüş tozların XRD paternleri

Mekanik öğütülmüş 3 mol itriya ile stabilize edilmiş zirkonya tozlarında tetragonal yapıda zirkonyum itriyum oksit (Formül: $(\text{ZrO}_2)_{0.94}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.06}$ )<sub>0.943</sub>; ICCD Kart No:01-070-4429; Uzay Grubu:P42/nmc; a=b=36.18 nm, c=51.44 nm) ile monoklinik yapıda baddeleyit (Formül: $\text{ZrO}_2$ ; ICCD Kart No:01-089-9066; Uzay Grubu:P21/c; a=51.46 nm, b=52.05 nm, c=53.13 nm) fazları görülmektedir. Metal katkıli numunelerde ise zirkonyum itriyum oksit ve baddeleyit fazları dışında kübik kristal yapılarındaki nikel (Formül:Ni, ICCD Kart No:03-065-2865, Uzay Grubu: $F\bar{m}\bar{3}m$ , a=b=c=35.24 nm) ve kobalt (Formül:Co, ICCD Kart No:00-015-0806, Uzay grubu: $F\bar{m}\bar{3}m$ , a=b=c=0.3545 nm) fazları görülmektedir.

70 mikron boyutundaki 3 mol itriya stabilize zirkonya tozları ile 4 – 7 mikron boyutundaki geçiş metallerinin 30 saat mekanik öğütülmesiyle oluşan tozların partikül boyut dağılım grafikleri Şekil 5.4'de, ortalama partikül boyutları ise Çizelge 5.3'de verilmiştir.



**Şekil 5.4 :** 30 saat mekanik öğütme sonucu oluşan tozların partikül boyut dağılım grafikleri. a) 3 – YSZ, b) 8Co, c) 2 Ni 6 Co, d) 4 Ni 4 Co, e) 6 Ni 2 Co, f) 8 Ni.

**Çizelge 5.3 :** Toz numunelerin ortalama partikül boyutları.

Numune	Ortalama partikül boyutu (nm)
3 – YSZ	310.0
8 Co	298.7
2 Ni 6 Co	291.5
4 Ni 4 Co	287.4
6 Ni 2 Co	323.0
8 Ni	282.7

Şekil 5.4'e göre mekanik öğütme sonucu homojen bir partikül boyut dağılımı görülmektedir. Bu da mekanik öğütülmüş tozlarda partiküllerin çok farklı boyut gruplarında olmadığını göstermektedir. Çizelge 5.3'den görüleceği üzere 30 saat mekanik öğütme sonrası oluşan tozların boyutları 285 – 325 nm arasındadır.

### 5.1.3 Bulk numunelerin karakterizasyon çalışmalarının sonuçları

Preslenmiş numunelerin teorik yoğunlukları ile sinter öncesi ve sinter sonrası boyutsal, gaz piknometre, rölatif yoğunlukları hesaplanarak bu değerler Çizelge 5.4'de ve Çizelge 5.5'de verilmiştir.

**Çizelge 5.4 :** Deney numunelerinin sinter öncesi yoğunlukları.

Numune	Teorik yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Boyutsal yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Gaz piknometre yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Göreceli boyutsal yoğunluk (%)	Göreceli gaz piknometre yoğunluk (%)
3 – YSZ	6.07	3.00	5.25	49.42	86.49
8 Co	6.23	3.36	5.35	53.92	85.85
2 Ni 6 Co	6.23	3.21	5.44	51.58	87.40
4 Ni 4 Co	6.23	3.34	5.68	53.61	91.23
6 Ni 2 Co	6.23	3.19	5.61	50.49	87.16
8 Ni	6.23	3.43	5.46	54.99	87.63
3 – YSZ SİP	6.07	3.39	5.27	55.81	86.80
8 Co SİP	6.23	3.61	5.31	58.02	85.26
2 Ni 6 Co SİP	6.23	3.55	5.37	56.92	86.15
4 Ni 4 Co SİP	6.23	3.56	5.60	57.10	89.89
6 Ni 2Co SİP	6.23	3.59	5.53	55.79	85.93
8 Ni SİP	6.23	3.60	5.40	57.80	86.75

Çizelge 5.4'den ve 5.5'den görüleceği üzere, mekanik öğütülmüş 3 – YSZ

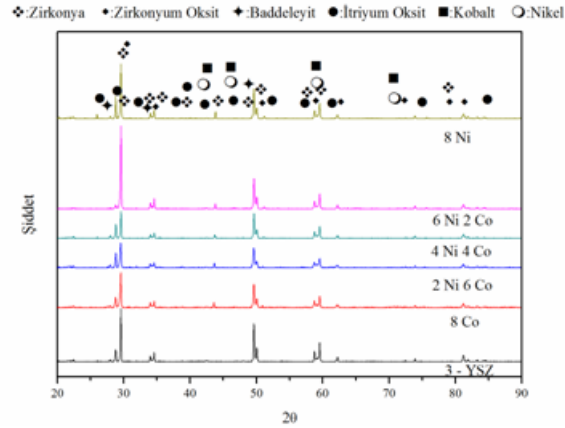
numunesine geçiş metali katkısı hem boyutsal hem de piknometre ile ölçülen yoğunluk değerlerini arttırmaktadır. Sinter öncesinde ölçülen yoğunluk değerlerine bakacak olursak, SİP uygulanan numunelerin yoğunluk değerleri uygulanmayan numunelerin yoğunluk değerlerinden daha yüksektir. Bu da SİP sonrası numunelerin sıkılaştığını gösterir. Sinter öncesinde piknometre ile ölçülen yoğunluk değerleri boyutsal yoğunluk değerlerinden oldukça fazladır. Burada boyutsal yoğunluk değerleri piknometre ile ölçülen değerlerden daha doğrudur. Çünkü, sinterlenmeyen numunelerde çok fazla porozite olduğundan piknometre bu numuneler için doğru sonuç vermemektedir. Sinter öncesinde SİP uygulanmayan numunelerde en yüksek göreceli boyutsal yoğunluk değerine (% 54.99) 8 Ni, SİP uygulanan numunelerde en yüksek göreceli boyutsal yoğunluk değerine (% 58.02) 8 Co ise ulaşmıştır.

