

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERYUM OKSİT İLAVELİ ALÜMİNA-ZİRKONYA KOMPOZİTLERİNİN
SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elif YILMAZ**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Seramik Programı

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERYUM OKSİT İLAVELİ ALÜMİNA-ZİRKONYA KOMPOZİTLERİNİN
SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elif YILMAZ
(506071302)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Ocak 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gültekin GÖLLER (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU(YTÜ)**

OCAK 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e anlayışı, ilgisi, sonsuz desteği ve çalışma grubunda yer almamı sağladığı için teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Katkılarından dolayı Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK ve Doç. Dr. Özgül KELEŞ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin oluşmasında beni cesaretlendiren, deneyim ve bilgisinden faydalanmamı sağlayan Dr. İpek AKIN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında emeği geçen Hasan Hüseyin SEZER, Talat Tamer ALPAK, Hasan DİNÇER, Araş.Gör. Berk ALKAN ve Yük.Müh. Mehmet Mümtaz DOKUR'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana varlıklarıyla destek veren, kendi çizdiğim yolda ilerlememi sağlayan sevgili aileme sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Ocak 2011

Elif Yılmaz
Seramik Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. KOMPOZİT MALZEMELER	1
1.1 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması	4
1.1.1 Polimer Matrisli Kompozitler	4
1.1.2 Metal Matrisli Kompozitler	5
1.1.3 Seramik Matrisli Kompozitler	5
2. ALÜMİNA ESASLI KOMPOZİT MALZEMELER	7
2.1 Alümina (Al_2O_3).....	7
2.2 Alümina Esaslı Seramiklerin Biyomalzeme Uygulamaları	9
2.3 Alümina Matrisli Kompozitlerin Biyoyumluğu	10
2.4 Zirkonya Takviyeli Alümina Matrisli Kompozitler	11
3. ZİRKONYA (ZrO_2)	13
3.1 Zirkonya'nın Toklaştırma Mekanizmaları.....	14
3.1.1 Dönüşüm Toklaştırması	14
3.1.2 Mikroçatlak Oluşumu Yoluyla Dönüşüm Toklaştırması	14
3.1.3 Gerilim Yolu İle Dönüşüm Toklaştırması	15
3.1.4 Baskı Gerilim Yüzey Tabakası.....	16
4. SİNERLEME	17
4.1 Katı-Hal Sinterlemesi	18
4.2 Sıvı-Faz Sinterlemesi.....	19
4.3 Basınç Yardımı İle Sinterleme Yöntemleri	20
4.3.1 Sıcak Pres (HP).....	20
4.3.2 Sıcak İzostatik Pres (HIP).....	21
4.3.3 Spark Plazma Sinterleme (SPS)	22
5. ALÜMİNA ESASLI (Al_2O_3-ZrO_2) KOMPOZİTLERİN GELİŞİMİ	25
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
6.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler	27
6.2 Toz Hazırlama	28
6.3 Spark Plazma Sinterleme	29
6.4 Numune Hazırlama.....	31
6.5 Yoğunluk Ölçümü	31
6.6 X Işını Difraksiyon Analizi.....	31
6.7 Mikroyapı Karakterizasyonu.....	32
6.8 Sertlik ve Kırılma Tokluk Ölçümü.....	32

7. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	35
7.1 Kompozitlerin Yoğunluk Değerlerinin ve Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi.....	35
7.2 Kompozitlerin XRD Analizleri.....	43
7.3 Kompozitlerin Mikroyapı Karakterizasyonu.....	44
7.4 Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi	49
8. SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61

KISALTMALAR

THA	: Kalça eklemi
ZTA	: Zirkonya ile Toklaştırılmış Alümina
TZP	: Tetragonal Zirkonya Polikristali
HP	: Sıcak Pres
HIP	: Sıcak İzostatik Pres
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
PAS	: Plazma Activated Sinterleme
YSZ	: İttriya Stabilize Zirkonya

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Alümina esaslı seramik malzemelerin mekanik özellikleri [5].	7
Çizelge 2.2 : Alüminanın kırılma tokluğu (K_{Ic}) değerleri[4]	8
Çizelge 2.3 : Kortikal kemik ve Al_2O_3 seramiklerinin özellikleri[6]	10
Çizelge 4.1 : Sinterleme mekanizmaları	18
Çizelge 6.1 : Deneylerde kullanılan başlangıç tozları	27
Çizelge 6.2 : Kompozitlerin bileşim ve sinterleme sıcaklıkları	30
Çizelge 7.1 : Kompozitlere ait teorik yoğunluk ve sinterleme sonrası ölçülen relatif yoğunluk değerleri	35
Çizelge 7.2 : Kompozitlerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri	49

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Kompozit malzemelerin üretildikleri malzeme sınıfları.....	2
Şekil 1.2 : Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 3.1 : a) kübik yapı (c-ZrO ₂), b) tetragonal yapı (t-ZrO ₂), c) monoklinik yapı (m-ZrO ₂), zirkonyanın kristal yapıları.	13
Şekil 3.2 : Çatlağın gerilim alanındaki zirkonya tanelerinin gerilim yolu ile dönüşümü [11].....	15
Şekil 4.1 : Sinterleme sırasında tane büyümesinin şematik gösterimi	17
Şekil 4.2 : Sinterleme aşamaları.....	19
Şekil 4.3 : Tek eksenli preslemenin şematik görünüşü.	21
Şekil 4.4 : Sıcak izostatik preslemenin şematik gösterimi	22
Şekil 4.5 : SPS sisteminin şematik gösterimi.....	23
Şekil 4.6 : SPS sistemi ile üretimi mümkün olan malzeme grupları.....	24
Şekil 6.1 : Tozların karıştırıldığı düzenek.	28
Şekil 6.2 : Spark plazma sinterleme sistemi	29
Şekil 6.3 : Yoğunluk ölçüm düzeneği	31
Şekil 6.4 : X-ışını difraktometresi.....	32
Şekil 6.5 : Taramalı elektron mikroskobu	32
Şekil 6.6 : Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı.....	33
Şekil 6.7 : Vickers sertlik izinin şematik gösterimi [20].	33
Şekil 7.1 : Seryum oksit ilaveli 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ numunelerine ait sinterleme sonrası ölçülen relatif yoğunluk değerleri.....	36
Şekil 7.2 : Seryum oksit ilaveli 80Al ₂ O ₃ -20ZrO ₂ numunelerine ait sinterleme sonrası ölçülen relatif yoğunluk değerleri.....	37
Şekil 7.3 : Seryum oksit ilaveli 70Al ₂ O ₃ -30ZrO ₂ numunelerine ait sinterleme sonrası ölçülen relatif yoğunluk değerleri.....	37
Şekil 7.4 : 1350°C’de sinterlenen Al ₂ O ₃ ’e ait çekilme eğrisi	39
Şekil 7.5 : 1460°C’de sinterlenen 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ kompozitine ait çekilme eğrisi.	39
Şekil 7.6 : 1400°C’de sinterlenen 90Al ₂ O ₃ -10 ZrO ₂ +3CeO ₂ kompozitine ait çekilme eğrisi.	40

Şekil 7.7 : 1440°C’de sinterlenen 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ +5CeO ₂ kompozitine ait çekilme eğrisi.....	40
Şekil 7.8 : 1380°C’de sinterlenen 80Al ₂ O ₃ -20ZrO ₂ kompozitine ait çekilme eğrisi.	41
Şekil 7.9 : 1330°C’de sinterlenen 80Al ₂ O ₃ -20ZrO ₂ +3CeO ₂ kompozitine ait çekilme eğrisi.....	42
Şekil 7.10 : 1440°C’de sinterlenen 80Al ₂ O ₃ -20ZrO ₂ +5CeO ₂ kompozitine ait çekilme eğrisi.....	42
Şekil 7.11 : (a) Al ₂ O ₃ , (b) 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ , (c) 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ +3CeO ₂ , (d) 90Al ₂ O ₃ -10 ZrO ₂ +5CeO ₂ kompozitlerine ait XRD diyagramları	43
Şekil 7.12 : 40 MPa basınçta, 1300°C’de 300 sn süreyle sinterlenen Al ₂ O ₃ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü.....	44
Şekil 7.13 : 40 MPa basınçta, 1460°C’de 300 sn süreyle sinterlenen 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü.....	45
Şekil 7.14 : 40 MPa basınçta, 1400°C’de 300 sn süreyle sinterlenen 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ +3CeO ₂ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü.....	46
Şekil 7.15 : 40 MPa basınçta, 1400°C’de 300 sn süreyle sinterlenen 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ +5CeO ₂ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü	47
Şekil 7.16 : 40 MPa basınçta, 1380°C’de 300 sn süreyle sinterlenen 80Al ₂ O ₃ -20ZrO ₂ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü.....	47
Şekil 7.17 : 40 MPa basınçta, 1330°C’de 300 sn süreyle sinterlenen 80Al ₂ O ₃ -20ZrO ₂ +3CeO ₂ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü	48
Şekil 7.18 : 40 MPa basınçta, 1440°C’de 300 sn süreyle sinterlenen 80Al ₂ O ₃ -20ZrO ₂ +5CeO ₂ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü.....	48
Şekil 7.19 : Al ₂ O ₃ , 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ ve seryum oksit ilavesi ile 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ kompozisyonlarda meydana gelen mikrosertlik değişimleri.....	51
Şekil 7.20 : Al ₂ O ₃ , 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ ve seryum oksit ilavesi ile 90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂ kompozisyonlarda meydana gelen kırılma tokluğu değişimleri.....	51
Şekil 7.21 : Seryum oksit ilavesi ile 80Al ₂ O ₃ -20ZrO ₂ kompozisyonlarda meydana gelen mikrosertlik değişimleri.....	52
Şekil 7.22 : Seryum oksit ilavesi ile 80Al ₂ O ₃ -20ZrO ₂ kompozisyonlarda meydana gelen kırılma tokluğu değişimleri.....	52
Şekil 7.23 : Seryum oksit ilavesi ile 70Al ₂ O ₃ - 30ZrO ₂ kompozisyonlarda meydana gelen mikrosertlik değişimleri.....	53
Şekil 7.24 : Seryum oksit ilavesi ile 70Al ₂ O ₃ -30ZrO ₂ kompozisyonlarda meydana gelen kırılma tokluğu değişimleri.....	53

SEMBOL LİSTESİ

E	: Elastisite modülü
P	: İz yükü
c	: Toplam çatlak uzunluğun ortalaması
H	: Mikrosertlik değeri
Al₂O₃	: Alümina Oksit
ZrO₂	: Zirkonyum Oksit
CeO₂	: Seryum Oksit
CaO	: Kalsiyum Oksit
MgO	: Magnezyum Oksit
Y₂O₃	: İttriyum Oksit
CoO	: Kobalt Oksit
Cr₂O₃	: Krom Oksit
Fe₂O₃	: Demir Oksit
Ar	: Argon
CO₂	: Karbon Dioksit
H₂O	: Hidrojen Oksit

SERYUM OKSİT İLAVELİ ALÜMİNA ZİRKONYA KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Alümina-zirkonya kompozitleri yüksek biyouyumluluk, tokluk, eğme mukavemeti gibi özelliklerinden dolayı biyomalzeme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu seramikler kristalin yapıda olup atomlar güçlü iyonik ve kovalent bağların kombinasyonu ile bir arada tutunurlar.

Bu çalışmada farklı oranlarda ZrO_2 içeren Al_2O_3 - ZrO_2 kompozitlerine ağırlıkça % 3 ve 5 seryum oksit ilavesi yapılarak, spark plazma sinterleme tekniği ile üretilmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda seryum oksit ilaveli alümina-zirkonya kompozitlerinin densifikasyon davranışları, faz analizleri, mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Üretilen kompozitlerde, saf alüminaya itriya stabilize zirkonya (3Y-TZP) ilave edilerek mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri arttırılmıştır. Elde edilen en yüksek mikrosertlik değeri (hacimce) % 90 Al_2O_3 - % 10 ZrO_2 numunesinde, 21 GPa'dır. En yüksek kırılma tokluğu değeri ise % 70 Al_2O_3 -% 30 ZrO_2 kompozisyonunda $5,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça % 3 ve 5 seryum oksit ilavesi ile kompozitlerin mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerlerinde düşme gözlenmiştir. % 5 seryum oksit ilaveli numunelerde mikrosertlik değeri ortalama 15,6 GPa olarak ölçülmüştür. Kırılma tokluğu hesaplamalarında %70 Al_2O_3 -%30 ZrO_2 numunelerinde %3 ve 5 seryum oksit ilavesi kırılma tokluğu değerini $5,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 'dan $3,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ düşürmüştür. Azalan sertlik ve kırılma tokluğu değerleri seryum oksit ilavesi ile oluşan büyük seryum oksit tanelerine bağlıdır.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE ADDITION OF CERIUM OXIDE ON ALUMINA-ZIRCONIA COMPOSITES PREPARED BY SPARK PLASMA SINTERING

SUMMARY

The alumina-zirconia composites are one of the relatively good and promising candidate for biomaterials applications. They have high biocompatibility and their mechanical properties combine high flexural strength with a high toughness. These ceramics are in crystalline structure and atoms hold in together with strongly ionic and covalent bondings.

The aim of this study is to investigate the densification behaviour, phase analysis, microstructural and mechanical properties of the composites containing different amounts of yttria stabilized zirconia (Y-TZP) with 3 wt % and 5 wt% CeO₂ prepared by spark plasma sintering

The microhardness and fracture toughness of pure alumina increased with the addition of 3Y-TZP. The highest value (21 GPa) of microhardness was observed for 90%Al₂O₃-10%ZrO₂ and the highest value (5.5 MPa.m^{1/2}) of fracture toughness was observed for 70 %Al₂O₃-30% ZrO₂ composition.

Microhardness and fracture toughness values of composites decreased with the addition of ceria. The fracture toughness of 70%Al₂O₃-30%ZrO₂ composite decreased from 5.5 MPa.m^{1/2} to 3.7 MPa.m^{1/2} with the addition of ceria. This situation could be related to the grain growth of ceria.

1. KOMPOZİT MALZEMELER

Birden fazla ve farklı fazlar içeren malzemelerin fiziksel olarak birbirine bağlanmasıyla oluşan yapılar kompozit malzemeler olarak tanımlanır. Bu farklı fazların birbirleri arasında, doğal olarak meydana gelen herhangi bir reaksiyon ya da faz dönüşümleri görülmez [1].

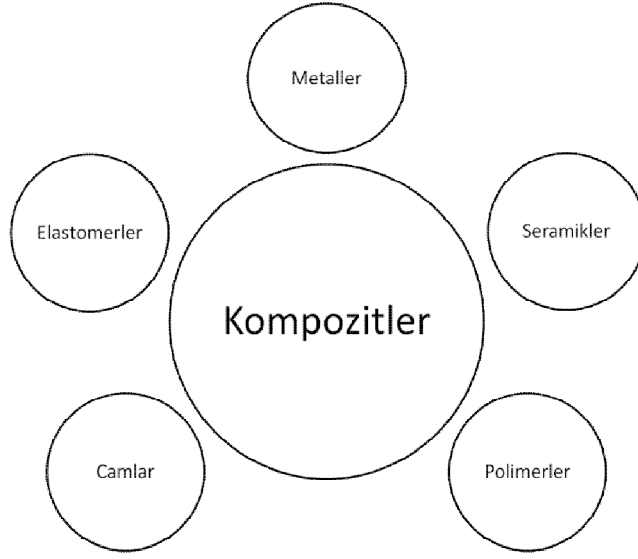
Farklı özelliklere sahip iki ya da daha fazla malzemenin, aralarında fark edilebilir bir ara yüzey bulunan ve bu malzemelerin makroskobik kombinasyonu sonucu, orijinal malzemelerde elde edilemeyen yeni bir özelliği elde etmek için kompozit malzemeler üretilir. Kompozit malzemelerin mühendislik uygulamalarında seçilmesinin en büyük nedeni diğer malzemelere göre alışılmışın dışındaki rijitlik, mukavemet, ağırlık, yüksek sıcaklık performansı, korozyon direnci, sertlik ve iletkenlikten oluşan özelliklerin bulunmasıdır [2]. Genel anlamda son ürün olan kompozit malzeme, kendisini oluşturan malzemelerin tek başlarına gösterdikleri yapısal davranışlardan daha iyi sonuçlar gösterir.

Kompozit malzemeler açıkça birbirinden farklı malzemelerin bir kombinasyonu yapılarak karıştırılması ile her bir malzemenin en iyi özelliklerinin bir araya geldiği yeni malzemelerdir. Kompozit malzemeler bileşeni olarak iki kategori vardır: matriks ve takviye fazı.

Matriks kompozit malzemelerde çeşitli önemli fonksiyonlar sağlar. Örneğin matriks malzemesi takviye malzemelerini çevreler ve izafi pozisyonlarda kalmaları için onları destekler. Yükün takviyelere iletilmesini sağlar. Sünek matrikslerde kompozite oldukça büyük tokluk değerleri kazandırır ve çatlakların ilerlemesini engeller [3].

Takviye malzemeleri ise özel mekanik ve fiziksel özelliklerini, matriks özelliklerini geliştirmek amacıyla ortaya çıkartırlar. Bu sinerji, yalnız başına iken bulunmayan malzeme özellikleri üretir. Bulunabilecek matriks ve takviye malzemesinin çeşitliliği nedeniyle ortaya çıkabilecek tasarımlar çok fazladır. Kompozitleri meydana getiren

bileşen sınıfları çok değişik malzemelerde olabilmektedir. Kompozitlerin üretildiği malzeme sınıflarını Şekil 1.1’ de gösterilmektedir.



Şekil 1.1 : Kompozit malzemelerin üretildikleri malzeme sınıfları

Kompozitlerin üretim şartları ve uygulamaları göz önüne alındığında Şekil 1.1’deki 5 sınıf malzemenin yanında daha birçok malzemenin de sayılabilmesi mümkündür.

Kompozit sistemlerine bağlı olarak değişik sınıftaki malzemelerden en az iki grup bir araya getirilerek üstün özelliklere sahip malzemeler elde edilmektedir. Hangi malzemenin kompozit, hangi malzemenin monolitik malzeme olduğunu ifade edebilmek için malzemelerin değişik sayıdaki yapı seviyelerini göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Bunlar atomik, mikroyapısal ve makroyapısal seviye olarak üç grupta incelenebilir.

Atomik seviye: Tek moleküllerin ve kristal hücrelerinin göz önüne alındığı bu seviyede tüm malzemeler, iki veya daha fazla sayıdaki farklı atomların bir arada bulunması durumunda kompozit olarak ifade edilirler. Bu tanıma göre iki farklı atomun bir araya gelmesi, kompozit bir malzeme oluşumu için yeterlidir. İki farklı element atomunun bir katı eriyik oluşturması halinde bile meydana gelen bileşik kompozit olarak tanımlanabilmektedir. Bu malzemeler saf elementler haricinde bileşikler, alaşımlar, polimerler ve seramiklerden oluşabilir.

Mikroyapısal Seviye: Kristal, faz, molekül ve bileşiklerin iki veya daha fazla sayıdaki kristal, molekül ve faz yapılarından meydana gelmesiyle oluşan malzemeler kompozit olarak tanımlanabilir. Bu tanımlama ile geleneksel olarak homojen ve

monolitik olarak değerlendirilen çok sayıda malzeme kompozit olarak sınıflanabilmektedir. Yine bu tanımlama ile tüm metalik malzemeler içinde pirinçler, bronzlar gibi tek fazlı alaşımlar monolitik olarak ele alınmaktadır. Çok fazlı bir karbon alaşımı olan çelikler ve dökme demirler kompozit sınıfına girmektedirler.

