

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK ENERJİLİ ÖĞÜTME SİSTEMLERİ İLE YSZ TOZLARININ
SENTEZİ VE POLİMER/YSZ SİSTEMLERİNİN PİROLİZ SONRASI
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Duygu YILMAZ

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

ARALIK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK ENERJİLİ ÖĞÜTME SİSTEMLERİ İLE YSZ TOZLARININ
SENTEZİ VE POLİMER/YSZ SİSTEMLERİNİN PİROLİZ SONRASI
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Duygu YILMAZ
521091019**

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Burak ÖZKAL

ARALIK 2011

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca ışığını hiçbir zaman yolumdan eksik etmeyen, teknik deneyimi ve hayata dair tecrübesiyle, ilerlemem için her zaman sonsuz destek veren ve çaba gösteren sevgili hocam Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a, laboratuvar imkanlarından sınırsız biçimde yararlanmamızı sağlayan ve engin bilgi birikimini öğrencilerinden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na, ihtiyaç duyduğumda yanımda olan çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Hasan GÖKÇE, Arş. Gör. Umut Söyler, Aziz GENÇ, Ö. Utku DEMİRKAN, Şeyma DUMAN, Aydın ŞELTE'ye, laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU, Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, yol ayrımlarında desteğini ve tecrübesini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Cihangir DURAN'a, manevi destekleriyle güç veren dostlarım Ceren DUTDİBİ, Seymen FIRAT, Alp Efe AYANGİL ve Didem OVALI'ya, zor zamanlarımda yalnız olmadığımı hissettiren ve yarımların aydınlığına inanmamı sağlayan Zeynep ÇAKTA, Pelin OYMACI ve Ali Haydar ÇAKTA'ya, son olarak da maddi ve manevi destekleriyle her zaman arkamda duran, kimliğimi, kişiliğimi ve olmak istediğim yeri belirlememde sonsuz çaba göstererek yanımda olan annem Neşe YILMAZ ve babam Memet YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2011

Duygu YILMAZ
Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ÖZET	3
2.1 Seramik Malzemeler	3
2.1.1 Zirkonya (ZrO_2)	4
2.1.1.1 ZrO_2 'nin stabilizasyonu	5
2.1.1.2 ZrO_2 'nin toklaştırılması ve süperplastisite.....	9
2.1.1.3 Gözenekli ZrO_2 sistemleri ve gözenek oluşturmalar.....	11
2.2 Yüksek Enerjili Öğütme	12
2.2.1 Kullanılan öğütücü çeşitleri	12
2.2.1.1 Spex TM	12
2.2.1.2 Gezegen tipi öğütücü.....	12
2.2.1.3 Atritör.....	13
2.2.2 Öğütme mekanizması.....	14
2.2.3 Öğütme parametreleri	15
2.3 Polimer Matrisli Kompozitler	16
2.3.1 Matris malzemeleri	17
2.3.1.1 Polipropilen (PP).....	18
2.3.1.2 Termoplastik poliüretan (TPU)	18
2.3.1.3 Polimetil metakrilat (PMMA).....	19
2.3.2 Kompozit üretimi	19
2.3.2.1 Ekstrüzyon	20
2.3.3 Polimer matrisli ZrO_2 dolgu kompozitler	20
2.4 Piroлиз	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR ve	
DENEY KOŞULLARI.....	23
3.1 Mekanik Öğütme Cihazları	23
3.2 Hidrolik Presi	23
3.3 Ekstrüder	24
3.4 Tüp Fırın.....	24
3.5 Karakterizasyon Çalışmaları	25
3.5.1 Parçacık boyut ölçüm cihazı	25
3.5.2 X-ışınları kırınım cihazı (XRD) cihazı	25
3.5.3 Yoğunluk ölçümleri	26

3.5.4 Yüzey alanı ve gözenek dağılımı ölçümleri	27
3.5.5 Polimer ve kompozitlerin termal davranışının incelenmesi	27
3.5.6 Ergiyik akış hızı ölçümleri	27
3.5.7 Sertlik ölçümleri	28
3.5.8 Makroyapı incelemeleri	29
3.5.8.1 Stereo mikroskop	29
3.5.9 Mikroyapı incelemeleri	29
3.5.9.1 Optik mikroskop	29
3.5.9.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	30
4. DENEYSEL BULGULAR	31
4.1 Y ₂ O ₃ Katkılı ZrO ₂ Tozlarının Sentezlenmesi	31
4.1.1 İttriya stabilize zirkonya (YSZ) tozların sentezlenmesi	31
4.1.1.1 YSZ tozların karakterizasyonu	31
4.1.2 Katı hal yöntemiyle ittriya stabilize zirkonya sentezi	34
4.1.2.1 KHYS-YSZ tozlarının karakterizasyonu	35
4.1.3 İttriya katkılı zirkonya tozlarının elde edilmesi	37
4.1.3.1 YKZ tozlarının karakterizasyonu	37
4.2 PMMA, TPU ve PP Matrisli YSZ ve İttriya Katkılı Zirkonya Kompozitlerinin Üretimi	38
4.2.1 TPU/YSZ, PP/YSZ, PMMA/YSZ kompozitlerinin üretimi	38
4.2.1.1 PMMA/YSZ, PP/YSZ ve TPU/YSZ kompozitlerinin karakterizasyonu	40
4.3 Fiber Katkılı ZrO ₂ ve Al ₂ O ₃ Sistemlerin Üretimi	44
4.4 Gözenekli YSZ Sistemlerinin Piroliz Yöntemiyle Üretimi	45
4.4.1 Ekstrüde ürünlerinin pirolizi	46
4.4.1.1 Ekstrüde ürünlerin piroliz sonrası karakterizasyonları	46
4.4.2 Disk numunelerin pirolizi	57
4.4.2.1 Disk numunelerin karakterizasyonu	58
5. SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	77

KISALTMALAR

YSZ	: İttriya Stabilize Zirkonya
PP	: Polipropilen
PMMA	: Polimetilmetakrilat
TPU	: Termoplastik poliüretan
TGA	: Termogravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ZTA	: Zirkonya ile Toklaştırlmış Alümina
PTFE	: Politetrafloroetilen
XRD	: X-Işını Kırınım Cihazı
TUS	: Sarma Sistemi
KHYS	: Katı Hal Yöntemiyle Sentez
YKZ	: İttriya Katkılı Zirkonya
MFR	: Ergiyik Akış İndisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1	: Toz sentezinde kullanılan başlangıç toz miktarları.....	31
Çizelge 4.2	: Set 1 tozlarına ait kristalit ve ortalama parçacık boyutları.....	33
Çizelge 4.3	: Başlangıç tozu ve Set 1 tozlarına ait görünür yoğunluk ve yüzey alanı değerleri.....	34
Çizelge 4.4	: Ön denemeler ve sisteme katılamayan toz miktarı	39
Çizelge 4.5	: Kompozit üretiminde kullanılan polimer ve toz miktarları.....	39
Çizelge 4.6	: PP, TPU, PMMA ve PP/YSZ, TPU/YSZ, PMMA/YSZ örneklere ait ergiyik akış hızı değerleri.....	40
Çizelge 4.7	: Ekstrüde ürünlerin göreceli yoğunluk, su emme ve gözeneklilik değerleri.....	51
Çizelge 4.8	: 300, 400, 500 MPa basınç altında preslenmiş, 900°C’de önsinterlenmiş ve 500 MPa altında preslenip sinterlenmiş Al ₂ O ₃ -%xPP/YSZ ve YSZ-%xPP/YSZ (x=1,2,3) numunelerinin ham ve göreceli yoğunluk (%), su emme (%), gözeneklilik (%) değerleri ..	59
Çizelge 4.9	: 500 MPa basınç altında preslenmiş, 900°C’de önsinterlenmiş Al ₂ O ₃ -%xPP/YSZ ve YSZ-%xPP/YSZ (x=1,2,3) numunelerinin ham ve göreceli yoğunluk (%), su emme (%), gözeneklilik (%) değerleri.....	59
Çizelge 4.10	: Kırpılmış PP fiber ve kırpılmış PP/YSZ kompozit fiber katkılı disklerin göreceli yoğunluk (%), su emme (%) ve gözeneklilik (%) değerleri.....	60
Çizelge 4.11	: Disk numunelerin mikrosertlik değerleri	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: YSZ sisteminde boşluk taşınması	6
Şekil 2.2	: Ca atomunun c-ZrO ₂ kafesi içerisinde yerleşimi	7
Şekil 2.3	: ZrO ₂ esaslı oksijen sensörü	7
Şekil 2.4	: Birim hücrede Zr, Y, O yerleşimi	8
Şekil 2.5	: ZrO ₂ sisteminde dönüşüm toklaşması mekanizması	10
Şekil 2.6	: Süperplastik davranış gösteren taneler	11
Şekil 2.7	: SPEX TM 8000 karıştırıcı/öğütücü ve WC kap ve bilyeler	13
Şekil 2.8	: Gezegen tipi öğütücü ve dönüş şekli. (a) Gezegen tipi öğütücü, (b) Gezegen tipi öğütücünün dönüş şeklinin şematik olarak gösterimi	13
Şekil 2.9	: Atritör ve şematik gösterimi. (a) 1-S model atritör, (b) Atritörün şematik gösterimi	14
Şekil 2.10	: Öğütme süresiyle birlikte parçacık boyutun azalması	16
Şekil 3.1	: Kullanılan öğütücüler. (a) Fritsch TM Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücü. (b) Fritsch TM Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü. (c) MSE TM BM-805 geleneksel değirmen	23
Şekil 3.2	: MSE TM MP0710 el presi	24
Şekil 3.3	: Ekstrüder cihazı ve aksesuarlar. (a) Laboratuvar Tipi Ekstrüder Dynisco LME 230. (b) Dynisco LEC 230 Model Granülatör ve TUS 230	24
Şekil 3.4	: Piroliz işlemlerinde kullanılan Protherm ASP 11/40/500 tüp fırın	25
Şekil 3.5	: Malvern Instruments TM Lazer parçacık boyut ölçüm cihazı	25
Şekil 3.6	: Bruker TM X-ışını kırınım cihazı	26
Şekil 3.7	: Yoğunluk ölçüm düzenekleri. (a) Dökme yoğunluk ölçüm seti. (b) Arşimed prensibi deney düzeneği	27
Şekil 3.8	: Quantachrome TM Autosorb-1 marka BET cihazı	27
Şekil 3.9	: TA TM SDT Q600 DTA/DSC/TGA cihazı	28
Şekil 3.10	: Dynisco LMI4000 model ergiyik akış indeks ölçer	28
Şekil 3.11	: Shimadzu TM mikro sertlik cihazı	28
Şekil 3.12	: Leica TM 3 boyutlu stereo mikroskop	29
Şekil 3.13	: Nikon TM optik mikroskop	29
Şekil 3.14	: Jeol TM 5410 Taramalı elektron mikroskobu	30
Şekil 4.1	: Başlangıç tozu ve Set 1 tozlarına ait X-ışını kırınım desenleri	32
Şekil 4.2	: Ticari YSZ ve 24 saat öğütülmüş YSZ tozuna ait X-ışını kırınım desenleri	33
Şekil 4.3	: Başlangıç tozu ve Set 1 tozlarına ait parçacık boyut dağılım grafiği ...	33
Şekil 4.4	: Başlangıç tozu ve Set 1 tozlarına ait görünür yoğunluk ve yüzey alanı grafiği	34
Şekil 4.5	: KHYS-YSZ tozuna ait X-ışını kırınım deseni	35
Şekil 4.6	: KHYS-YSZ, YSZ-24sa, başlangıç tozu ve ticari YSZ'ye ait X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırılması	36

Şekil 4.7 :	KHYS-YSZ tozuna ait parçacık boyut dağılım grafiği.....	36
Şekil 4.8 :	Başlangıç ve YKZ tozuna ait X-ışını kırınım deseni	37
Şekil 4.9 :	YKZ tozuna ait parçacık boyut dağılım grafiği	38
Şekil 4.10:	Besleme stoğu hazırlama. (a) Gezegen tipi öğütücüde besleme stoğu hazırlama. (b) Gezegen tipi öğütücüye ait polimer kaplar.....	39
Şekil 4.11:	PMMA'ya ait DSC/TGA grafiği	41
Şekil 4.12:	PMMA/YSZ'ye ait DSC/TGA grafiği.....	41
Şekil 4.13:	PP'ye ait DSC/TGA grafiği	42
Şekil 4.14:	PP/YSZ'ye ait DSC/TGA grafiği.....	43
Şekil 4.15:	TPU'ya ait DSC/TGA grafiği	43
Şekil 4.16:	TPU/YSZ'ya ait DSC/TGA grafiği	43
Şekil 4.17:	PMMA/YSZ kompozitinin piroliz sonrası X-ışını kırınım deseni ve önsinterleme sıcaklığının etkisi.....	47
Şekil 4.18:	PP/YSZ kompozitinin piroliz sonrası X-ışını kırınım deseni ve önsinterleme sıcaklığının etkisi.....	47
Şekil 4.19:	TPU/YSZ kompozitinin piroliz sonrası X-ışını kırınım deseni ve önsinterleme sıcaklığının etkisi	48
Şekil 4.20:	700°C'de ön-sinterleme uygulanan TPU/YSZ, PP/YSZ ve PMMA/YSZ kompozitlerinin X-ışını kırınım desenleri.....	48
Şekil 4.21:	900°C'de ön-sinterleme uygulanan TPU/YSZ, PP/YSZ ve PMMA/YSZ kompozitlerinin X-ışını kırınım desenleri.....	49
Şekil 4.22:	1100°C'de önsinterleme uygulanan TPU/YSZ, PP/YSZ ve PMMA/YSZ kompozitlerinin X-ışını kırınım deseni	49
Şekil 4.23:	Hava ortamında ve argon gazı ortamında piroliz edilen TPU/YSZ kompozitlerine ait X-ışını kırınım deseni	50
Şekil 4.24:	Piroliz sonrası TPU/YKZ kompozitlerine ve YKZ tozuna ait X-ışını kırınım deseni.....	50
Şekil 4.25:	Ekstrüde ürünlerin göreceli yoğunluğunun, önsinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi	52
Şekil 4.26:	Ekstrüde TPU/YSZ ürünlerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: (a) X9-TPU/YSZ700. (b) X9-TPU/YSZ900. (c) X9-TPU/YSZ1100.....	53
Şekil 4.27:	Ekstrüde PP/YSZ ürünlerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: (a) X9-PP/YSZ700. (b) X11-PP/YSZ900. (c) X8-PP/YSZ1100.....	53
Şekil 4.28:	Ekstrüde PMMA/YSZ ürünlerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: (a) X8-PMMA/YSZ700. (b) X9-PMMA/YSZ900. (c) X9-PMMA/YSZ1100	53
Şekil 4.29:	PP/YSZ fiber demetinin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüsü (X7)	53
Şekil 4.30:	PMMA/YSZ-700, 900 ve 1100 ekstrüde ürünlerin SEM görüntüleri (1500X ve 5kX büyütme)	54
Şekil 4.31:	TPU/YSZ -700, 900 ve 1100 ekstrüde ürünlerin SEM görüntüleri (1500X ve 5kX büyütme)	55
Şekil 4.32:	TPU/YSZ-1100 ekstrüde üründe Al ₂ O ₃ -YSZ geçiş bölgesinin SEM görüntüsü (1kX ve 350X büyütme)	56
Şekil 4.33:	PP/YSZ-700 ve 1100 ekstrüde ürünlerin SEM görüntüleri (1500X ve 5kX büyütme)	56

Şekil 4.34: PP/YSZ-900 fiber demetine ait SEM görüntüleri (1500X ve 5kX büyütme)	57
Şekil 4.35: PP/YSZ fibere ait SEM görüntüleri (150X, 1500X, 5kX büyütme)	57
Şekil 4.36: TPU/YSZ fiberlerden oluşturulmuş disk numunelerin piroliz sonrası görüntüleri: (a) X15-TPU/YSZ fiber disk (orta). (b) X15-TPU/YSZ fiber disk (sağ). (c) X15-TPU/YSZ fiber disk (orta alt). (d) X15-TPU/YSZ fiber disk (sol alt)	61
Şekil 4.37: PP/YSZ ve PMMA/YSZ fiberlerden oluşturulmuş disk numunelerin piroliz sonrası görüntüleri: (a) X7-PP/YSZ fiber disk. (b) X11-PMMA/YSZ fiber disk	61
Şekil 4.38: Al ₂ O ₃ matrisli PP/YSZ fiber katkılı disklerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: (a) X9-Al ₂ O ₃ -%1PP/YSZ disk (iç yüz-1). (b) X10-Al ₂ O ₃ -%1PP/YSZ disk (iç yüz-2), (c) X12-Al ₂ O ₃ -%2PP/YSZ disk. (d) X10-Al ₂ O ₃ %3PP/YSZ disk (iç yüz-1). (e) X10-Al ₂ O ₃ -%3PP/YSZ disk (iç yüz-2). (f) X10-Al ₂ O ₃ -%3PP/YSZ disk (iç yüz-3).....	62
Şekil 4.39: YSZ matrisli PP/YSZ fiber katkılı disklerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: (a) X10-YSZ-%1PP/YSZ disk. (b) X12-YSZ-%2PP/YSZ disk. (c) X9-YSZ-%3PP/YSZ disk.....	63
Şekil 4.40: YSZ ve Al ₂ O ₃ matrisli, PP ve PP/YSZ fiber katkılı disklerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: (a) X11-Al ₂ O ₃ -%30PP/YSZ disk. (b) X11-YSZ-%20PP/YSZ-%10PP disk. (c) X13-Al ₂ O ₃ -%20PP/YSZ-%10PP disk. (d) X12-YSZ-%30PP/YSZ disk.....	63
Şekil 4.41: Al ₂ O ₃ matrisli ağırlıkça % 30 PP/YSZ ve % 10 PP fiber katkılı disklerin piroliz sonrası optik mikroskop görüntüleri: (a) Al ₂ O ₃ -%30PP/YSZ disk. (b) Al ₂ O ₃ -%30PP/YSZ disk. (c) Al ₂ O ₃ -%30PP/YSZ disk.	64
Şekil 4.42: YSZ matrisli ağırlıkça % 30 PP/YSZ fiber katkılı disklerin piroliz sonrası optik mikroskop görüntüleri: (a) Al ₂ O ₃ -%20PP/YSZ-%10PP disk. (b) Al ₂ O ₃ -%20PP/YSZ-%10PP disk	64
Şekil 4.43: YSZ matrisli ağırlıkça % 20 PP/YSZ ve % 10 PP fiber katkılı disklerin piroliz sonrası optik mikroskop görüntüleri: (a) YSZ- %30PP/YSZ disk. (b) YSZ-%30PP/YSZ disk	64
Şekil 4.44: YSZ matrisli ağırlıkça % 20 PP/YSZ ve % 10 PP fiber katkılı disklerin piroliz sonrası optik mikroskop görüntüleri: (a) YSZ-%20PP/YSZ-%10PP disk. (b) YSZ %20PP/YSZ-%10PP disk. (c) YSZ-%20PP/YSZ-%10PP disk	65
Şekil 4.45: PMMA/YSZ fiberlerden oluşan diske ait SEM görüntüsü (1500X, 5kX ve 7500X büyütme)	66
Şekil 4.46: TPU/YSZ fiberlerden oluşan diske ait SEM görüntüsü (1500X ve 5kX büyütme)	66
Şekil 4.47: PP/YSZ fiberlerden oluşan diske ait SEM görüntüsü (1500X ve 5kX büyütme)	67
Şekil 4.48: YSZ matris ve YSZ fiberin SEM görüntüsü: (a) YSZ matris/YSZ fiber (100X). (b) YSZ fiber (100X). (c) YSZ fiber (1500X). (d) YSZ fiber (5000X).....	67

YÜKSEK ENERJİLİ ÖĞÜTME SİSTEMLERİ İLE YSZ TOZLARININ SENTEZİ VE POLİMER/YSZ SİSTEMLERİNİN PİROLİZ SONRASI DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada yüksek enerjili öğütme sistemleri kullanılarak ağırlıkça % 8 mol itriya katkılı zirkonya tozları sentezlenmiş ve geleneksel yöntemlerle üretilmiş YSZ tozlarıyla karşılaştırma yapılarak, yüksek enerjili öğütme sisteminin, katı hal sentezine göre avantajları incelenmiştir. Katı hal yöntemiyle sentezlenen itriya katkılı zirkonya tozlara 1250°C’de stabilizasyon için ısıtma işlemi uygulanmıştır. Yüksek enerjili öğütme ile sentezlenmiş tozlar için ise 900°C’de ısıtma işlemi, stabilizasyon için yeterli olmuştur.