**Çizelge 5.5 :** Deney numunelerinin sinter sonrası yoğunlukları.

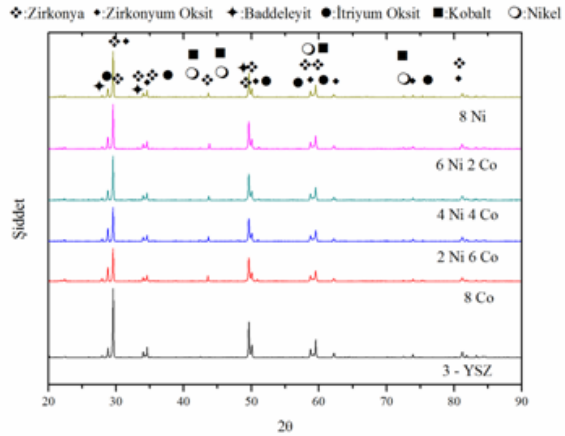
Numune	Teorik yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Boyutsal yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Gaz Piknometre yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Göreceli boyutsal yoğunluk (%)	Göreceli gaz piknometre yoğunluk (%)
3 – YSZ	6.07	5.92	5.90	97.54	97.15
8 Co	6.23	6.05	6.10	97.15	97.98
2 Ni 6 Co	6.23	6.04	6.06	97.03	98.32
4 Ni 4 Co	6.23	6.19	6.19	99.31	99.43
6 Ni 2 Co	6.23	6.03	6.35	98.24	98.72
8 Ni	6.23	6.09	6.14	97.80	98.50
3 – YSZ SİP	6.07	5.91	5.85	97.35	96.34
8 Co SİP	6.23	5.98	6.02	96.00	96.54
2 Ni 6 Co SİP	6.23	5.95	6.06	95.46	97.37
4 Ni 4 Co SİP	6.23	5.97	5.98	95.80	95.98
6 Ni 2Co SİP	6.23	6.04	6.06	93.87	94.12
8 Ni SİP	6.23	6.01	6.02	96.44	96.58

Sinter sonrasında hiçbir numune teorik yoğunluğa ulaşamamıştır. Ancak göreceli yoğunluk değerleri % 93.65 – 99.43 g/cm<sup>3</sup> arasındadır. Bu da numunelerin iyi sinterlendiğini göstermektedir. Sinter sonrasında piknometre ile ölçülen yoğunluk değerleri ile boyutsal yoğunluk değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Bu da yoğunluk ölçümlerinin tutarlı olduğunu gösterir. SİP uygulanan numunelerin sinter sonrasında ölçülen yoğunluk değerleri SİP uygulanmayan numunelerin sinter sonrasında ölçülen yoğunluk değerlerinden daha düşüktür. SİP uygulanan

numunelerin çatlakları kapandığından yoğunluk değerleri SİP uygulanmayan numunelere göre daha yüksek olması gerekirdi. Bu da soğuk izostatik preste uygulanan basıncın (400 MPa) yüksek olduğunu göstermektedir. Sinter sonrasında SİP uygulanmayan numunelerde en yüksek göreceli boyutsal yoğunluk değerine (% 99.31) 4 Ni – 4 Co, SİP uygulanan numunelerde en yüksek göreceli boyutsal yoğunluk değerine (% 97.35) 3 – YSZ sahiptir.



(a)



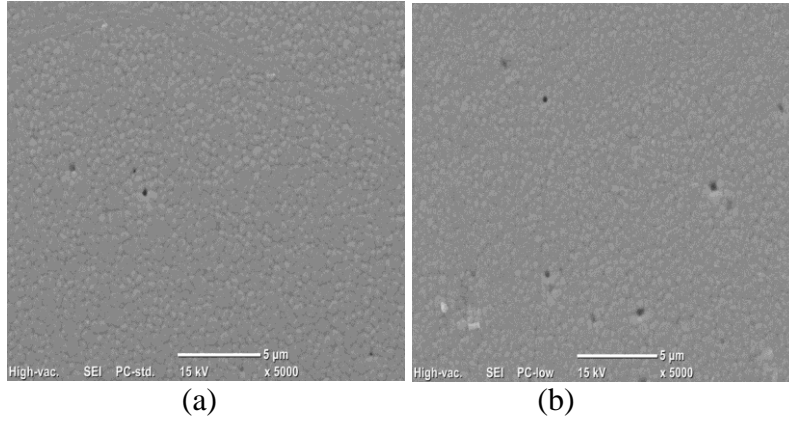
(b)

**Şekil 5.5 :** Sinter numunelerin faz analizleri. a) SİP uygulanmayan numunelerin faz analizleri, b) SİP uygulanan numunelerin faz analizleri.

SİP uygulanmayan ve SİP uygulanan sinter numunelerin faz analizleri Şekil 5.5’de verilmiştir. SİP uygulanmayan ve SİP uygulanan numunelerin sinter sonrasında oluşan fazlarında hiçbir farklılık yoktur. Sinter sonrasında numunelerde tetragonal kristal yapısında zirkonya (Formül:ZrO<sub>2</sub>; JCPDS Kart No:98-005-9249; Uzay Grubu:P42/nmc; a=b=35.95 nm, c=51.82 nm), kübik kristal yapısında zirkonyum oksit (Formül:ZrO<sub>2</sub>; JCPDS Kart No:98-006-2306; Uzay Grubu:Pn $\bar{3}$ m; a=b=c=50.88 nm), monoklinik kristal yapısında baddeleyit (Formül:ZrO<sub>2</sub>; JCPDS Kart No:98-000-5303; Uzay Grubu:P2<sub>1</sub>/c; a=52.1 nm, b=52.6 nm, c=53.7 nm), itriyum

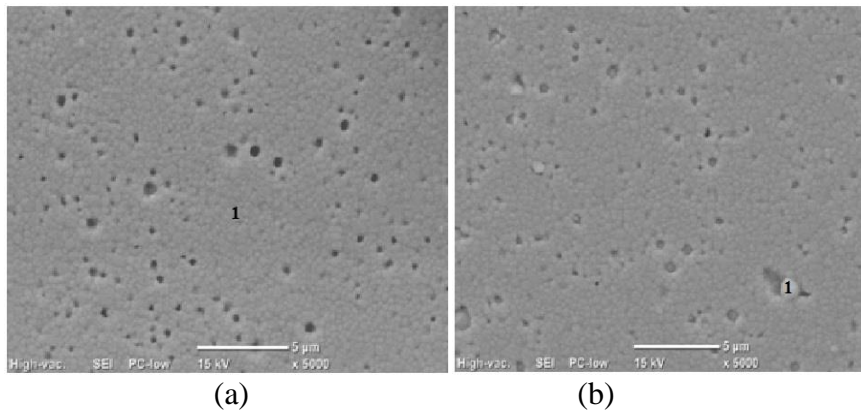
oksit (Formül:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; JCPDS Kart No:98-009-0067; Uzay Grubu:Ia $\bar{3}$ ; a=b=c=10.70 nm) , nikel (Formül:Ni, JCPDS Kart No:98-006-2987, Uzay Grubu:Fm $\bar{3}$ m, a=b=c=35.06 nm) ve kobalt (Formül:Co, JCPDS Kart No:98-005-1528, Uzay Grubu:Fm $\bar{3}$ m, a=b=c=35.44 nm) fazları görülmektedir.