Makroyapısal seviye: Kaba olarak iki bileşenin oluşturduğu yapılarıdır. Bu yapılar matriksler, partiküller ve fiberleri kapsamaktadır. Kompozit olarak adlandırılan bu malzemeler farklı makrobileşenlerden oluşmaktadırlar. Makroyapısal seviye tanımı birçok kompoziti içermesine rağmen genel olarak kompozit olarak bilinen bazı malzemeleri kapsamamaktadır. Daha kapsayıcı olması için bileşenlerin tabiatları ve iki karakteristik özellikleri göz önüne alınmaktadır. Bu özelliklerden ilki kompoziti meydana getiren bileşenler genelde farklı kimyasal yapılara sahiptir. Diğer bir özelliği ise bileşenler birbirleri içinde çözünmezler. Bu şartlar altında hem yapısal olarak ve hem de malzeme bileşenlerinin kompozisyonu açısından kompozit malzemelerin tanımı, Bir kompozit malzeme, temel olarak birbiri içinde çözünmeyen ve birbirinden farklı şekil ve/veya malzeme kompozisyonuna sahip iki veya daha fazla makrobileşenin karışımından veya birleşmesinden meydana gelen malzeme sistemidir şeklinde yapılmaktadır.

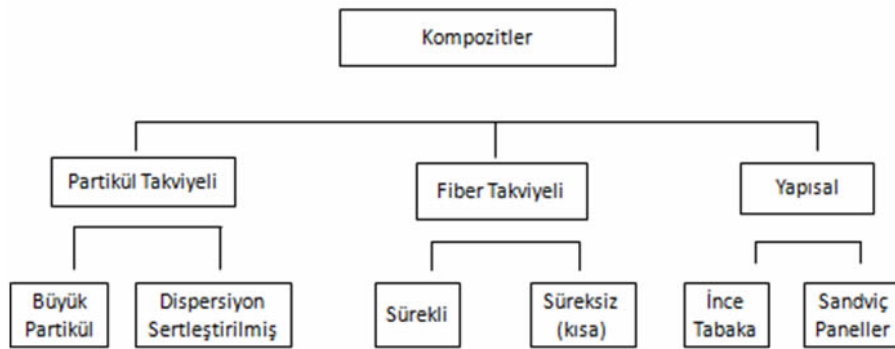
Kompozit malzeme üretimi ile sağlanan bazı özellikler genel olarak şöyle sıralanabilir [2]:

- Yüksek dayanım
- Yüksek rijitlik
- Yüksek yorulma dayanımı
- Mükemmel aşınma direnci
- Yüksek sıcaklık kapasitesi
- İyi korozyon direnci
- İyi termal ve ısı iletkenliği
- Düşük ağırlık

Belirtilen bu özellikler için gerekli şartlar uygun matriks ve takviye eleman çifti, üretim tekniği, optimizasyonu, bileşenlerin mukavemet özellikleri ve diğer faktörler göz önüne alınarak üretim yapılrısa istenilen özelliği elde etmek mümkündür.

1.1 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin doğaları ve yapılarının açıklanmasıyla bu malzemeler üzerinde işlerliğini koruyan sınıflandırmalar yapılmaktadır. Malzeme kombinasyonları (örneğin; metal-organik veya metal-inorganik), bileşenlerin dağılımları (örneğin; sürekli, süreksiz), fonksiyonları (örneğin; elektriksel veya yapısal) ve özellikleri göz önüne alınarak kompozit malzemelerin çok değişik sınıflandırmaları yapılmıştır. Üç çeşit kompozit malzeme grubu bulunmaktadır. Bunlar takviye elemanlarına göre Şekil 1.2’de görüldüğü gibi gruplanabilir.



Şekil 1.2 : Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozit malzemeler, kullanılan matriks malzemesine göre de üç ana sınıfa ayrılmaktadırlar. Bunlar sırasıyla polimer, seramik ve metal matriksli kompozitlerdir.

1.1.1 Polimer Matriksli Kompozitler

Polimerler, metal ve seramiklere göre çok daha fazla komplekstirler. Matriks olarak kullanılan polimerler ucuz ve kolaylıkla çalışılabilir malzemelerdir. Diğer taraftan düşük elastisite modülü değerine ve düşük kullanım sıcaklığına sahiptirler. Termoset ve termoplastikler olarak iki gruba ayrılan polimer matriksler genelde sürekli fiber takviyeli olarak kullanılırlar. Bunlardan en önemli olanları sürekli fiberlerle takviye edilen polyster ve epoksi reçine matrikslerdir. Epoksi reçine matriksli kompozitlerin en önemli uygulamalarından biri havacılık uygulamalarıdır. Polimer matriksli kompozitlerle çalışırken göz önüne alınması gereken en önemli faktörlerden biri sıcaklık, diğeri nemdir. Özellikle bu iki faktörün beraber etkin olduğu şartlarda polimer matriksli kompozitlerin mekanik özelliklerinde hidrotermal etkilerden dolayı

düşüşler meydana geldiği belirtilmektedir. Polimer matriksli kompozitlerin üretilmesinde en çok bilinen ve en fazla kullanılan metodlardan bazıları; elle sıvama, tel sarma, kese kalıplama, ekstrüzyon, sıvı akış tekniği, ve termo oluşum metodlarıdır. Polimerlerde kullanılan takviye malzemelerinden en önemli olanlarının cam fiber, boron fiber, ve karbon fiberler olduğu bilinmektedir [4].

1.1.2 Metal Matriksli Kompozitler

Metal matriksli kompozitler mevcut malzemelerin kullanımına uygun olmadığı yüksek sıcaklık uygulamalarına göre tasarlanmış bir ileri malzeme grubudur. Geliştirilmiş mukavemeti, rijitlik ve yüksek sıcaklık performansı nedeniyle, metal matriksli kompozitler monolitik metallerden daha fazla maliyetli olmasına rağmen uzay endüstrisi uygulamaları için önemli malzemelerdir [4].

1.1.3 Seramik Matriksli Kompozitler

Seramik malzemeler çok sert ve kırılgandırlar. Bunun yanında kimyasal olarak inerttirler ve ayrıca düşük yoğunluk gibi özellikler sergilemektedirler. Seramik malzemeler termal şok direncinin ve tokluğun düşük olduğu malzemelerdir. Seramik malzemelerin seramik fiberler ile takviye edilmesi durumunda, mukavemet yükselmekte ve tokluklar da artmaktadır. Bu uygulamalar ile monolitik seramiklere oranla toklukları arttırılabilmektedir. Alümina ve zirkonya esaslı seramik kompozitler üzerine yapılan son yıllardaki çalışmalar, bu malzemelerin sadece roket başlığı, uzay araçları gibi uygulamalarda değil aynı zamanda insan vücudunda da kullanılmaya başlamasına neden olmuştur [4].

Alümina yüksek biyouyumluluklarından dolayı, yapay kalça protezi, düşük sürtünme, yüksek aşınma direnci ve yüksek basma mukavemetiyle ortopedik uygulamalar için mükemmel bir malzemedir. Alüminanın biyolojik uyumluluğu ve aşınma direnci oldukça yüksek olmasına rağmen eğme mukavemeti ve tokluk değerleri düşüktür. Alümina seramiklerine yapılan itriya stabilize zirkonya ilavesi ile düşük kırılma tokluğu iyileştirilmektedir.

2. ALÜMİNA ESASLI KOMPOZİT MALZEMELER

Alüminanın yüksek sertliği ve mekaniksel dayanımı, çalışma esnasında aşınmaya maruz kalan makine elemanları gibi mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında, korozyon ortamlarda ve korozyon olmayan ortamlarda kullanılan musluk ve vana contaları, metalleri taşlamada kullanılan seramik taşlama diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanları sayılabilir. Alümina seramiklerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kompozisyon, yapı ve üretim yöntemleri etkilidir.

Daha önceki yapılan çalışmada özetlenen alümina esaslı seramik malzemelerin mekanik özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmektedir [5].

Çizelge 2.1 : Alümina esaslı seramik malzemelerin mekanik özellikleri [5].

Seramiklerin özellikleri	Alümina seramikleri (ISO6474) 1994	1 ve 2. Nesil Alümina	3. nesil Alümina (HIPPED)	Alümina seramik kompozit
4- Nokta eğme dayanımı	400 MPa	500 MPa	580 MPa	>1000 MPa
Tane boyut sınırı	< 4.5 μm	< 3.2 μm	< 1.8 μm	< 1.5 μm
Yoğunluk	3.94 g/cm ³	3.96 g/cm ³	3.98 g/cm ³	4.37 g/cm ³

2.1 Alümina (Al₂O₃)

Alümina, oksit esaslı seramik hammaddelerin arasında tüketimi en fazla olanıdır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısı kararlılık ve korozyon dayanımı gibi üstün özelliklerin yanı sıra düşük maliyeti alümina (Al₂O₃) tüketimini arttırmaktadır. Değişik modifikasyonlarda alüminalar olmasına rağmen, ticari kullanım alanına sahip olan α -alüminadır. Kristal yapısı sıkı paketlenmiş hegzagonal sistem olan α -alüminanın ergime sıcaklığı 2053°C’dir. Alüminanın yüksek sertlik (2000 Hv),

yüksek elastisite modülü (400 GPa), yüksek dayanım (500 MPa) ve iyi termal iletkenlik (30 W/mK) gibi seramik malzemelerin mühendislik uygulamalarında kullanılmaları için gerekli özelliklerdir. Başlangıç tozlarının (α -Al₂O₃) ince olması ile istenilen yoğunluğa ulaşmak için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Böylece yüksek yoğunluk elde edilir. Alüminanın sinterleme karakteristiğini değiştirmek için bazı bileşenler katılabilir. Bu karakteristik özelliklerin değişimi için sinterleme sıcaklığının ve tane boyutunun kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu bileşenleri beş gruba ayırmak mümkündür [4].

- i) Tane büyüklüğünü kontrol etmek için az miktarda MgO veya Y₂O₃ ilavesi
- ii) Tane boyutu ve tane sınırı fazlarının kontrolü için ZrO₂ ilavesi
- iii) Sinterleme sıcaklığının düşürülmesi için CaO, MgO ve SiO₂ ilavesi (Sıvı faz sinterlemesi meydana gelir)
- iv) Sıvı faz sinterlemesinin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi için MnO ve TiO₂'nin eklenmesi
- v) Renkli ürünlerin üretilmesi için geçiş metal oksitlerinin eklenmesi (CoO=mavi, Cr₂O₃=pembe, Fe₂O₃=kahverengi)

Seramik malzemelerin kırılma tokluğu (K_{Ic}) metallerin yaklaşık 1/50'sidir. Alüminanın K_{Ic} değeri alüminanın tek kristal olup olmamasına, tek kristalde ölçüm alınan yüzeyin atomsal düzlemine ve tanelerin büyüklüğüne göre değişmektedir. Alüminanın tek kristalli ya da çok kristalli olması durumuna göre kırılma tokluğu değerleri Çizelge 2.2'de verilmektedir. Çok kristallinin tek kristalliye göre kırılma tokluğu değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir [4].

Çizelge 2.2 : Alüminanın kırılma tokluğu (K_{Ic}) değerleri[4]

Malzeme	K_{Ic} (MPa·m ^{1/2})
Al ₂ O ₃ -Tek Kristalli	2,38-4,54
Al ₂ O ₃ -Çok Kristalli	3,80-5,10

Alüminanın mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kompozisyon, yapı ve üretim sırasında kullanılan yöntemler etkilidir. Alüminanın tercih edilmesinin nedenlerinden

biri de sertliğıdır. Alüminanın sertlik değerini etkileyen birçok parametre vardır. Bunların en önemlileri; yoğunluk, tane boyutu, ikincil fazlar ve uygulanan yüküdür.

2.2 Alümina Esaslı Seramiklerin Biyomalzeme Uygulamaları

Alümina esaslı yapısal seramiklerin tıbbi alanda uygulamaları son 20 yıldan beri üzerinde çalışılmakta olan bir konudur. Günümüzde alümina, kemiğin yerine ve ağızda dişin yerini alabilecek şekilde kullanılabilir. Bunun nedenleri seramik malzemelerin genel olarak basma yükleri altında üstün mekanik dayanımlar göstermesi ve vücut şartlarında inert kalarak yaşayan kısımlarla herhangi bir kimyasal etkileşime girmemesidir. Kalça kemiklerinden olan femur başının alümina esaslı seramiklerden yapılma protezlerle değiştirilmesi günümüzde uygulanan bir işlemdir. Geleneksel olarak metalik malzemelerin ya da polietilenin kullanıldığı bu uygulamada karşılaşılan aşınma problemi alüminadan yapılma top (femoral head) ve yuva (acetabular cup) kısımları kullanılarak minimuma indirilmiştir. Kullanım alanının getirdiği önemden dolayı alüminanın şekillendirilmesi sırasında kullanılan tozların oldukça saf olması gerekmektedir. Ayrıca ekonomik olarak pahalı olabilecek yüzey parlatma ve sertleştirme yöntemlerinin de üretim kademesinde uygulanması biyolojik amaçlı ürünler için kaçınılmazdır.

Alümina seramiklerinin implant malzeme olarak kullanılmasının nedeni yüksek yoğunluk ve yüksek saflığa ($>99,5\%$) sahip alüminanın yük altında kalan kalça protezi ve diş uygulamalarında mükemmel korozyon direnci, iyi biyouyumluluk, yüksek aşınma ve sertlik değerleri göstermesidir.

Genelde bu tür uygulamalar için $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tozları preslenip $1600\text{-}1800^\circ\text{C}$ arasında sinterlenerek kullanılır. Tamamen yoğun ve ince taneli mikroyapı için MgO düşük oranlarda ($<0,5\%$) yapıya ilave edilerek tane büyümesi sağlanır. SiO_2 ve alkali oksitleri $0,1\%$ 'in altında olmalıdır. Bunun nedeni, bu katkıların tane büyümesini engellemesidir. Tane boyutu $4\text{ }\mu\text{m}$ 'den küçük ve $99,7\%$ 'den daha saf olan alümina tozlarının sinterlenmesi sonucunda iyi kırılma tokluğu ve mükemmel basma dayanımı değerleri elde edilir [6].

Kalça protezlerinde alümina seramiklerinin tercih edilmesinin nedeni yüksek aşınma dayanımı ve mükemmel biyouyumluluk özelliklerindendir. Kortikal kemik ile Al_2O_3 kompozitlerine ait özellikler Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Kortikal kemik ve Al₂O₃ seramiklerinin özellikleri[6]

Özellikler	Al ₂ O ₃ Seramikler	Kortikal kemik
Yoğunluk	> 3.90	1,6-2,1
Tane boyutu	< 7	
Mikro sertlik (HV)	≈ 2300	
Basma mukavemeti (MPa)	≈ 4000	100-230
Eğme mukavemeti (MPa)	≥400	50-150
Young Modülü (GPa)	≈380	0,05-0,5
Aşınma hızı (mm ³ /h)	<0.01	
Korozyon direnci (Ringer solüsyonunda), mg/m ² ×day	<0.1	
Çatlak direnci (K1c, MPa×m ^{1/2})	-	2,12

2.3 Alümina Matriksli Kompozitlerin Biyouyumluğu

Uzun süreli implantlar için ağırlıkça %70 Alümina, %24 Zirkonya ve bazı ilavelerle üretilen alümina matriksli kompozitler kullanılmaktadır. 70'li yılların başında alümina seramikleri toplam kalça protezinde yük taşıyan yüzeyler için kullanılmaya başlanmıştır. Aynı zamanda kalça protezleri içinde araştırma ve geliştirmeler yapılmıştır. Amaç kemiğin bozunmasına neden olan aşınma birikintisini azaltmaktır. Klinik uygulamalarda alümina seramikleri kalça protezinde kullanılan yük taşıyan yüzeyler için uygun bir malzemedir.

Günümüzde medikal derece alümina seramikler tek fazlı malzemeler olarak kullanılır. Bu malzemelerin kırılma tokluğu değerleri yaklaşık 4 MPa·m^{1/2}'dir. Bu da göstermektedir ki canlı ortamda kırılma tamamen engellenemeyebilir ve risk oluşturur. Bu nedenle malzeme bilimciler kırılma tokluğu yüksek malzemelerin geliştirilmesini amaçlamışlardır. Böylece ileri teknoloji seramikleri geliştirilmiştir [7].

İmplantların performansı için şu kriterler baz alınır;

1.Mükemmel biyouyumluluk

2. İyi mekanik performans
3. Kimyasal ve hidrotermal kararlılık
4. Mükemmel aşınma özellikleri
5. Alerjik reaksiyonlara neden olmaması

Günümüzde tüm özellikleri içeren seramikler bulunmamaktadır. Bu nedenle kırılma tokluğu iyileştirilmiş yeni bir seramik malzeme geliştirilmiştir. Son zamanlarda zirkonya takviyeli alümina seramikleri (ZTA) zirkonyanın alüminanın kırılma tokluğunu iyileştirmesi, mühendislik uygulamalarında tercih edilen seramikler olmuştur.

2.4 Zirkonya Takviyeli Alümina Matrisli Kompozitler

Alümina zirkonya kompozitleri biyouyumluluğu, yüksek tokluk ve eğme dayanımı gibi sahip olduğu mekaniksel özelliklerden dolayı biyomalzeme uygulamaları için oldukça iyi bir adaydır. Al_2O_3 'ün mükemmel özellikleri sayesinde bu malzemeler yapısal malzemeler olarak kullanılmaktadır. Bunun en önemli nedeni malzemeye mükemmel mekanik özellikler kazandırmasıdır. Ticari olarak kullanılan Al_2O_3 seramiklerinin ortalama eğme dayanımı 300 MPa olmasından dolayı uygulama alanları kısıtlıdır [8].

70'li yılların başında alümina daha çok ortopedik uygulamalar için kullanılan malzeme olup 80'li yılların ortasında stabilize zirkonyalar kullanılmaya başlanmıştır. 2005 yılına kadar alümina Kalça eklemi (THA) uygulamalarında en çok kullanılan seramik olup 50.000'den fazla femoral başlar ve 500.000'den fazla acetabular bileşenlere kalça protezi olarak vücut içerisine yerleştirilmiştir. Kalça protezi uygulamalarında ve diz bileşimlerinde seramik yüzeylerin avantajı yataklanmadan kaynaklanan aşınma oranlarını azaltmasıdır. Seramik yüzeylerin ortopedik uygulamalarda kullanımını kısıtlayan kırılma özelliğidir. Bu özellik canlı ortamda geri dönülmez sonuçlara neden olabilir. Malzeme kalitesindeki gelişmeler, üretim metodları ve implant tasarımları bu tip başarısızlıkları ortadan kaldırır. Modern seramik yüzeyler geliştirilmiş tasarım ve sağlamlık ile kalça eklemi bileşenlerinde kullanılırsa güvenli ve dayanıklı olur. Zirkonya ile güçlendirilmiş alümina seramik kompozitleri kırılmaya olan dayanımı arttırmaktadır. Bu seramikler

krystalin yapıda olup atomlar güçlü iyonik ve kovalent bağların kombinasyonu ile bir arada tutunurlar. Alümina ve zirkonya seramiklerin biyouyumluluğu bu malzemelerin yüksek kimyasal stabilitesine bağlıdır. Alüminanın sertliği, 500 HV' den az olan CoCr ve Ti alaşımları gibi diğer ortopedik metallere karşılaştırıldığında 1800-2000 HV olduğu görülmektedir. Ancak sahip olduğu bu yüksek sertlik değerine rağmen alüminanın kırılma tokluğu değeri sınırlıdır. İttriya ile tetragonal fazda stabilize edilen zirkonya (Y-TZP) hemen hemen alüminadan iki kat daha fazla kırılma dayanımına sahiptir [9].