Yüksek enerjili öğütme sistemleriyle üretilecek tozların optimum öğütme süresi 4, 8, 12 ve 24 saatlik öğütme denemelerinin ardından belirlenmiştir. Elde edilen YSZ tozları kullanılarak, ekstrüder yardımıyla ağırlıkça % 65 katı oranına sahip PP/YSZ, PMMA/YSZ, TPU/YSZ kompozitleri üretilmiştir.

Sisteme homojen biçimde eklenebilecek katı miktarı, ekstrüderden gelen ürünün sürekliliğine göre belirlenmiştir. Elde edilen kompozitler piroliz işlemine tabii tutularak, YSZ sisteminin sürekli yapısını muhafaza etme koşulları, polimer tipi ve ön-sinterleme sıcaklığının etkisi göz önüne alınarak incelenmiştir. Aynı zamanda piroliz sırasında stabilizasyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini incelemek amacıyla ağırlıkça % 8 mol itriya ve zirkonya tozları karıştırılmış ve TPU polimeriyle kompozit oluşturacak şekilde ekstrüde edilmiştir. Sürekli yapının piroliz sırasında stabil kalmasını sağlamak için sistem alümina toz yatağı kullanılarak desteklenmiştir. Bununla birlikte literatürde sıkça rastlanan alümina-zirkonya kompozitleri de, alümina sistemi içerisine eklenen PP/YSZ fiber kırıkları ile incelenmiş, piroliz sırasında bozunup sistemden ayrılan polimer kısmının oluşturduğu boşluğun ve fiberler sebebiyle oluşan tabakalı yapının incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca PP/YSZ fiber kırıklarının pirolizinden sonra oluşan YSZ kısa fiberler de yapı içerisindeki dağılımlarıyla birlikte incelenmiştir.

Bu sistemlere ek olarak PMMA/YSZ, PP/YSZ ve TPU/YSZ kompozit fiberlerden oluşan disklerin piroliz sonrasındaki fiziksel görünüşleri stereo mikroskop görüntüleri yardımıyla incelenmiştir.

Yüksek enerjili öğütmeyle sentezlenen tozların parçacık boyutları, yüzey alanı değerleri, yoğunlukları, faz analizleri kaydedilmiştir. PP, PMMA, TPU, PP/YSZ, PMMA/YSZ ve TPU/YSZ sistemlerin TGA incelemeleri gerçekleştirilerek YSZ tozlarının polimerin bozunma sıcaklığına etkisi araştırılmıştır. Bununla birlikte PP, PMMA, TPU, PP/YSZ, PMMA/YSZ ve TPU/YSZ sistemlerinin ergiyik akış hızı değerleri belirlenmiş ve YSZ tozunun, sistemin akış hızına etkisi araştırılmıştır.

YSZ ve alümina matrisli, PP/YSZ fiber katkılı sistemlerde piroliz sonrası önsinterleme sıcaklığının yapıya etkisini araştırmak üzere faz analizleri, yoğunluk

ölçümleri, sertlik değerleri, SEM, optik ve stereo mikroskop incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaların sonucunda, itriya ile katkılandırılmış zirkonya tozunun stabilizasyonunda yüksek enerjili öğütme sistemleri kullanıldığında, stabilizasyon için gerekli ısı işlem sıcaklığının yaklaşık 350°C aşağı çekildiği görülmüştür. Aynı zamanda hiçbir ısı işlem görmemiş, yalnızca gezegen tipi değirmende 8 saat boyunca karıştırılmış zirkonya-itriya toz karışımı içeren kompozitin pirolizi sonrasında, yapının stabilize olduğu görülmüştür.

Sadece kompozit fiberlerden oluşan disk yapıların özgün şekiller oluşturduğu ve bu sistemler içerisinde TPU/YSZ sisteminin piroliz sonrasında YSZ fiberlerin şeklini büyük ölçüde korulduğu belirlenmiştir.

Ekstrüde ürünlerin pirolizi sonrasında, polimere bağlı olarak YSZ sisteminin içi boş silindir veya daha yoğun gözenekli silindirler oluştuğu görülmüştür. Alümina ve YSZ matrisli disklerle bakıldığında ise, piroliz sonrasında PP/YSZ fiber kırıklarının, YSZ fiberler halinde yoğunlaştığı ve bu katkıların sistemin sertliğini azalttığı belirlenmiştir. Katkısız polimerlere oranla, YSZ tozu içeren sistemlerin ergiyik akış hızının azaldığı görülmüştür. TGA sonuçlarına bakıldığında ise YSZ katkısının, polimer kısmın bozunma sıcaklığını değiştirdiği gözlenmiştir.

YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA POWDERS SYNTHESIS VIA HIGH ENERGY BALL MILLING AND INVESTIGATION OF THE AFTER PYROLYSIS BEHAVIOUR OF POLYMER/YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA SYSTEMS

SUMMARY

ZrO₂ is one of the kind of ceramics are the most commonly applied and used. Pure ZrO₂ have monoclinic structure at room temperature, the transition to the tetragonal and cubic structure with increasing temperature.

Some of the oxide can be used to create cubic and tetragonal phase becomes more stable, such as magnesium oxide (MgO), yttrium oxide (Y₂O₃), calcium oxide (CaO), and cerium oxide (Ce₂O₃).

Value of yttria stabilized is around 7-8 wt%. Transformation from tetragonal structure into monoclinic structure occurs because the martensitic system does not require diffusion and caused a small shift of atom in the structure. Transformation occurs during the cooling process zirconia from high temperature and involves 3-5% increase in volume. Changes in volume cause the emergence of a significant strain, which is about 10% and it will affect the integrity of the ceramic system. With this information, it is important to produce yttria stabilized zirconia powders via some methods such as high energy milling.

According to the above concepts, the first aim of this study is production, development and characterization investigations of zirconia partially stabilized with Y₂O₃ via high energy milling.

In this study, 8% mole yttria doped zirconia powders have been synthesized via high energy ball milling and yttria stabilized zirconia powders also have been synthesized via solid state synthesis (SSS).

Solid state synthesized yttria stabilized zirconia powders have been synthesized in order to observe the advantages of high energy ball milling and after mixing, it was heated to 1250°C for stabilization. For high energy ball milled YSZ powders, stabilization temperature was 900°C.

Optimum milling time of yttria stabilized zirconia powders which produced via high energy ball milling is determined by milling experiments such as 4, 8, 12 and 24 hours.

Yttria stabilized zirconia powders which are milled during 24 hours via high energy ball milling have shown best results. Because of this, experiments were done with this powders.

With 65 wt% solid content, polymethyl methacrylate/yttria stabilized zirconia, polypropylene/yttria stabilized zirconia, thermoplastic polyurethane/yttria stabilized zirconia composites have been produced via extruder.

Amount of solid that can be feeded to the system homogenously was determined according to sustainability of product which was taken from extruder.

With pyrolysis process, stability conditions of continuous yttria stabilized zirconia have been investigated according to type of polymer and pre-sintering temperature.

At the same time, 8% mole yttria and zirconia powders were mixed via planetary ball milling during 8 hours. These powders were mixed with thermoplastic polyurethane via extruder to investigate if stabilization has occurred during pyrolysis process.

During pyrolysis process, stability of continuous structures have been supported by alumina powder bed in a alumina crucible.

On the other hand, alumina-zirconia composites which are frequently mentioned in the literature have been examined with chopped fibers of polypropylene/yttria stabilized zirconia in alumina matrix. The space that was occurred by the degraded polymer during the pyrolysis and layered structure of fibers were observed.

At the same time, yttria stabilized zirconia short fibers which formed after pyrolysis of polypropylene/yttria stabilized zirconia chopped fibers were examined while dispersed within the structure.

In addition to these systems, after pyrolysis, physical appearance of polymethyl methacrylate/yttria stabilized zirconia, polypropylene/yttria stabilized zirconia, thermoplastic polyurethane/yttria stabilized zirconia disks which formed from polymethyl methacrylate/yttria stabilized zirconia, polypropylene/yttria stabilized zirconia, thermoplastic polyurethane/yttria stabilized zirconia fibers examined with stereo microscope images.

Particle size, surface area, density, phase analysis characterization of powders that have been produced via high energy milling and solid state synthesis were investigated.

Surface area, density measurements, scanning electron microscope (SEM), optical and stereo microscope, phase investigations to search out effect of pre-sintering temperature on structure, characterizations of porous samples and systems with alumina matrix were also examined.

TGA investigations of polypropylene, polymethyl methacrylate, thermoplastic polyurethane, polypropylene/yttria stabilized zirconia, polymethyl methacrylate/yttria stabilized zirconia, thermoplastic polyurethane/yttria stabilized zirconia were done in order to search out effect of yttria stabilized zirconia on decomposition temperature of system. These analyses showed that reinforcements affect on decomposition temperature of thermoplastic polyurethane, polypropylene and polymethyl methacrylate.

In addition to this, melt flow rate values of polypropylene, polymethyl methacrylate, thermoplastic polyurethane, polypropylene/yttria stabilized zirconia, polymethyl methacrylate/yttria stabilized zirconia, thermoplastic polyurethane/yttria stabilized zirconia were determined by melt flow rate analysis.

Effect of yttria stabilized zirconia powders on polypropylene, polymethyl methacrylate, thermoplastic polyurethane, polypropylene/yttria stabilized zirconia, polymethyl methacrylate/yttria stabilized zirconia, thermoplastic polyurethane/yttria stabilized zirconia systems were also investigated by melt flow rate analysis.

As a result of the studies, it was observed that when high energy milling systems used in stabilizing the yttria doped zirconia powder, required heat treatment temperature for stabilization was taken down to about 350 °C.

Considering the microstructure and phase characterizations of pre-sintered samples, ZrO₂ monoclinic and cubic crystal structures were identified in XRD analysis of pre-sintered samples at 700°C of polypropylene/yttria stabilized zirconia and polymethyl methacrylate/yttria stabilized zirconia system although peaks of ZrO₂ monoclinic form were so smaller. In addition, XRD pattern showed that monoclinic phase fully transformed into cubic form at all pre-sintering temperature of thermoplastic polyurethane/yttria stabilized zirconia and at samples of polypropylene/yttria stabilized zirconia and polymethyl methacrylate/yttria stabilized zirconia which were pre-sintered at 900, 1100°C .

At the same time, after pyrolysis of composites containing yttria doped zirconia powder mixture that only planetary-type milled for 8 hours without any heat treatment, the structure was seen to be stabilized. Even 700°C is enough as pre-sintering temperature for full stabilization effect on yttria doped zirconia powders. It showed part of diffusion which occurred during stabilization had carried by thermoplastic polyurethane.

It is also determined that disc structures consisting of only composite fibers formed in the original shapes and in these systems, thermoplastic polyurethane/yttria stabilized zirconia system preserved the shape of the yttria stabilized zirconia fibers after pyrolysis. So complex and different shapes can be produced via this system which is followed.

After pyrolysis of the extruded products, yttria stabilized zirconia system was formed as hollow cylinder or a more intensive of porous cylinders depending on the polymer.

Normally, some known techniques is needed to product porous fiber and these techniques has disadvantages during process. Although extrusion is easy, clean and simple method to produce some special shapes.

When alumina and yttria stabilized zirconia matrix discs were considered, it was found that after pyrolysis polypropylene/yttria stabilized zirconia chopped fibers were concentrated as yttria stabilized zirconia fibers and these contributions could lower the hardness of the system.

Compared to unreinforced polymers (polymethyl methacrylate, polypropylene and thermoplastic polyurethane) the melt flow rate of the systems containing yttria stabilized zirconia powder has decreased approximately 15 % at polymethyl methacrylate/yttria stabilized zirconia and polypropylene/yttria stabilized zirconia and thermoplastic polyurethane/yttria stabilized zirconia systems.

From TGA results it was also found that the contribution of the yttria stabilized zirconia changed the decomposition temperature of the polymer part.

Finally, considering the mechanical properties, the hardness of pre-sintered disc samples both for Al₂O₃ and YSZ matrix was decreased with increasing amount of fiber in the system. Density values are also decreased with increasing amount of fiber in the system. Besides, hardness values are mainly consistent with density of samples because the hardness generally increased with increasing density of dimensional and Archimedean.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Zirkonya, ileri teknoloji seramikleri arasında yüksek performans gerektiren uygulamalarda en çok kullanılan malzemelerden biridir. Zirkonya'nın özelliklerinin çeşitli katkılarla geliştirilebilirliği, son yıllarda stabilize zirkonya sistemleri üzerine yapılan çalışmaların artmasını sağlamıştır. Zirkonya'nın stabilize fazları, biyomalzemeler, katı oksit yakıt hücreleri, seramik filtreler ve sensör sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Stabilize zirkonya üretiminde sol-jel, hidrotermal sentez, katı hal sentezi gibi yöntemler izlenebilmektedir. Sık kullanılan üretim yöntemlerinin gerektirdiği yüksek maliyetli aşamalar, stabilize zirkonya üretim yöntemlerinin geliştirilmesine ve alternatif yöntemlerin araştırılmasına sebep olmuştur.

Gözenekli zirkonya seramiklerinin gelişimi, özellikle katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan gözenekli-yoğun-gözenekli elektrot sistemleri gibi gözenekli yapılara ihtiyaç duyulan sistemlerin üretimiyle hızlanmıştır. Bununla birlikte, iki veya daha çok bileşen içeren yapılarda, bileşenlerin operasyon sıcaklıklarının farklı oluşu, son ürünü oluşturacak malzemelerin aşamalı olarak birleştirilmesini gerektirmiş, dolayısıyla gözenekli sistemlere olan ilgiyi artırmıştır.

Polimer matrisli kompozitler, matris malzemesi olarak kullanılan polimerlerin ve pekiştiricilerin de geliştirilmesiyle farklı formlarda üretilmektedir. Endüstride sık kullanılan enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon gibi sistemlerde, üretimin kolaylaştırılması için masterbatch olarak adlandırılan hazır besleme stoklarına ihtiyaç duyulur.

Yüksek performans gerektiren uygulamalarda matris malzemesi içinde pekiştiricinin homojen dağılmış olması, sistemin kalitesini etkileyen en önemli parametrelerdendir. Dolayısıyla besleme stoğu kullanımı son zamanlarda artış göstermiştir.

Gözenekli sistemlerin geliştirilmesi, polimerlerin gözenek oluşturucu olarak kullanılmasından sonra artış göstermiştir. Bu sebeple hem gözenekli sistemler için, hem de besleme stoklarının hazırlanması için pekiştiricinin polimer içerisine homojen dağıtılması önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, gözenekli, özgün şekilli YSZ sistemlerinin ve YSZ içeren PP, yüksek enerjili öğütme sistemlerine ek olarak geleneksel katı hal senteziyle de sentezleme gerçekleştirilmiş ve yüksek enerjili öğütme sistemlerinin, geleneksel yöntemle göre avantajları belirlenmiştir. Sentezlenen tozlar ve PP, PMMA, TPU polimerleri kullanılarak ekstrüder yardımıyla besleme stokları hazırlanarak, polimer matrisli kompozit üretiminde sisteme homojen biçimde eklenebilecek maksimum toz miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen PP/YSZ, PMMA/YSZ, TPU/YSZ kompozitleri piroliz işleminden geçirilerek, gözenekli YSZ sistemlerinin elde edilip edilemeyeceği, kompozit malzeme üretiminde pekiştiricinin homojen dağıtılıp dağıtılamadığına da bir kanıt oluşturması sebebiyle incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Seramik Malzemeler

Seramik kelimesinin Yunan dilinde çömlek veya çömlekçilik, Sanskritçe’de ise yakmak, pişirmek anlamına gelmesi, seramik malzemelerin asırlardır insanlığın hayatını kolaylaştırmış olduğuna dair bir işarettir. Günümüzde ise seramik kelimesi, inorganik ve metal dışı malzemelerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Seramik malzemeler çoğunlukla metal ve ametal elementlerin bileşimi sonucunda oluşur; grafit ve elmas gibi malzemeler bu tanıma uymamakla birlikte, seramik malzemeler sınıfında değerlendirilir (Kingery, 1986; Hummel, 1998).

Seramikler, birbirlerine iyonik ya da kovalent bağlarla bağlı, çoğu metal ya da ametal bileşiklerden oluşan oksit, nitrür ya da karbürlerdir. Teknik seramik malzemeler arasında en çok kullanılan seramiklerden bazıları Al_2O_3 (alümina), SiO_2 (silika), SiC (silisyum karbür), Si_3N_4 (silisyum nitrür) ve bunlara ek olarak geleneksel seramikler şeklinde isimlendirdiğimiz kil bazlı seramikler, çimento ve cam sistemlerdir (Kingery, 1976).

Teknik seramikler, geleneksel seramiklere göre daha yüksek performans beklenen uygulamalarda kullanıldığından, üretim yöntemleri ve karakterizasyon teknikleri sürekli geliştirilmektedir. Geleneksel seramiklerin üretimleri sırasında karmaşık işlemlere ihtiyaç duyulmaz; fakat üretimi verimli hale getirme ve maliyet düşürme amaçlı, gelişmiş üretim teknikleri uygulanabilir (Bengisu, 2006).

Seramik endüstrisinin gelişimi son 50 yıllık süre içerisinde teknik seramiklerin geliştirilmesi ile hızlanmıştır. Teknik seramikler yüksek mekanik, elektrik ve optik özellikler ile yüksek korozyon/oksidasyon direnci gösterirler. Bu tür özellikleri sayesinde elektronik, bilgisayar, iletişim ve uzay uygulamalarında oldukça geniş kullanım alanları bulurlar (Kingery ve diğ., 1955).

Günümüzde seramikler en zor koşullarda kullanılan kesme uçlarından biyomühendislik uygulamalarına, katalitik dönüştürücülerden elektronik yalıtkan katmanlara kadar birçok önemli alanda kullanılmaktadır (Bengisu, 2006).