Sinter sonrası numunelere sinter sıcaklığının 75 °C altında (1425 °C’de) 45 dakika boyunca termal dağlama yapılmıştır. Termal dağlama yapılan numunelere SEM/EDS analizleri yapılmıştır. Sinter sonrası numunelerin tane boyutu çok küçük olduğundan numunelerin optik mikroskopuyla görüntüleri alınamamıştır. Şekil 5.6 – 5.11 arasında termal dağlama yapılmış numunelerin SEM/EDS görüntüleri verilmiştir. Numunelerin tane boyutları yaklaşık 300 nanometredir.



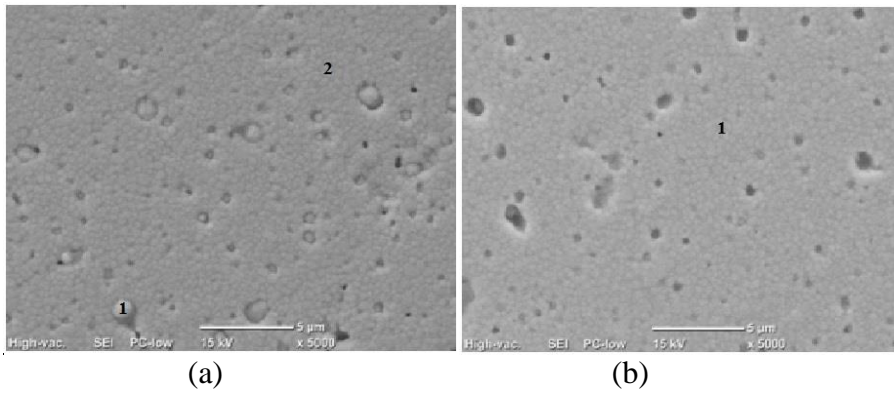
**Şekil 5.6 :** a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 3 – YSZ numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).

Şekil 5.6’da görüldüğü gibi SİP uygulanmayan ve SİP uygulanan termal dağlanmış 3 – YSZ numunesinin yapısı homojendir. SİP uygulanmayan 3 – YSZ numunesinin tane sınırları SİP uygulanan 3 – YSZ numunesinin tane sınırlarına göre daha belirgindir. Ayrıca 3 – YSZ SİP numunesinde 3 – YSZ numunesine göre daha fazla porozite mevcuttur.



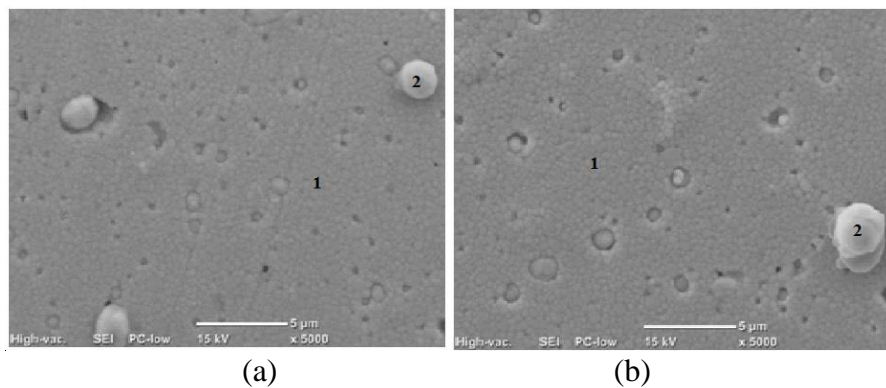
**Şekil 5.7 :** a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 8 Co numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).

Her iki numunede de homojen bir yapı görülmektedir. SİP uygulanmayan termal dağlanmış 8 Co numunesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsünde 1 ile işaretlenmiş bölgede  $ZrO_2$  ve  $Y_2O_3$  fazları zengindir. SİP uygulanan termal dağlanmış 8 Co numunesinde 1 ile işaretlenmiş olan bölgede ise Co fazı zengindir. Her iki numunede de Co ergiyip aglomere olarak yüzeye yayılmaktadır. Bu durum SİP uygulanan termal dağlanmış 8 Co numunesinde daha belirgin bir şekilde görülmektedir.



**Şekil 5.8 :** a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 2 Ni 6 Co numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).

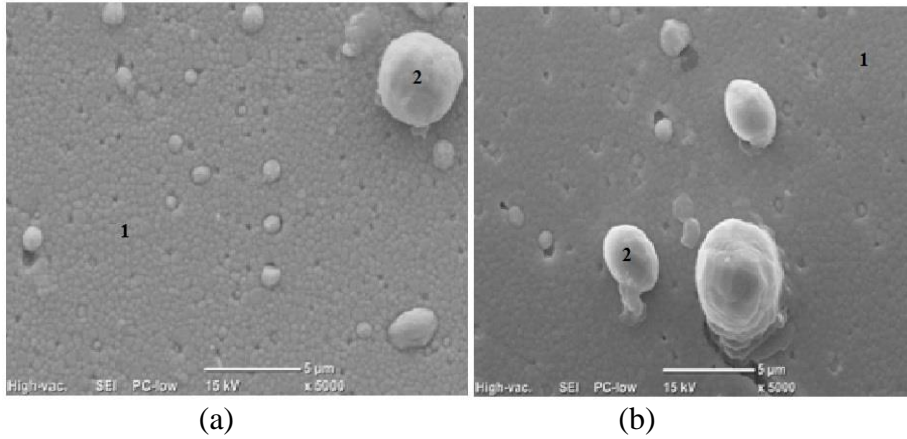
Şekil 5.8’de SİP uygulanmayan ve uygulanan termal dağlanmış 2 Ni 6 Co numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. SİP uygulanmayan numunede 1 ile gösterilen bölgede Ni ve Co fazları, 2 ile işaretlenmiş bölgede ise  $ZrO_2$  ve  $Y_2O_3$  fazları zengindir. SİP uygulanan numunede ise 1 ile gösterilen bölgede  $ZrO_2$  ve  $Y_2O_3$  fazları zengindir. Her iki numunede de Ni ve Co ergiyip aglomere olmuşlardır. SİP uygulanmayan numunede Co ve Ni fazları SİP uygulanan numuneye göre daha belirgindir.