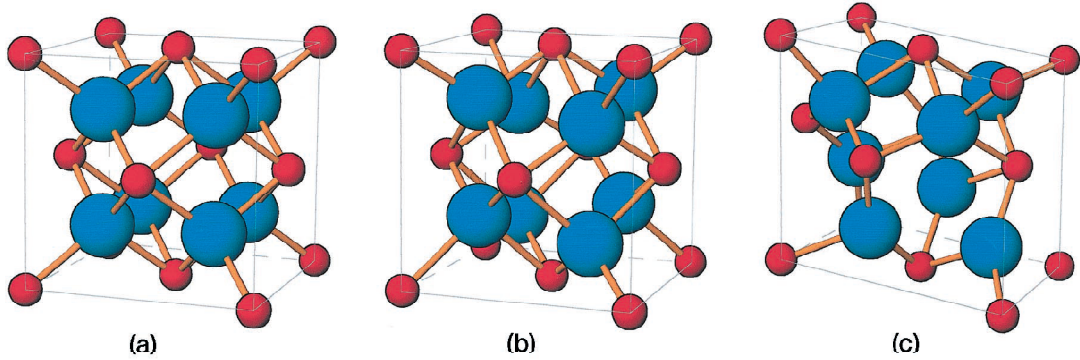
Son zamanlarda zirkonya takviyeli alümina seramikleri (ZTA) mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Zirkonya ilavesi ile tokluk ve dayanım ($K_{IC}=5-8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $\sigma_b=500-1300 \text{ MPa}$) artmaktadır. Bu seramiklerin yüksek elastisite modülü (320-370 GPa), yüksek sertlik (16-19 GPa) ve düşük yoğunluk (2-4 gr/cm³) değerlerinden dolayı, birçok teknik uygulamada (kesme parçaları) kullanılması mümkündür [8].

Alümina matriksli seramiklerin yoğunlaştırma işlemi için zirkonyanın matriks içerisine sinterleme katkısı olarak katılması uzun yıllardır çalışılan konular arasındadır. Ancak zirkonya partiküllerinin alüminaya tokluk kazandırması için yapılan çalışmalar yeni olup az miktarlarda zirkonyanın katılması ile sinterleme esnasında katı çözelti oluşturularak yoğunluğun artması sağlanır [10].

Alümina biyoseramikleri saf alüminyum oksit halinde, zirkonya biyoseramikleri ise itriya, kalsiyum oksit veya magnezyum oksit ilavesi ile kısmen stabilize edilmiş haldedir. Alümina ve zirkonya, yüke maruz kalan sert dokuların yerine diş hekimliğinde ve cerrahide implant malzeme olarak kullanılırlar.

3. ZİRKONYA (ZrO_2)

Zirkonya (zirkonyum oksit, ZrO_2), 1892 yılında Hussak tarafından Brezilya’da keşfedilmiştir. Zirkonya, refrakter özelliğinden dolayı (ergime noktası 2680°C) uzun zamandır seramik malzeme olarak kullanılmaktadır. Saf zirkonyanın üç poliformu bulunmakta olup hemen hemen aynı kimyasal kompozisyona sahip üç kristal yapıdadır (Şekil 3.1). Bu kristal yapıların varlığı sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Atmosferik basınç altında 2360°C ’nin üzerinde zirkonya kübik yapıdadır. Bu sıcaklığın altında ise tetragonal formda bulunmakta olup 1200°C ’ye kadar bu yapısını korur. 1100°C ’nin altında ise tamamen monoklinik yapı elde edilir [11].



Şekil 3.1 : a) kübik yapı (c- ZrO_2), b) tetragonal yapı (t- ZrO_2), c) monoklinik yapı (m- ZrO_2), zirkonyanın kristal yapıları.

Zirkonyanın monoklinik fazdan tetragonal faza dönüşümü difüzyonsuz gerçekleşen bir olay olup, çelikteki martensit oluşumuna benzer bir hızda gerçekleşmektedir. Garvie, bu dönüşümün tersinir olup, tane boyutuna bağlı olarak ince taneli zirkonyanın iri taneliye göre daha düşük sıcaklıklarda dönüşüme uğradığını bildirmektedir. Soğutma sırasında tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm % 3-5’ lik bir hacim artışı ile gerçekleşmektedir. Bu olayın seramik malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmede kullanılabileceğini ilk kez Garvie ve arkadaşları önermişlerdir [11].

3.1 Zirkonya'nın Toklaştırma Mekanizmaları

3.1.1 Dönüşüm Toklaştırması

Seramik malzemelerin kırılma tokluğunu artırmak için dört yöntem mevcuttur:

1. En basit yöntem hataların sayılarını ve boyutlarını azaltmaktır. Bu seramik üretimindeki proses parametrelerinde daha dikkatli olunması ile sağlanabilir.
2. Çok kristalli seramiklerde uygulanan bir diğer yöntem tanelerarası fazın özelliklerini geliştirmektir. Bu malzemeler, seramik olmayan tane sınırı malzemesi ile seramik ana fazın tanelerinden oluştuğundan, tane sınırı malzemesini geliştirerek bütün malzemenin özelliğini geliştirmek mümkündür. Nikel veya kobaltla bağlanmış seramik volfram karbür bu tür malzemelere bir örnektir.
3. Kırılma tokluğunu artırmanın bir diğer yöntemi, seramik-seramik karma yapısını oluşturmaktır. Seramik viskerler veya tanecikler seramik ana faza katılarak dayanım ve toklukta artma sağlanır. Bu yöntem ilerlemekte olan çatlağa fiziksel engel oluşturmak esasına dayanır. Çok kristalli malzemenin çok daha yüksek çekme dayanımına sahip olan viskerler ilerleyen çatlağa iyi bir engel oluştururlar.
4. Seramik ana faza katılan zirkonya, dönüşüm toklaştırması özelliği ile kırılma tokluğunu artırmada önemli rol oynar.

Dönüşüm toklaştırmasının mekanik özellikleri geliştirmesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır:

Bunlar mikro çatlak oluşumu (microcracking) ve gerilim yolu ile dönüşüm toklaştırması (stress induced transformation toughening) mekanizmalarıdır [12].

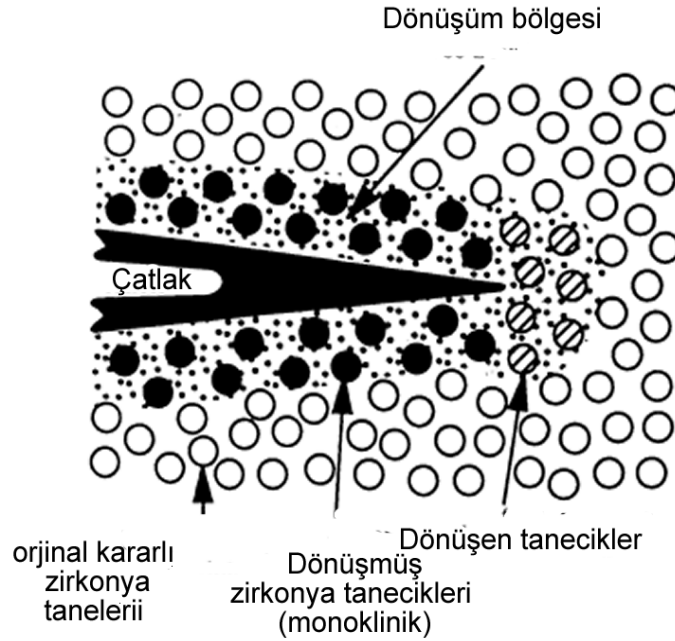
3.1.2 Mikroçatlak Oluşumu Yoluyla Dönüşüm Toklaştırması

Malzeme içinde ilerleyen bir çatlak ucunda bulunan mikro çatlaklar çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak malzemenin tokluğunu artırırlar [9]. Seramik bir ana faz içerisinde (kübik zirkonya, alümina, mullit ve diğer seramikler gibi) dağılmış halde bulunan zirkonya taneleri dönüşüm sıcaklığının altına soğutulduğunda %3-5' lik bir hacim artışına uğrarlar.

Bu olayın gerçekleşmesi için zirkonyanın tane boyutunun belli bir değerde olması gerekmektedir. Bu değerin altında dönüşüm olamayacak, üstünde ise ani dönüşüme uğrayacaktır. Zirkonyanın kritik tane büyüklüğü, ana fazın bileşimi (kübik fazı kararlı hale oksitler gibi) parametreler ile yakından ilgilidir [12].

3.1.3 Gerilim Yolu İle Dönüşüm Toklaştırması

Zirkonya sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1100°C civarında tetragonalden monoklinik faza dönüşümün olması gerekmektedir. Eğer zirkonya taneleri 0,5µm'den küçükse veya taneler üzerinde ana fazdan gelen sınırlayıcı bir baskı (constraining pressure) mevcut ise zirkonya taneleri dönüşüme uğramadan yarı kararlı tetragonal fazda kalırlar. Bu yarı kararlı zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümü gerilim yolu ile dönüşüm olarak kabul edilmektedir. Eğer gerilim altında bir çatlak oluşturulursa, çatlak etrafında ve özellikle ucunda bir gerilim alanı oluşur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : Çatlağın gerilim alanındaki zirkonya tanelerinin gerilim yolu ile dönüşümü [11].

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

dönüşümü sağlarlar [12]. Bu sırada görülen hacimce genleşme, ana basma gerilimi ile birlikte martensitik reaksiyona neden olur. Bu olay çatlak çevresinde meydana geldiğinden, çatlağın seramik malzeme içersinde ilerlemesini sağlamak için ilave enerji gerekmektedir. Bu durum malzemenin tokluğunun ve dayanımının artmasına neden olmaktadır.

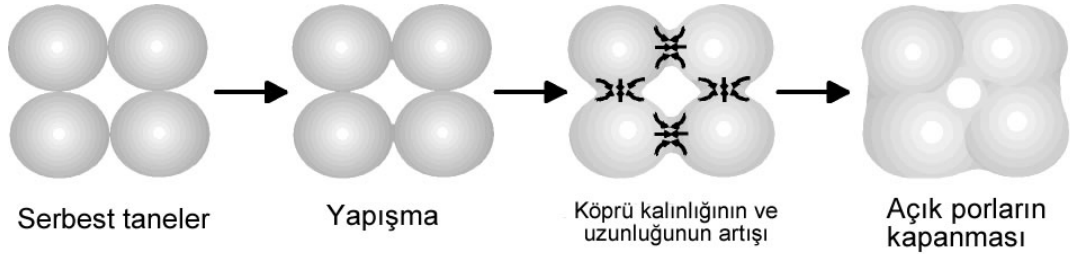
3.1.4 Baskı Gerilim Yüzey Tabakası

Zirkonya ile toklaştırılmış seramiklerin tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşümünün yarattığı gerilmeleri serbest yüzeyde karşılayan hidrostatik bir baskı olmaması yüzeyde baskı gerilimli bir tabakanın oluşmasına yol açmaktadır. Yüzey taşlaması işlemi yarı kararlı tetragonal zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümünü ilerletmede etkili bir rol oynamaktadır. Çünkü taşlanan yüzeyin altında 10-100 μm derinlikte baskı gerilimi oluşmakta, bu baskı gerilimi seramikte ana fazın kırılma dayanımının iki katına kadar varan bir dayanım artışı sağlayabilmektedir. Dayanımın artışı yüzey tabakası kalınlığına ve dolayısıyla yüzey parlatma işleminin ağırlığına bağlıdır. Maksimum faydanın sağlanabilmesi için baskı gerilimli yüzey tabakası kalınlığı kritik hata boyutundan geniş fakat seramiğin kesitine göre nispeten daha dar olmalıdır [12].

4. SİNERLEME

Sinterleme, parçacıkların birbirine bağlanmasını sağlayarak önemli ölçüde mukavemet artışına ve özelliklerin iyileşmesine sebep olan ısıtma işlemidir. Sinterleme genel olarak parçada partiküller arasında bağ oluşturarak mukavemetin ve yoğunluğun artmasını, porozitenin azalmasını sağlayan bir ısıtma işlemi olarak tanımlanabilir. Sinterleme genellikle ergime noktasının altında gerçekleşmektedir. Sıcaklığın artması ile toz kütesinin sertliği artarken gözenekliliği azalır.

Sinterleme sırasında yayınma hızlandığından birbiri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom yayınması sonucu tozlar birbirine aralarında boyun oluşturarak kenetlenirler. Böylece, gözenek miktarı azalır ve yoğunlaşma sağlanır. Bu esnada gözeneklerin şekilleri küreselleşir. İdeal bir sinterleme sonunda gözenek tamamen ortadan kalkar ve malzeme pekişmiş bir kütle haline gelir. Sinterleme aşamaları Şekil 4.1’de görülmektedir [13].



Şekil 4.1 : Sinterleme sırasında tane büyümesinin şematik gösterimi

Sinterleme, gözenekli yapıda bir form (şekil) kazandırılmış tozların spesifik yüzey alanının küçülmesi partikül temas noktalarının büyümesi ve buna bağlı olarak gözenek şeklinin değişmesine ve gözenek hacminin küçülmesine neden olan ısıtma işlemi olarak aktive edilmiş malzeme taşınımı olayı olarak tanımlanabilir. Diğer bir ifade ile sinterleme toz kütesinin veya gözenekli yapıda sıkıştırılmış toz parçalarının özelliklerinin gözeneksiz yapıya sahip malzeme özelliklerini değiştirmek için yapılan bir ısıtma işlemi olarak tanımlanabilir. Sinterleme mekanizması tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve atomların yayınması (yüzey ve hacim) ile viskoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Sinterlemeyi sağlayan itici güç, serbest yüzey enerjisindeki azalmadır. Sinterleme ile

tam yoğunlaşmanın sağlanması değişik şekillerde yapılabilir [14]. Sinterleme ile densifikasyonun sağlanma yöntemleri Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 : Sinterleme mekanizmaları

Sinterleme tipi	Taşıyım mekanizması	İtici enerji
Buhar fazı	Buharlaşıma/süblimasyon	Buhar basıncındaki fark
Katı hal	Yayınma	Serbest enerjideki fark
Sıvı faz	Viskoz akış, yayınma	Yüzey gerilmesi, kapiler basınç
Reaktif sıvı	Viskoz akış, yayınma	Yüzey gerilmesi, kapiler basınç

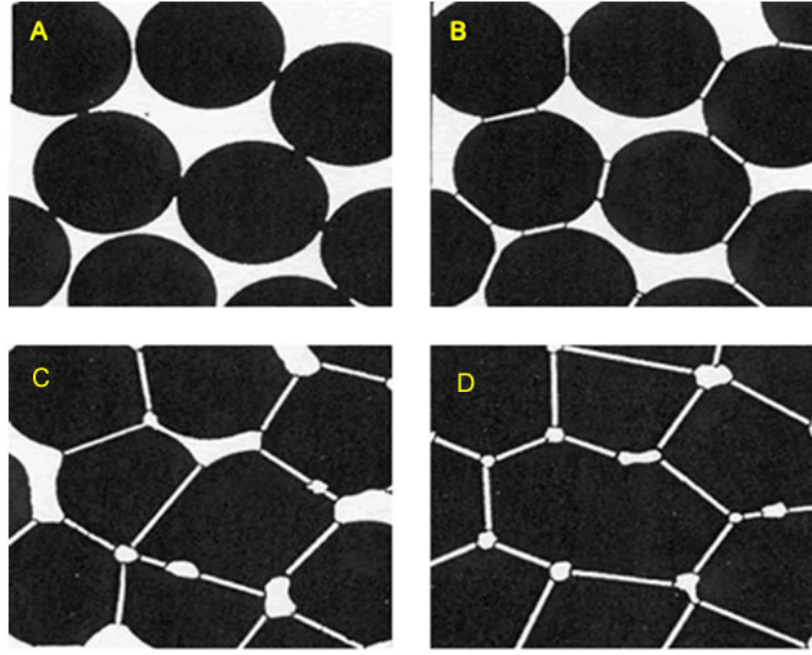
4.1 Katı-Hal Sinterlemesi

Sinterlemenin itici gücü yüzey enerjisinin azaltılmasıdır. Rastgele atom hareketleri sırasında, atom hareketleri sırasında, atomlar mikroyapıdaki boşlukları doldururlar

Ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta katı haldeki atomik taşınma ile tanecikler arasında bağ oluşma işlemine katı hal sinterlemesi denilmektedir. Katı hal sinterlemede, sinterlemeye neden olan itici güç sistemin serbest enerjisinin azalmasıdır [13].

Sinterleme esnasında birbiri ile temas halinde olan iki parçacığı ele alırsak, ham parça içinde her bir parçacık üzerinde bu tür birçok temas noktası vardır. Sinterleme işlemi ilerledikçe birbirine temas eden parçacıklar arasındaki bağ büyür ve birleşir. Her temas noktasında bir tane sınırı büyür ve katı-buhar ara yüzeyinde yerini alırlar. Uzun süre sinterleme iki parçacığın tamamen birleşerek çapı başlangıç noktasının 1,26 katı olan tek küresel parçacık oluşturmaya yol açar.

Sinterlemenin ilk aşaması, her parçacık üzerinde birkaç noktada boyun büyümesi ile tanımlanır, fakat boyunlar birbirinden bağımsız olarak büyür. Bu durum Şekil 4.2’de gösterilmiştir [13].



Şekil 4.2 : Sinterleme aşamaları

Sıkıştırma olmadan parçacıklarda temas küçük noktalar ile başlar. Başlangıçta gözenekler düzensiz ve köşeli şeklindedir. Boyun zamanla dış bükey bölgedeki atomlar tarafından bir içbükeyliği temsil eder. Boyun büyüdükçe kavis azalır ve işlem yavaşlar [13]

Sinterlemenin ara aşamasında gözenekler yuvarlaklaşır, boyunlar birbiri ile etkileşecek ve örtüşecek ölçüde büyümüş haldedir. Sinterlemenin ilerlemesiyle taneler büyür ve gözenekler küçülür. Sinterlemenin son aşamasında gözenekler kapalı ve küreseldir [13].