Oksit seramikler içerisinde zirkonya (ZrO_2), son zamanlarda gaz sensörleri, katalizör destekleyiciler, katı oksit yakıt hücreleri (SOFC), biyomalzemeler, seramik filtreler ve termal bariyer uygulamaları gibi önemli alanlarda kullanıldığından dikkatleri üzerine çekmektedir (Zhang ve diğ., 2011).

2.1.1 Zirkonya (ZrO_2)

Zirkonya (ZrO_2), doğada başlıca iki mineral formunda bulunur. Bunlardan ilki, Badeleyit (ZrO_2) olup, %1-1,5 silika ile demir oksit içerir ve doğada zirkondan daha az rastlanır. İkincisi ise, Zirkon ($ZrSiO_4$) olarak bilinmektedir (Geçkinli, 1991).

Zirkonya özellikle pegmatit ve granitler gibi volkanik kayalarda görülen zirkondan elde edilmektedir. Zirkondan zirkonya üretimi için kullanılan bir çok ticari yöntem mevcuttur. Zirkon, $1750^\circ C$ 'nin üzerinde ZrO_2 ve SiO_2 olarak ayrışır. Zirkon kumu, yaklaşık $6000^\circ C$ 'lik bir plazma içerisine gönderildiğinde sonuç, ergime ve ayrışma olur. Öncelikle zirkonya, dendritler halinde, daha sonra silika, camsı bir kaplama şeklinde zirkonya üzerinde katılaşır. Silika, kaynamış sodyum hidroksit çözeltisi liçi ile yapıdan uzaklaştırılabilir. Geriye kalan sistem yıkanır ve ZrO_2 santrifüj ile alınır. Kullanılan temel üretim yöntemi, $2100-2300^\circ C$ arasında zirkonun elektrik ark ergitmesidir. Bu sıcaklıklarda da ayrışma sürmektedir; ama katı ZrO_2 , sıvı silika ile birlikte elde edildiğinden, ZrO_2 'nin saflığı %99 civarındadır. Ticari olarak daha az kullanılan diğer bir yöntem, ZrO_2 kaynağı olarak, saf olmayan monoklinik ZrO_2 , yani baddeleyit mineralinin kullanılmasıdır (Carter ve Norton, 2007).

ZrO_2 , dönüşüm toklaştırması mekanizması sayesinde, tokluğu arttırılmış seramiklerin elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Bu da ZrO_2 seramiklerinin, ileri teknoloji seramikleri içinde çok önemli bir yere sahip olmasını sağlamıştır. ZrO_2 içeren seramiklerin ileri teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmesinde; ergime sıcaklığının yüksek olması, asidik kimyasal maddeler, cürufa ve cama karşı direncinin yüksek olması, korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması, düşük termal genleşme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması), kırılma indisinin yüksek olması, yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması gibi sebepler rol oynamaktadır (Geçkinli, 1991).

ZrO_2 birçok eşsiz özelliklere sahip fonksiyonel bir malzemedir. ZrO_2 , yüksek sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik, katalitik-optik-ısı ve mekanik özelliklerde üstün performans sağlayan hem asidik, hem de bazik merkezler taşıyan tek geçiş

metali oksididir. Bu yüzden, katalitik membran reaktörleri, yakıt hücresi anotları, nem ve oksijen sensörleri gibi elektrik malzemelerle birlikte, fonksiyonel seramikler alanında da büyük ölçekte kullanılmaktadır (Yang ve diğ., 2008).

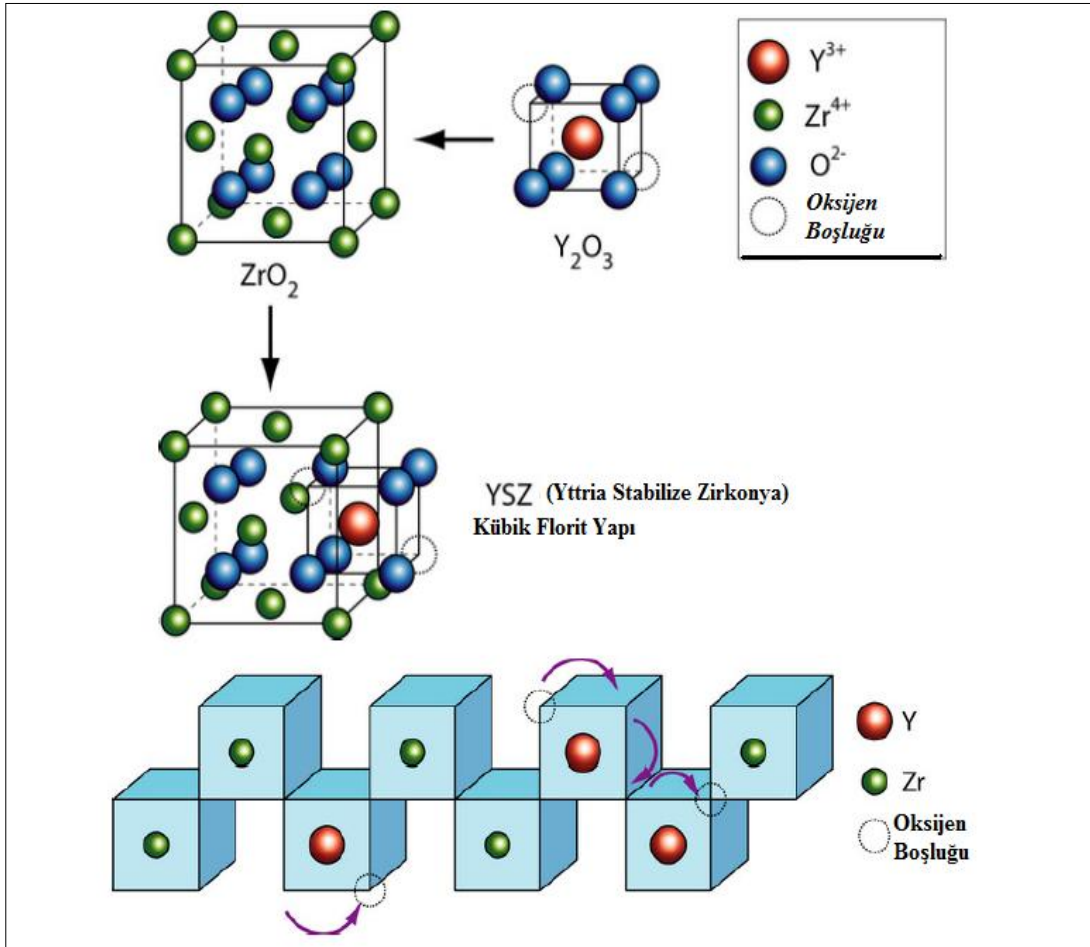
ZrO₂ monoklinik (m- ZrO₂), tetragonal (t- ZrO₂) ve kübik (c- ZrO₂) olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. M- ZrO₂'ye ait kafes parametreleri: a=5,142 Å, b=5,205 Å, c=5,313 Å, β=99,31 Å ve uzay grubu: P2₁/c şeklindedir (Teufer, 1962). T- ZrO₂'ye ait kafes parametreleri: a=3,6055 Å, c=5,313 Å ve uzay grubu: P4₂/nmc şeklindedir (Mc Cullough, 1959). C- ZrO₂'ye ait kafes parametreleri: a=5,0858 Å, ve uzay grubu: Fm3m şeklindedir (Steele ve diğ., 1974; Carter ve diğ., 1968; Faber ve diğ., 1978; Morinaga ve diğ., 1979; Horiuchi ve diğ., 1984). ZrO₂'nin uygulamalarını sınırlandıran polimorfik geçiş, 1170°C üzerinde tetragonal, 2370°C üzerinde kübik ve 2715°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sıvı faz oluşumu şeklindedir (Yang ve diğ., 2008; Fray ve diğ., 2006).

2.1.1.1 ZrO₂'nin stabilizasyonu

ZrO₂ sistemindeki polimorfik geçiş sırasında tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçiş gözlemlendiğinde, kafes boyunca % 3-5 civarında hacim genişlemesine neden olacak martenzitik bir dönüşüm gözlenir ve bu dönüşüm, ZrO₂ kararlı hale getirilmediği sürece geniş ölçekte kullanımına engel teşkil edecek çatlamalara sebep olur. Daha önceki çalışmalar, değerlikleri Zr⁺⁴'ten düşük olan Al⁺³, Y⁺³, Ca⁺² gibi katyonlar ve CeO₂, SiO₂, TiO₂ gibi katyonları Zr ile aynı değeriğe sahip oksitler gibi değişik tipteki katkı malzemeleriyle, ZrO₂'nin termal dayanıklılığının geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu katkılar içerisinde Y₂O₃ en etkili ve en çok kullanılan kararlılaştırıcıdır. Y⁺³ gibi düşük değerlikli katyon katkılar zirkonya kafesine girdiğinde, Zr⁺⁴ ile yer değiştirecek ve elektriksel nötralizasyonu sağlamak için, oksijen alt kafeslerinde, hareketli oksijen boşlukları yaratmaktadır. Zr atomları etrafında dağılan bu boşluklar, O-O bağlarının itme kuvvetini azaltacak ve sıcaklık değişimleri süresince oluşan büzülme ve genişlemeyi dengeleyici rol oynadığı düşünülmektedir (Green ve diğ., 1989; Rühle ve diğ., 1989; Yang ve diğ., 2008).

Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi, ZrO₂ kafesi Y₂O₃ ile katılandırıldığında, sistemde iki oksijen boşluğu oluşurken, üç oksijen pozisyonu da yaratılmış olur. Çeşitli katkılarla kararlı hale getirilmiş c-ZrO₂, 2000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışmaya uygun olduğundan fırınlarda ısıtma elemanı olarak kullanılır. ZrO₂'nin oda sıcaklığındaki düşük termal iletkenliği sebebiyle, ısıtma direncini azaltmak için,

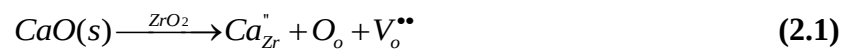
gaz ya da geleneksel direnç elementleri ile ön ısıtma yapılması gereklidir. 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise ısı iletkenliği kendiliğinden artar (Carter ve Norton, 2007).

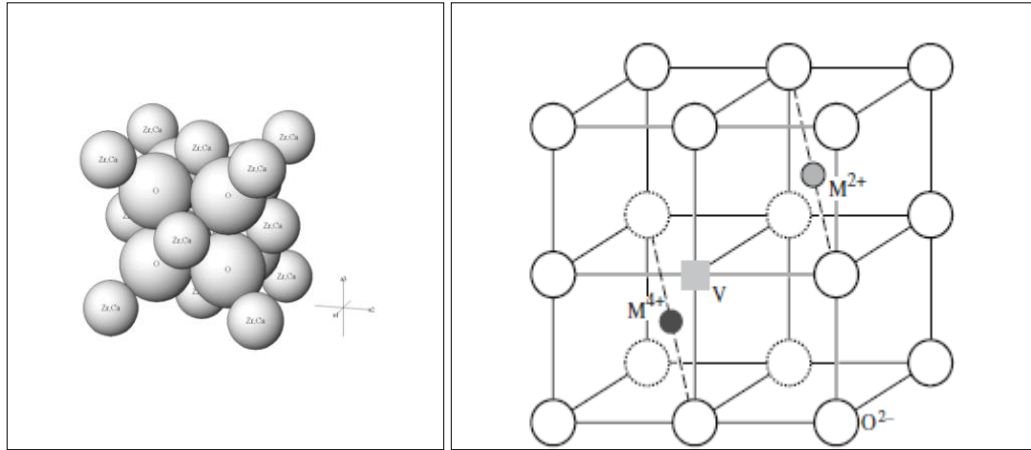


Şekil 2.1 : YSZ sisteminde boşluk taşınması (Fray ve diğ., 2006).

ZrO₂ 'ya Ca katkısı, zirkonya katı çözeltisinin önemli bir örneğidir. Ca ile kararlı hale getirilmiş kübik zirkonya oluşturmak için yapıya yaklaşık % 15 civarında CaO eklenebilir. Burada önemli nokta, zirkonyanın kübik fazının yoğun biçimde katkılanmadan, oda sıcaklığında kararlı olamamasıdır. Kararlı hale getirme işleminde, Ca⁺² katyonu, Zr⁺⁴ katyonu ile yer değiştirir ve yükler farklı olduğundan, sistem diğer noktasal kusurlarla dengelenmelidir (Boch ve diğ., 2001). Şekil 2.2'de Ca atomunun zirkonya kafesi içerisinde yerleşimi görülmektedir.

Ca atomunun zirkonya kafes içerisinde boşluk oluşturma mekanizması (2.1)'deki gibi verilmektedir (Carter ve Norton, 2007).

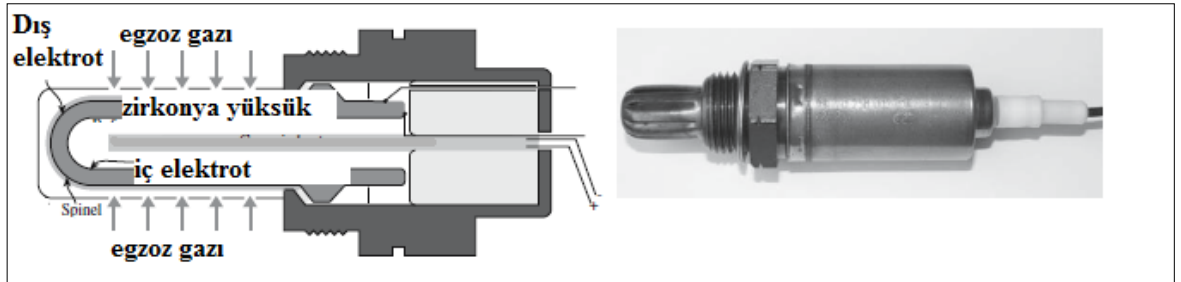




Şekil 2.2 : Ca atomunun c-ZrO₂ kafesi içerisinde yerleşimi (Carter ve Norton, 2007; Toplan, 2004).

Kübik yapı, MgO ve Y₂O₃ ile de kararlı hale getirilebilmektedir. C-ZrO₂ içerisindeki çok sayıda oksijen boşluğundan dolayı, c-ZrO₂ katı oksit yakıt hücrelerinde en çok tercih edilen malzemedir. Elektriksel olarak yalıtkan olmasına rağmen, iyonik olarak iletkenlik ve oksijen c-ZrO₂ içinde hızlı hareket edebilir (Boch ve diğ, 2001).

C-ZrO₂'nin iyonik iletken olarak kullanımına örnek teşkil eden uygulama Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Bu sensörler, otomobil egzoz gazlarındaki oksijen basıncını veya karbürleme işlemi sırasında ortamda bulunan gazların basıncını ölçmede kullanılır (Carter ve Norton, 2007).



Şekil 2.3 : ZrO₂ esaslı oksijen sensörü (Carter ve Norton, 2007).

Bazı seramiklerde, yapı içerisinde elektrik alan altında hareket edebilen bileşenler, yalnızca iyonlardır ve genellikle iyonların hareketi yavaştır; fakat hızlı iyon iletkenleri olarak bilinen seramik sınıfında, iyonlar çok hızlı hareket edebilir. C-ZrO₂'da, yüksek sıcaklıkta oksijen iyonlarının difüzyonu hızlıdır ve bu yüzden katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılır. Sensörün çalışma sıcaklığında (~900°C) c-ZrO₂ iyi bir oksijen iyonu iletkenidir. Zr'nin yapıda yer değiştirmesi sebebiyle oluşan oksijen boşlukları, oksijen alt kafesinde yüksek iyon mobilitesi sağlar (Carter ve Norton, 2007).

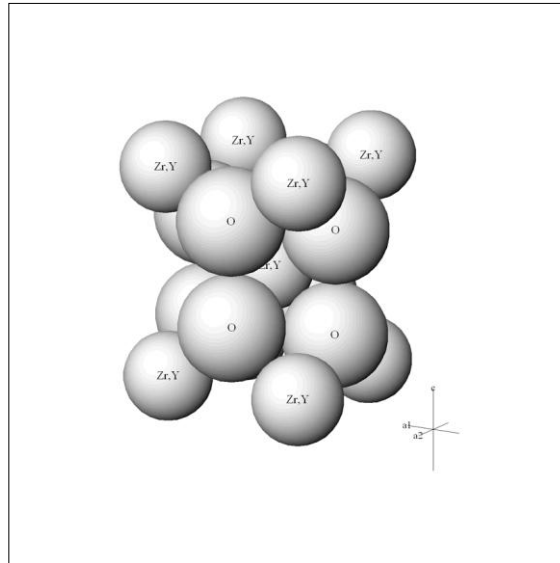
İttriya stabilize zirkonya (YSZ)

ZrO_2 , eşsiz özellikleri sebebiyle, en çok kullanılan fonksiyonel seramiklerden biridir. Mekanik, optik, ısı, katalitik özellikler gerektiren uygulamalarda, hem asit, hem alkalın merkezleri sergileyerek, yüksek performans gösteren tek geçiş metali oksidi olduğundan, nem ve oksijen sensörleri, katalitik membran reaktörlerinde kullanılan en yaygın elektronik-fonksiyonel seramiktir (Yang ve diğ., 2008).

Şekil 2.4'te Y atomunun, ZrO_2 kafes içerisinde yerleşimi görülmektedir. ZrO_2 , Y_2O_3 ile katkılılandırıldığında, ısı kararlılığı ve üstün mekanik özellikleriyle birlikte, yüksek iyonik iletkenliğe de sahip olur. Üstelik, YSZ seramikleri oksijen sensörleri ve katı oksit yakıt hücreleri gibi yüksek sıcaklık uygulaması gerektiren elektronik cihazlarda kullanılabilir. YSZ seramikleri, kübik yapıdayken katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılır ve ısıtma-soğutma döngüleri sırasında gerçekleşebilecek faz dönüşümlerinden kaçınmak, büyük önem teşkil eder (Kuo ve diğ., 2008).

İttriya stabilize tetragonal zirkonya

%3 mol ittriya stabilize tetragonal zirkonya (t- ZrO_2), çok ince parçacık boyutuna sahip olarak üretilebilmesi sebebiyle aşınma direnci yüksek olduğundan, keskin uçlu bıçakların yapımında kullanılmaktadır. Üstün dayanımı, yarı şeffaflığı ve dış rengine benzer bir renge sahip olması da, dişçilik uygulamalarında popüler bir malzeme olmasını sağlamıştır. Buna ek olarak mukavim oluşu, üstün aşınma direnci ve sertliği de, aletle işleme ve bu tür uygulamalarda kullanımına olanak yaratmaktadır (Yang ve diğ., 2008).



Şekil 2.4 : Birim hücrede Zr, Y, O yerleşimi (Toplan, 2004).

İttriya stabilize kübik zirkonya

% 8 mol itriya stabilize zirkonya (c-ZrO_2), alternatiflerine oranla düşük maliyeti ve yüksek sıcaklıklardaki oksit iyon iletkenliği sayesinde, katı oksit yakıt hücrelerinde en çok kullanılan elektrolit malzemedir. Ayrıca, nükleer güç ünitelerinde üretilen aktinitlerin dönüşümü veya depolanmasında inert matris olarak kullanılan malzemeler arasında da geleceği oldukça parlaktır. Bu yüksek sıcaklık refrakteri, yüksek kimyasal dayanımı, radyasyona maruz kaldığında gösterdiği kararlılık ve aktinit elementleriyle, geniş konsantrasyon aralıklarında katı çözelti oluşturma kabiliyeti sebebiyle, ilgi çekici bir malzeme haline gelmiştir (Yang ve diğ., 2008).