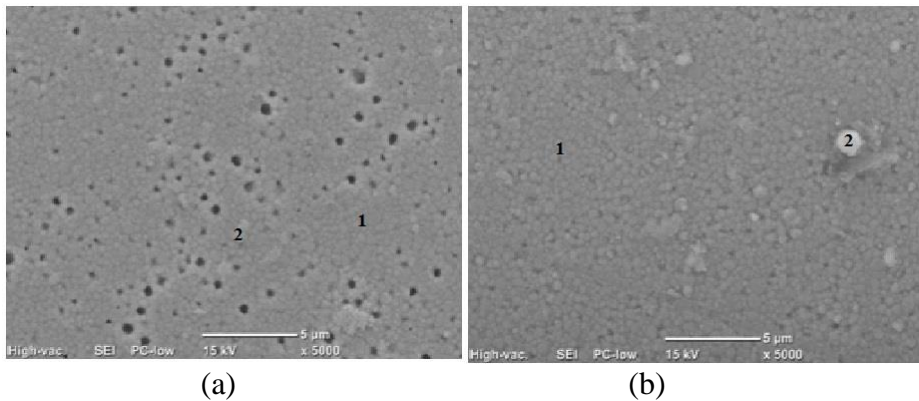
**Şekil 5.9 :** a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 4 Ni 4 Co numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).

Şekil 5.9’da SİP uygulanmayan ve uygulanan termal dağlanmış 4 Ni 4 Co numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki numunede de nikel ve kobalt ergiyip aglomere olarak yüzeye çıkmışlardır. Bu aglomere olan Ni ve Co taneleri, 8 Co ve 2 Ni 6 Co numunelerinde aglomere olan tanelere göre daha büyüktür. Her iki numunede de 1 ile gösterilen bölgeler  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , 2 ile gösterilen bölgeler ise Ni – Co fazları bakımından zengindir.



**Şekil 5.10 :** a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 6 Ni 2 Co numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).

Şekil 5.10’da SİP uygulanmayan ve uygulanan termal dağlanmış 6 Ni 2 Co numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki numunede de nikel ve kobalt ergiyip aglomere olmuşlardır. Bu aglomere olan taneler diğer numunelerde aglomere olan tanelere göre daha büyüktür. SİP uygulanmayan numunelerde tane sınırları SİP uygulanan numunelerin tane sınırlarına göre daha belirgindir. Her iki numunede de  $ZrO_2 - Y_2O_3$  zengini bölgeler 1 ile işaretlenmiş, Ni – Co zengini bölgeler ise 2 ile işaretlenmiştir.





**Şekil 5.11 :** a) SİP uygulanmayan, b) SİP uygulanan termal dağlanmış 8 Ni numunelerinin SEM görüntüleri (5000x).

Şekil 5.11’de SİP uygulanmayan ve uygulanan termal dağlanmış 8 Ni numunesinin SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki numunede de nikel ergiyip aglomere olmuştur. SİP uygulanan numunede bu durum daha belirgindir. Her iki numunede de 1 ile gösterilen bölgede  $ZrO_2 - Y_2O_3$  fazları, 2 ile gösterilen bölgede ise Ni fazı zengindir.

## 5.2 Mekanik Testlerin Sonuçları

### 5.2.1 Mikrosertlik testinin sonuçları

Yüzey hazırlama işlemleri tamamlanan numunelerin her birinden en az 15 mikrosertlik ölçümü farklı bölgelerden alınarak yapılmıştır. Mikrosertlik değerlerinin ortalamaları Çizelge 5.6’da verilmektedir.

**Çizelge 5.6 :** Numunelerin mikrosertlik değerleri.

Numune	Vickers (HV)	GPa
3 – YSZ	1493±90.83	14.64±0.89
8 Co	1200±70.99	11.77±0.67
2 Ni 6 Co	1144±95.41	11.22±0.94
4 Ni 4 Co	1237±161.96	12.13±1.59
6 Ni 2 Co	1138±79.91	11.16±0.78
8 Ni	1293±76.96	12.68±0.75
3 – YSZ SİP	1569±107.90	15.39±1.06
8 Co SİP	1365±65.35	13.39±0.64
2 Ni 6 Co SİP	1346±71.56	13.2±0.70
4 Ni 4 Co SİP	1324±30.56	12.98±0.30
6 Ni 2Co SİP	1372±59.10	13.46±0.58
8 Ni SİP	1463±86.25	14.35±0.85

Çizelge 5.6’da görüldüğü gibi, 3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$ ’ye geçiş metali ilavesi sertliği düşürmektedir. Çünkü sünek yapıya sahip metallerin sertlikleri, gevrek yapıya sahip seramiklerden düşüktür. SİP uygulanan numunelerin sertlik değerleri SİP uygulanmayan numunelerin sertlik değerlerinden çok daha yüksektir. Bunun sebebi SİP sonrası malzemenin daha sıkı ve homojen bir yapıya sahip olmasıdır. SİP uygulanmayan numunelerde 3 – YSZ haricinde en yüksek sertlik değerine (1293±76.96 HV) sahip numune 8 Ni olurken, SİP uygulanan numunelerde

ise yine 8 Ni 1463±86.25 HV değeri ile 3 – YSZ haricindeki en yüksek sertlik sertlik değerine ulaşmıştır.

### 5.2.2 Basma testinin sonuçları

SİP uygulanan ve uygulanmayan numunelerin basma dayanımı değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.

**Çizelge 5.7 :** Numunelerin basma dayanımı değerleri.

Numune	Basma dayanımı (MPa)
3 – YSZ	1436.64±140.13
8 Co	1775.08±519.01
2 Ni 6 Co	2044.47±471.76
4 Ni 4 Co	1254.13±247.76
6 Ni 2 Co	2189.04±265.69
8 Ni	1233.58±222.91
3 – YSZ SİP	3277.98±325.21
8 Co SİP	2143.82±584.62
2 Ni 6 Co SİP	2106.81±64.59
4 Ni 4 Co SİP	2245,96±297.14
6 Ni 2 Co SİP	2437.41±380.66
8 Ni SİP	2503.47±328.00

Basma deneyi sonuçlarına göre, SİP’in basma mukavemetine olumlu etkisi vardır. SİP uygulanan numunelerin basma dayanımları uygulanmayanlara göre daha yüksektir. Çünkü, SİP uygulanan numunelerin yapısı daha sıkı ve homojendir. Ayrıca SİP,numuneleri şekillendirirken oluşan çatlakları kapatmaktadır. SİP uygulanmayan numunelerde 4 Ni 4 Co ve 8 Ni bileşimi dışında 3 – YSZ’ye geçiş metali ilavesi basma mukavemetini arttırmaktadır. Basma mukavemetinin en yüksek değerine (2189.04±265.69 MPa) 6 Ni 2 Co sahiptir. SİP uygulanan numunelerde en yüksek basma mukavemeti değeri (3277.98±325.21 MPa) 3 – YSZ’ye aittir. 3 – YSZ’ye geçiş metali ilavesi basma mukavemetini düşürmektedir. 3 – YSZ’nin haricindeki en yüksek basma değeri (2503.47±328.00 MPa), SİP uygulanmayan numunelerde en düşük basma değerine sahip olan 8 Ni’ye aittir.