4.2 Sıvı-Faz Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesi sırasında sıvı bir faz sinterleme sıcaklığında katı bir toz kümesiyle aynı anda bulunur. Bu durum özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterlenmesinde görülür. Genellikle sıvı faz, sinterleme esnasında parçacıklar arası bağ oluşumunu arttırır. Katı parçacıklar arasındaki sıvı faz tarafından meydana getirilen yayınımdan ötürü, kimyasal homojenleşme sıvı faz sinterlemesi sırasında daha hızlıdır. Sıvı faz sinterleme için minimum gerekli şartlar şunlardır;

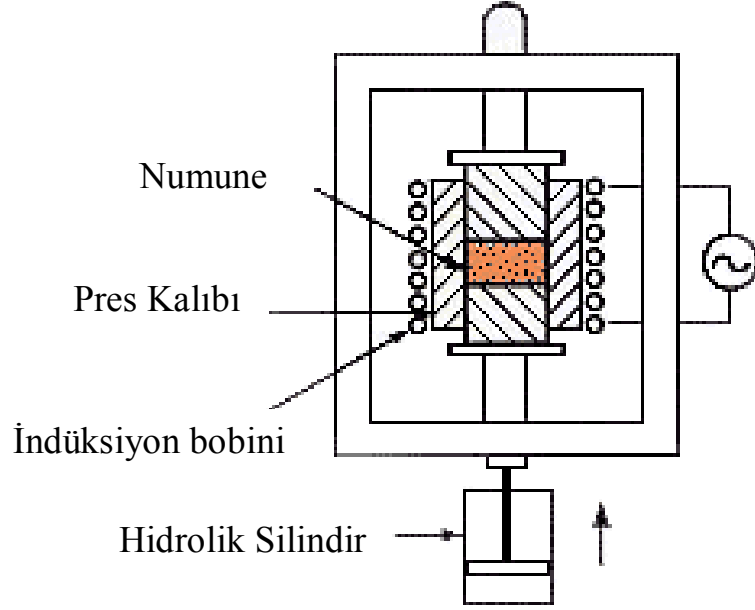
- a- Düşük ergime sıcaklığına sahip bir sıvı
- b- Katının bu sıvı içerisinde çözünürlüğü
- c- Katı tanelerin sıvı tarafından ıslatılmalarıdır [13].

Sinterleme mekanizması tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve atomların yayınması (yüzey ve hacim) ile viskoz akışı kapsar. Sıvı-faz sinterlenmesinde sıvı fazın miktarı en azda tutulur ve miktarı hiçbir zaman %20'yi geçmez. Sıvı fazın ıslatma açısı sinterlemeye etki eden önemli bir parametre olup bu proseste ıslatma açısının mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir. Sıvı-faz sinterlenmesinde seramik tozlarının düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür. Buna mukabil, sıvı faz sinterlenmesi ile üretilmiş malzemeler yüksek sıcaklıklarda kullanılmaya elverişli değildir. Bu nedenle refrakter özellikler aranmayan örneğin elektronik seramiklerin üretimi için uygun bir yöntemdir [13].

4.3 Basınç Yardımı İle Sinterleme Yöntemleri

4.3.1 Sıcak Pres (HP)

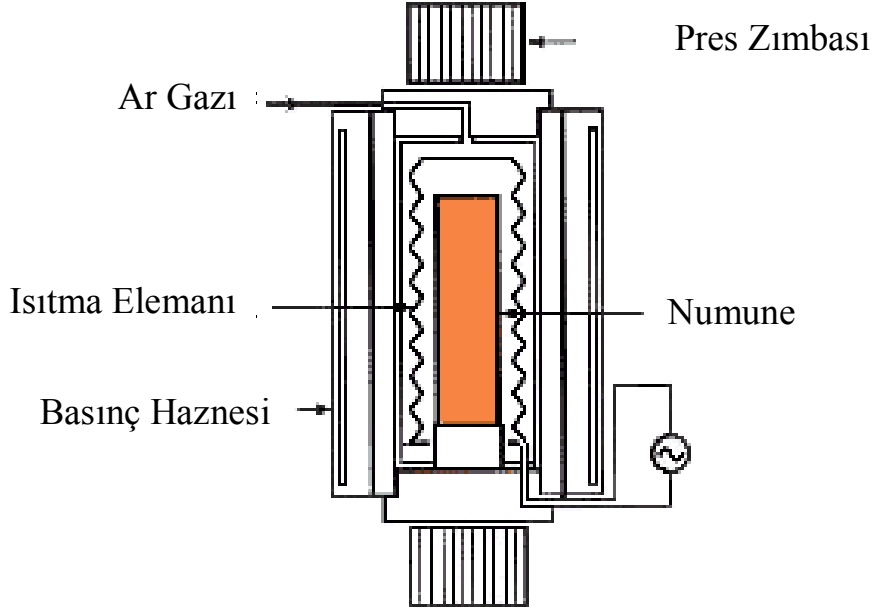
Sıcak presleme, gerilme destekli yoğunlaşmanın bir ifadesidir. Kalıpta yapılan sıkıştırmaya benzer bir şekilde sıcak preslemede Şekil 4.3'de gösterildiği gibi tek eksenli sıkıştırma uygulanarak bir kalıp içinde yapılır. Sıcak presleme sırasında ilk yoğunlaşma, parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve parçacık temas noktalarındaki plastik akış ile olur. Sıcaklık kritik bir faktördür ve küçük tane boyutları yoğunlaşmaya yardımcı olur. Sıcak presleme, kalıpla sıkıştırmaya oranla daha yavaştır. Büyük ısı kütlelerden dolayı döngü zamanı saatler ile ölçülür. En yüksek sıcaklık kalıp malzemesine bağlıdır ve 2200°C'ye kadar olabilir. Uygulanan en yüksek basınç ise 50 MPa'ya kadar çıkar. Parçanın kirlenmesini azaltmak için çoğunlukla işlem ortamı olarak vakum seçilir [13].



Şekil 4.3 : Tek eksenli preslemenin şematik görünüşü.

4.3.2 Sıcak İzostatik Pres (HIP)

Tozları tam yoğunlukta sıkıştırmanın yaygın bir yolu çoğunlukla HIP olarak kısaltılan sıcak izostatik preslemedir. Basıncı tek eksen üzerinden uygulayan sıcak presleme ve kıvılcımlı sinterlemenin aksine, sıcak izostatik presleme basıncı bütün yönlerden aynı anda uygular. HIP’de 2200°C’ye kadar sıcaklıklar ve uygulanan basınç 150-200 MPa’dır ve bu değer sıcak preste uygulanan basınç değerlerine (20-50 MPa) göre daha fazladır. Ancak kinetik veri HIP’de kolayca elde edilemez. Çoğu seramik için veri son yoğunluğa sahip değerlerle kısıtlanmıştır. Bu değerler belirli bir zaman aralığında izotermal sıcaklıkta ve belirli bir basınçta alınır. [13].



Şekil 4.4 : Sıcak izostatik preslemenin şematik gösterimi

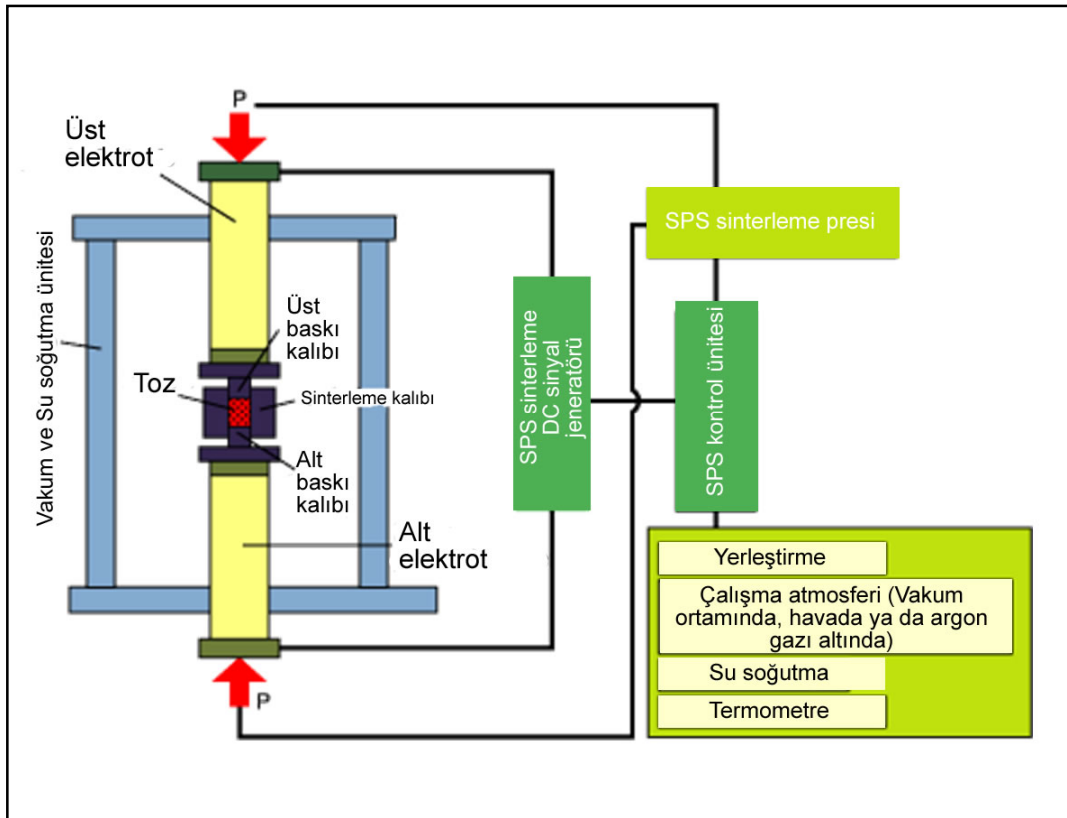
4.3.3 Spark Plazma Sinterleme (SPS)

Spark plazma sinterleme, metallerin, seramiklerin ve kompozitlerin üretimi için kullanılabilen yeni bir toz sinterleme yöntemidir. Bu proses kısa zamanda tam yoğunlaşma gerçekleştirmek için uygulanan eksensel mekanik basınç ile hızlı ısıtma sağlamak için numune/ kalıp /baskı düzeneğinden geçen elektrik akımı kullanılır. Toz karışımı grafit kalıp/baskı düzeneğine yüklenir. Kalıp ve baskılar için grafit kullanımı 100 MPa'ya kadar sinterleme sırasında uygulanabilen maksimum basıncı sağlar. Elektriksel olarak iletken olmayan tozlar için ısıtma kalıp ve punçlardan ısı transferi ile sağlanır. İletken olan tozlarda ısı joule ısısına bağlı olarak direkt olarak üretilir [13].

1960'ların başlarında elektriksel deşarj (electro discharge) prensibine dayalı üç sinterleme prosesi geliştirilmiştir. Bunlar, Spark Plazma Sinterleme (SPS), Plazma Etkin Sinterleme (PAS) ve Elektrokonsolidasyondur. Bu üç proste de, sıcak preste olduğu gibi tozlar bir kalıp içerisine yerleştirilir ve sinterleme boyunca dik kuvvetlerle basınç uygulanır. Ancak geleneksel yöntemlerde kullanılan dış ısıtma kaynağı yerine elektrik akımı kullanılarak kalıp içerisindeki numunenin içerisinden akım geçirilir. Böylece kalıplar ısıtma kaynağı gibi davranarak numunenin hem içeriden hem de dışarıdan ısınması sağlanır. SPS prosesinde sinterlemenin başlangıcından sonuna kadar darbeli doğru akım kullanılırken, PAS prosesinde

darbeli doğru akım sinterlemenin başlangıcında yani oda sıcaklığında kısa bir süreliğine uygulanmaya başlanıp daha sonra devamlı doğru akım uygulanır. Elektrokonsolidasyon prosesinde ise güç kaynağının tipine göre çeşitli akım türleri kullanılır. Spark plazma sinterleme (SPS) yeni bir teknik olup hızlı ısıtma ve soğutma oranları ile sinterleme yapılmaktadır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda (sıcak prese göre birkaç yüz derece daha az) tamamen yoğun numuneleri çok kısa sürelerde elde etme imkanı sunar. Son yıllarda seramikler, kompozitler, metaller ve alaşımları SPS prosesi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. SPS ve diğer proses tekniklerinde doğru akım ve iletken kalıplar kullanılır [15].

Bu proses ile tamamen yoğun numune elde etmenin nedeni şu dört faktör ile açıklanır. (i) Hızlı ısı transferi; (ii) sıcak preslerde olduğu gibi mekanik basıncın uygulanması, (iii) hızlı ısıtma ve soğutma oranlarının kullanılması, (iv) darbeli doğru akımın kullanılması ile numunelerin elektrik alana maruz kalması [15].



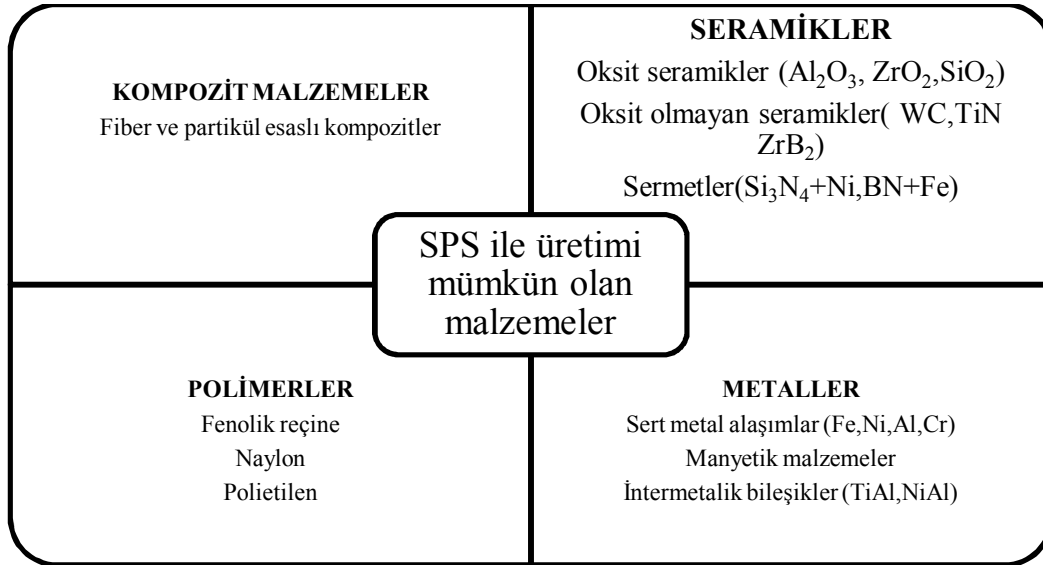
Şekil 4.5 : SPS sisteminin şematik gösterimi

Sinterleme sırasında basınç uygulanmasının nedeni difüzyon sırasında porların kapanmasıdır. Bu prosesler sırasında kalıptan numuneye olan ısı transferi üst

düzeydedir. Bunun nedeni kalıbın ısı kaynağı gibi davranmasıdır. Böylece gerekli termal enerji numuneye efektif olarak transfer edilmektedir [15].

Yüksek yoğunlaşma oranları doğru akımın darbeli olarak kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Darbeli akımlar toz taneleri arasında spark ve hatta plazmanın oluşmasına neden olmaktadır. Sinterlemenin başlangıç aşamasında spark veya plazma ile oluşan akım boşalmaları tozların yüzeyindeki CO₂ ve H₂O gibi absorbe olmuş yapıların uzaklaşmalarını sağlar. Temizlenmiş ve aktive edilmiş yüzeyler tane sınırlarının difüzyonunu kolaylaştırır [16]. SPS sistemi ile üretimi mümkün olan malzeme grupları Şekil 4.6’ da verilmektedir.

Şekil 4.6 : SPS sistemi ile üretimi mümkün olan malzeme grupları



5. ALÜMİNA ESASLI ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) KOMPOZİTLERİN GELİŞİMİ

Alümina-zirkonya seramik kompozitler ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar bu malzemelerin, mükemmel dayanımları ve toklukları nedeniyle; kesme aletleri, aynı zamanda alümina-zirkonya kompozitleri biyouyumluluğu, yüksek tokluk ve eğme dayanımı gibi sahip olduğu mekanik özelliklerden dolayı biyomalzeme uygulamaları için oldukça iyi bir adaydır.

Chevalier raporunda, 1600°C 'de 2 saat boyunca hacimce % 7 ve % 40 arası değişen 3-YSZ içeriğine sahip $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3YSZ}$ kompozitlerini hava ortamında sinterleyerek üretmişler ve kompozitlerin biyomedikal uygulamalar için yaşlandırma özelliklerini ve yaşlandırma sonrası mikroyapı incelemesi bakımından değerlendirmişlerdir. Hacimce %20'den fazla olan alümina kompozitlerinde yaşlandırma sonrası yüzey bozunmalarının arttığı gözlenmiştir [17].

Aza ve çalışma grubu, hacimce % 0-15 ZrO_2 içeren alümina kompozitlerini 200 MPa izostatik preste şekillendirdikten sonra 1550°C 'de 2 saat hava ortamında sinterlemişlerdir. Hacimce % 10 ZrO_2 içeren alümina kompozitlerinde $5,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ civarında kırılma tokluğu ve 1530 HV sertliği olan kompozitler üretmişlerdir. Sinterleme şartları ve toz şekillendirme yöntemleri kompozitlerin mekanik özelliklerini etkilemektedir [18].

Moraes ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ağırlıkça % 5 ile % 80 oranında zirkonya içeren alümina-3Y-TZP kompozitlerinin mekanik özelliklerinin seramik destek malzeme olarak araştırılması amaçlanmıştır. Kompozitler 55 MPa basınç altında preslenerek $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında sinterlenerek üretilmişlerdir. Ağırlıkça %80 zirkonya içeren kompozitlerde eğme dayanımı 755 MPa olarak ölçülmüş, saf alüminaya göre (396 MPa) daha yüksek dayanım elde edildiği rapor edilmiştir. Zirkonyanın katılmasıyla saf alüminanın kırılma tokluğu $4,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'den % 10 (ağ) Y-TZP ilavesiyle $4,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'ye artış gözlenmiştir [10].

Kim ve çalışma grubu hacimce $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZrO}_2$ kompozisyonun, % 3 mol itriya ilaveli zirkonya ile % 8 mol itriya stabilize zirkonya (8YSZ) ilavesi ile 2 farklı türde zirkonya ilavesini yüksek-frekanslı indüksiyon ısıtma (HFIHS) üreterek mekanik

özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır. Alümina-3Y-TZP numunelerinde en yüksek sertlik(18 GPa)ve kırılma tokluğu ($6,8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) elde edildiği yapılan çalışmada rapor edilmiştir [20].

R.V. Mangalaraja ve arkadaşları farklı konsantrasyonlarda seryum oksit ilavesinin alümina-zirkonya kompozitlerinin özellikleri üzerine olan etkisini incelemişlerdir. % 1-5 CeO_2 ilaveli $90\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10ZrO_2 seramiklerini 200 - 500 kg/cm^2 arası basınç uygulayarak şekillendirip 1560°C 'de açık atmosferde sinterlenmiştir. Üretilen seramiklerde tam yoğunluk sağlanamamış yapıda % 4 ile 7 arasında porozite olduğu rapor edilmiştir. % 3 ve 5 seryum oksit içeren numunelerin sertlik değerlerinin $13,8 \text{ GPa}$ dan $12,9 \text{ GPa}$ değerine düştüğü yapılan çalışmada rapor edilmiştir [21].

Önceden yapılmış çalışmalar alümina-zirkonya kompozitlerinin geleneksel yöntemlerle daha uzun sürelerde ve daha yüksek sıcaklıklarda üretildiğini göstermektedir. Yapılan bu çalışma alümina, alümina-zirkonya ve seryum oksit katkılı alümina-zirkonya kompozitlerinin yeni bir sinterleme tekniği olan spark plazma sinterleme yöntemi ile daha kısa sürelerde üretilmesi ve CeO_2 ilavesinin, kompozitlerin mikroyapı ve mekanik özellikleri (Vickers mikrosertlik, kırılma tokluğu) üzerine etkisi incelenmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$,%3 ile 5 CeO_2 ilaveli $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ kompozitler spark plazma sinterleme prosesi ile üretilmişlerdir. Spark plazma sinterleme prosesiyle üretilen kompozitlerin üretilen kompozitlerin densifikasyon davranışları belirlenmiş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilerek, yoğunluk, mikrosertlik (Vickers) ve kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir.