2.1.1.2 ZrO_2 'nin toklaştırılması ve süperplastisite

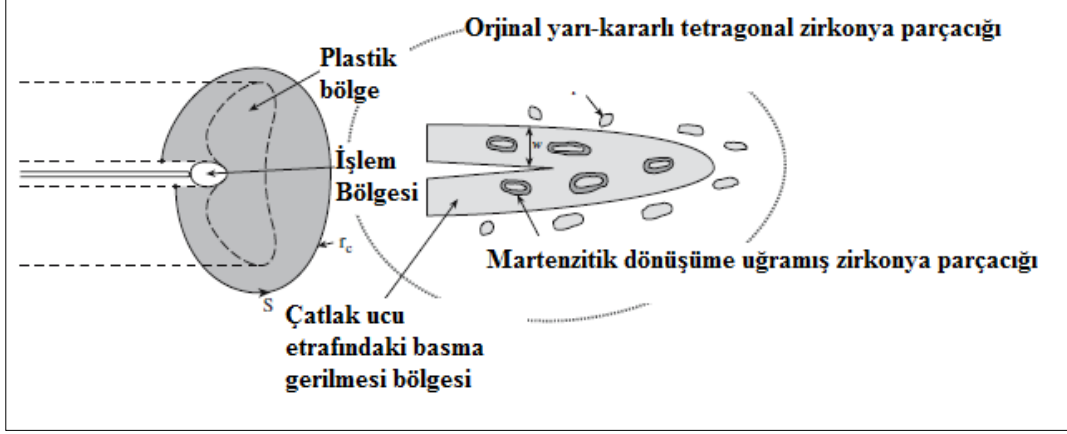
Seramikler düşük toklukta ve kırılgan malzemelerdir. Fakat ZrO_2 'nin farklı toklaştırma mekanizmalarıyla geliştirilmesi, ZrO_2 'nin kullanım alanlarını büyük ölçüde artırmıştır. 1975 yılında Garvie, Hannink ve Pascoe, ZrO_2 sisteminde çatlak boyunca oluşan gerilimin, yapı içinde tetragonal fazdan monoklinik faza geçişi tetiklediğini ve bu mekanizmanın, sistemin tokluk ve mukavemetini arttırdığını, “seramik çelik” başlığıyla yayınladıkları makale ile duyurdular (Garvie ve diğ., 1975).

Çatlak saptırma mekanizmasından bağımsız olarak, çift fazlı seramik sistemlerinde görülebilen, tetragonal fazdan monoklinik faza gerçekleşen dönüşüm, sistemin özelliklerini iki farklı mekanizma ile geliştirebilir. Bunlar, mikroçatlak oluşumu ve gerilim sebebiyle gerçekleşen dönüşüm toklaşmasıdır. Toklaştırılmış ZrO_2 seramikleri, kısmen kararlı hale getirilmiş ZrO_2 , t-ZrO_2 çoklu kristalleri, ZrO_2 ile toklaştırılmış seramikler şeklinde sınıflandırılabilir. Şekil 2.5'te ZrO_2 'de dönüşüm toklaşma mekanizması şematize edilmiştir.

Önemli toklaştırma mekanizmalarına bir örnek, ZrO_2 'daki faz dönüşümüdür ve en bilinen şekli de hacimce % 10-20 ince ZrO_2 parçacıkları içeren ZTA (zirkonya ile toklaştırılmış alümina) sistemidir (Boch ve diğ., 2001).

ZrO_2 , belirli sıcaklıklarda tetragonal faz ile, düşük sıcaklıklarda ise monoklinik faz ile dengededir. ZTA yüksek sıcaklıklardan soğutulurken, ZrO_2 parçacıklarında tetragonal fazdan, monoklinik faza geçişin gözlemlenmesi beklenir. Bu dönüşüm, %3 civarında bir hacim artışına sebep olur. Dönüşüm zaman bağımlı veya ısıl değildir, çabuk gelişir. Eğer dönüşüm, ZTA'nın üretimi sırasında gerçekleşirse, bu

%3'lük hacim değişimi, Al_2O_3 matris içinde bir gerilim üretecek ve dönüşmüş parçacıkların etrafında mikroçatlaklar oluşturacaktır. Bu mikroçatlaklar, ilerleyen çatlağı saptırma ve çatallandırma yetenekleri sayesinde, seramiğin tokluğunu artırır (Boch ve diğ, 2001).

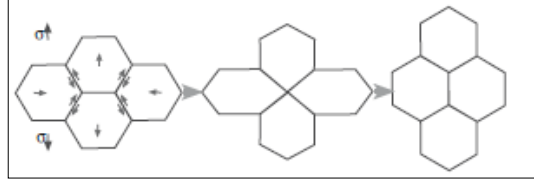


Şekil 2.5 : ZrO_2 sisteminde dönüşüm toklaşması mekanizması (Carter ve Norton, 2007).

Oluşan mikroçatlak boyutunun kontrolü, tokluktaki artışı belirleyen faktördür. En uygun durum parçacıkların dönüşümü gerçekleştirecek kadar büyük; ama aynı zamanda mikroçatlak ilerlemesini sınırlandıracak kadar küçük olmalarıdır. Eğer mikroçatlak çok büyürse, çatlak oluşumu, mukavemeti azaltacak şekilde gerçekleşebilir. ZrO_2 parçacıkları, sinterleme öncesi öğütme ve sinterleme sonrası yaşlandırma ile kontrol edilebilir. Eğer yapıya, sistemi kararlı hale getirmek için bir oksit eklendiyse, örneğin % 3 mol Y_2O_3 , proses sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara geçilirken tetragonal fazdan, monoklinik faza geçiş gözlenecektir. ZrO_2 parçacıkları, oda sıcaklığında da yarı kararlı tetragonal fazda tutulabilir. Dönüşümün gerçekleşip gerçekleşmeyeceği, katkı miktarına ve parçacık boyutuna bağlıdır. Al_2O_3 matris, dönüşümden kaynaklanan hacim genişlemesini zorlaştırır. Bu sınırlamanın sebebi, büyük parçacıkların, küçük parçacıklardan daha kolay dönüşüme uğramasıdır. Katkı miktarının ve parçacık boyutunun uygun kombinasyonu, yarı kararlı tetragonal parçacıkların yapıda dağılmasını sağlamak mümkündür (Carter ve Norton, 2007).

Çatlak ucundaki gerilim alanının etkisiyle, bu parçacıkların ısı etkilerden bağımsız biçimde monoklinik faza dönüşecekleri düşünülmektedir. Böylece dönüşüm toklaşmasının gerçekleşeceği ve dolayısıyla tokluk değerinde artış gözleneceği ifade edilmektedir (Carter ve Norton, 2007).

Süperplastisite, malzemenin çok büyük ölçüde gerinim sergileyebilmesidir (Şekil 2.6). % 3 mol Y_2O_3 ile kararlı hale getirilmiş zirkonya sisteminde % 800, % 2,5 mol Y_2O_3 ile kararlı hale getirilmiş ve ağırlıkça %5 silika içeren t- ZrO_2 sisteminde ise %1038 civarında uzama gözlenmiştir. Süperplastisite için tanelerin küçük (genellikle $<1 \mu m$) ve eşekslenli olması gerektiği ifade edilmiştir (Carter ve Norton, 2007).



Şekil 2.6 : Süperplastik davranış gösteren taneler (Carter ve Norton, 2007).

2.1.1.3 Gözenekli ZrO_2 sistemleri ve gözenek oluşturucular

ZrO_2 malzemelerin performansı, kimyasal kompozisyon ve morfolojinin yanı sıra yüzey alanı ve gözenek karakteristiği ile de ilgili olduğundan, son zamanlarda gözenekli ZrO_2 malzemeler üzerine yapılan araştırmalar da yoğunlaşmıştır. Toz, film ve fiber gibi geliştirilmiş morfolojiye sahip ZrO_2 malzemeler birçok pratik uygulamada geniş ölçekte kullanılmaktadır. Buna rağmen katı oksit yakıt hücreleri, seramik filtreler, termal bariyer uygulamaları, katalizör desteği gibi alanlarda daha büyük rol oynayan gözenekli zirkonya üretimi konusunda az sayıda araştırmanın literatürde yer aldığı bilinmektedir. Kimyasal açıdan homojen ve nanometrik boyutlarda gözenekli YSZ üretmek için katı hal reaksiyonları, sol-jel yöntemi, şerit döküm, hidrotermal işlemler, termal bozunma ve polimerik yöntemler kullanılmaktadır (Zhang ve diğ., 2011).

CuO-YSZ gibi katı oksit yakıt hücresi sistemlerinde diğer fazın ergime sıcaklığının, YSZ'nin sinterleme sıcaklığının altında oluşu eş zamanlı sinterlemeyi zorlaştırır. Bunun yerine, YSZ sinterlendikten sonra emdirmeye, gözenek doldurma gibi işlemlerle son ürün hazırlanmaktadır. Gözenekli malzeme üretiminde birçok yöntem mevcuttur. En çok kullanılan teknik, farklı parçacık boyutları içeren tozların sinterlenmesidir. Bu yöntemle, boyun veren tozlar arasında bir ağ yapısı oluşur; fakat bu sistemlerde gözenek miktarı sistemin ancak % 40-50'si civarındadır. Daha yüksek gözeneklilik miktarına fiber içerikli malzemeler ile erişilebilir. Ayrıca şerit döküm ve benzer sistemlerde gözenek oluşturucular da yaygın biçimde kullanılmaktadır. Gözenek oluşturucular kalsinasyon ve piroliz gibi işlemlerle sistemden uzaklaştırılabilir (Kim ve diğ., 2002).

YSZ sistemlerinde gözenek oluşturuıcı olarak sıklıkla PP, PTFE, PMMA kullanıldığı bilinmektedir (Boara ve diğ., 2003; Du ve diğ., 2010; Hertz ve diğ., 2007; Singhal ve diğ., 1999; Morales ve diğ., 2006).

2.2 Yüksek Enerjili Öğütme

Yüksek enerjili öğütme, stokiyometrik tozların, saf metallerin, intermetaliklerin veya önceden alaşımlanmış tozların öğütülmesine, bir başka deyişle, homojenizasyon için malzeme transferine ihtiyaç duyulmayan öğütme sistemlerine verilen isimdir. Yüksek enerjili öğütmenin, mekanik alaşımlamaya olan üstünlüğü, genellikle hedefin yalnızca parçacık boyutunu düşürmek olmasıdır (Suryaranayana, 2001).

Yüksek enerjili öğütme, Ni/YSZ gibi yüksek oranda yoğunluk farkına sahip sistemlerin geleneksel öğütme teknikleriyle üretiminde karşılaşılan sorunlara uygun bir çözüm tekniğidir. Sistemdeki yoğunluk gradyanı yüksek enerjili öğütme ile azaltılabilir veya önlenir. Son zamanlarda, yoğunluk ve ergime noktası değerleri farklılık gösteren sistemlerde oldukça sık kullanılan yüksek enerjili öğütmede dönme hızı ve öğütme zamanı gibi parametreler tane boyutuyla birlikte sistemin ısı kararlılığını da etkilemektedir (Hong ve diğ., 2005; Szewczak ve diğ., 1999; Lee ve diğ., 2008).

2.2.1 Kullanılan öğütücü çeşitleri

2.2.1.1 Spex™

Laboratuvar tipi olarak en genel kullanılan öğütücüler Spex™ öğütücülerdir. Spex™ sistemi, malzemenin ve bilyelerin içine konacağı kap, kilit mekanizması ve dakikada 1200 devir ile sarsıntı üreten karıştırma cihazından meydana gelmektedir (Şekil 2.7). Ayrıca kullanılabilir sertleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonya, paslanmaz çelik, silikon nitrat, agat, plastik gibi farklı tip kaplar da mevcuttur (Goff, 2003; Suryaranayana, 2001).

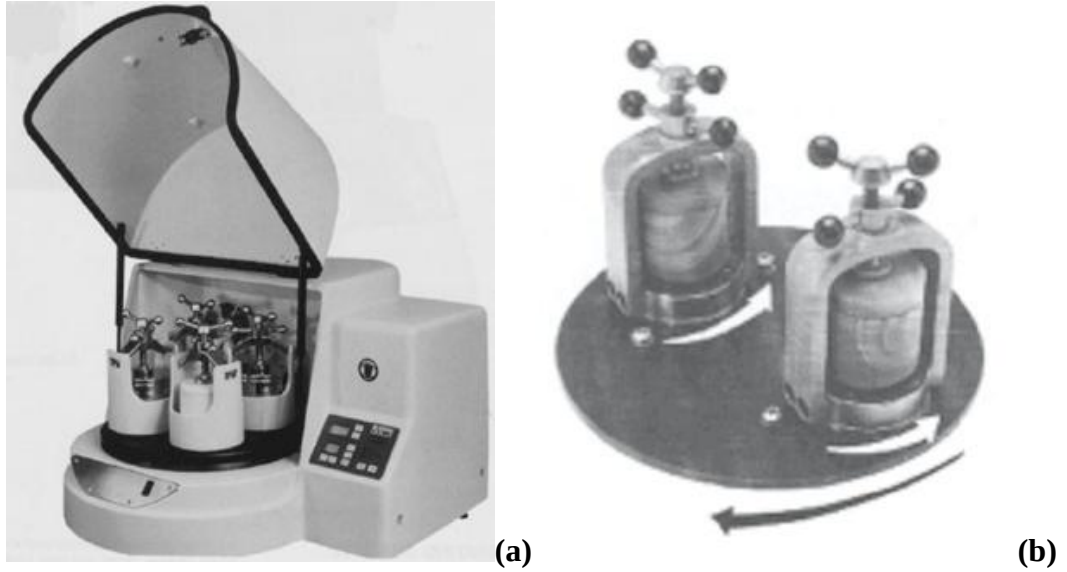
2.2.1.2 Gezegen tipi öğütücü

Gezegen tipi öğütücü, Spex tipi yüksek enerjili bilyeli öğütücülerle karşılaştırıldığında düşük enerjili öğütücü olarak adlandırılmaktadır. Bunun sebebi ise; gezegen tipi öğütücünün (Şekil 2.8) bilyelerinin hızı Spex'e göre daha yüksek olsa da çarpışma frekansının daha düşük olmasıdır. Gezegen tipi öğütücülerde, dönen



Şekil 2.7 : Spex™ 8000 karıştırıcı/öğütücü ve WC kap ve bilyeler (Suryaranayana, 2001).

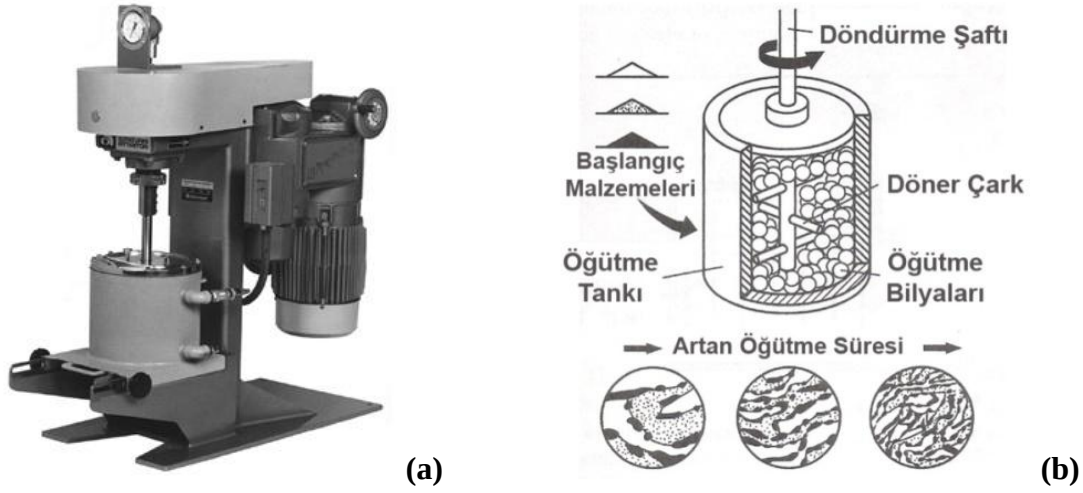
bir disk üzerine yerleştirilmiş kaplar kendi etraflarında da döner. Bu etki Spex’de olmayan merkezkaç kuvveti etkisini yaratır. Öğütücü kaplar ve bilyeler genel olarak silisyum nitrür, zirkonya, krom çeliği ve tungsten karbürdür (Suryaranayana, 2001).



Şekil 2.8 : Gezegen tipi öğütücü. (a) Gezegen tipi öğütücü (Suryaranayana, 2001), (b) Gezegen tipi öğütücünün dönüş şeklinin şematik olarak gösterimi.

2.2.1.3 Atritör

Atritör tipi sistemlerde fazla miktarda toz öğütülebilmektedir. Öğütme işlemi sırasında bilyelerin hızı 0.5 m/s’dir ve bu nedenle düşük enerjili öğütücü sınıfında değerlendirilir. Endüstriyel olarak farklı büyüklük ve kapasitelerde atritörler mevcuttur. Öğütücü kaplar; paslanmaz çelik, SiC, Si₃N₄ ve ZrO₂’den üretilir. Öğütülecek toz, aşındırıcı ve bilyelerle birlikte bu kaplara yerleştirilir ve 250 devir/dakika hızla dönen ve kolları olan bir shaft ile karıştırılır (Suryaranayana, 2001).



Şekil 2.9 : Atritör ve şematik gösterim. (a) 1-S model atritör, (b) Atritörün şematik gösterimi (German, 1994).

2.2.2 Öğütme mekanizması

Öğütme işleminde tozlar ve belirli miktarda bilye öğütme kabına konulmaktadır. Kabin yarısı dolu olacak şekilde sisteme yüklenen malzemeler, yüksek enerjili öğütücü ile karıştırılarak yüksek hızda bilye-bilye ve bilye-kap çarpışmaları meydana getirilmektedir. Çarpışmalar ile parçacıkların kırılma ve kaynaşması sağlanarak mikron veya mikronaltı parçacık boyutları elde edilmektedir (Le Caer ve diğ., 2002).

Çarpışma parametrelerine bağlı olarak, deformasyonlar çok karmaşık olabilmekte ve çarpışma bölgelerindeki sıcaklık artışı birkaç dereceden 100 derece mertebelerine kadar değişebilmektedir (Calka ve Radlinski, 1991). Uzun seneler boyunca yapılan çalışmalarda, öğütme süresince sıcaklığın 50°C ila 150°C arasında değiştiği ifade edilmektedir (Haubold ve diğ., 1992; Stoloff ve Davies, 1968).

Sünek toz parçacıkları deformasyona maruz kaldığında deformasyon sertleşmesi ve kırılma meydana gelir. Oluşan yeni yüzeyler, parçacıkların kaynaşmasına ve parçacık boyutunun artmasına neden olur. Bu aşamada kırılma eğilimi, soğuk kaynaşmaya baskındır. Belli bir süre öğütmenin ardından ortalama parçacık boyutunun artmasını sağlayan kaynaşma hızı ile ortalama parçacık boyutunun azalmasını sağlayan kırılma hızı denge durumuna ulaşır (Suryanarayana, 2001; Davis ve diğ., 1988). Gevrek toz parçacıkları öğütülürken, bileşenlerde parçalanma ve parçacık boyutunda azalma meydana gelir. Ancak çok ince olan parçacıklar sünek davranış gösterdiğinden parçacık boyutunda azalma olmamaktadır. Bu, parçalanma limiti olarak adlandırılır (Suryanarayana, 2001).