### 5.2.3 Kırılma tokluğu testinin sonuçları

SİP uygulanan numunelerin yapısı daha homojen ve sıkı olduğundan soğuk izostatik pres uygulanan numunelerin kırılma tokluğu ve elastisite modülleri hesaplanmıştır.

Ayrıca, kırılma tokluğu değeri en yüksek olan bileşimin SİP uygulanmayan numunesinin de kırılma tokluğu ve elastisite modülü hesaplanarak az da olsa SİP'in kırılma tokluğuna olan etkisinin görülmesi amaçlanmıştır. SİP uygulanan numunelerin kırılma tokluğu ve elastisite modülü değerleri Çizelge 5.5'de verilmiştir.

**Çizelge 5.8 :** Sinter sonrası numunelerin kırılma tokluğu ve elastisite modülü değerleri.

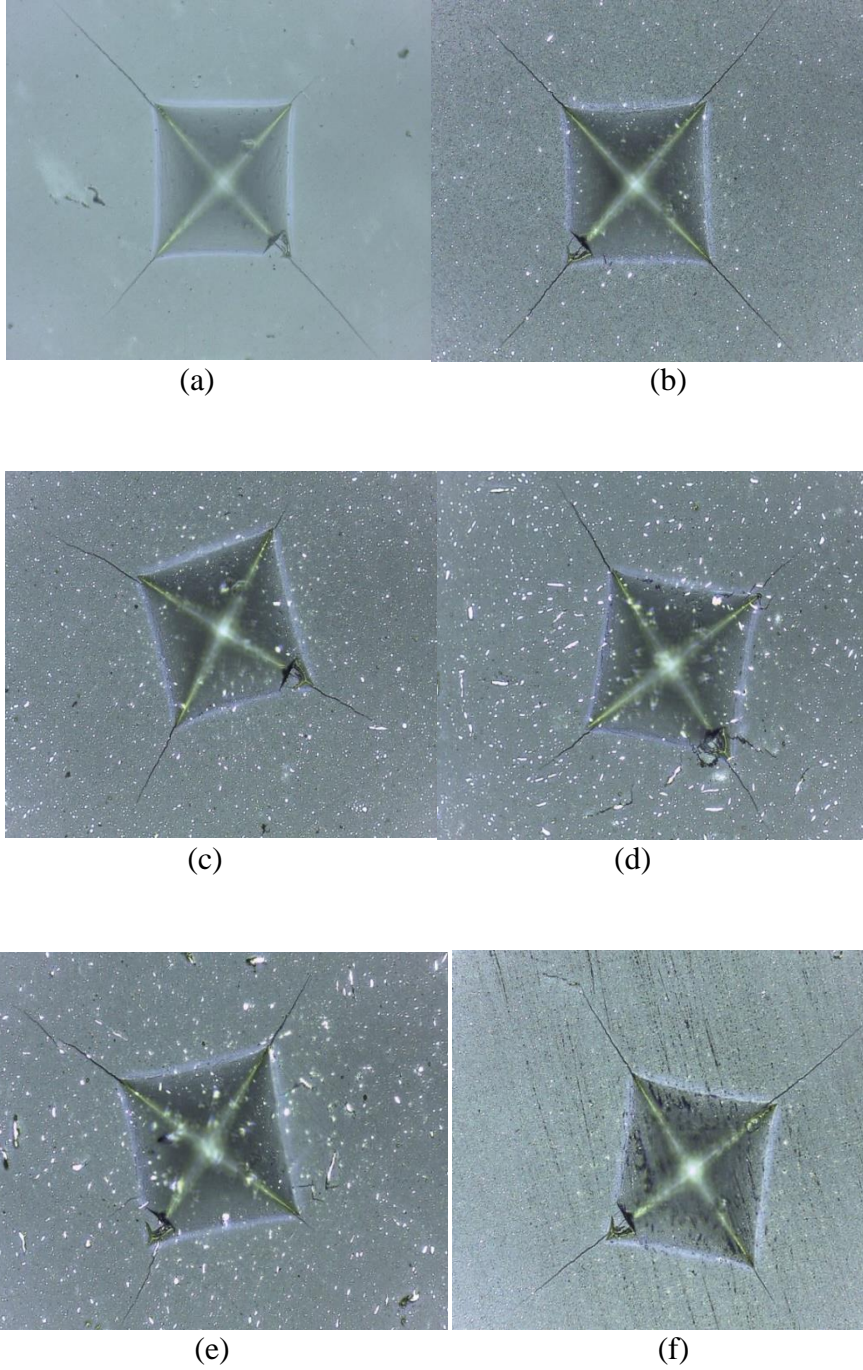
Numune	Kırılma tokluğu, $K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Elastisite Modülü, E (GPa)
6 Ni 2 Co	6.29±2.72	240.01±9.63
3 – YSZ SİP	5.07±2.29	281.87±12.89
8 Co SİP	5.15±0.56	269.57±8.16
2 Ni 6 Co SİP	6.07±1.05	277.12±23.31
4 Ni 4 Co SİP	6.06±0.37	257.24±14.74
6 Ni 2 Co SİP	6.73±0.47	256.35±7.85
8 Ni SİP	4.91±1.02	291.37±9.51

Çizelge 5.8'de verilen sinter numunelerinin kırılma tokluğu verilerine göre 3 mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile stabilize edilmiş ZrO<sub>2</sub>'ye geçiş metali ilavesi kırılma tokluğunu arttırmıştır. Yalnız, ZrO<sub>2</sub>'ye sadece Ni katılan numunenin kırılma tokluğu (4.909±1.02 MPa.m<sup>1/2</sup>) 3 – YSZ SİP (5.075±2.29 MPa.m<sup>1/2</sup>) numunesinden düşüktür. Kırılma tokluğu en yüksek olan numune ise 6.729±0.47 MPa.m<sup>1/2</sup> değerine sahip 6 Ni 2 Co SİP numunesidir. SİP uygulanan 6 Ni 2 Co numunesinin kırılma tokluğu, SİP uygulanmayan 6 Ni 2 Co numunesinin kırılma tokluğundan (6.289±2.72 MPa.m<sup>1/2</sup>) yüksek olması soğuk izostatik presin kırılma tokluğu üzerindeki olumlu etkisini göstermektedir. Ayrıca, SİP uygulanmayan 6 Ni 2 Co numunesinin kırılma tokluğu SİP uygulanan diğer numunelerin kırılma tokluğundan daha yüksektir.