6.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ kompozitleri için hazırlanan başlangıç tozları Çizelge 6.1’de verilmiştir. Bunlar Al_2O_3 (Baikowski SM8), %3 mol itriya içeren ZrO_2 (Tosoh grade TZ-3Y) ve CeO_2 (Merck) tozlarıdır. Yüksek saflıktaki bu tozlar ürün özelliklerini geliştirmek için seçilmiştir.

Çizelge 6.1 : Deneylerde kullanılan başlangıç tozları

Malzeme	Tedarikçi	Saflık	Tane boyutu
Al_2O_3	Baikowski grade SM8	%99,9	164,5-195,7 nm
ZrO_2	Tosoh grade TZ-3Y	%99,9	58,2-67,6 nm
CeO_2	Merck	%99,9	0,3-0,5 μm

6.2 Toz Hazırlama

Sinterlenmiş alümina esaslı seramiklerin özellikleri başlangıç tozlarının özelliklerine ve toz hazırlama tekniklerine bağlıdır. Homojen bir karışım oluşturulabilmesi için Al_2O_3 - 3Y-TZP ve CeO_2 katkılı tozlar etanol ilavesi ile farklı boyutlarda itriya stabilize (YSZ) zirkonya bilyeler kullanılarak 24 saat süreyle bilyalı değirmende öğütülmüştür (Şekil 6.1). Öğütme sonrası tozlar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda kurutulmuştur.



Şekil 6.1 : Tozların karıştırıldığı düzenek.

6.3 Spark Plazma Sinterleme

Sabit sıcaklık altında yapılan sinterleme işlemlerinin aksine, spark plazma sinterleme metoduyla üretilen Al_2O_3 , hacimce %90 Al_2O_3 -%10 ZrO_2 , %80 Al_2O_3 -%20 ZrO_2 , %70 Al_2O_3 -%30 ZrO_2 ve ağırlıkça % 3 ile 5 CeO_2 katkılı alümina-zirkonya kompozitleri 40 MPa sabit basınç altında, akım manuel ayarlanarak gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde, çekilme eğrisi takip edilerek, çekilmenin sonra erdiği sıcaklık esas alınarak sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sıcaklığında 300 sn beklenmiştir. Bu kompozitlere ait sinterleme parametreleri ve sinterleme sıcaklıkları Çizelge 6.2’de verilmiştir. Sinterleme işlemleri maksimum 20.000A akım olan Şekil 6.2’de görülen SPS-7.40 MK-VII, SPS Syntex Inc. Spark plazma sinterleme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemlerinin ısıtma hızı yaklaşık olarak $1.7^\circ\text{C}/\text{sn}$ dir.



Şekil 6.2 : Spark plazma sinterleme sistemi

Çizelge 6.2 : Kompozitlerin bileşim ve sinterleme sıcaklıkları

Kompozit Bileşimi	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Kompozit Bileşimi	Sinterleme sıcaklığı (°C)
100Al ₂ O ₃	1350	80Al ₂ O ₃ + 20ZrO ₂ +3CeO ₂	1330
90Al ₂ O ₃ + 10ZrO ₂	1460	80Al ₂ O ₃ + 20ZrO ₂ +5CeO ₂	1440
90Al ₂ O ₃ + 10ZrO ₂ +3CeO ₂	1400	70Al ₂ O ₃ + 30ZrO ₂	1400
90Al ₂ O ₃ + 10ZrO ₂ +5CeO ₂	1440	70Al ₂ O ₃ + 30ZrO ₂ +3CeO ₂	1400
80Al ₂ O ₃ + 20ZrO ₂	1380	70Al ₂ O ₃ + 30ZrO ₂ +5CeO ₂	1400

6.4 Numune Hazırlama

Sinterleme işleminden sonra numuneler 10 mm x 15 mm boyutlarında kesilmiştir. Malzemenin yüzey durumu mekanik özellikleri etkileyen önemli bir parametre olduğundan kesme işlemini zımparalama ve parlatma işlemleri takip etmiştir. Kesilen numuneler 500 - 2500 mesh aralığındaki SiC zımpara kağıtlarında zımparalanmıştır. Daha sonra 1 μm 'lik elmas pasta ile parlatılmıştır.

6.5 Yoğunluk Ölçümü

Kompozitlerin yoğunluk ölçümleri Archimedes metoduna göre yapılmıştır. Yoğunluk ölçüm düzeneği Şekil 6.3'de gösterilmiştir.



Şekil 6.3 : Yoğunluk ölçüm düzeneği

6.6 X Işını Difraksiyon Analizi

SPS yöntemi ile sinterlenmiş kompozitlerin X-Işını Difraksiyonu (XRD Analizleri) Rigaku Miniflex XRD cihazında (Şekil 6.4) gerçekleştirilmiştir. X-Işını Difraksiyonu verileri Cu K α (30 kV hızlandırma potansiyeli, 15 mA katot akımı) radyasyonu kullanılarak 10-80° arasındaki değerlerde 2°/dakika hızla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4 : X-ışını difraktometresi

6.7 Mikroyapı Karakterizasyonu

Mikroyapı karakterizasyonu için numunelerin kırık yüzey görüntüleri alan emisyonlu tarama elektron mikroskopunda (FE-SEM; JEOL JSM 7000F - Şekil 6.5) incelenmiştir.



Şekil 6.5 : Taramalı elektron mikroskobu

6.8 Sertlik ve Kırılma Tokluk Ölçümü

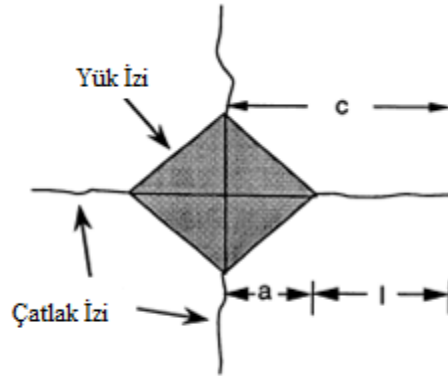
Kompozitlerin sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri için Leica VMHT MOT markalı (Şekil 6.6) yük ağırlığı 2 g ile 2 kg arasında değişmekte olan mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. Mikrosertlik ölçümleri 1000 gf yük altında, kırılma tokluğu ölçümleri

ise 2000 gf yük altında 12 saniye boyunca gerçekleştirilmiştir. Her numuneden sertlik için en az 10, kırılma tokluğu ölçümü için en az 5 ölçüm alınmıştır.



Şekil 6.6 : Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı

Sertlik değeri izin köşegen uzunluğu ölçümü ile kırılma tokluğu değeri ise radyal çatlak izi ile belirlenmektedir. Oluşturulan izin uzunlukları belirlenerek kırılma tokluğu değerleri hesaplanır. Anstis eşitliği [10] kırılma tokluğunu hesaplamak için kullanılır. (Şekil 6.7).



Şekil 6.7 : Vickers sertlik izinin şematik gösterimi [20].

$$K_{IC} = k \times \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \times \left(\frac{P}{C^{1,5}} \right)$$

k geometri sabiti (0,016±0,04), P uygulanan yük, E kompozitin elastisite modülü, H Vickers sertlik değeri ve c ortalama çatlak boyunun yarısını temsil etmektedir.

7. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1 Kompozitlerin Yoğunluk Değerlerinin ve Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi

Kompozitlere ait teorik yoğunluk ve sinterleme sonrası ölçülen relatif yoğunluk değerleri Çizelge 7.1’ de verilmiştir

Çizelge 7.1 : Kompozitlere ait teorik yoğunluk ve sinterleme sonrası ölçülen relatif yoğunluk değerleri.

Kompozit Bileşimi	Teorik Yoğunluk (gr/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)
100Al ₂ O ₃	3,97	99,8
90Al ₂ O ₃ -10ZrO ₂	4,17	99,7
90Al ₂ O ₃ -10 ZrO ₂ -3CeO ₂	4,22	99,0
90Al ₂ O ₃ -10 ZrO ₂ -5CeO ₂	4,26	98,6
80Al ₂ O ₃ -20ZrO ₂	4,38	99,6
80Al ₂ O ₃ -20 ZrO ₂ -3CeO ₂	4,44	98,6
80Al ₂ O ₃ -20 ZrO ₂ -5CeO ₂	4,46	99,1
70Al ₂ O ₃ -30ZrO ₂	4,59	99,0
70Al ₂ O ₃ -30ZrO ₂ -3CeO ₂	4,46	99,6
70Al ₂ O ₃ -30ZrO ₂ -5CeO ₂	4,68	99,3

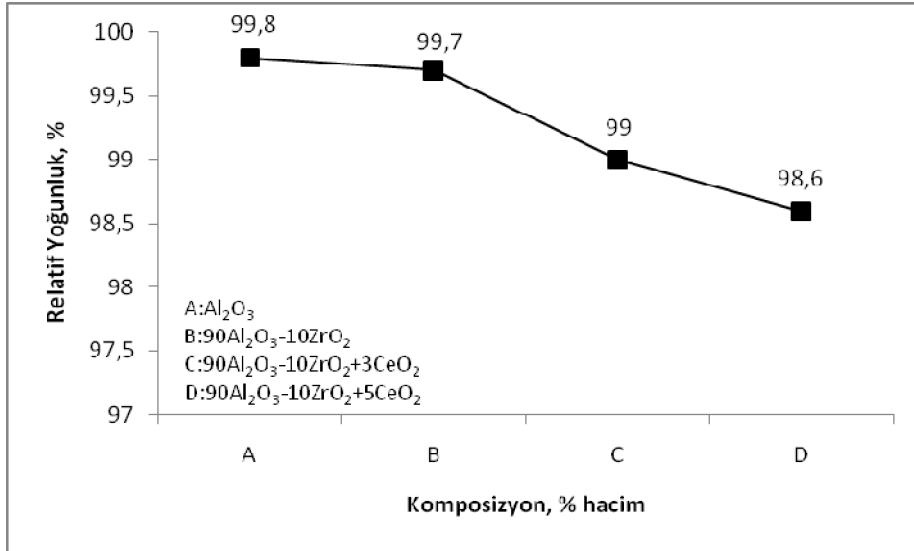
Seryum oksit ilaveli Al₂O₃–ZrO₂ kompozitlerinin relatif yoğunluk değerlerinin %98,6 ile %99,6 arasında değiştiği gözlenmiştir. Saf Al₂O₃ ve seryum oksit içermeyen Al₂O₃–ZrO₂ kompozitleri için relatif yoğunluk değerleri ise %99 ile %99,8 arasında ölçülmüştür.

Saf alümina, $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$ ve %3 ile 5 CeO_2 içeren bileşimlere ait relatif yoğunluk değerleri Şekil 7.1’de gösterilmiştir. Seryum oksit miktarının artışı ile kompozitlerin relatif yoğunluk değerlerinde % 1,2’lik azalma gözlenmiştir (Şekil 7.1).

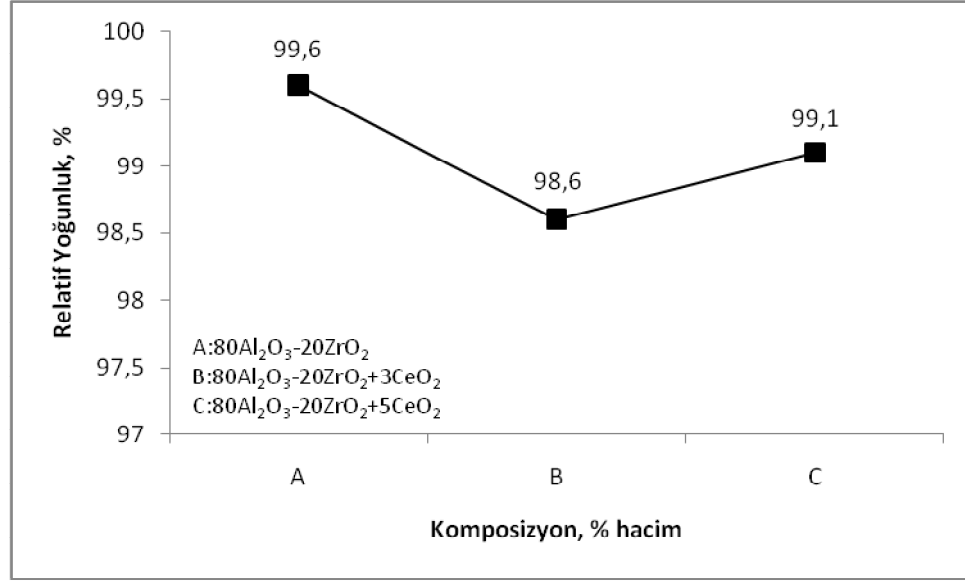
$80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZrO}_2$ ve % 3 ile 5 CeO_2 içeren kompozisyonlara ait relatif yoğunluk değerleri Şekil 7.2’de gösterilmiştir. Seryum oksit miktarının artışı ile relatif yoğunluk değerlerinde ortalama % 0,3’lük artış meydana gelmiştir (Şekil 7.2).

Hacimce %70 Al_2O_3 içeren $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ kompoziti ve ağırlıkça %3 ve 5 CeO_2 içeren bileşimlerin relatif yoğunluk değerleri %99 olarak ölçülmüştür (Şekil 7.3).

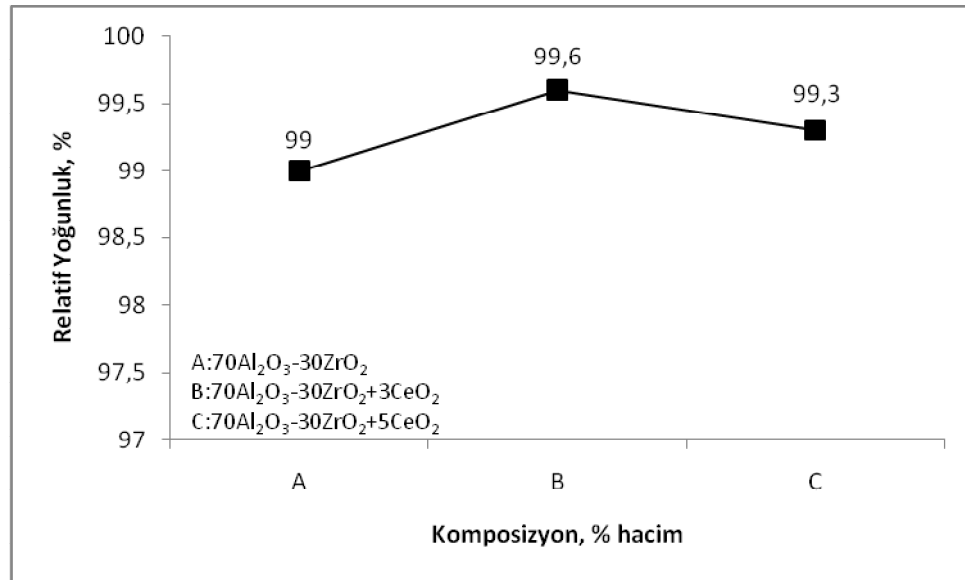
Üretimi gerçekleştirilen tüm numunelerde elde edilen relatif yoğunluk değerleri % 98,5’in üzerindedir.



Şekil 7.1 : Seryum oksit ilaveli $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$ numunelerine ait sinterleme sonrası ölçülen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 7.2 : Seryum oksit ilaveli 80Al₂O₃-20ZrO₂ numunelerine ait sinterleme sonrası ölçülen relatif yoğunluk değerleri



Şekil 7.3 : Seryum oksit ilaveli 70Al₂O₃-30ZrO₂ numunelerine ait sinterleme sonrası ölçülen relatif yoğunluk değerleri.

SPS ile numune üretimi esnasında malzemede meydana gelen yoğunlaşma, çekilmeye bağlı olarak grafit punçların yer değiştirme miktarından belirlenmektedir. Al₂O₃, 90Al₂O₃-10ZrO₂, 80Al₂O₃-20ZrO₂ ve %3 ile 5 seryum oksit içeren Al₂O₃-ZrO₂ numunelere ait çekilme eğrileri Şekil 7.4 -Şekil 7.10'da gösterilmektedir.

Saf alüminanın çekilmeye başladığı sıcaklık 950°C olup, çekilme 1350°C'de tamamlanmıştır (Şekil 7.4).

90Al₂O₃-10ZrO₂ numunesinde çekilme 1200°C’de başlayıp, 1460°C’de tamamlanmıştır. Saf alüminanın çekilme davranışı ile kıyaslandığında, %10 ZrO₂ ilavesi ile çekilmenin başlama sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Bunun nedenin, ZrO₂’nin ergime sıcaklığının (2715°C), Al₂O₃’ten (2072°C) daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 7.5).

%3 seryum oksit ilaveli 90Al₂O₃-10ZrO₂ numunesinde çekilmenin başladığı sıcaklık 1200°C olup, çekilme 1400°C’de tamamlanmıştır. Çekilmenin tamamlandığı sıcaklık, 90Al₂O₃-10ZrO₂ kompoziti ile kıyaslandığında çekilme (Şekil 7.5) 60°C kadar daha düşüktür (Şekil 7.6).

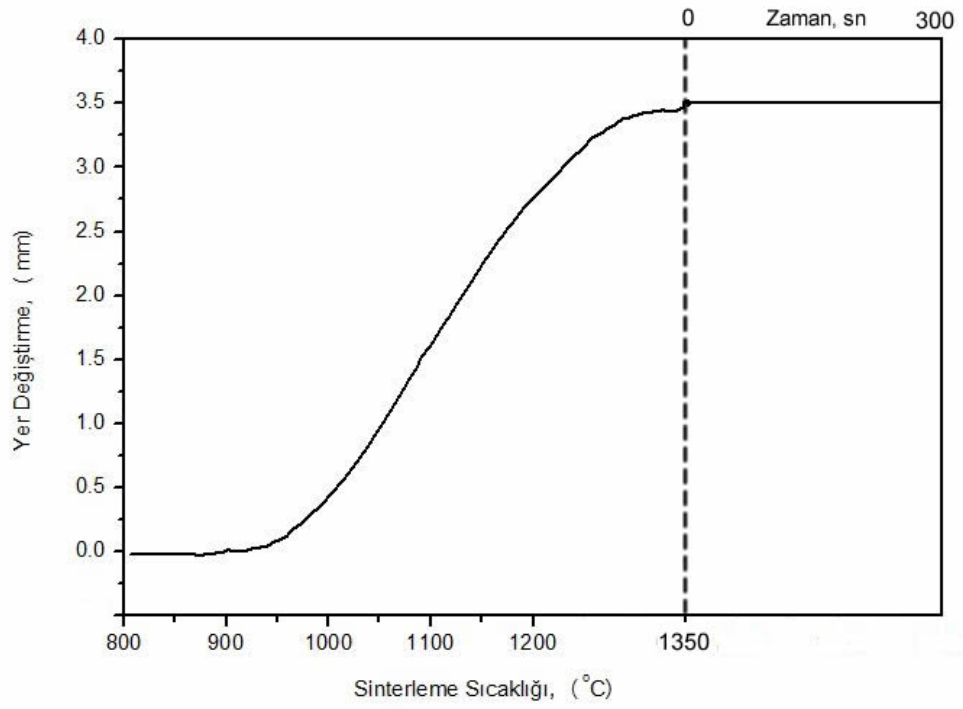
% 5 seryum oksit ilavesi ile çekilme 1200°C’de başlayıp 1460°C’de tamamlanmıştır. % 3 seryum oksit ilaveli 90Al₂O₃-10ZrO₂ kompoziti ile kıyaslandığında çekilmenin başladığı sıcaklık değerinde bir değişme görülmemiştir (Şekil 7.7).