2.2.3 Öğütme parametreleri

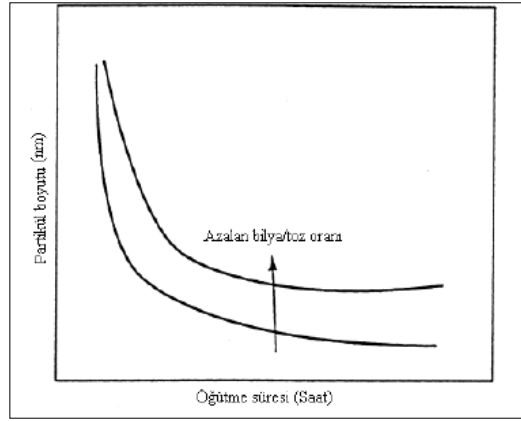
Öğütme mekanizması ile homojen malzeme üretiminde önemli rol oynayan birçok etken vardır. Son ürün özellikleri öğütme koşullarına bağlı olmakla birlikte bu koşulların kontrolü sağlandığında iyi ürün eldesi gerçekleşir (El-Eskandarany, 2001). Son ürünü etkileyen parametrelerden bazıları; öğütücü tipi, öğütme hızı, öğütme süresi, bilye - toz oranı, öğütme atmosferi, proses kontrol katışığı, öğütme sıcaklığı, öğütme kabı ve bilye boyutudur (Suryanarayana, 2001).

Öğütücü tipleri, öğütme kapasitesine, öğütme hızına ve sıcaklık değişimiyle işlemi kontrol edebilme özelliğine göre farklılık gösterir. Genellikle Spex öğütücüler alaşımlama için kullanılırken Fritsch Pulverisette gezegen değirmen veya atritörler çok miktarda toz öğütmek için uygundur. Öğütme süresi en önemli parametredir. Süreyi seçerken parçacıkların kırılması ve kaynaşması arasındaki dengenin göz önüne alınması gerekir. Öğütme süresinin artmasıyla kontaminasyon artar ve istenmeyen fazlar oluşur. Bu nedenle öğütmede yeterli sürenin dışına çıkılması istenmez (Suryanarayana, 2001).

Sertleştirilmiş çelik, paslanmaz çelik ve tungsten karbür-kobalt ve zirkonya bilyeler en çok kullanılan öğütücü elemanlardır. Bilyelerin boyutu, öğütme verimini etkilemektedir. Büyük boyutlu bilyeler ağır olduklarından dolayı çarpışma esnasında parçacıklara daha fazla enerji transfer eder. Ancak aynı boyutta bilye kullanıldığında, bilyeler belirli bir yörünge izlerken dip yüzeylere çarpmaz. Bu nedenle farklı boyutlara sahip bilye kullanarak bilyelerin gelişigüzel hareket etmesi gerekmektedir. Diğer yandan, büyük ve küçük bilye kombinasyonu soğuk kaynaşma miktarını ve bilye yüzeyini kaplayan toz miktarını azaltır ve ürün miktarının korunmasına yardımcı olur (Suryanarayana, 2001).

Ağırlıkça bilye ağırlığının toz ağırlığına oranı öğütme için önemli bir değişkendir. Bu oran 1/1 gibi az bir değerden 220/1 gibi büyük değerlere çıkabilmektedir. Bilye-toz oranı ne kadar büyük olursa, öğütme süresi o kadar kısa olur. Bu oran büyük olduğunda, bilye ağırlık oranında artış ile birim zamandaki çarpışma sayısı artar ve sonuç olarak parçacıklara transfer edilen enerji fazla olur ve öğütme daha hızlı gerçekleşir (Suryanarayana, 2001). Şekil 2.10'da öğütme süresiyle birlikte parçacık boyutun azalması ve bilye-toz oranı ile süre değişimi verilmiştir.

Proses kontrol katışığı, öğütme esnasında soğuk kaynaşma etkisini azaltmak için toz karışımına eklenir. Bu katışıklar katı, sıvı veya gaz olabilir ve bu organik bileşikler



Şekil 2.10 : Öğütme süresiyle birlikte parçacık boyutunun azalması (Suryanarayana, 2001).

yüzey aktif elemanları gibi davranır. Stearik asit, hekzan, metanol ve etanol en önemli eklentilerdir. Eklentiler toz karışımına % 1-5 arasında değişen miktarlarda uygulanmaktadır. Bu miktar, toz parçacıklarının soğuk kaynaşma karakterine, eklentinin kimyasal ve termal kararlılığına, toz ve bilye miktarına bağlı olarak değişir. Katışık miktarı kritik değerin altında ise parçacık boyutunda artma, bu kritik değerin üzerinde ise parçacık boyutunda azalma eğilimi görülür (Suryanarayana, 2001).

Öğütme ortamı/atmosferinin en önemli etkisi kontaminasyon üzerinedir. Bu nedenle, tozlar argon veya helyum gibi inert gaz ortamında öğütülmektedir. Yüksek saflıkta argon atmosferi, oksidasyon veya kontaminasyonu önleme açısından önemlidir. Aynı zamanda farklı atmosferler altında öğütmeyle nitrür ve oksitlerin üretimi sağlanmaktadır. Sonuç olarak, atmosfer tipi son ürünün yapısını etkilemektedir (Suryanarayana, 2001).

2.3 Polimer Matrisli Kompozitler

Kompozit malzemeler, 1960’larda polimer esaslı kompozit üretimiyle birlikte endüstrinin ilgisini çekmiş ve mühendislik malzemeleri haline gelen kompozitler birçok farklı uygulamada kullanılmıştır (Mazumdar, 2002). İki ya da daha çok malzemenin birleştirilmesiyle oluşan kompozitler bileşen özelliklerinden daha gelişmiş özelliklere sahiptir. Kompozitler, matris ve pekiştirici fazdan meydana gelmekte ve pekiştiriciler fiber, parçacık veya kısa fiber olabilirken matris malzemeleri metal, polimer veya seramik olabilmektedir (Mazumdar, 2002). Fiberlerin ana işlevi, yükün % 70-90’ı fiberler tarafından taşınmaktadır. Sertlik, mukavemet, termal kararlılık ve diğer yapısal özelliklerin sağlanmasında büyük rol

oyunar. Fiber yapısına bağı olarak, elektriksel iletkenlik veya yalıtkanlık elde edilebilmektedir. Matris malzemesi ise fiberleri bir arada tutar ve yükün fiberlere iletilmesini sağlar. Matris malzemesi, malzemenin temel şeklini oluşturur ve fiberleri birbirinden ayırarak bağımsız olmalarını sağlar, bu şekilde çatlak ilerlemesini yavaşlatmış veya durdurmuş olur. Fiberlerin kimyasal etkenler veya mekaniksel hasarlara karşı korunması da yine matris malzemeler sağlar. Matris ve fiberin uyumu, kompozitin dayanıklılığını sağlayan en temel parametredir (Mazumdar, 2002).

Polimer kompozitler; sönümlleme, düşük elektriksel ve termal iletkenlik ve havacılıkta kullanılan yüksek performans uygulamaları ile düşük elastik modül ve yüksek dayanım gerektiren birçok ortopedik uygulamada kullanılan önemli malzemelerdir (Schadler, 2003; Ramakrishna ve diğ., 2001).

2.3.1 Matris malzemeleri

Polimerler matrisli kompozitlerde matris malzemeleri termoset ve termoplastik polimerler olarak ikiye ayrılır. Termoset polimerler, sıvı veya yarı katı başlangıç malzemelerinden oluşan, daha sonra kondensasyon, polimerizasyon veya sertleşme denilen bir reaksiyonla katı hale dönüşen bir çeşittir. Kimyasal olarak çapraz bağlanma yaparak üç boyutlu polimer zincir ağı meydana getirir ve katı oluşturur. Yapının çapraz bağ yoğunluğu ve ağ yapısındaki zincir uzunlukları, termoset polimerin mekanik özelliklerini etkiler (Hollaway, 1993).

Çapraz bağlanma, sertleşme derecesini belirler. Düşük molekül ağırlığına sahiptir. Çapraz bağlanma, bir daha kırılmayan kalıcı kovalent bağlardır. Bu yüzden termoset polimerler, sertleşme olduktan sonra tekrar ergitilip şekillendirilemezler (Hollaway, 1993).

Termoplastik polimerlerde, zincirler birbirlerine zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlıdırlar. Ancak zincirler içerisindeki kimyasal bağlar oldukça kuvvetli olduklarından dolayı, mukavemet ve sertliklerini bu bağlardan elde ederler. Kristalin ve amorf halde yapıları vardır.

Amorf polimerler, ısı ile birlikte katı halden viskoz sıvı hale dönüşür. Kristalin polimerlerde ısı verilince, amorf viskoz bir sıvıya dönüşüm olur. Ancak, bir polimeri saf kristalin yapıya sahip hale getirmek oldukça zordur. Çünkü molekül zincirlerinin kompleks yapısı sayesinde, hiçbir polimer %100 kristalin halde bulunamaz. Polimerler zincirlerinin düzgün bir biçimde birbirlerinin üzerine katlanmasıyla

kristalin yapı oluşmaktadır. Kristalin polimer denilince aslında yarı kristal bir yapı akla getirilmelidir (Hollaway, 1993).

2.3.1.1 Polipropilen (PP)

Polipropilen (PP) monomer birimleri olan propilen moleküllerinin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Monomerler farklı yöntemlerle bağlanabilir; ancak PP'nin en çok kullanılan formu, kristallenebilir polimer zincirlerinin oluşmasını sağlayan katalizörlerle katkılanmış halidir. Bu şekilde gelişmiş fiziksel, mekaniksel ve termal özelliklere sahip yarı kristalin katı haline gelir. Yarı kristalin PP, kristal ve amorf fazlar içeren termoplastik bir malzemedir (Kissel ve diğ., 2003).

Termoplastikler arasında en düşük yoğunluğa (0.9 g/cm^3) sahip olan PP, sertlik, darbe direnci ve yüksek ergime sıcaklığına sahiptir (Mazumdar, 2002; Kissel ve diğ., 2003).

PP yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve kristallik oranı arttıkça sertlik artar (Moore, 1996; Kissel ve diğ., 2003).

PP'nin reolojik özellikleri; fiber ve film ekstrüzyonu, enjeksiyon kalıplama gibi geniş üretim teknikleri açısından önemlidir. Aynı zamanda, ekstrüzyon veya enjeksiyon kalıplama işlemlerinin uygulanabilirliği, PP'nin viskozitesine bağlıdır. Fiber ekstrüzyonunda eriyik elastisite, PP ürünün işlenebilirliği açısından önemli olup malzemenin fiber şeklinde çekilmesinde en etkili parametredir (Kissel ve diğ., 2003).

PP, düşük sıcaklıklarda gevrek olduğundan, ısı ve UV radyasyona karşı zayıf olduğundan, uygulamalarda bu özelliklerin geliştirilmesine yönelik katkılar eklenir. En çok kullanılan katkılar, yüzeydeki ısı ve ışık hasarlarını azaltmak için eklenen antioksidant ve ışık stabilizatörleridir (Pehlivan, 2001).

2.3.1.2 Termoplastik poliüretan (TPU)

PU'lar sağlamlık, dayanıklılık, düşük yoğunluk, kolay üretilebilirlik, sıkışmaya direnç, düşük ısı iletkenliği, organik malzemelere karşı direnç, su absorblama, esneklik, aşınmaya, yağa ve çözücülere, çarpmaya direnç gibi özelliklerle kullanım amaçlarına uygun üretilirler (Pulat, 1990).

Bu kullanım alanlarının dışında PU'lar en çok kullanılan biyomalzemelerden biridir. Kan ile uyuşabilirlikleri ve yüksek mekanik özellikleri, poliüretanı tercih edilebilir kılmaktadır. Ayrıca üretim ve son şekillendirme kolaylıkları, sterilize edilebilmeleri

ve toksik grup içermemeleri biyolojik amaçlı kullanım alanlarını genişletmektedir (Pulat, 1990).

PU'lar blok kopolimerlerdir ve camsı faza ek olarak yarı kristalin sert faz üreten grupları, viskoz veya jelimsi yumuşak makroglikol yapı içinde dağılmış durumdadır. Sert ve yumuşak fazların yapısındaki bu uyumlu dağılım, PU'a üstün mekanik ve fiziksel özellikler kazandırmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalarda poliüretan, biyolojik parçalanabilirlik açısından incelenmiş ve uzun süreli implant malzemesi olarak kullanım için uygun olduğu görülmüştür (Pulat, 1990).

2.3.1.3 Polimetil metakrilat (PMMA)

PMMA'nın ticari üretimi genelde radikal katılma polimerizasyonu üzerinden süspansiyon veya yığın polimerizasyonu teknikleri ile yapılır. MMA, anyonik mekanizma üzerinden de polimerleşebilen bir monomerdur. Anyonik polimerizasyonla sindiyotaktik veya izotaktik yapıda PMMA üretilir (Saçak, 2008).

Polimerin optik özellikleri çok iyidir ve cam şeffaflığına yakındır, ışığın %92'sini geçirir. Ayrıca atmosfer koşullarına dayanıklı, su absorpsiyonu düşük, boyutsal kararlılığı iyi, mekanik dayanımı yüksek ve serttir. Bu özellikleri nedeniyle camın yerine kullanılır ve uçak camları, gözlük camları, lens, mercek, otomobillerin sinyal lambaları, abajur vb. ürünlerde tercih edilir. PMMA, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmeyen bir polimer olmakla beraber saf halde 65°C gibi düşük sıcaklıklara kadar dayanır. Kullanım sıcaklığı, içerisine ısı stabilizatörü katılarak 100°C'ye kadar yükseltilebilmektedir. Alifatik hidrokarbonlar, siklik bileşikler, yağlar ve seyreltik asitlere dayanıklı olan PMMA, ketonlar, esterler, eterler ve aromatik bileşiklerden etkilenir. PMMA daha çok enjeksiyon, vakum şekillendirme, ekstrüzyon, döküm, şişirerek kalıplama yöntemleri ile şekillendirilir. Ekstrüzyon kalıplama, 18-250°C sıcaklıklar arasında yapılır. Ergimiş halde akıcılığı düşüktür (Saçak, 2008).

2.3.2 Kompozit üretimi

Kompozit üretim yöntemleri, kompozit özelliklerini etkileyen parçacık boyut dağılımı ve ara yüzey uyumunun kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır. Eriyik karıştırma yöntemi ile kompozit üretimi, işlem kolaylığından dolayı çok yaygın olan bir yöntemdir. Birçok parametre eriyik karıştırma yöntemini etkilemektedir. Bunlardan biri, polimer ve pekiştirici etkileşimidir. İki malzeme arasındaki uyumu sağlayan katkıların yokluğunda polimer ve pekiştirici etkileşimi sınırlanmakta ve

mekaniksel özellikler daha zayıf olmaktadır. Aynı zamanda pekiştiricinin dağıtılmasını iyileştirmektedir. Diğer parametrelerden biri, karıştırma koşullarıdır. En çok kullanılan karıştırma metodu ekstrüderde direk karıştırmadır ve belli miktar pekiştirici ve polimer ekstrüderde harmanlanarak kompozitler oluşturulur. Diğer yandan, son yıllarda uygulanan masterbatch karıştırma, pekiştirici dağıtımını geliştirmektedir (Kissel, 2003).

2.3.2.1 Ekstrüzyon

Ekstrüzyon işlemi genel anlamda akışkan hale getirilen bir madden amaca uygun şekillendirilmiş bir kafadan basınç altında sürekli geçirilerek biçimlendirilmesidir. Ekstrüzyon uzun yıllardır özellikle metal boruların yapımında kullanılmış, daha sonraları polimerlere uyarlanmış ve polimerlerden belirli geometrilerde sürekli ürünlerin hazırlanmasında etkili olmuştur (Saçak, 2008).

Ekstrüder ürünleri arasında film, levha, boru, çubuk, profil üretimi ve tel, kablo kılıflama, lif çekme yapılmaktadır. Ekstrüder, besleme hunisi, sonsuz vida, kovan ve kafa olmak üzere 4 bölümden oluşur. Polimer, besleme hunisine genelde granül veya toz halinde konur. Besleme hunisinde kovan girişine geçen polimer, sonsuz vida yardımıyla kovan boyunca taşınarak kafaya doğru hareket ettirilir. Bu sırada kovan etrafındaki ısıtıcılar polimerin erimesini sağlar ve şekillendirilebilir hale getirirler. Ayrıca polimerin viskoz akış sırasında aldığı enerji de polimerin ısınmasına katkıda bulunur. Ergimiş polimer, ekstrüderin kafasında vidanın itmesi nedeniyle belli bir basınç altında gelir ve kafa geometrisinde dışarı çıkar (Saçak, 2008).

2.3.3 Polimer matrisli ZrO₂ dolgulu kompozitler

ZrO₂-Al₂O₃ sistemi yüksek esneklik dayanımıyla bilinir ve biyo-inert malzemeler sınıfında değerlendirilir. Birçok polimerik malzeme hem sert, hem de yumuşak doku işlevi görmek üzere insan vücuduna yerleşebilmesine rağmen, bunların tümü implant işleminin gerektirdiği nitelikleri sergileyemez. Bu sebeple polimerik implant malzemelerinin biyo-uyumluluğunu artırmak için seramik dolgu malzemeleri kullanılır. Fiziksel ve biyolojik açıdan bakıldığında, zirkonya radyopak özellik taşıması sebebiyle, özellikle akrilik implantlarda bu sistem sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sistemlerde ZrO₂ ve PMMA parçacıklar, hücre çoğalmasını ve alkalın fosfataz aktivitesini artırır. Al₂O₃ içeren ZrO₂-PMMA sistemlerinde ise kemik yapıcı

hücrelere direkt etki edilir ve hücreler, parçacık tipine göre sisteme karşılık verirler. Opaklık, mekanik dayanım, su emme ve biyouyumluluk gibi özellikler göz önüne alındığında, zirkonya içeren PMMA kompozitler, implant malzemeleri için gelecek teşkil etmektedir (Khaled ve diğ., 2008).

2.4 Piroliz

Organik bileşikler ısıtılmaları halinde bozunmaya uğrar. Piroliz, inert atmosferde (He, Ne, Ar vb.) veya kendi atmosferinde termal bozunmadır. Ürün gazlar, buharlaşabilen sıvılar ve kalıntı karbondur (Hilmioğlu, 1991).

Piroliz, organik maddelerin, termal olarak kararsız olduklarından, oksijenin bulunmadığı bir atmosferde yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında, termal parçalanma ile gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılma işlemidir (Al-Salem ve diğ., 2009).

Yüksek miktarda ekzotermik olan yanma prosesine karşılık, piroliz prosesi oldukça endotermiktir. Piroliz prosesi, ileri geri donuşum teknolojisi olup, ortaya çıkan atık maddeler temiz ve yüksek bir kalorifik değere sahiptir (Al-Salem ve diğ., 2009).