Sinter numunelerinin elastisite modülü verilerine göre 3 – YSZ SİP numunesine geçiş metali katkısı elastisite modülünü düşürmektedir. Sadece, ZrO<sub>2</sub>'ye sadece Ni katılan numunenin elastisite modülü (291.37±9.51 GPa) 3 – YSZ SİP (281.87±12.89 GPa) numunesinden fazladır. SİP uygulanan 6 Ni 2 Co numunesinin elastisite modülü SİP uygulanmayan 6 Ni 2 Co numunesinin elastisite modülünden fazla olması SİP'in elastisite modülü üzerindeki olumlu etkisini göstermektedir.

8 Ni SİP numunesinin elastisite modülünün diğer numunelerden yüksek olmasına

rağmen kırılma tokluğunun diğer numunelerden düşük olması kırılma tokluğunun sadece elastisite modülüne bağlı olmadığını gösterir.



**Şekil 5.12 :** Kırılma tokluğu sırasındaki indentasyon izleri (500x). a) 3 – YSZ, b) 8 Co, c) 2 Ni 6 Co, d) 4 Ni 4 Co, e) 6 Ni 2 Co, f) 8 Ni.

Kırılma tokluğu sırasındaki indentasyon izleri Şekil 5.12’de verilmiştir. Sadece indentasyon izlerine bakılarak kırılma tokluğu hakkında yorum yapmak olanaksızdır. Çünkü, kırılma tokluğu hesaplanırken elastisite modülü, sertlik gibi diğer parametreler de dikkate alınır. Ancak, çatlakın ilerleme yönü hakkında yorum

yapılabilir. Metal katkılı numunelerdeki çatlaklar 3 – YSZ SİP numunesindeki çatlaklara göre daha düzensizdir. Bunun sebebi metal partiküllerin çatlağın enerjisini absorbe ederek çatlağın yönünü ve ilerleme hızını değiştirmesidir.

#### 5.2.4 Literatürde yapılmış çalışmalar

Guazzato ve arkadaşları [18], 3 mol (ağırlıkça % 5)  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$ 'yi 1400 °C'de sinterleyerek malzemenin kırılma tokluğunu, elastisite modülünü ve sertliğini hesaplamışlardır. Kırılma tokluğu Chantikul formülü ile hesaplanmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda kırılma tokluğu  $5.5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , elastik modülü 240 GPa ve sertlik 13 GPa olarak bulunmuştur.

Borik ve arkadaşları [50], yaptıkları çalışmada  $Y_2O_3$  (% 2.8 – 4 mol) miktarının zirkonyanın mekanik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda  $Y_2O_3$  miktarının mikrosertliği etkilemediği ortaya çıkmıştır. Ayrıca,  $Y_2O_3$  miktarı arttıkça kırılma tokluğunun azaldığı görülmüştür. Bu da monokliniğe dönüşecek tetragonal fazın azalmasından kaynaklanmaktadır. % 3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş zirkonyanın kırılma tokluğu  $11 \pm 0.5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , mikrosertliği ise  $14.7 \pm 0.40 \text{ GPa}$  olarak bulunmuştur.

Akimov ve arkadaşlarının [51] yaptığı çalışmada farklı oranlarda impurite içeren 3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$ 'nin farklı SİP basınçlarında (0.1 – 0.8 GPa) ve farklı sinter sıcaklıklarında (1440 – 1620 °C) mekanik özelliklerini incelemişlerdir. İmpurite miktarı az olan numune 0.6 – 0.8 GPa SİP basıncında 1620 °C'de sinterlendiğinde yoğunluğu  $6 \text{ gr/cm}^3$ , kırılma tokluğu  $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$  olmuştur. İmpurite miktarı fazla olan numune 0.6 GPa SİP basıncında ve 1550 °C'de sinterlendiğinde yoğunluğu  $5.95 \text{ gr/cm}^3$ , kırılma tokluğu  $12 \text{ MPa.m}^{1/2}$  olmuştur. Çalışmanın sonunda SİP'in Y – KSZ (itriya ile kısmi stabilize edilmiş zirkonya) seramiklerinin sinterlenmesini geliştirdiğini ve yüksek saflıktaki malzemelerin mekanik özelliklerine olumlu etkisinin olduğu ortaya çıkmıştır.

Moya ve arkadaşları [52], 3YTZP/Ni kompozitinin kırılma tokluğunu incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda 3YTZP'ye Ni katkısının kırılma tokluğunu arttırmadığını ortaya çıkarmışlardır. Bunun sebebini Ni partiküllerinin matris zayıf bağlanması, çatlağın seramik/metal arayüzeyinde ilerlemesi olarak açıklamışlardır.

İzzet Bülent Nilüfer [53], 'Atık Zirkonya Tozlarının Değerlendirilmesi' adlı tez çalışmasında ön sinterlenmiş blok kalıplar ve atız toz kullanmıştır. 8 saat mekanik

öğütülmüş atık toz aksel presle preslendikten sonra 1500 °C'de 2 saat sinterlenmiştir. Sinter sonrasında ölçülen yoğunluk 5.79 gr/cm<sup>3</sup> olmuştur. Yapılan mekanik testlerde sertlik 1278±26 HV olurken kırılma tokluğu 6.23±0.17 MPa.m<sup>1/2</sup> olarak ölçülmüştür. Ön sinterlenmiş blok kalıplar da 8 saat mekanik öğütüldükten sonra aksel presle şekillendirildikten sonra 1500 °C'de 2 saat sinterlenmiştir. Sinter sonrasında ölçülen yoğunluk 5.78 gr/cm<sup>3</sup> olmuştur. Yapılan mekanik testlerde sertlik 1390±69 HV olurken kırılma tokluğu 4.45±0.12 MPa.m<sup>1/2</sup> olarak ölçülmüştür.

## 6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, dış laboratuvarlarından çıkan atık zirkonya tozları ile geçiş metalleri tozlarından toz metalurjisi yöntemleri kullanılarak işlenebilir seramiklerin üretilmesi ve geçiş metali ilavesinin seramiklerin mekanik özelliklerine etkisi mekanik testler ve karakterizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. Ayrıca, mekanik özellikleri iyileştirmek amacıyla soğuk izostatik presin (SİP) etkisi araştırılmıştır.