80Al₂O₃-20ZrO₂ numunesinde çekilme 1100°C’de başlayıp, 1380°C’de tamamlanmıştır. 90Al₂O₃-10ZrO₂ kompozitlerinin çekilme davranışları ile kıyaslandığında (Şekil 7.5), ZrO₂ oranının artmasıyla çekilmenin tamamlandığı sıcaklıklarda 100°C’lik bir azalma gözlenmiştir. Bu durum %20 ZrO₂ ilavesi ile 80Al₂O₃-20ZrO₂ numunesinde sinterleme sıcaklığını 1460°C’den 1380°C’ye düşürmüştür (Şekil 7.8).

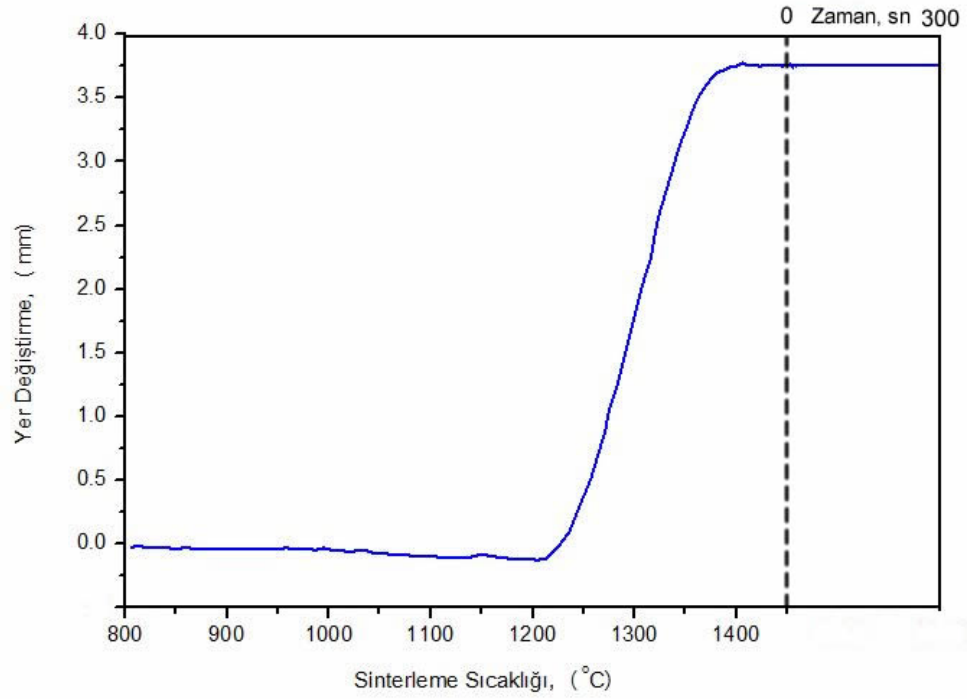
%3 seryum oksit ilaveli 80Al₂O₃-20ZrO₂ numunesinde çekilmenin başladığı sıcaklık 1100°C olup, çekilme 1330°C’de tamamlanmıştır. Çekilmenin tamamlandığı sıcaklık 80Al₂O₃-20ZrO₂ numunesi ile kıyaslandığında %3 seryum oksit ilavesi ile sıcaklığın 50°C kadar düştüğü, 90Al₂O₃-10ZrO₂+3CeO₂ ile kıyaslama yapıldığında ise 1400°C’den 1330°C’ ye düştüğü gözlenmiştir (Şekil 7.9).

% 5 seryum oksit ilavesi ile çekilme 1250°C’de başlayıp 1440°C’de tamamlanmıştır. %5 seryum oksit ilavesi ile çekilmenin tamamlandığı sıcaklıklarda artış gözlenmiştir. Fakat 90Al₂O₃-10ZrO₂+5CeO₂ kıyaslama yapıldığında çekilmenin tamamlandığı sıcaklığın çok fazla değişmediği gözlenmiştir (Şekil 7.10).

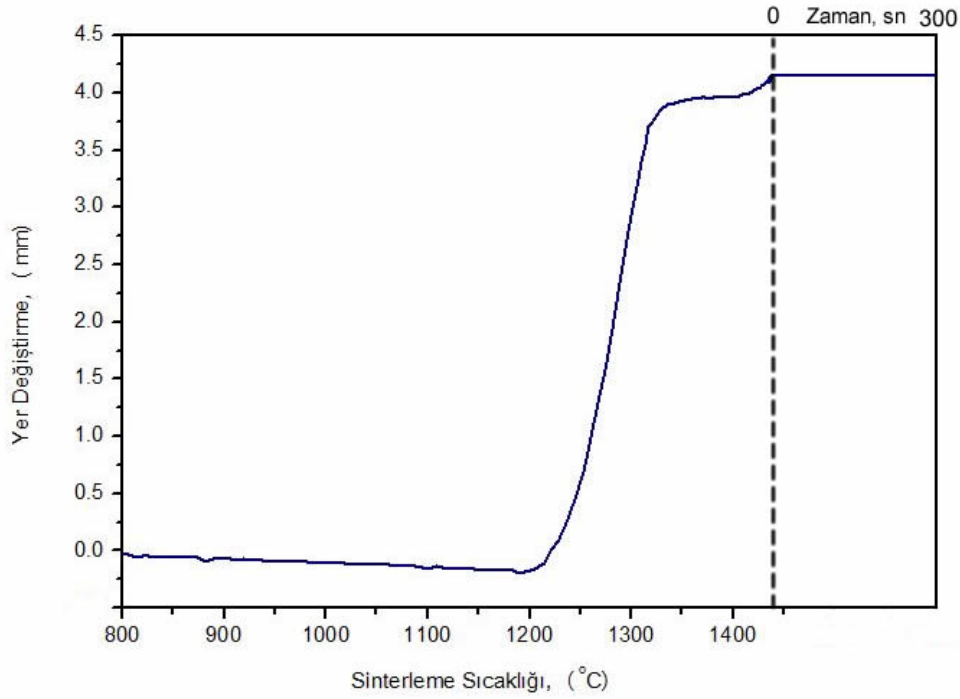
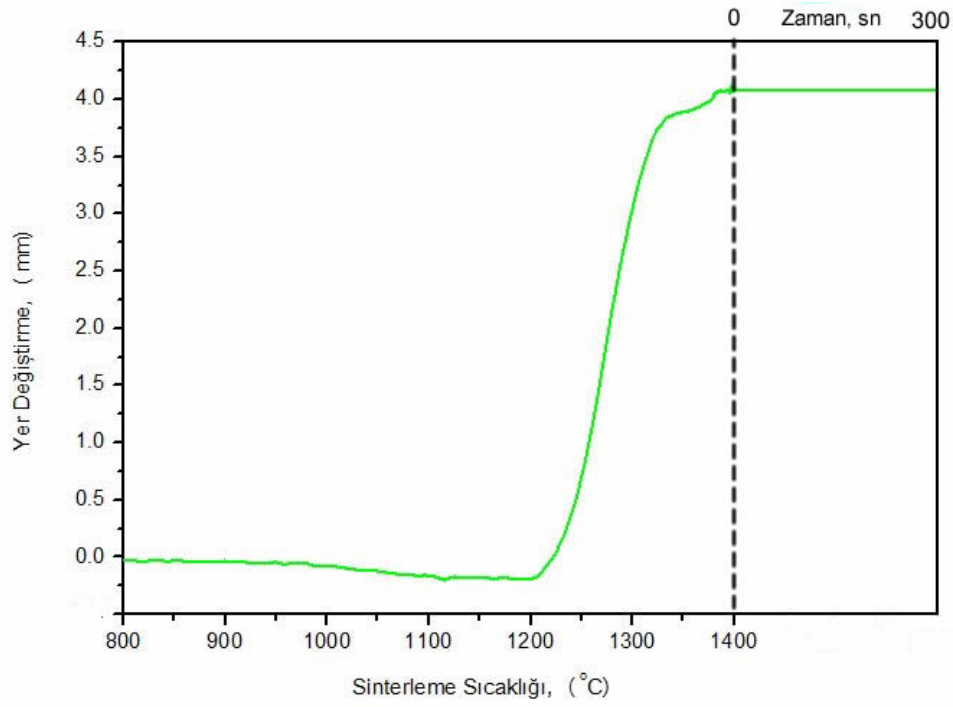
%5 seryum oksit ilavesi ile kompozitlerde çekilmelerin tamamlandığı sıcaklıklarda artış görülmektedir. Meydana gelen bu artışın CeO₂’nin ergime sıcaklığının (2400°C) Al₂O₃’ün ergime sıcaklığından (2072°C) yüksek olmasına dayandırılabilir.



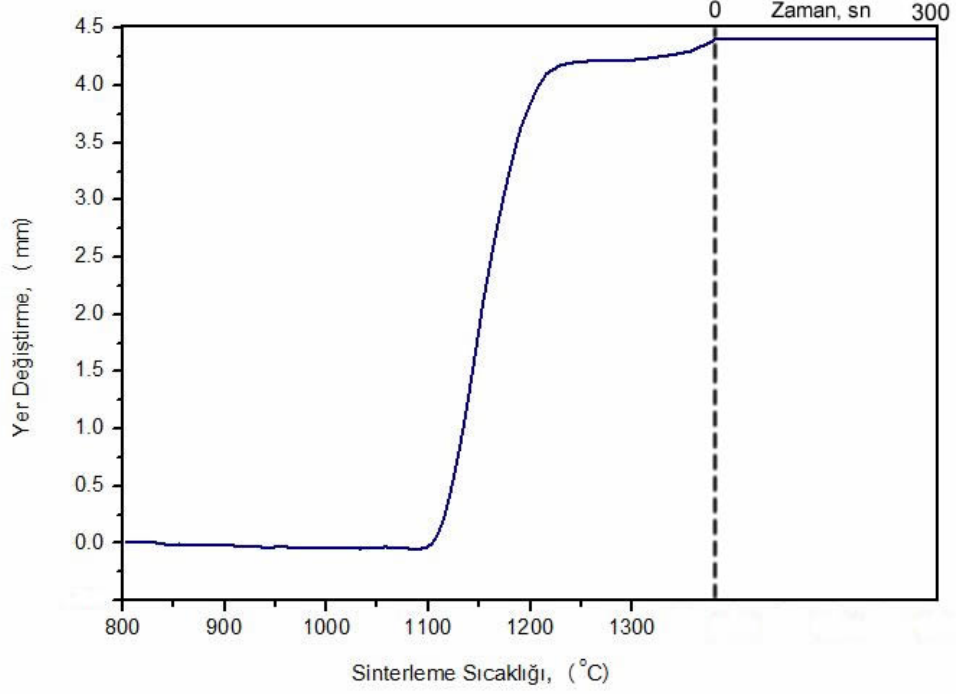
Şekil 7.4 : 1350°C 'de sinterlenen Al_2O_3 'e ait çekilme eğrisi



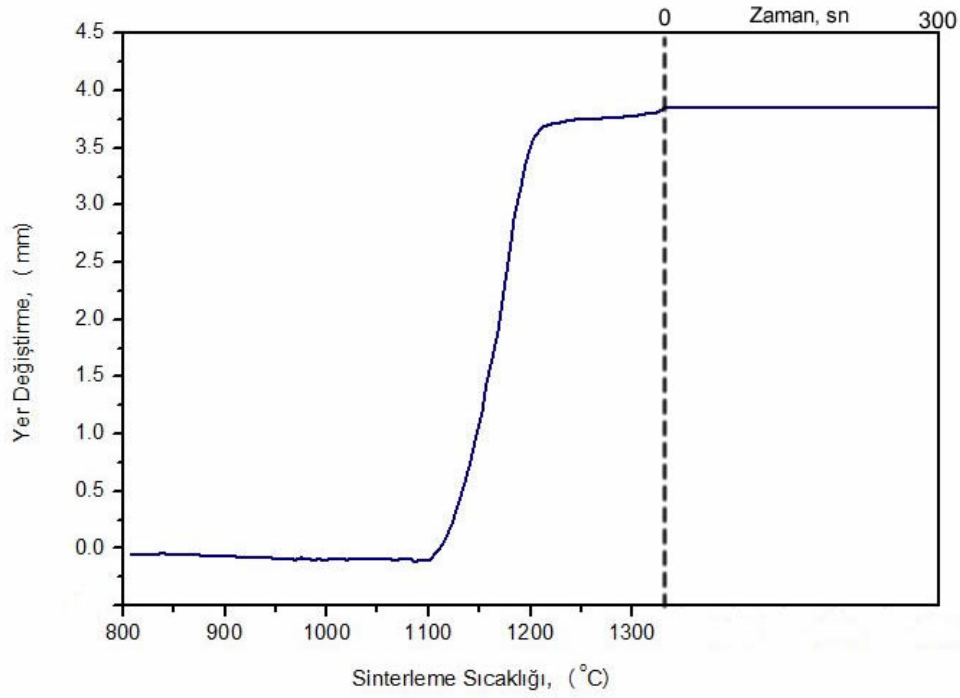
Şekil 7.5 : 1460°C 'de sinterlenen $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$ kompozitine ait çekilme eğrisi.



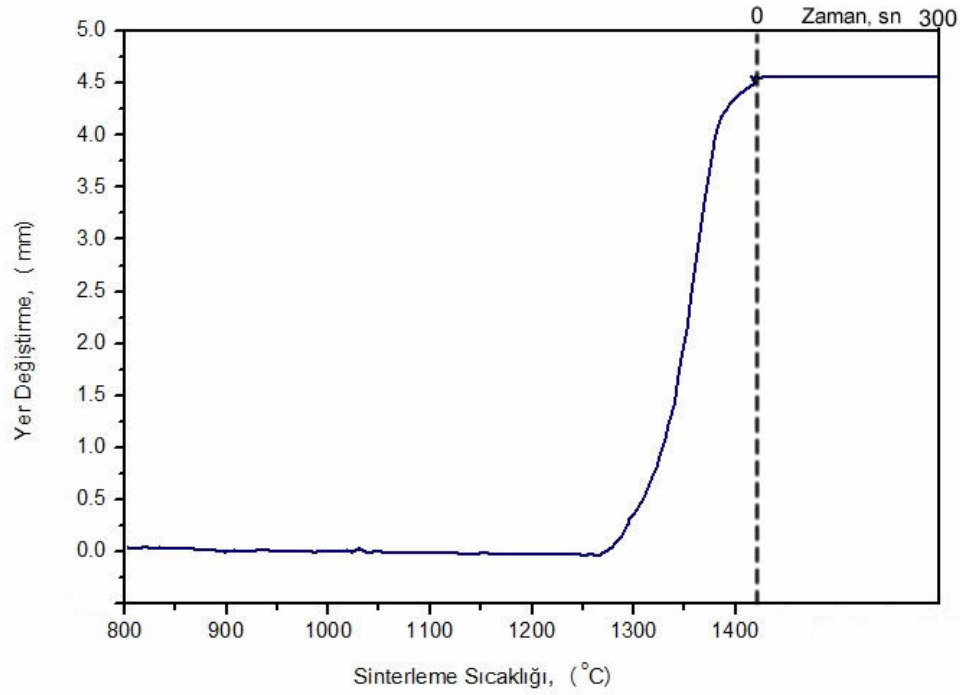
1380°C’de sinterlenen 80Al₂O₃-20ZrO₂ ve sinterleme sıcaklıkları 1330°C ile 1440°C olan yüzde 3 ve 5 CeO₂ ilaveli kompozitlere ait çekilme eğrileri Şekil 7.8 – Şekil 7.10’da gösterilmektedir.



Şekil 7.8 : 1380°C’de sinterlenen 80Al₂O₃-20ZrO₂ kompozitine ait çekilme eğrisi.



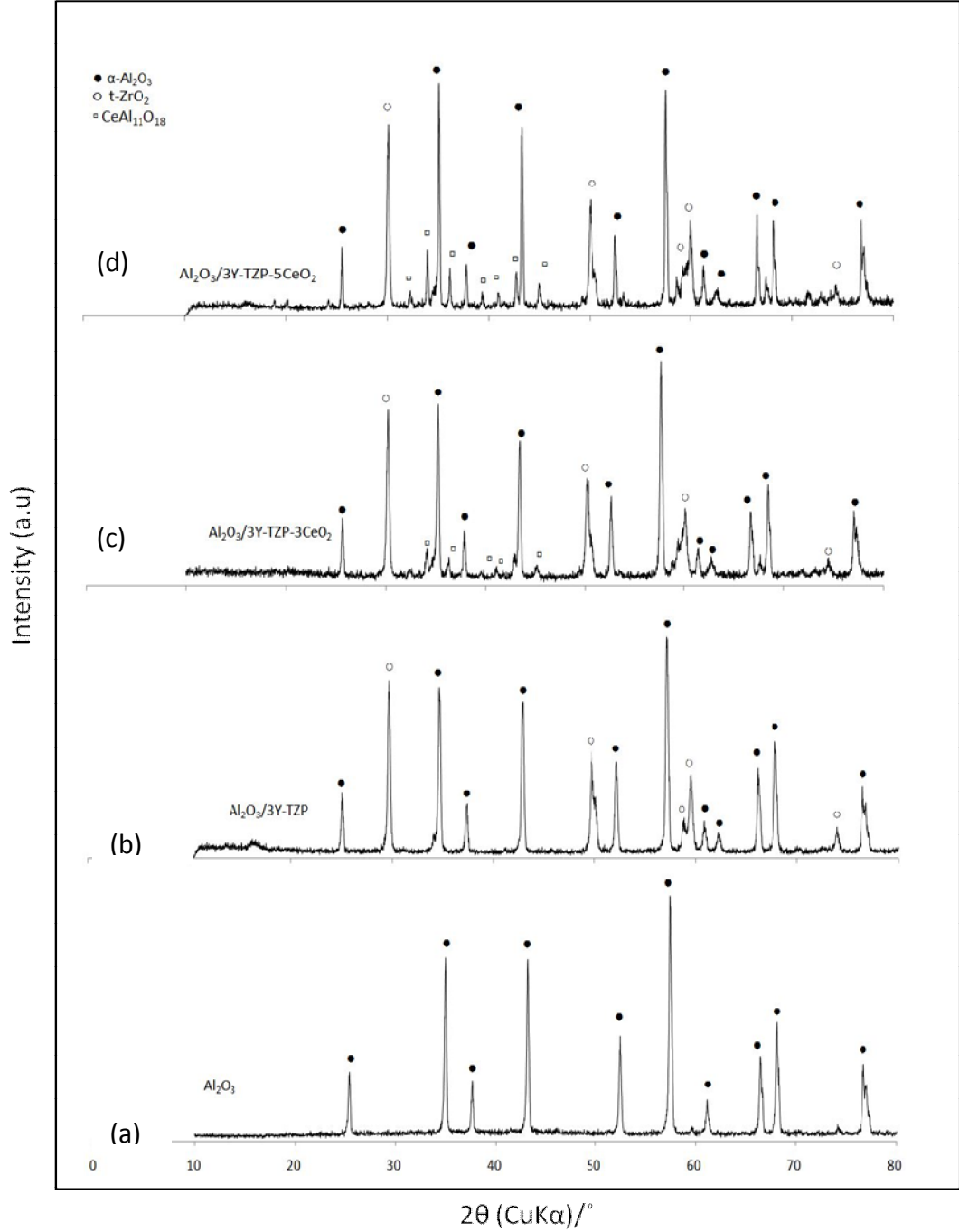
Şekil 7.9 : 1330°C’de sinterlenen 80Al₂O₃-20ZrO₂+3CeO₂ kompozitine ait çekilme eğrisi.