Pirolizin işlevsel avantajı; piroliz atıklarının diğer petrokimyasal proseslerde hammadde veya yakıt olarak kullanılabilir olmasıdır. Depolamaya ve yakmaya alternatif olduğu için sera gazı ve CO₂ gazı üretimini azaltmasıyla çevreye zararlı bir sistem değildir (Sarı, 1990).

Piroliz sürecinde oksijensiz ortamda karmaşık organik moleküller 400-600°C sıcaklık bölgesinde parçalanarak, ayrışma, polimerizasyon, yoğunlaşma reaksiyonları ile parçalanarak daha küçük moleküllere ayrılarak yanabilen ve yanma özelliği olmayan gazlara ve katran türevlerine dönüşür (Sarı, 1990).

Piroliz, orta sıcaklıkta, kısa süreli reaksiyonlarla gerçekleşen bir prosestir. Piroliz sonucunda % 75 karbon ağırlıklı biyokütle, % 12 katran, % 13 civarında gaz oluşmaktadır. Piroliz işlemi sonucu açığa çıkan gaz bileşenleri: % 50 CO₂, % 35 CO, % 10 CH₄, % 5 diğer hidrokarbonlar ve H₂ 'dir. Sıvı ürünler ise sulu kısım ve katrandır (Sarı, 1990).

Piroliz sonucu elde edilen üç ana fraksiyon mevcuttur. Bunlardan biri, piroliz edilen malzemenin organik yapısına bağlı olarak öncelikle hidrojen, metan, karbonmonoksit, karbondioksit ve diğer bileşenleri içeren bir gaz akımı, diğeri oda sıcaklığında sıvı olan, katran ve asetik asit, aseton, metanol gibi kimyasalları

bulunduran sıvı ve son olarak hemen hemen saf karbon ile prosese giren inert malzemeleri içeren yarı kok haldeki katı kısım şeklindedir (Sarı, 1990).

Kuşkusuz piroliz türleri içinde en önemlisi ve en çok inceleme konusu olanı katı maddelerin pirolizidir. Katı maddelerin bozunması birçok fiziksel faktöre bağlıdır. Bu faktörler, katı parçacıklara ısı transferi, parçacıkların ısı kapasitesi, uçucu ürünlerin parçacık yüzeyine ve oradan gaz faza difüzyonu şeklinde sıralanabilir (Deglise, 1987).

Kolay ufalanıp dağılan inorganik malzemelerin uniform dağılmış veya sürekli bir tabaka halinde yayılmış yapılarının üretiminde, sistemdeki organik bileşenin, sistemi inorganik bir kalıntı bırakarak terketmesi son zamanlarda üzerinde sıkça çalışılan bir konudur. Polimer taşıyıcı olarak görev yaptığında bu tür sistemler ekstrüzyon veya kalıplama gibi geleneksel yöntemlerle şekillendirilebilir. Çoğu organik bileşen 400-500°C gibi sıcaklıklarda piroliz işlemine tabii tutulurken, birçok inorganik bileşenin piroliz sıcaklığı 2000-3000°C civarındadır. Bununla birlikte, bu tür sistemlerde ısıtılmanın, inorganik bileşenin yapısında da değişikliğe sebep olduğu düşünülmektedir (Rohan ve diğ., 2009).

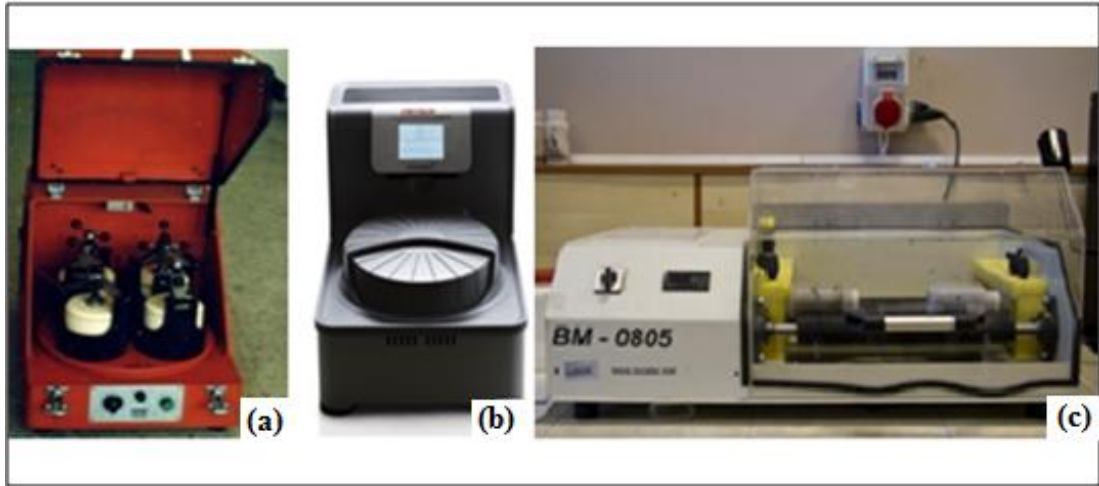
Karbon kaplı malzemeler geniş yüzey alanları, gözenek hacimleri, kimyasal inertlikleri ve mekanik kararlılıkları gibi özellikleriyle literatürde sıkça geçmektedir (Hosseini ve diğ., 2011). Son zamanlarda alümina, silika ve zirkonya gibi malzemelerden üretilen karbon kaplı seramik membranlar üzerine yapılan çalışmaların, karbon kaynağı olarak polimer yapılar ve piroliz üzerine yoğunlaştığı bilinmektedir (Li ve diğ., 2002).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR ve DENEY KOŞULLARI

3.1 Mekanik Öğütme Cihazları

Öğütme cihazı olarak 1200 devir/dk hızında Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü ve 700 devir/dk hızında Fritsch™ Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücü kullanılmıştır. Bütün deneylerde 5 mm çapında ZrO₂ bilye kullanılmış ve bilye/toz ağırlıkları oranı 10:1 olarak ayarlanmıştır.

Şekil 3.1’de çift kavanozlu “Spex™ 8000D” yüksek enerjili bilyalı öğütücü ile Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü görülmektedir. Ayrıca besleme stoğu üretiminde Fritsch™ Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücü ve bu sisteme özel olarak tasarlanan polimer kaplar kullanılmıştır. Karşılaştırma seti olarak katı hal sentezi ile üretilen Y₂O₃ katkılı ZrO₂ tozlarının üretiminde ise Şekil 3.1c’de görülen MSE™ BM-805 geleneksel değirmen kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : Kullanılan öğütücüler. **(a)** Fritsch™ Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücü. **(b)** Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü. **(c)** MSE™ BM-805 değirmen.

3.2 Hidrolik Pres

YSZ ve Al₂O₃-YSZ sistemleri oluşturmak için hazırlanan tozlar, 10 ton kapasiteye sahip MSE™ MP0710 model manuel hidrolik pres ile preslenmiştir.



Şekil 3.2 : MSE MP0710 manuel hidrolik pres.

3.3 Ekstrüder

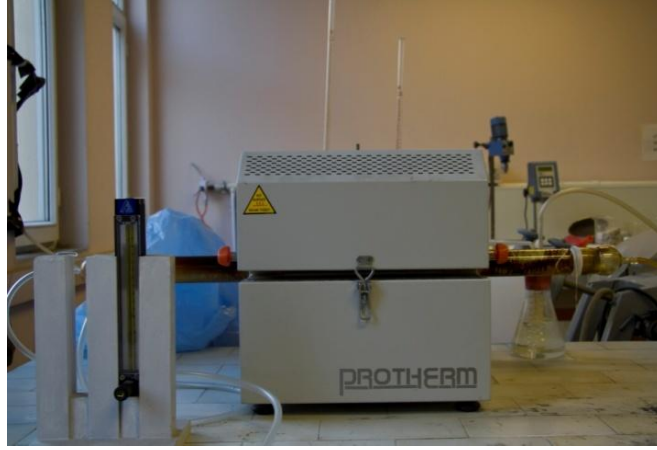
PP/YSZ, TPU/YSZ, PMMA/YSZ kompozitlerinin şekillendirilmesinde DyniscoTM marka laboratuvar tipi ekstrüder (Şekil 3.3) kullanılmıştır. Ekstrüderden çıkan kompozit malzeme, TUS ile sarılarak fiberler çekilmiş ve bu fiberler granülatör ile kırılarak besleme stokları haline getirilmiştir.



Şekil 3.3 : Ekstrüder cihazı ve aksesuarlar. **(a)** Laboratuvar Tipi Ekstrüder DyniscoTM LME 230. **(b)** DyniscoTM LEC 230 Model Granülatör ve TUS 230.

3.4 Tüp Fırın

PP/YSZ, PMMA/YSZ, TPU/YSZ ve saf PP tozları içeren sistemlerin pirolizi, ProthermTM ASP 11/40/500 tipi fırında yapılmıştır. Kontrollü atmosferin argon gazı olarak seçildiği sistemlerde argon gazı kaynağı olarak % 99.998 saflıkta LindeTM marka argon gaz tüpü kullanılmıştır. Akış hızı, akış metre yardımıyla kontrol edilmiştir.



Şekil 3.4 : Piroliz işlemlerinde kullanılan Protherm ASP 11/40/500 tüp fırın.

3.5 Karakterizasyon Çalışmaları

3.5.1 Parçacık boyut ölçüm cihazı

Başlangıç tozunun ve mekanik öğütülmüş tozların parçacık boyut dağılımı ölçümleri Malvern InstrumentsTM marka Mastersizer 2000 (Şekil 3.5) model lazer parçacık boyut ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Parçacık boyut ölçümleri saf su ortamında yapılmıştır. Ölçüm esnasında kullanılan saf su ElgaTM marka saf su cihazından sağlanmıştır. Cihazda ölçüme başlamadan önce tozlar BandalinTM Sonorex marka ultrasonik banyoda bekletilerek aglomerasyonların dağıtılması amaçlanmıştır.



Şekil 3.5 : Malvern InstrumentsTM lazer parçacık boyut ölçüm cihazı.

3.5.2 X-ışınları kırınım cihazı (XRD) cihazı

Başlangıç tozları, öğütülmüş tozlar ve piroliz sonrası numunelerin faz analizleri BrukerTM D8 Advance marka X-ışınları kırınım cihazı (XRD) cihazında, 40 kV ve 40

mA şartlarında CuK_α ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6’da Bruker™ D8 Advance marka X ışınları kırınım cihazı görülmektedir.



Şekil 3.6 : Bruker™ D8 Advance X ışınları kırınım cihazı.

3.5.3 Yoğunluk ölçümleri

Tozların görünür yoğunluğu, Şekil 3.7a’da görülen Arnold akış ölçer cihazı yardımıyla tespit edilmiştir. Preslenmiş numunelerin ham yoğunlukları, hacimsel boyutların ölçülmesi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri için ise Şekil 3.7.b’de görülen Arşimed yoğunluk ölçme düzeneği kullanılmıştır. Önce kuru ağırlıkları ölçülen numunelerin, sıvı içerisindeki ağırlıkları da ölçülmüş ve bu değerler kullanılarak sistemin yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Aynı zamanda numuneler suda kaynatıldıktan sonra yaş ağırlıkları hesaplanmış ve bu değerlerden yola çıkılarak porozite, su emme, sinterlenmiş yoğunluk gibi değerler de (3.1), (3.2), (3.3) ve (3.4)’e göre hesaplanmıştır.

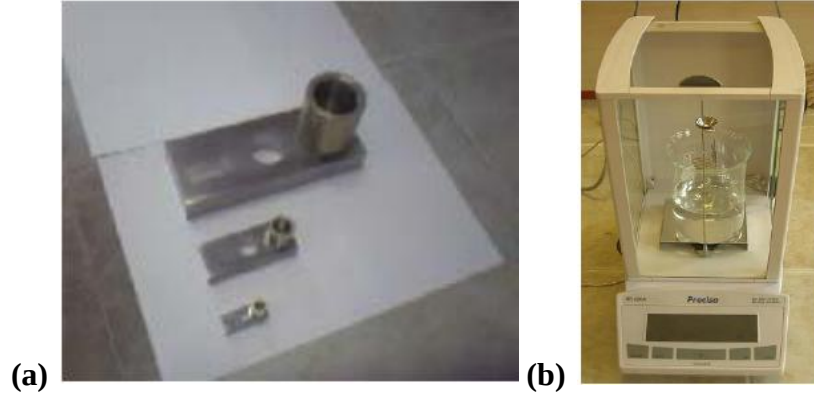
Ölçümler üçer kez tekrarlanmış birbirine çok yakın değerler bulunmuş ve bu değerlerin ortalamaları alınmıştır.

$$\text{Sinterlenmiş Yoğunluk} = (\text{Kuru Ağırlık}) / (\text{Kuru Ağırlık} - \text{Sıvıdaki Ağırlık}) \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Relatif Yoğunluk} = (\text{Bulunan Yoğunluk} / \text{Teorik Yoğunluk}) * 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Su Emme} = (\text{Yaş Ağırlık} - \text{Kuru Ağırlık}) / \text{Kuru Ağırlık} * 100 \quad (3.3)$$

$$\% \text{ Porozite} = 100 - ((\text{Bulunan Yoğunluk} * 100) / \text{Teorik Yoğunluk}) \quad (3.4)$$



Şekil 3.7 : Yoğunluk ölçüm düzenekleri: **(a)** Dökme yoğunluk ölçüm seti. **(b)** Arşimed prensibi deney düzeneği.

3.5.4 Yüzey alanı ve gözenek dağılımı ölçümleri

Yüzey alanı ölçümleri QuantachromeTM marka Autosorb-1 model BET cihazında (Şekil 3.8) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 : QuantachromeTM Autosorb-1 marka BET cihazı.

3.5.5 Polimer ve kompozitlerin termal davranışının incelenmesi

Kullanılan PP, PMMA ve TPU matris fazlarının ısı analizleri TATM SDT Q600 DTA/DSC/TGA cihazıyla (Şekil 3.9) yapılmıştır. Kompozit numunelerin termal davranışı incelenerek, % katı içeriği de belirlenmiştir.

3.5.6 Ergiyik akış hızı ölçümleri

PP, PMMA, TPU, PP/YSZ, PMMA/YSZ ve TPU/YSZ sistemlerinin ergiyik akış hızı Şekil 3.10'da görülen DyniscoTM LMI4000 ergiyik akış indeksi cihazıyla belirlenmiştir. Ölçümler standart olarak 2060 gram yük altında ve 180°C'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9 : TATM SDT Q600 DTA/DSC/TGA cihazı.



Şekil 3.10 : DyniscoTM LMI4000 model ergiyik akış indeks ölçer.

3.5.7 Sertlik ölçümleri

Al₂O₃-YSZ ve YSZ sistemlerinin sertliği, ShimadzuTM mikrosertlik cihazında ölçülmüştür. Deneyler Vickers elmas uç ile 15 saniye boyunca 100 gram yük altında gerçekleştirilmiştir. Her numune için yaklaşık 10 adet mikrosertlik ölçümü gerçekleştirilmiş ve değerlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.11 : ShimadzuTM mikrosertlik cihazı.

3.5.8 Makroyapı incelemeleri

3.5.8.1 Stereo mikroskop

Numunelerin makro görünümü Şekil 3.12’de görülen Leica™ 3 boyutlu stereo mikroskop altında farklı büyütmelemlerle incelenmiştir.

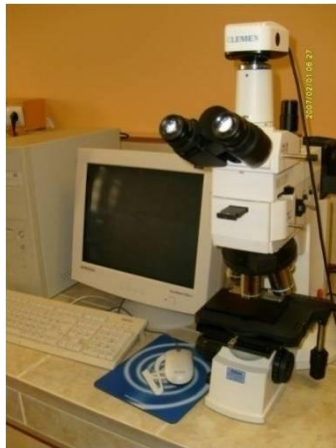


Şekil 3.12 : Leica™ 3 boyutlu stereo mikroskop.

3.5.9 Mikroyapı incelemeleri

3.5.9.1 Optik mikroskop

Al_2O_3 -YSZ ve YSZ sistemlerinin mikroyapı incelemeleri için disk numuneler iki parçaya ayrılmış ve her numunenin bir parçası optik mikroskop incelemeleri için soğuk reçine ile kalıplanmıştır. Kalıplanan numuneler Struers™ Tegrapol-15 marka otomatik parlatma cihazında parlatılmış ve ardından hacimce % 20 HNO_3 içeren sulu çözelti ve %10 HF içeren sulu çözelti karışımıyla 2 dakika boyunca dağlanmıştır. Numune yüzeyleri Nikon™ optik mikroskopta (Şekil 3.13) incelenmiştir.



Şekil 3.13 : Nikon™ optik mikroskop.

3.5.9.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri 15 kV, ikincil elektron modunda Jeol™ 5410 taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 : Jeol™ 5410 Taramalı elektron mikroskobu.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1 Y₂O₃ Katkılı ZrO₂ Tozlarının Sentezlenmesi

4.1.1 İttriya stabilize zirkonya (YSZ) tozların sentezlenmesi

Başlangıç malzemeleri olarak Y₂O₃ (Alfa Aesar-Reacton, 99.9 %) ve ZrO₂ (Alfa Aesar 99+ %) tozlar ve 5 mm çaplı ZrO₂ bilyeler, Çizelge 4.1’de belirtilen oranlarda tartılmış ve bilye/toz oranı 10/1 olacak şekilde Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü sistemine ait zirkonya kaplar içerisine konulmuştur.

Tozlar, 1200 devir/dk hız sabit tutularak 4, 8, 12 ve 24 saat boyunca öğütülmüştür. Stabilizasyon için 900°C’de 2 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu sette üretilen tozlar daha sonraki bölümlerde sistem olarak Set 1, numune adlandırma olarak ise 4, 8, 12 ve 24 saat için sırasıyla YSZ-4sa, YSZ-8sa, YSZ-12sa ve YSZ-24sa olarak anılacaktır.

Çizelge 4.1 : Toz sentezinde kullanılan başlangıç toz miktarları.

Molekül Ağırlığı (g/mol)		Mol Oranı		Ağırlık Yüzdesi	
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
123,21	225,81	0,92	0,08	86,25	13,75

4.1.1.1 YSZ tozların karakterizasyonu

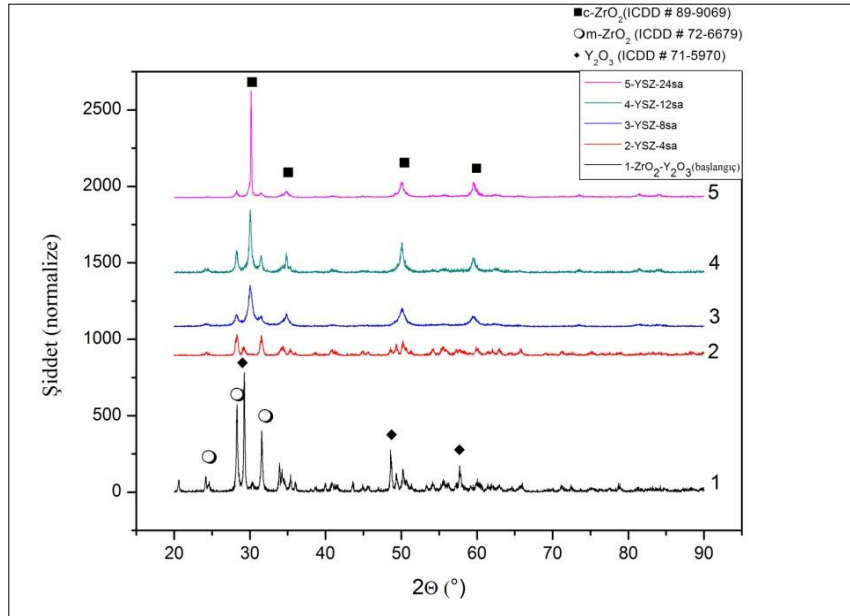
Faz analizi

Şekil 4.1’de, Set 1 yöntemiyle sentezlenmiş YSZ-4sa, YSZ-8sa, YSZ-12sa ve YSZ-24sa numuneleriyle birlikte, ağırlıkça % 8 mol Y₂O₃ içeren ZrO₂ başlangıç tozunun X-Işını kırınım deseni görülmektedir. Başlangıç tozu ve 4 saat öğütülmüş tozda m- ZrO₂ (ICDD # 72-6679) ve Y₂O₃ (ICDD # 71-5970) fazı belirlenmiş, öğütme süresinin artmasıyla birlikte c- ZrO₂ (ICDD # 89-9069) pikinin şiddeti artarken, Y₂O₃ piki kaybolmuş ve m- ZrO₂ piki azalmıştır.