1. Mekanik öğütme ve sinter sonrasında numunelerde XRD, XRF ve SEM/EDS analizlerine göre ara bileşik oluşmamış, başlangıç fazları dışında herhangi farklı bir faz görülmemiştir. Sadece sinter sonrası numunelerde başlangıç fazlarının dışında kübik zirkonya fazı görülmüştür.
2. Sinter sonrası numunelerde % 99'a varan göreceli yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Bu da sıvı faz sinterlemesinin zirkonyada başarılı olduğunu göstermektedir.
3. 3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$ 'ye geçiş metali ilavesi mikrosertliği düşürmüştür. Sadece aksel presle şekillendirilmiş numunelerde en yüksek mikrosertlik değeri  $1493 \pm 90.83$  HV ile 3 – YSZ numunesine aittir. Metal katkılı numunelerde ise en yüksek mikrosertlik değerine  $1293 \pm 76.96$  HV ile 8 Ni sahiptir. Hem aksel hem de SİP ile şekillendirilmiş numunelerde en yüksek mikrosertlik değeri  $1569 \pm 107.90$  HV ile 3 – YSZ SİP numunesine aittir. Metal katkılı numunelerde ise en yüksek mikrosertlik değerine  $1463 \pm 86.25$  HV ile 8 Ni sahiptir. Soğuk izostatik presin mikrosertlik üzerinde olumlu etkisi vardır.
4. 3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$ 'ye geçiş metali ilavesi basma dayanımını arttırmıştır. Sadece aksel presle şekillendirilmiş 4 Ni 4 Co ve 8 Ni bileşimlerinin basma mukavemetleri 3 – YSZ'nin basma mukavemetinden düşüktür. 6 Ni 2 Co bileşimi en yüksek basma dayanımına ( $2189.04 \pm 265.69$

MPa) sahiptir. Hem aksenal hem de SİP ile şekillendirilmiş numunelerin basma dayanımları sadece aksenal presle şekillendirilmiş numunelerin basma dayanımlarından yüksektir. Basma dayanımı en yüksek olan numune  $3277.98 \pm 325.21$  HV ile 3 – YSZ SİP numunesidir. SİP uygulanmış metal katkılı numunelerde ise  $2503.47 \pm 328.00$  HV ile basma dayanımı en yüksek olan numune, aksenal presle şekillendirilmiş metal katkılı numunelerde en düşük basma dayanımına sahip 8 Ni numunesidir.

5. 3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$ 'ye geçiş metali ilavesi kırılma tokluğunu arttırmıştır. Sadece, yüksek mikrosertlik ve basma dayanımına sahip 8 Ni SİP numunesinin kırılma tokluğu ( $4.909 \pm 1.02$  MPa.m<sup>1/2</sup>) 3 – YSZ SİP'den düşüktür. Kırılma tokluğu en yüksek olan numune  $6.729 \pm 0.47$  MPa.m<sup>1/2</sup> ile 6 Ni 2 Co SİP numunesidir. Sadece aksenal presle şekillendirilmiş 6 Ni 2 Co numunesinin kırılma tokluğu değeri ( $6.289 \pm 2.72$  MPa.m<sup>1/2</sup>) hem aksenal presle hem de SİP ile şekillendirilmiş numunelerin kırılma tokluğu değerlerinden yüksektir.
6. Akimov ve arkadaşları [51] yaptıkları çalışmada SİP'in seramiklerin sinterlenmesini geliştirdiğini ve mekanik özelliklerini arttırdığını belirtmişlerdir. Bu tez çalışmasında da SİP'in mekanik özelliklere olumlu etkisi vardır. Hem aksenal hem de SİP ile şekillendirilen numunelerin mikrosertliği, basma dayanımı ve kırılma tokluğu sadece aksenal presle şekillendirilen numunelerinkinden yüksektir.
7. Moya ve arkadaşlarının [52] yaptığı çalışma sonucunda 3YTZP'ye Ni katkısının kırılma tokluğunu arttırmadığı ortaya çıkmıştır. Bu durum, bu tez çalışmasında çıkan sonuçla uyuşmaktadır. Hatta, bu tez çalışmasında 3 – YSZ'ye sadece Ni katkısı kırılma tokluğunu azaltmıştır.
8. 3 mol  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$ 'ye geçiş metali ilavesi elastisite modülünü düşürmüştür. Sadece 8 Ni SİP numunesinin elastisite modülü (291.368 GPa) 3 – YSZ SİP'in elastisite modülünden (281.868 GPa) yüksektir.
9. 8 Ni SİP numunesinin elastik modülü en yüksek olmasına rağmen kırılma tokluğunun en düşük olması kırılma tokluğunun sadece elastisite modülüne bağlı olmadığını, bunun dışında sertliğe ve indentasyon sonucunda oluşan çatlak boylarına da bağlı olduğunu gösterir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Geçkinli, A.** (1992). *İleri Teknoloji Malzemeleri*. İstanbul, Türkiye: İTÜ Matbaası.
- [2] **Salamon, D.** (2014). Advanced Ceramics. *Advanced Ceramics for Dentistry*, 103-122. Elsevier.
- [3] **Brook, R. J.** (1991). Advanced ceramic materials: an overview. *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, 1-8.
- [4] **İleri malzeme teknolojileri sektör raporu.** (2005). Erişim: 15 Şubat 2016, <http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-45.pdf>.
- [5] **Yan, M.F.** (1991). Zirconia and hafnia. *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, 525-528.
- [6] **Hannink, R. H. C., Kelly, P. M. & Muddle, B. C.** (2000). Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (3), 461-487.
- [7] **Abi, C. B. E.** (2015). Toughening mechanisms in dental composites. *Toughening Mechanisms in Composite Materials*, 321-337.
- [8] **Denry, I. & Kelly, J. R.** (2008). State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials*, 24, 299-307.
- [9] **Kisi, E. H. & Howard, C. J.** (1998). Crystal structure of zirconia phases and their inter-relation. *Key Engineering Materials*, 153-154, 1-36.
- [10] **Basu, B.** (2005). Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. *International Materials Review*, 50 (4), 239-256.
- [11] **Basu, B., Vleugels, J. & Van Der Biest, O.** (2004). Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution. *Materials Science and Engineering*, A366, 338-347.
- [12] **Kelly, J. R. & Denry, I.** (2008). Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials*, 24, 289-298.
- [13] **Shen, J. Z. & Kosmac, T.** (2013). *Advanced Ceramics for Dentistry*, Oxford: Elsevier.
- [14] **Raigrodski, A. J.** (2004). Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. *The Journal of the Prosthetic Dentistry*, 92, 557-562.
- [15] **Chevalier, J. & Gremillard, L.** (2011). Zirconia as a biomaterial. *Comprehensive Biomaterials*, 1, 95-108