Şekil 7.10 : 1440°C’de sinterlenen 80Al₂O₃-20ZrO₂+5CeO₂ kompozitine ait çekilme eğrisi.

7.2 Kompozitlerin XRD Analizleri

Saf Al_2O_3 , $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$ ve %3-5 CeO_2 ilaveli kompozitlere ait XRD verileri Şekil 7.11’de gösterilmektedir.



Şekil 7.11 : (a) Al_2O_3 , (b) $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$, (c) $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2\text{+}3\text{CeO}_2$, (d) $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2\text{+}5\text{CeO}_2$ kompozitlerine ait XRD diyagramları

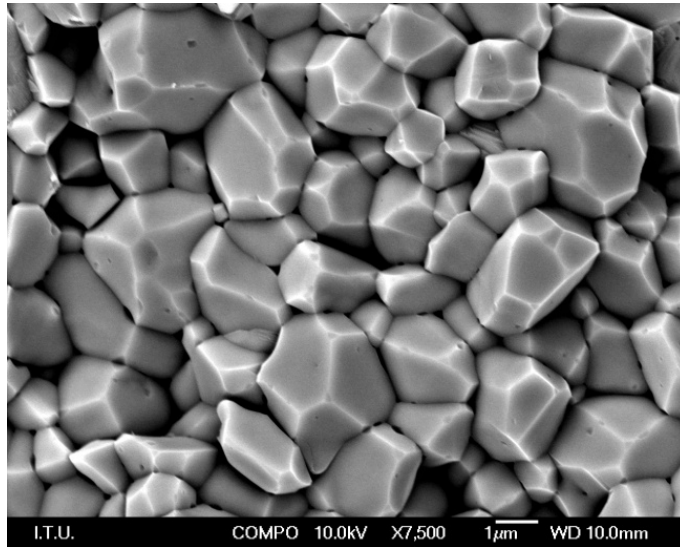
Faz analizi sonucunda yapıda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS: 71-1683) ve tetragonal ZrO_2 (JCPDS: 42-1164) fazlarının olduğu, aralarında herhangi bir kimyasal reaksiyonun

ya da ara ürün oluşumunun gerçekleşmediği α - Al_2O_3 ve tetragonal ZrO_2 fazlarına ait tüm karakteristik piklerin varlığı gözlenmiştir. Ayrıca seryum oksit ilavesi ile yeni bir fazın $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JCPDS: 48-0055) olduğu gözlenmektedir.

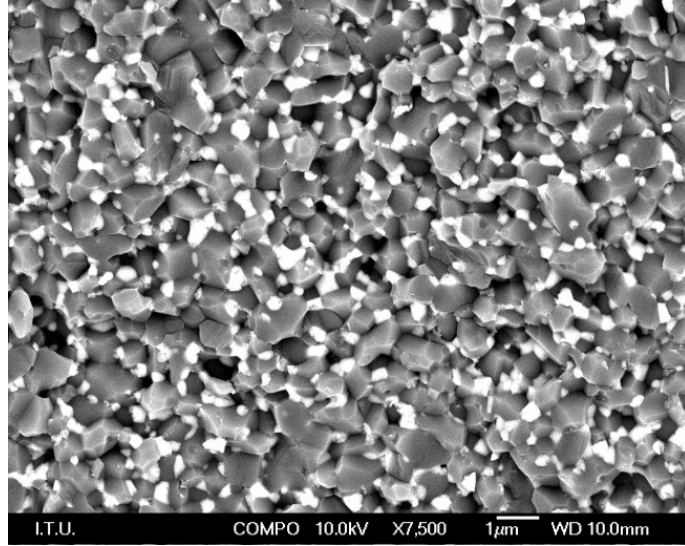
7.3 Kompozitlerin Mikroyapı Karakterizasyonu

Spark plazma sinterleme yöntemiyle üretilen alümina, alümina-zirkonya ile % 3 ve 5 seryum oksit ilaveli kompozitlerinin mikroyapı görüntüleri Şekil 7.12 - Şekil 7.15’de verilmiştir. Elde edilen mikroyapıların hesaplanan yoğunluk değerleri ile uyumlu olduğu, boşluksuz yapılar elde edildiği gözlenmiştir.

1300°C’de 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3 kompozitine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü Şekil 7.12’de verilmektedir. Sinterleme sonrasında alüminanın tane boyutunun 0,5 ile 3 μm arasında değiştiği gözlenmiştir.



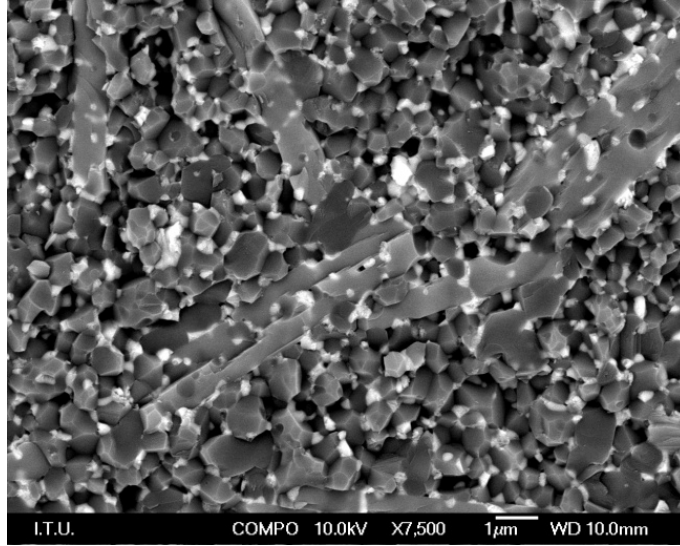
Şekil 7.12 : 40 MPa basınçta, 1300°C’de 300 sn süreyle sinterlenen Al_2O_3 kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü.



Şekil 7.13 : 40 MPa basınçta, 1460°C’de 300 sn süreyle sinterlenen 90Al₂O₃-10ZrO₂ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü.

%10 zirkonya ilavesi ile 90Al₂O₃-10ZrO₂ kompozitinin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde koyu renkli bölgeler alümina, açık renkli bölgeler ise zirkonya bölgelerini göstermektedir. Sinterleme sonrasında elde edilen yapı 0,6-1,4 µm’lik Al₂O₃ ve 0,05-0,1 µm’lik ZrO₂ tanelerinden oluşmaktadır. Zirkonya ilavesi ile Al₂O₃ tane boyutunda azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu durum bölüm 2.1.’de bahsedildiği gibi, yapılan zirkonya ilavesi ile sinterleme esnasında ZrO₂’nin alüminanın tane sınırlarına yerleşerek, alüminanın tane büyümesini engellediği düşünülmektedir.

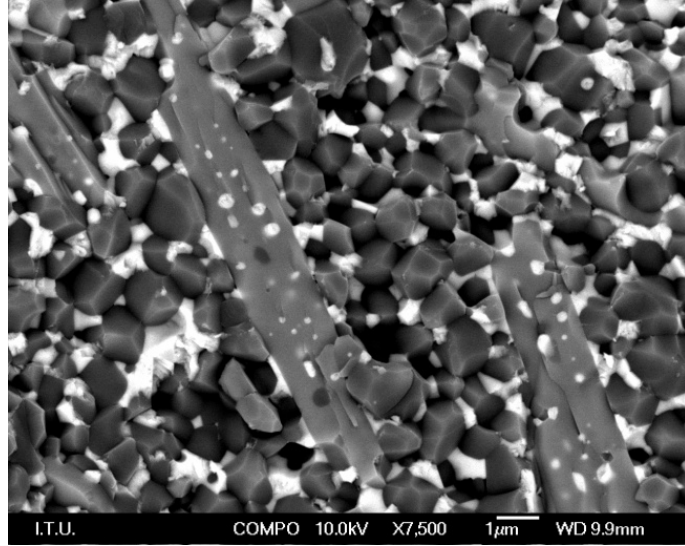
Celli ve ekibi Al₂O₃ ve %20 zirkonya ilaveli Al₂O₃ seramiklerini hava atmosferinde 1500-1600°C aralığında sinterlemişlerdir. Yapılan ZrO₂ ilavesi ile Al₂O₃’ün tane boyutunun 3,4 µm’den 0,6 µm’ye azaldığını belirlemişlerdir. Bu durum kırılma tokluğu değerinin artmasını sağlamıştır [23]. Yapılan bu çalışmada da, tane boyutunda meydana gelen bu azalma kırılma tokluğu değerini arttıracakı düşünülmektedir.



Şekil 7.14 : 40 MPa basınçta, 1400°C’de 300 sn süreyle sinterlenen 90Al₂O₃-10ZrO₂+3CeO₂ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü.

Seryum oksit ilavesi alümina zirkonya kompozitlerinin tane boyutlarında bir değişiklik meydana getirmezken, ağırlıkça %3 seryum oksit ilavesi ile uzamış CeO₂ tanelerinin oluştuğu görülmektedir.

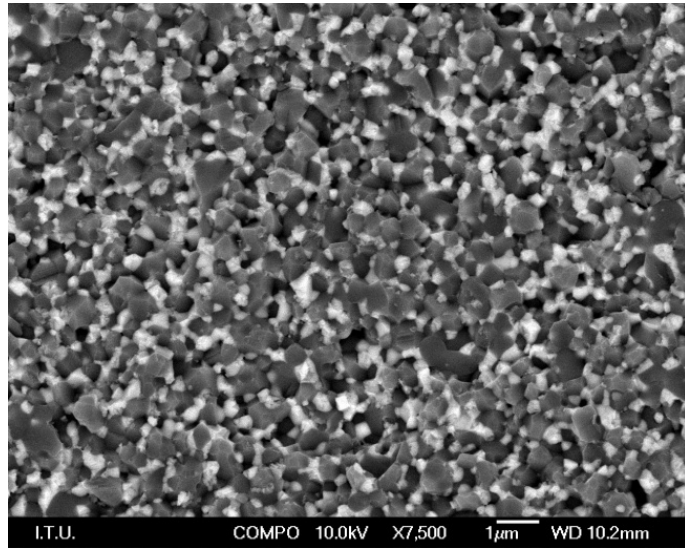
Literatürde verilen CeO₂ ilaveli seramiklerin mikroyapı incelemelerinde de benzer yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Bu durumun sinterleme esnasında iyon hacmi büyük olan Ce⁺⁴ katyonun, Al₂O₃ yapısına yerleşerek, Al₂O₃ latisinin genişlemesine ve uzamış tanelerin oluşmasına yol açtığı belirtilmiştir. Mikroyapı görüntülerinden de anlaşıldığı üzere oluşan seryum tanelerinin alüminanın yapısına girerek Al₂O₃ latisinde genişleyerek uzamış taneler oluşturmuştur.



Şekil 7.15 : 40 MPa basınçta, 1400°C’de 300 sn süreyle sinterlenen 90Al₂O₃-10ZrO₂+5CeO₂ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü

Hacimce %90 Al₂O₃ içeren Al₂O₃-ZrO₂ kompozitine yapılan ağırlıkça % 5 seryum oksit ilavesinin, alüminanın tane boyutunda önemli bir değişiklik meydana getirmediği belirlenmiştir (Şekil 7.15).

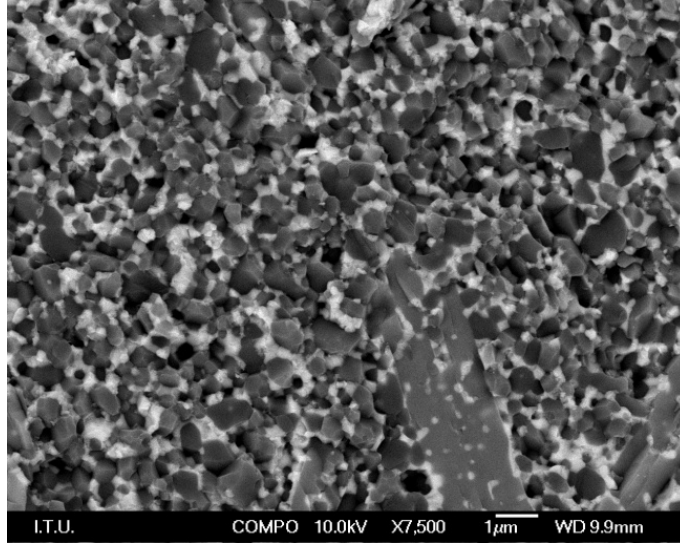
Spark plazma sinterleme yöntemiyle üretilen 80Al₂O₃-20ZrO₂ ve % 3 ile 5 CeO₂ ilaveli kompozitlerinin mikroyapı görüntüleri Şekil 7.16-Şekil 7.18’de verilmiştir.



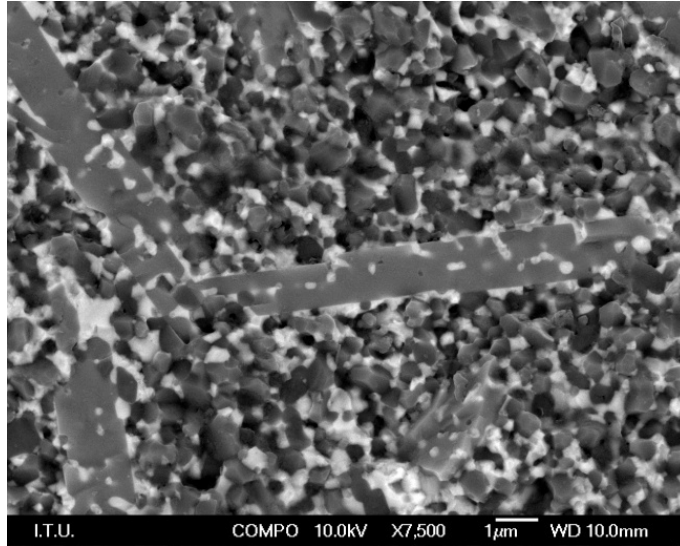
Şekil 7.16 : 40 MPa basınçta, 1380°C’de 300 sn süreyle sinterlenen 80Al₂O₃-20ZrO₂ kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü

Mikroyapı görüntülerinde koyu renkli bölgeler alümina fazına, açık renkli bölgeler ise zirkonya fazına aittir. %20 zirkonya ilavesi ile oluşturulan 80Al₂O₃-20ZrO₂

kompozitlerinde alüminanın tane boyutu 0,4-0,7 μm arasındadır. $90\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10ZrO_2 numuneleri ile kıyaslandığında, zirkonya miktarı arttıkça alüminanın tane boyutunun azaldığını göstermektedir. Yapılan çalışmalarda %20 zirkonya takviyesi ile sinterleme sonrasında yapıda oluşan alüminanın tane boyutu 0,6 μm olarak rapor edilmiştir [22].



Şekil 7.17 : 40 MPa basınçta, 1330°C 'de 300 sn süreyle sinterlenen $80\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20ZrO_2 + 3CeO_2 kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü



Şekil 7.18 : 40 MPa basınçta, 1440°C 'de 300 sn süreyle sinterlenen $80\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20ZrO_2 + 5CeO_2 kompozitinin kırık yüzey mikroyapı görüntüsü

%3 ile 5 CeO_2 ilaveli $80\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20ZrO_2 kompozitinin mikroyapı görüntüleri, seryum oksit ilaveli $90\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10ZrO_2 numunelerin mikroyapıları ile kıyaslandığında benzer durumun söz konusu olduğunu söylemek mümkündür. Seryum oksit ilavesi yapıda

uzamış seryum oksit taneleri oluşmuş, alümina-zirkonya tane boyutunda bir değişiklik meydana gelmemiştir.

7.4 Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Al_2O_3 , $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$, $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$, $70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZrO}_2$ ve %3 ile 5 CeO_2 içeren kompozitlerinin vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 : Kompozitlerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

Kompozit Bileşimi	Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
$100\text{Al}_2\text{O}_3$	$18,18\pm 0,29$	$2,80\pm 0,09$
$90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$	$21,09\pm 0,46$	$4,05\pm 0,13$
$90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2\text{+}3\text{CeO}_2$	$18,32\pm 0,34$	$3,57\pm 0,17$
$90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2\text{+}5\text{CeO}_2$	$15,8\pm 0,71$	$3,53\pm 0,37$
$80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZrO}_2$	$20,04\pm 0,83$	$4,43\pm 0,37$
$80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZrO}_2\text{+}3\text{CeO}_2$	$17,05\pm 1,02$	$4,35\pm 0,24$
$80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZrO}_2\text{+}5\text{CeO}_2$	$15,69\pm 0,34$	$4,11\pm 0,41$
$70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZrO}_2$	$18,12\pm 0,40$	$5,53\pm 0,30$
$70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZrO}_2\text{+}3\text{CeO}_2$	$16,56\pm 0,18$	$3,71\pm 0,18$
$70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZrO}_2\text{+}5\text{CeO}_2$	$15,64\pm 0,40$	$3,67\pm 0,24$

Saf Al_2O_3 ’e %10 ZrO_2 ilavesi ile sertlik 18,2 GPa’dan 21,1 GPa’a yükselmiştir. Sertlik değerinde meydana gelen bu artışın, %10 zirkonya ilavesi ile daha homojen ve daha küçük boyutlu tanelerden oluşan mikroyapıdan kaynaklandığı söylenebilir.

90Al₂O₃-10ZrO₂ kompozitine ait sertlik değeri 21 GPa, 80Al₂O₃-20ZrO₂ kompozitinde 20 GPa ve 70Al₂O₃-30ZrO₂ kompozitinde ise 18,1 GPa olarak belirlenmiştir.

Kırılma tokluğu değerleri ise 90Al₂O₃-10ZrO₂ kompozitinde 4,05 MPa·m^{1/2}, 80Al₂O₃-20ZrO₂ kompozitinde 4,4 MPa·m^{1/2} ve 70Al₂O₃-30ZrO₂ kompozitinde ise 5,53 MPa·m^{1/2} olarak bulunmuştur. En yüksek kırılma tokluğu değeri 70Al₂O₃-30ZrO₂ numunesinde elde edilmiştir. Seryum oksit ilavesi ile kırılma tokluğu değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın seryum oksit ilaveli numunelerin mikroyapılarında gözlenen uzamış tane yapılarının varlığına dayandırılabilir.

90Al₂O₃-10ZrO₂ kompozitlerinde seryum oksit ilavesiyle sertlik değerinin 18,3 GPa'dan 15,8 GPa'ya değerine düştüğü hesaplanmıştır. Seryum oksit ilaveli numunelerde meydana gelen mikrosertlik değerlerindeki azalma, seryum oksitin mikroyapıda meydana getirdiği uzamış tane yapısına dayandırılabilir (Şekil 7.19).