Şekil 4.2’de YSZ-24sa ve ticari YSZ (Sulzer Metco/c-ZrO₂) tozlarına ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. 24 saat öğütülmüş YSZ tozuna ait kırınım deseni,

ticari toza ait kırınım desenine oldukça benzemektedir. Bu benzerliğin, 24 saat öğütülmüş tozun Y_2O_3 katkısıyla stabilize olduğuna bir kanıt olduğu düşünülmektedir. Ticari tozun içerdiği monoklinik fazın piki, 24 saat öğütülmüş YSZ sisteminin kırınım desenindeki orana daha yüksektir.

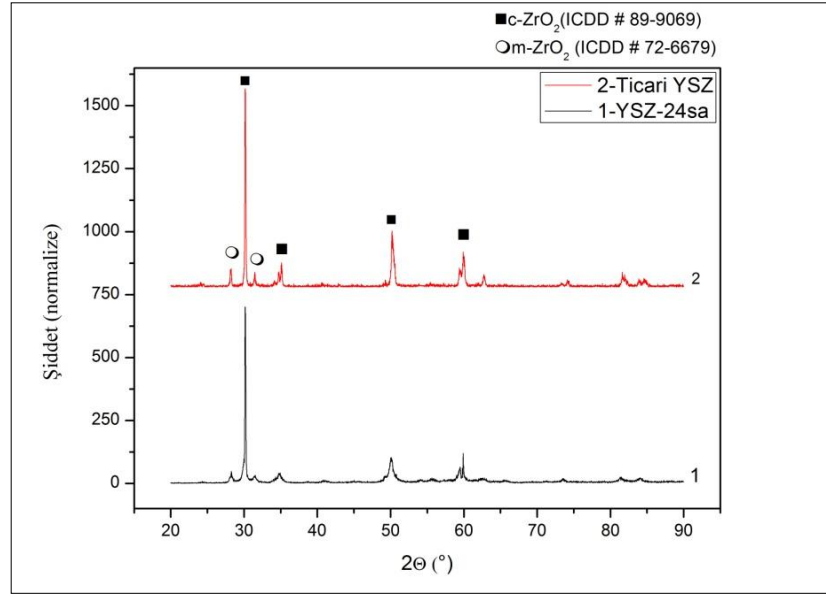
Yüksek enerjili öğütmenin, termodinamik açıdan dengede olmayan fazların oluşumuna yol açtığı bilinmektedir. Ayrıca yüksek enerjili öğütmenin, monoklinik fazdan tetragonal veya kübik faza dönüşüm için pozitif bir itici kuvvet uyguladığı da literatürde yer alan çalışmalarda ifade edilmiştir. Monoklinik zirkonya sistemi üzerinde gerçekleştirilen yüksek enerjili öğütme süresi arttıkça, tetragonal ve kübik faz miktarının da arttığı çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir. (Maneshian ve Banerjee, 2008; Stewart ve diğ., 2003).



Şekil 4.1 : Başlangıç ve Set 1 tozlarına ait X-ışını kırınım desenleri.

Kristalit boyutları ve parçacık boyut dağılımı analizleri

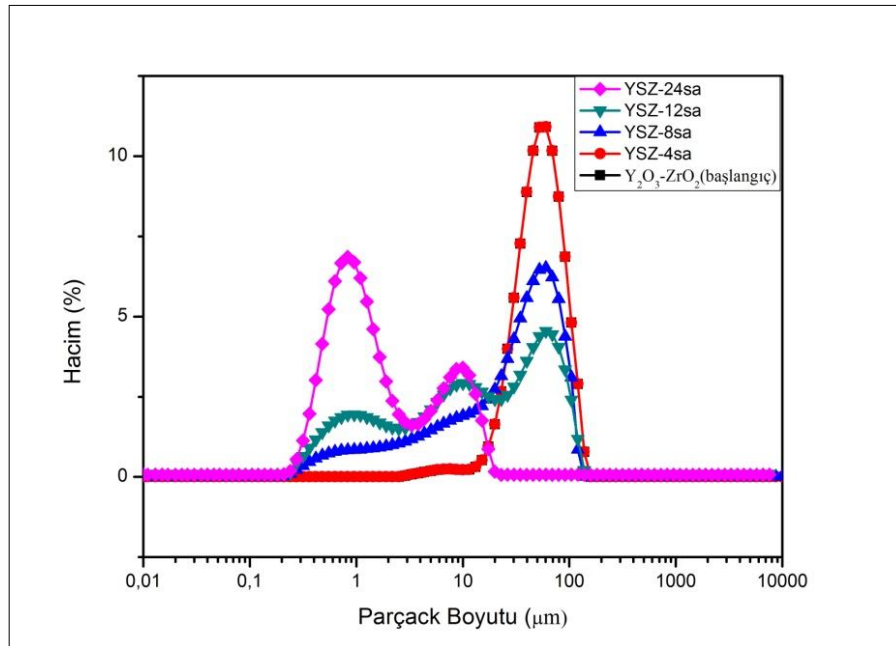
Set 1 tozlarının kristalin boyutları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Öğütme süresi arttıkça, kristalit boyutunun azaldığı görülmektedir. Şekil 4.3’te başlangıç tozu ve Set 1 tozlarına ait parçacık boyut dağılımı grafiği verilmiştir. Öğütme süresi arttıkça parçacık boyutu azalmış ve çok dağılımlı bir yapıya eğilim başlamıştır. Yüksek enerjili öğütmenin, parçacık boyut dağılımı ve kristalit boyutunu büyük ölçüde azalttığı bilinmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda, yüksek enerjili öğütme ile 30 saatlik öğütme sürelerinin ardından YSZ’nin kristalit boyutunun 60 nm civarından 15 nm civarına kadar azaltıldığı ifade edilmiştir (Yuan ve diğ., 2004).



Şekil 4.2 : Ticari YSZ ve 24 saat öğütülmüş YSZ tozuna ait X-Işını kırınım desenleri.

Çizelge 4.2 : Set 1 tozlarına ait kristalit ve ortalama parçacık boyutları (d(0.5)).

	Kristalit Boyutları (nm)		Parçacık Boyutu-d(0.5) (μm)
	m-ZrO ₂	c-ZrO ₂	
Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	128	-	56,7
YSZ-4sa	49,9	-	37,7
YSZ-8sa	33,3	25,03	16,7
YSZ-12sa	33	19	14,5
YSZ-24sa	6,1	16,1	1,3



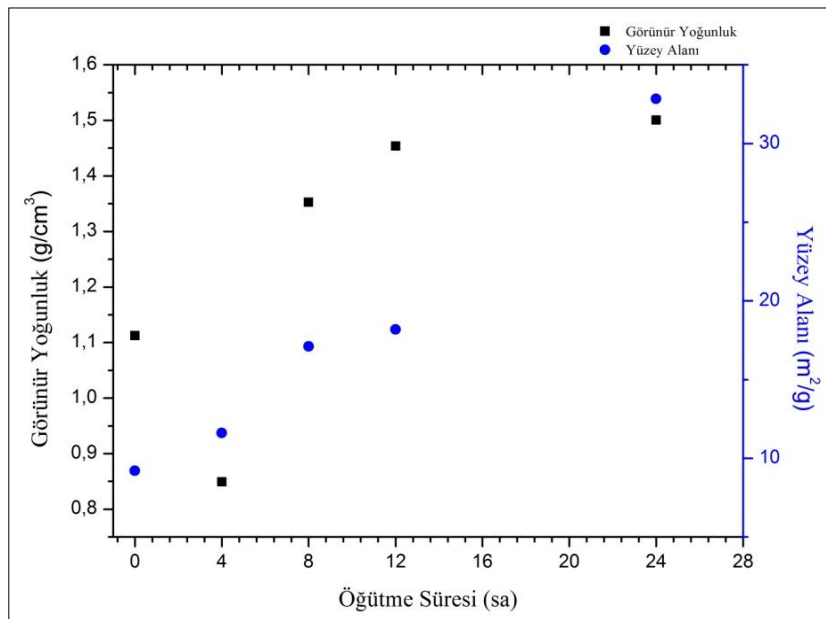
Şekil 4.3 : Başlangıç tozu ve Set 1 tozlarına ait parçacık boyut dağılım grafiği.

Yüzey alanı ve görünür yoğunluk analizleri

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.4'te başlangıç tozu ve Set 1 tozlarına ait görünür yoğunluk ve yüzey alanı değerleri görülmektedir. Öğütme süresinin artmasıyla görünür yoğunlukta ve yüzey alanında artma gözlenmektedir. Bu sonuçlar, parçacık boyutunun azalmasıyla örtüşmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda da, artan öğütme süresinin yüzey alanı ve görünür yoğunluk değerlerinde artışa neden olduğu bildirilmektedir (Maneshian ve Banerjee, 2010).

Çizelge 4.3 : Başlangıç tozu ve Set 1 tozlarına ait görünür yoğunluk ve yüzey alanı değerleri.

Set 1	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	Yüzey Alanı (m ² /g)
Başlangıç Tozu (Y ₂ O ₃ -ZrO ₂)	1,11	9,21
YSZ-4	0,84	11,60
YSZ-8	1,35	17,11
YSZ-12	1,45	18,18
YSZ-24	1,50	32,83



Şekil 4.4 : Başlangıç tozu ve Set 1 tozlarına ait görünür yoğunluk ve yüzey alanı grafiği.

4.1.2 Katı hal yöntemiyle itriya stabilize zirkonya sentezi

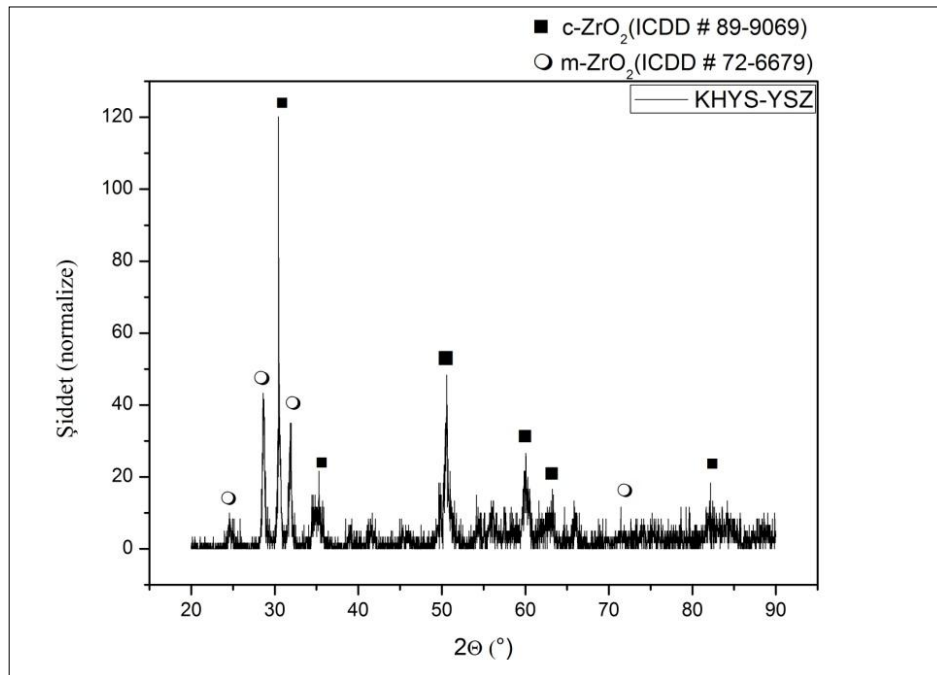
Yüksek enerjili öğütme sisteminin, YSZ toz sentezinde geleneksel yöntemlere olan üstünlüklerinin araştırılması için Çizelge 4.1'de belirtilen miktarda toz, bilye/toz oranı 10/1 olacak şekilde 5 mm çaplı bilyeler ve toz hacminin 5 katı etanol ile

birlikte PE kaplar içerisinde geleneksel değirmende 600 devir/dk hızında 24 saat karıştırılmıştır. 24 saat sonunda behere alınan karışım, çeker ocak içerisindeki manyetik karıştırıcı üzerine konulmuş ve etanol sistemden uzaklaştırılmıştır. Kuruyan tozlara, 1250°C’de 2 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi sonrası artan parçacık boyutunu azaltmak için tozlar, 5 mm ve 3 mm çaplı bilye karışımı ve toz hacminin 3 katı etanol ile birlikte PE kaplara konulmuş ve 30 saat boyunca 600 devir/dk hızla öğütme işlemi uygulanmıştır. Bu sette üretilen toz, daha sonraki bölümlerde KHYS-YSZ (Katı Hal Yöntemiyle Sentezlenmiş-İttriya Stabilize Zirkonya) olarak adlandırılacaktır.

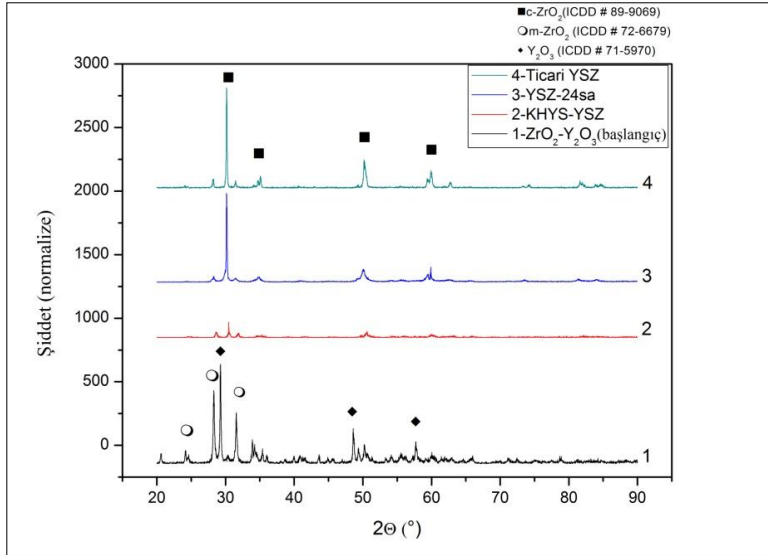
4.1.2.1 KHYS-YSZ tozlarının karakterizasyonu

Faz analizleri

Şekil 4.5’te KHYS-YSZ tozuna ait X-Işını kırınım deseni görülmektedir. Sistemde kübik fazla birlikte, monoklinik fazın da yer alıyor oluşu, stabilizasyonun kısmi şekilde gerçekleştirildiğini ortaya çıkarmaktadır. Şekil 4.6’da KHYS-YSZ, YSZ-24sa, başlangıç tozu ve ticari YSZ’ye ait X-Işını kırınım desenlerinin karşılaştırılması görülmektedir. KHYS-YSZ tozunun 1250°C’de ısıtma işlemi görmüş olmasına rağmen, YSZ-24sa kırınım desenindeki kübik faz kadar şiddetli pik verememesi, yüksek enerjili öğütmenin, polimorfik dönüşüm için pozitif yönde bir itici güç sağladığını doğrulamaktadır (Maneshian ve Banerjee, 2008).



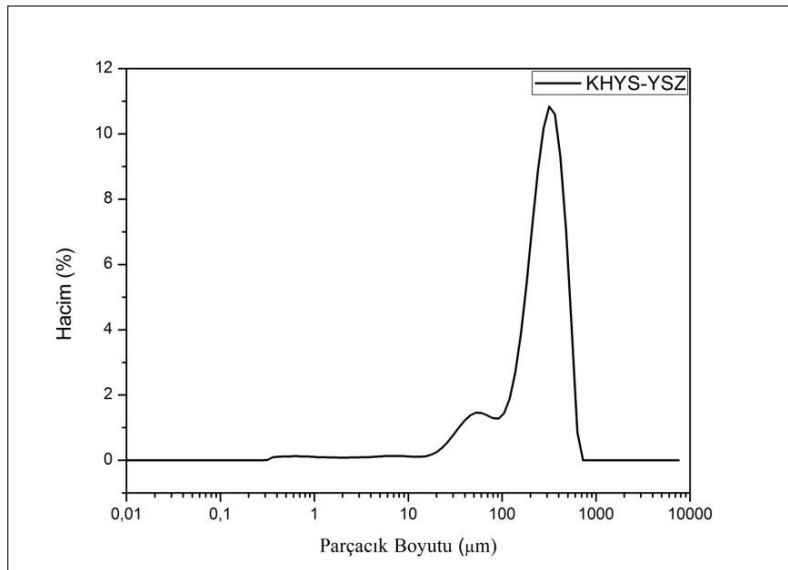
Şekil 4.5 : KHYS-YSZ tozuna ait X-ışını kırınım deseni.



Şekil 4.6 : KHYS-YSZ, YSZ-24sa, başlangıç tozu ve ticari YSZ'ye ait X-ışını kırınım desenlerinin karşılaştırılması.

Kristalit boyutları ve parçacık boyut dağılımı analizleri

KHYS-YSZ tozuna ait kristalit boyutu monoklinik faz için 47,45 nm ve kübik faz için ise 40,43 nm şeklinde bulunmuştur. Bu değerler, Çizelge 4.2'de verilen Set 1 tozlarına ait değerlerle karşılaştırıldığında, kristalit boyutunun Set 1 yöntemiyle üretilen tozlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. KHYS-YSZ tozuna ait parçacık boyut dağılım grafiği Şekil 4.7'de verilmektedir. Ortalama toz parçacık boyutu ($d(0.5)$), 287,052 μm olarak bulunmuştur. Bu değer, Set 1 yöntemiyle sentezlenen YSZ tozlarıyla karşılaştırıldığında ısıtma işlem sonucu, toz parçacık boyutunun artmış olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7 : KHYS-YSZ tozuna ait parçacık boyut dağılım grafiği.

Yüzey alanı ve görünür yoğunluk analizleri

KHYS-YSZ tozlarının görünür yoğunluğu $0,679 \text{ g/cm}^3$ ve yüzey alanı $4,12 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Bu değerler, Set 1 yöntemiyle sentezlenen tozlarla karşılaştırıldığında parçacık boyutunun artması sebebiyle yüzey alanında ve görünür yoğunlukta meydana gelen azalmayı doğrulamaktadır.