- [16] **Conrad, H.J., Seong, W-J. & Pesun, I. J.** (2007). Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. *The Journal of the Prosthetic Dentistry*, 98 (5), 389-404.
- [17] **Ma, L.** (2010). Fundamental formulation for transformation toughening. *International Journal of Solids and Structures*, 47, 3214-3220.
- [18] **Guazzato, M., Albakry, M., Ringer, S. P. & Swain, M. V.** (2004). Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dental Materials*, 20, 449-456.
- [19] **Kamiya, M., Mori, Y., Kojima, T., Sasai, R. & Itoh, H.** (2007). Recycling process for yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics using a hydrothermal treatment. *Journal of Material Cycles Waste Management*, 9, 27-33.
- [20] **Piconi, C. & Maccauro, G.** (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20, 1-25.
- [21] **Kırmalı, Ö. & Özdemir, A. K.** (2012). Zirkonya esaslı seramikler. *İnönü Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 2, 15-18.
- [22] **Advanced structural ceramics.** (t.y.). *Encyclopedia Britannica Academic*. Alındığı tarih 4.05.2016, <http://0-academic.eb.com.divit.library.itu.edu.tr/EBchecked/topic/6681/advanced-structural-ceramics>.
- [23] **Kelly, P. M. & Rose, L. R. F.** (2002). The martensitic transformation in ceramics-its role in transformation toughening. *Progress in Materials Science*, 47, 463-557.
- [24] **Bultan, Ö., Öngül, D. & Türkoğlu, P.** (2010). Zirkonyanın mikroyapılarına ve üretim şekillerine göre sınıflandırılması. *İstanbul Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 44 (2), 197-204.
- [25] **Kalemtaş, A.** (2015). Seramik matrisli kompozit malzemeler. *Putech & Composites, Nisan/Mayıs/Haziran 2015*, 20-26.
- [26] **Balasubramanian, M.** (2014). *Composite Materials and Processing*. Boca Raton: CRC Pres.
- [27] **Matthews, F. L. & Rawlings, R. D.** (1999). *Composite Materials: Engineering and Science*, Cambridge: CRC Pres.
- [28] **Fayed, M.E., Otten L.** (1997). *Handbook of Powder Science and Technology*. New York: Chapman & Hall
- [29] **German, R.** (1994). *Powder Metallurgy Science*. New Jersey: Princeton.
- [30] **German, R.** (2007). *Toz metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri*. Ankara: TTMD Yayınları.
- [31] **Chang, I., Zhao Y.** (2013). *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications*. Woodhead Publishing.
- [32] **Kainer, K.U.** (2006). *Metal Matrix Composites-custom Made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. Weinheim Wiley, VCH-Verlag GmbH.

- [33] **Asthana, R., Kumar, A. & Dahotre, N.B.** (2006). *Materials Processing and Manufacturing Science*. Burlington, MA, USA: Butterworth-Heinemann.
- [34] **Liu, Y.B., Lim, S.C., Lu, L. & Lai, M.O.** (1994). Recent development in the fabrication of metal matrix particulate composites using powder metallurgy techniques. *Journal of Materials Science*, 29, 1999-2007.
- [35] **Clyne, T.W.** (2001). *Metal Matrix Composites: Matrices and Processing*, in *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier.
- [36] **Totten, G. E., Xie, L. & Funatani, K.** (2004). *Handbook of Mechanical Alloy Design*. New York: Dekker.
- [37] **Suryanarayana, C.** (2001). Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials and Science*, 46, 1-184.
- [38] **Suryanarayana, C.** (2004). *Mechanical Alloying and Milling*. New York: Marcel Dekker.
- [39] **Benjamin, J.S.** (1992). Fundamentals of mechanical alloying. *Materials Science Forum*, 88-90, 1-18.
- [40] **El-Eskandarany, M.S.** (2001). *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*. New York: Noyes Publications.
- [41] **Groza, J. R.** (1999). Powder consolidation. *Non-equilibrium Processing of Materials*, 2, 347-372.
- [42] **Gadow, R. & Kern, F.** (2014). Advanced manufacturing of hard ceramics. *Comprehensive Hard Materials*, 2 (6), 207-230.
- [43] **Askeland, D.R.** (1998). *The Science and Engineering of Materials*, United Kingdom: Nelson Hornes Ltd.
- [44] **Kang, S. J. L.** (2004). *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Jordan Hill: Butterworth-Heinemann.
- [45] **Callister, W.D-Jr.** (2000). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. New York: Wiley.
- [46] **Randall, G.** (1996). *Sintering Theory and Practice*. New York: Wiley.
- [47] **Randall, G.** (2014). *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*. Butterworth-Heinemann.
- [48] **Kang, S. J. L.** (2010). Liquid phase sintering. In Z. Z. Fang (Ed), *Sintering of Advanced Materials* (1. baskı). Woodhead Publishing.
- [49] **Anstis, G. R., Chantukul, P., Lawn, B. R. & Marshall, D. B.** (1981). A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness, *Journal of the American Ceramic Society*, 64, 553-557.
- [50] **Borik, M. A., Bublik, V. T., Kulebyakin, A.V., Lomonova, E. E., Milovich, F. O., Myzina, V. A., Osiko, V. V. & Tabachkova, N.Y.** (2014). Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, 231-235.

- [51] **Akimov, G. Y., Timchenko, V. M. & Chaika, E. V.** (1997). Effect of the pressure of cold isostatic pressing and the sintering temperature on the properties of ceramics made of partially stabilized ZrO<sub>2</sub>. *Refractories and Industrial Ceramics*, 38 (7-8), 310-314.
- [52] **Moya, J.S., Lopez-Esteban, S. & Pecharroman, C.** (2007). The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 52, 1017-1090.
- [53] **Nilüfer, İ. B.** (2014). *Atık zirkonya tozlarının değerlendirilmesi* (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Hatice Turgut  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 15.02.1988/Bakırköy  
**E-posta** : turguthat@itu.edu.tr

### ÖĞRENİM DURUMU:

**Lisans** : 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİMLER

#### **Eczacıbaşı ESAN**

Pozisyon : Stajyer  
Bölüm : Üretim  
07.2012 – 08.2012

#### **Şişecam Camiş Madencilik**

Pozisyon : Stajyer  
Bölüm : Ar – Ge  
06.2012 – 07.2012

#### **Şetat Madencilik**

Pozisyon:Stajyer  
Bölüm:Üretim  
08.2011 - 09.2011

## **YAYINLAR**

Ersoy, Ö. F., Turgut, H., Güven, O., Çinku, K., Kökkılıç, O., & Özdemir, O., "Effect of Heat Treatment on the Flotation of Turkish Lignites in Brine Solution", 10/2013, s. Cd Proceeding, Materials Science & Technology 2013, Canada, Montreal, Quebec, 27.10.2013 – 31.10.2013.