Saf alüminaya, %10 ZrO₂ ilavesi ile kırılma tokluğu değerinin 2,8 MPa·m^{1/2} 'den 4,0 MPa·m^{1/2} 'a önemli ölçüde artışı gözlenmiştir. Zirkonya ilavesi ile kırılma tokluğunda meydana gelen bu artış zirkonyanın toklaştırma mekanizmasıyla açıklanabilir. Seryum oksit ilavesi ile kırılma tokluğu değerlerinde azalma meydana gelmiştir (Şekil 7.20).

80Al₂O₃-20ZrO₂ kompozitlerinde seryum oksit ilavesiyle sertlik değerinin 20,4 GPa'dan 15,7 GPa değerine düştüğü hesaplanmıştır (Şekil 7.21).

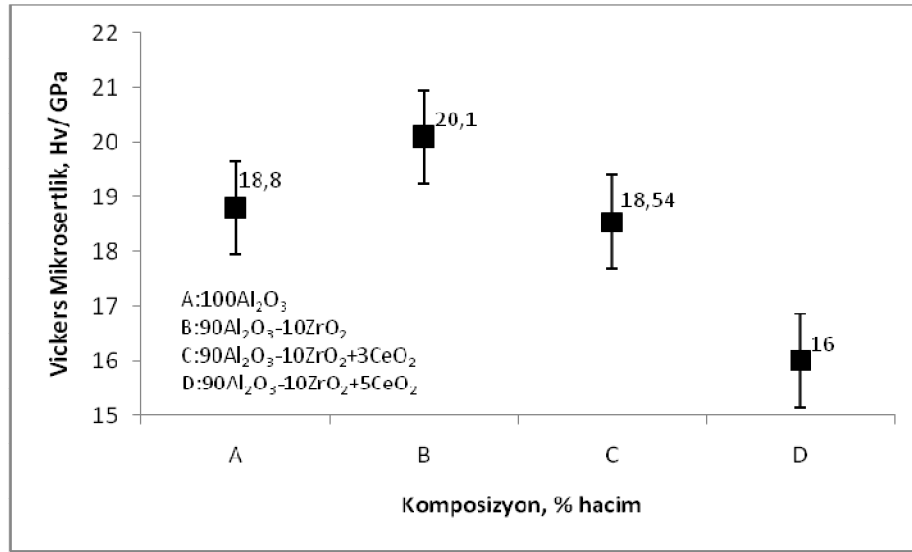
80Al₂O₃-20ZrO₂ kompozitlerinde zirkonya miktarının artışıyla Al₂O₃'ün kırılma tokluğu değerinin arttığı gözlenmiştir. Seryum oksit ilavesi ile kırılma tokluğu değerlerinde çok az miktarda azalma meydana gelmiştir (Şekil 7.22).

70Al₂O₃-30ZrO₂ kompozitlerinde zirkonya ilavesinin %30 artmasıyla, 80Al₂O₃-20ZrO₂ ve 90Al₂O₃-10ZrO₂ kompozitlerine kıyasla mikrosertlik değerinde bir azalma meydana gelmiştir (Şekil 7.23).

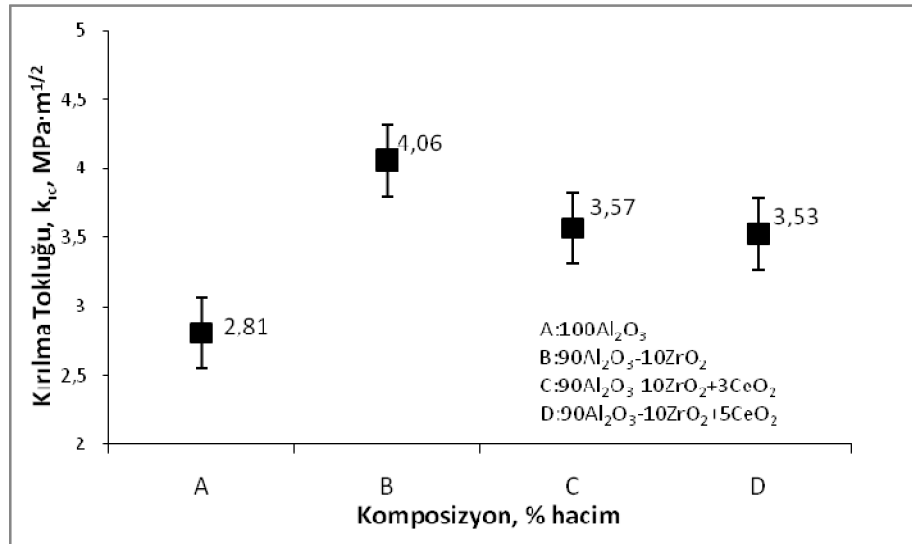
70Al₂O₃-30ZrO₂ kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde %30 zirkonya ilavesi ile en yüksek kırılma tokluğu 5,5 MPa·m^{1/2} olarak elde edilmiştir. Bu durum diğer zirkonya ilaveli numuneler ile de uyumlu olup kırılma tokluğunda meydana gelen bu artış zirkonyanın toklaştırma mekanizmasından kaynaklandığı

şeklinde yorumlanabilir. Ağırlıkça % 3 seryum oksit ilavesinin kırılma tokluğunu önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiştir (Şekil 7.24).

Cecilia ve çalışma grubu saf alüminaya % 10 zirkonya ilavesi ile elde edilen sertlik değerini 17 GPa, kırılma tokluğu değerini ise $4,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak rapor etmişlerdir [10]. Bir diğer çalışmada $80\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20TZP bileşimi için ölçülen sertlik ve kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 18 GPa ve $4,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'dir [22]. Yapılan bu çalışma ile elde edilen sonuçların, literatürdeki çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür.

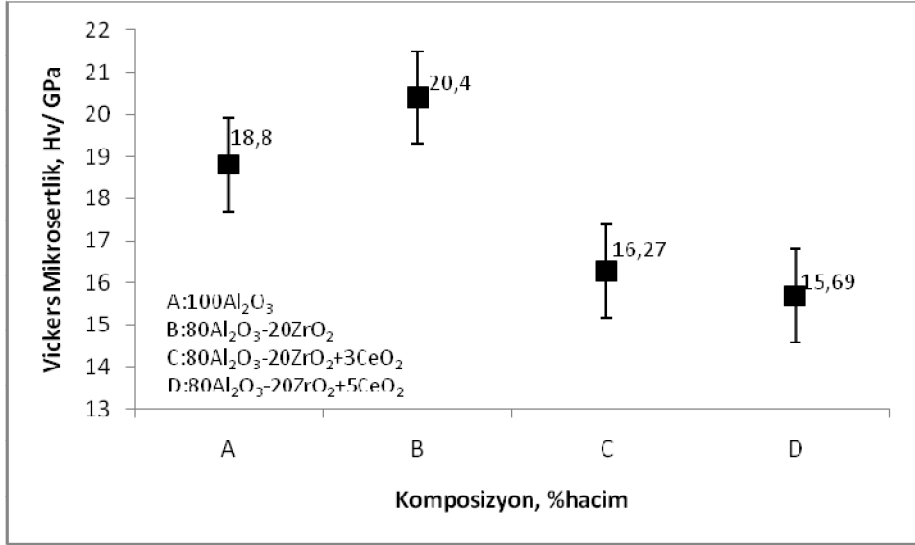


Şekil 7.19 : Al_2O_3 , $90\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10ZrO_2 ve seryum oksit ilavesi ile $90\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10ZrO_2 kompozisyonlarda meydana gelen mikrosertlik değişimleri

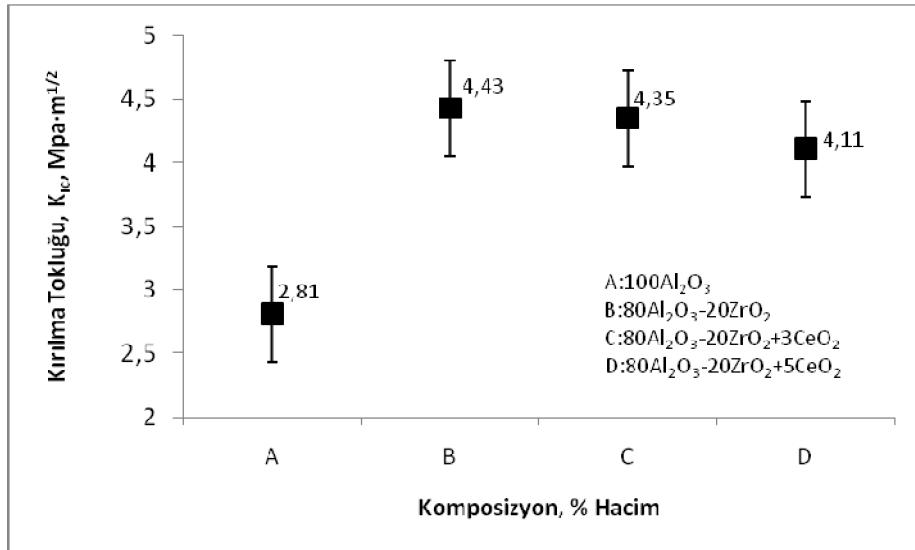


Şekil 7.20 : Al_2O_3 , $90\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10ZrO_2 ve seryum oksit ilavesi ile $90\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10ZrO_2 kompozisyonlarda meydana gelen kırılma tokluğu değişimleri

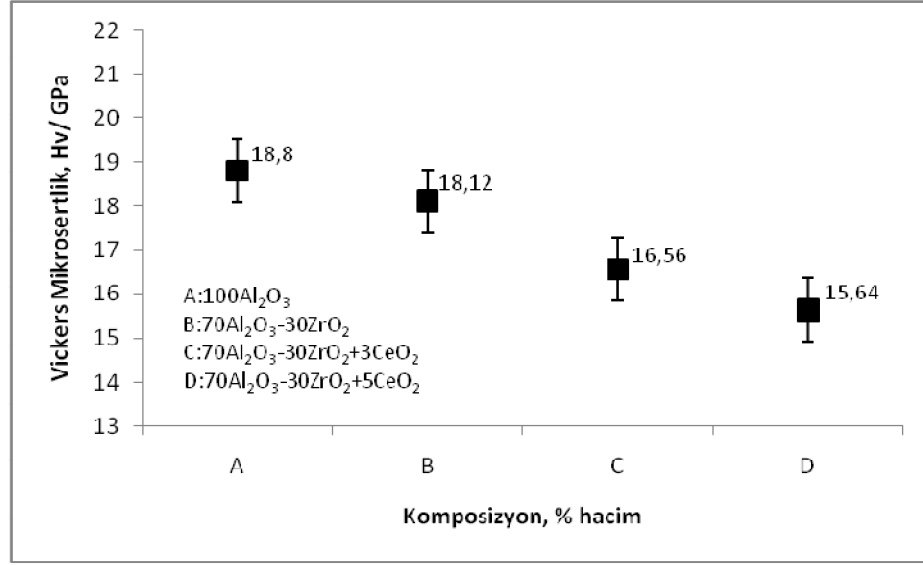
%3 ve %5 CeO_2 içeren $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZrO}_2$ ve $70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZrO}_2$ kompozitlerinin mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri Şekil 7.21 ile Şekil 7.24 arasında gösterilmektedir.



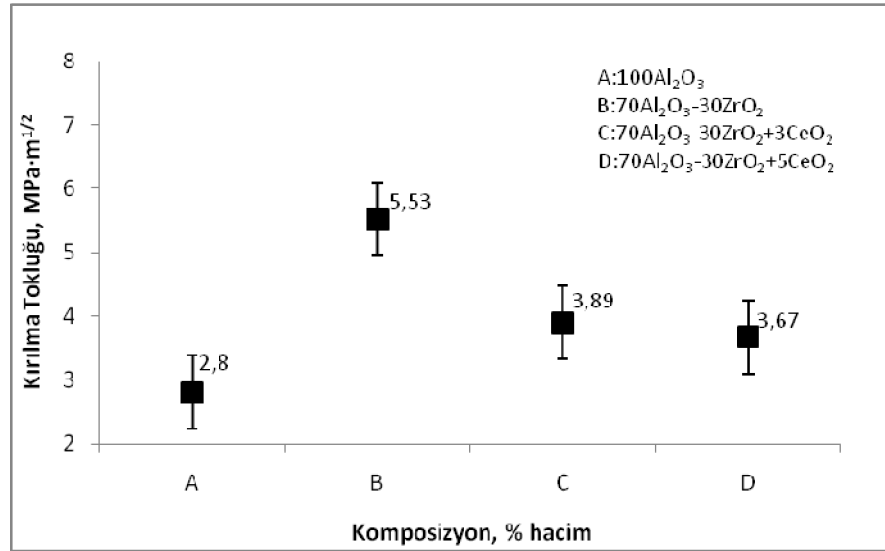
Şekil 7.21 : Seryum oksit ilavesi ile $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZrO}_2$ kompozisyonlarda meydana gelen mikrosertlik değişimleri



Şekil 7.22 : Seryum oksit ilavesi ile $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZrO}_2$ kompozisyonlarda meydana gelen kırılma tokluğu değişimleri



Şekil 7.23 : Seryum oksit ilavesi ile 70Al₂O₃- 30ZrO₂ kompozisyonlarda meydana gelen mikrosertlik değişimleri



Şekil 7.24 : Seryum oksit ilavesi ile 70Al₂O₃-30ZrO₂ kompozisyonlarda meydana gelen kırılma tokluğu değişimleri

8. SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar kapsamında SPS yöntemi ile Al_2O_3 , $90\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$, $80\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZrO}_2$, $70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZrO}_2$ ve % 3 ile 5 CeO_2 ilaveli kompozitler üretilmiştir. Bu kompozisyonlara ait numunelerin yoğunluk, sinterleme davranışları, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiş, Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen genel sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

- Malzemelerin yoğunluk değerleri mekanik özellikler üzerinde önemli bir parametre olduğundan mühendislik uygulamalarında % 100'e yakın teorik yoğunluk değerleri tercih edilir. Bu çalışmada saf alümina, alümina-zirkonya ve ağırlıkça % 3 ile 5 seryum oksit ilaveli kompozitlerin relatif yoğunluk değerleri % 99 olarak bulunmuştur.
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ kompozitleri için en yüksek Vickers mikrosertlik değerleri (21 GPa), % 10 ZrO_2 içeren kompozit ile elde edilmiştir.
- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ kompozitlerinin için kırılma tokluğu değeri zirkonya içeriğinin artışı ile artmış, en yüksek kırılma tokluğu değeri ($5,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) % 30 zirkonya içeren $70\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZrO}_2$ kompoziti ile elde edilmiştir.
- % 3 ile 5 CeO_2 içeren tüm kompozisyonların Vickers mikrosertlik değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Mikrosertlik değerlerindeki bu düşüşün seryum oksit ilavesinin mikroyapıda meydana getirdiği düzensiz yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir.
- % 3 ile 5 CeO_2 içeren tüm kompozisyonların kırılma tokluğu değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Kırılma tokluğu ölçümleri ile oluşturulan çatlak morfolojisinin incelenmesinde çatlağın seryum oksit ilavesinden kaynaklanan uzamış taneler içerisinden geçtiği görülmüştür. Bu durum CeO_2 içeren kompozitlerin düşük kırılma tokluğu değerini açıklamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1]. **John, V.B.** *Mühendislik Malzemeleri*. s.l. : MACMILLAN.
- [2]. **Morrell, R.** Carbon-Carbon, Cement and Ceramic Matrix Composites. *Comprehensive Composite Materials*. 2004, Cilt 4.
- [3]. **Askeland, Donal R.** *Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri*. 2002.
- [4]. **Masson, B.** Emergence of the alumina matrix composite in total hip arthroplasty. *International Orthopaedics*. 2009, Cilt 33, 359-363.
- [5]. **Palacı, Yüksel.** *Alümanın özelliklerine, şekillendirme yönteminin, Katkılarının ve Sinterleme Sıcaklığının etkisi*. s.l. : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, OCAK 2001.
- [6]. **Hench, Larry L.** *An Introduction To Bioceramics*. 1993.
- [7]. **G. Willmann, W. von Chamier, H.G. Pfaf, R. Rack.** Biocompatibility of a New Alumina Matrix Biocomposite AMC. *Key Engineering Materials* . 2001, 192-195.
- [8]. **M. H. Bocanegra-Bernal, S. D'taz de la torre.** Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. *Journal Of Materials Science*. 2002, Cilt 37, 4947-4971.
- [9]. **Yao, Mohammed N. Rahaman and Aihua.** Ceramics for Prosthetic Hip and Knee Joint Replacment. *journal American Ceramic Society*. 2007, Cilt 90, 7.
- [10]. **Maria Cecilia Corrêa de Sá e Benevides de Moraes, Carlos Nelson Elias, Jamil Duailibi Filho, Leandra Guimarães de Oliveira.** Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments. *Materials Research*. 2004, Cilt 7, 4, 643-649.
- [11]. **D.J. Green, R.H.J. Hannink, M.V. Swain.** *Transformation toughening of ceramics*. Florida : CRC, 1989.

- [12]. **Kımıkoğlu, Seher.** *Mullit-Zirkonya Seramik Kompozitlerinin Reaksiyon Sinterlemesi Yöntemi İle Elde Edilmesi ve Stronsiyum Oksit Katkısının Etkisi.* İstanbul : s.n., 1992.
- [13]. **German, Randall M.** *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri.* 2007.
- [14]. **Rahaman, M.N.** *Ceramic processing and sintering.* New York : M. Dekker, 2003.
- [15]. *On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering.* **Mats Nygren, Zhijian Shen.** s.l. : Solid State Sciencess, 2002, Cilt 5. 125-131.
- [16]. **Zhijian Shen, Mats Johnsson, Zhe Zhao, Mants Nygren.** Spark Plasma Sintering of Alumina. *Journal American Ceramic Society.* 2002, Cilt 85, 8, 1921-1927.
- [17]. **Sylvain Deville, Jerome Chevalier, Gilbert Fantozzi.** Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. *Journal of the European Ceramic Society.* 2003, Cilt 23, 2975-2982.
- [18]. **A.H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillaas.** Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials* . 2002, Cilt 23, 937-945.
- [19]. **Guo-Dung Zhan, Joshua Kuntz, Julin Wan, Javier Garay, Amiya K. Mukherjee.** Alumina-based nanocomposites consolidated by spark plasma sintering. *Scripta Materialia.* 2002, 47.
- [20]. **S. W. Kim, K. A. Khalil, K. Ogi.** High-Frequency Induction Heating Sintering of Ultra-Fine $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(ZrO}_2 + \text{X\%mol Y}_2\text{O}_3)$ Bioceramics. *Advanced Materials Research.* 2007, 29-30.
- [21]. *Effect of ceria on the physical, mechanical and thermal properties of yttria stabilized zirconia toughened alumina.* **R.V Mangalaraja, B.K. Chandrasekhar, p. Manohar.** A343, s.l. : Materials Science and Engineering, 2002, Cilt 71-75.
- [22]. **Pharr, G. M.** Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Materials Science and Engineering* . 1998, 253.

- [23]. **Annamaria Celli, Antonella Tucci, Leonardo Esposito, Carlo Palmonari.** Fractal analysis of cracks in alumina-zirconia composites. *Journal of the European ceramic society*. 2003.
- [24]. **W.H. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Chang.** Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, Cilt 22, s. 2827-2833.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Elif YILMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Bartın 18.06.1984

Lisans: Dumlupınar Üniversitesi – Seramik Mühendisliği (2003-2007)