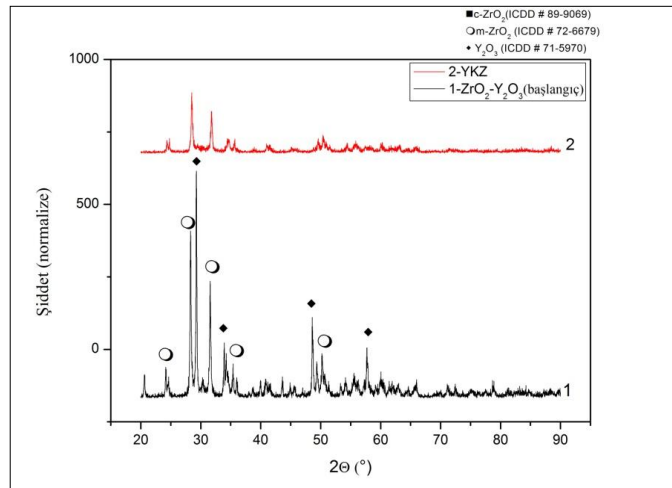
4.1.3 İttriya katkılı zirkonya tozlarının elde edilmesi

Piroliz işleminin, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ toz karışımına etkisini incelemek amacıyla Çizelge 4.1’de belirtilen toz miktarı, 5 mm çaplı ZrO_2 bilyeler ile 800 devir/dk hızında FritschTM Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücüde 24 saat öğütülmüştür. Bu sette üretilen toz, daha sonraki bölümlerde YKZ (İttriya Katkılı Zirkonya) olarak adlandırılacaktır.

4.1.3.1 YKZ tozlarının karakterizasyonu

Faz analizleri

Şekil 4.8’de başlangıç tozu ve YKZ tozuna ait X-ışını kırınım deseni görülmektedir. 24 saatlik öğütmenin sonunda X-ışını kırınım deseninde Y_2O_3 ’e ait pik gözlenmemesi, Y_2O_3 ’ün ZrO_2 kafesine girdiğini düşündürmektedir.



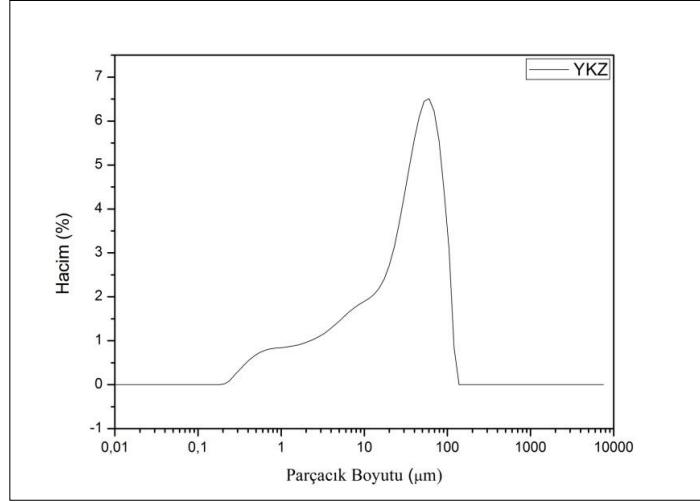
Şekil 4.8 : Başlangıç ve YKZ tozuna ait X-ışını kırınım deseni.

Kristalit Boyutları ve Parçacık Boyut Dağılımı Analizleri

Şekil 4.9’da YKZ tozuna ait parçacık boyut dağılım grafiği verilmektedir. YKZ tozlarının kristalit boyutu monoklinik faz için 55,1 nm olarak belirlenmiştir. Ortalama toz parçacık boyutu ise $34,3 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.

Yüzey alanı ve görünür yoğunluk analizleri

YKZ tozuna ait görünür yoğunluk değeri $0,52 \text{ g/cm}^3$ ve yüzey alanı değeri ise $14,92 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9 : YKZ tozuna ait parçacık boyut dağılım grafiği.

4.2 PMMA, TPU ve PP Matrisli YSZ ve İttriya Katkılı Zirkonya Kompozitlerinin Üretimi

4.2.1 TPU/YSZ, PP/YSZ, PMMA/YSZ kompozitlerinin üretimi

Ticari PP (Borealis), PMMA (Acrytex), TPU (Bayer Desmopan) polimerler ile birlikte Set 1 sistemiyle üretilen YSZ-24sa ve Set 3'de üretilen YKZ tozlar kullanılmıştır.

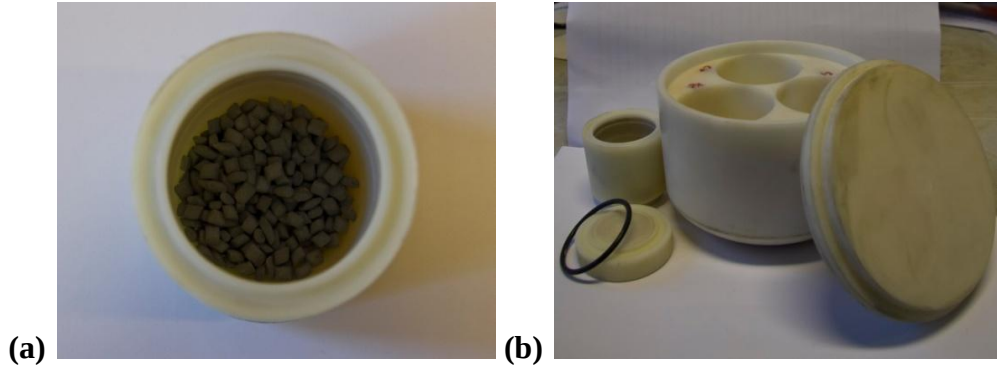
Ön öğütme deneyleri sonucunda kapta ve bilye yüzeylerinde kalan en az toz miktarından yola çıkabilmek amacıyla Çizelge 4.4'de değerleri görülen ön denemeler yapılmış ve sistemin taşıyabileceği maksimum değer ağırlıkça % 65 toz-%35 polimer olarak belirlenmiştir.

Set 1 sistemiyle üretilen YSZ tozlarından YSZ-24sa, Çizelge 4.5'de gösterildiği gibi, belirtilen miktarda polimer ile ve bilye/karışım oranı 10/1 olacak şekilde zirkonya bilye ile birlikte polipropilen kaplara konulmuş (Şekil 4.10) ve 1 saat boyunca 500 devir/dk hızında karıştırılmıştır.

1 saatlik öğütme süresinin sonunda toz kaplı polimer granülleri bilyelerden ayrılarak ekstrüdere beslenmiş ve ekstrüderde işlem sıcaklığı literatürde yer alan kaynaklardan belirlenerek deney parametrelerini değiştirmemek için tüm sistemlerde 180°C olarak seçilmiştir (Jardiel ve diğ., 2009).

Çizelge 4.4 : Ön denemeler ve sisteme katılamayan toz miktarı.

Deneme	Toz Miktarı (%)	Kapta ve Bilye Yüzeyinde Kalan Toz Miktarı (g)
Numune 1	90	0,78
Numune 2	80	0,38
Numune 3	70	0,15
Numune 4	60	0,016
Numune 5	65	0,003



Şekil 4.10 : Besleme stoğu hazırlama. (a) Gezegen tipi öğütücü sisteminde besleme stoğu hazırlanması. (b) Gezegen tipi öğütücüye ait polimer kaplar.

Çizelge 4.5 : Kompozit üretiminde kullanılan polimer ve toz miktarları.

Sistemler	Toz Miktarı (g)	Polimer Miktarı (g)	%YSZ (Ağırlıkça)	%YSZ (Hacimce)
PP/YSZ	1,5	1	65	81
PMMA/YSZ	1,5	1	65	77
TPU/YSZ	1,5	1	65	78

Ekstrüder aksesuarlarından TUS (Take Up System) ile sarma hızına bağlı olarak farklı kalınlıkta numuneler elde edilmiştir. Bu ürünler daha sonraki bölümlere PP/YSZ, PMMA/YSZ ve TPU/YSZ olarak anılacaktır. Ayrıca Set 3 sistemiyle üretilen YKZ'de Çizelge 4.5'de görülen hesaplamayla, TPU ile karıştırılmış ve kompozit ürün elde edilmiştir. Bu ürünler daha sonra TPU/YKZ olarak anılacaktır.

4.2.1.1 PMMA/YSZ, PP/YSZ ve TPU/YSZ kompozitlerinin karakterizasyonu

Ergiyik akış hızı analizi

Çizelge 4.6'da PP, TPU, PMMA ve PP/YSZ, TPU/YSZ, PMMA/YSZ örneklerine ait ergiyik akış hızı değerleri görülmektedir. Kompozit sistem için, sistemde yer alan polimere göre daha düşük bir ergiyik akış hızı belirlenmiştir. Polimer matrisli kompozit malzemelerin sahip olduğu viskozite ve ergiyik akış hızı değerlerini

kompozitin içerdği katı malzemenin miktarı, yüzey alanı, parçacık boyutu ve parçacık boyut dağılımının etkilediği bilinmektedir (Hanemann, 2008).

Çizelge 4.6’da verilen değerler göz önüne alındığında, kompozit numunelerin akış hızının, polimer granüllerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu düşüşün sebebinin sistemdeki YSZ tozların, polimerin mobilitesini artırması ve ergiyik polimeri tutucu etki göstermesi olduğu düşünülmektedir.

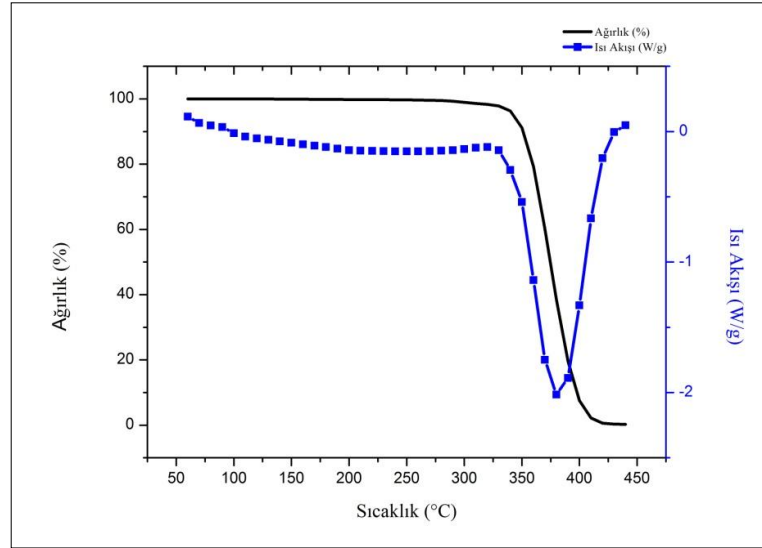
Çizelge 4.6 : PP, TPU, PMMA ve PP/YSZ, TPU/YSZ, PMMA/YSZ örneklerle ait ergiyik akış hızı değerleri.

	Ergiyik Akış Hızı (g/10 dk)
PMMA	19,8
PMMA/YSZ	16,8
PP	20,0
PP/YSZ	17,2
TPU	17,7
TPU/YSZ	17,0

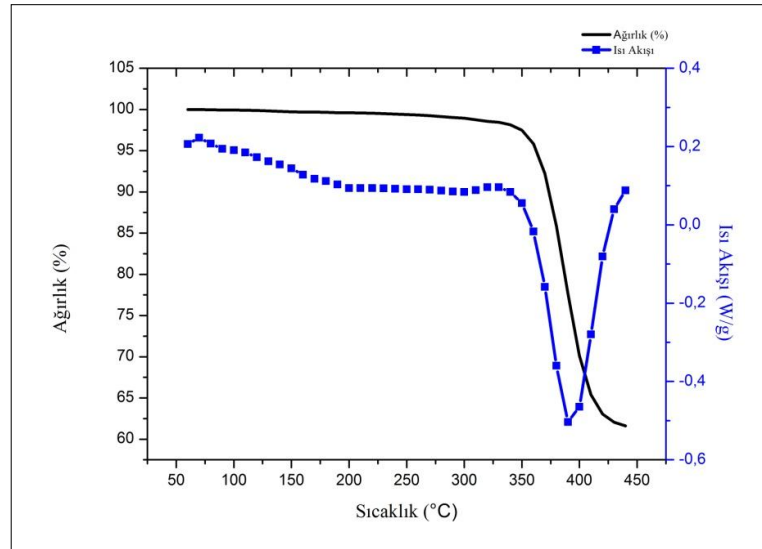
DSC/TGA analizi

Şekil 4.11’de PMMA’ya ait DSC/TGA grafiği, Şekil 4.12’de ise PMMA/YSZ’ye ait DSC/TGA grafiği görülmektedir. PMMA’nın endotermindeki en düşük nokta 375°C olarak gözlemlenirken, PMMA/YSZ sisteminde bu nokta 390°C’dir. Şekil 4.11 ve 4.12’den yola çıkılarak, YSZ’nin PMMA’nın bozunma sıcaklığını yaklaşık 15°C yukarı çektiği söylenebilir. Aynı zamanda Şekil 4.12’de verilen PMMA/YSZ sisteminde polimer bozunduktan sonra sistemdeki ağırlığın % 61 civarında olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak, numune üretirken hedeflenen % 65’lik katı oranına büyük ölçüde yaklaşıldığı söylenebilir.

PMMA matrisli polimer kompozitler için sistemdeki tozlar ve tozların bir araya gelmesiyle oluşan topaklar, bozunma sonrası ortaya çıkan ürünlerin sistemden uzaklaşmasını geciktirir ve literatürde bariyer etkisi olarak adlandırılır (Katsikis ve diğ., 2007). Toz ve polimer matris arasındaki etkileşimin, polimerin bozunma sıcaklığını değiştirdiği bilinmektedir. Bununla birlikte tozlar, polimer zincirlerinin hareketini engellediğinden bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık değerleri değişmektedir (Katsikis ve diğ., 2007).



Şekil 4.11 : PMMA'ya ait DSC/TGA grafiği.

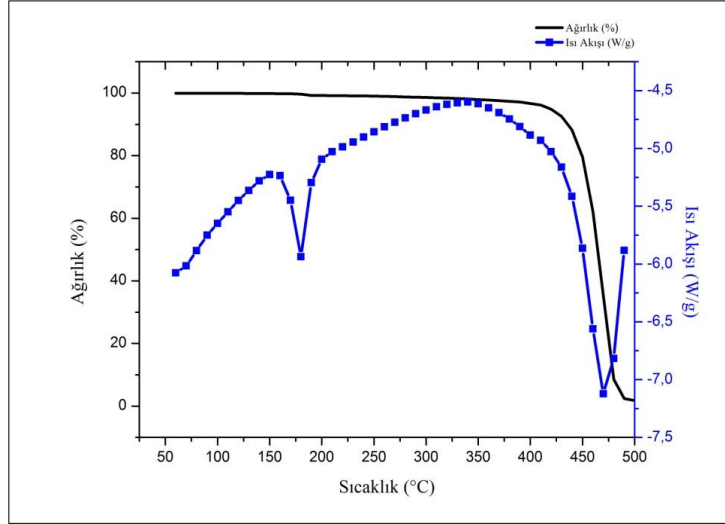


Şekil 4.12 : PMMA/YSZ'ye ait DSC/TGA grafiği.

Şekil 4.13'de PP'ye ait DSC/TGA grafiği, Şekil 4.14'de ise PP/YSZ'ye ait DSC/TGA grafiği görülmektedir. PP'nin endotermindeki en düşük nokta 470°C olarak gözlenirken, PP/YSZ sisteminde bu nokta 380°C sıcaklığıdır. PP numunede 180°C'de oluşan pikin, PP'nin erime piki olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.14'te ise PP ve PP/YSZ sistemlerine ait endoterm verilmıştır. Bu grafiğe göre, YSZ'nin PP'nin bozunma sıcaklığını yaklaşık 90°C aşağı çektiği söylenebilir. Bu düşüş, ekstrüzyon sırasında oryantasyon değişimi sebebiyle kristalizasyonun da değişmesine bağlanabilir.

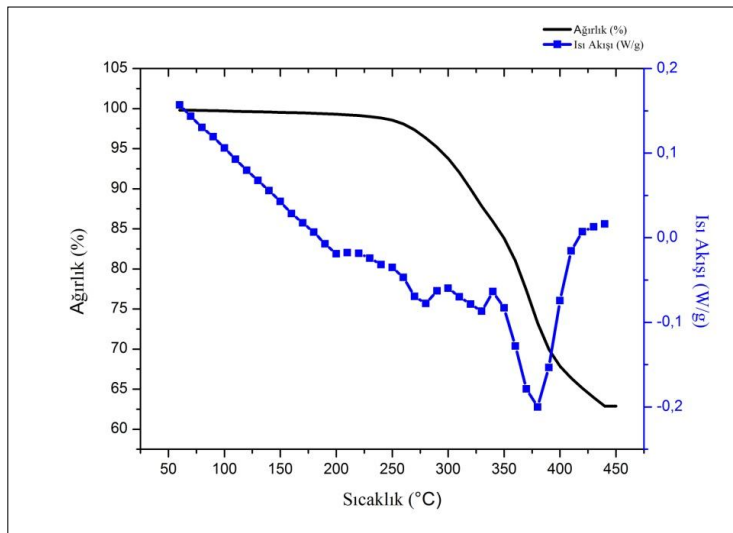
Ayrıca polimer matrisli kompozitlerde toz katkısı, çekirdekleyici noktalar oluşturduğundan, kristalizasyonu artırmaktadır (Rothon, 2003). Bu sebeple, polimer

zincirlerinin hareketi engellediğinden, bozunma sıcaklığı da azalmıştır. Aynı zamanda, Şekil 4.13’de verilen PP/YSZ sisteminde polimer bozunduktan sonra sistemdeki ağırlığın % 63 civarında olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak, numune üretirken hedeflenen % 65’lik katı oranına büyük ölçüde yaklaşıldığı söylenebilir.

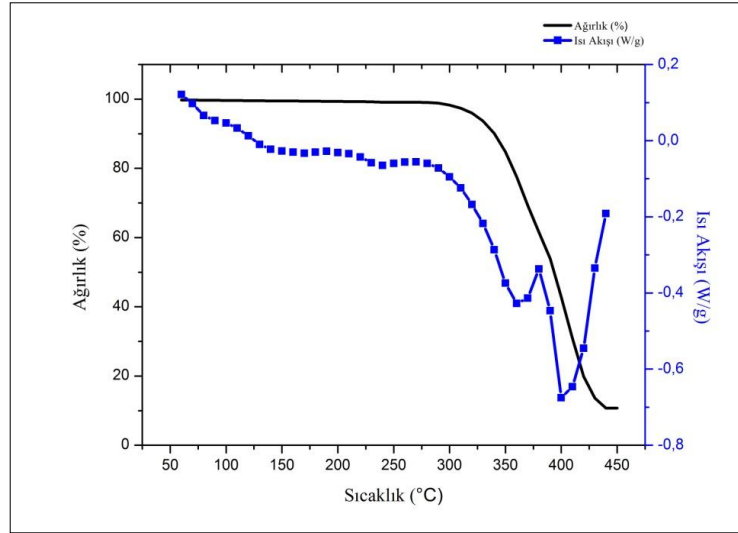


Şekil 4.13 : PP’ye ait DSC/TGA grafiği.

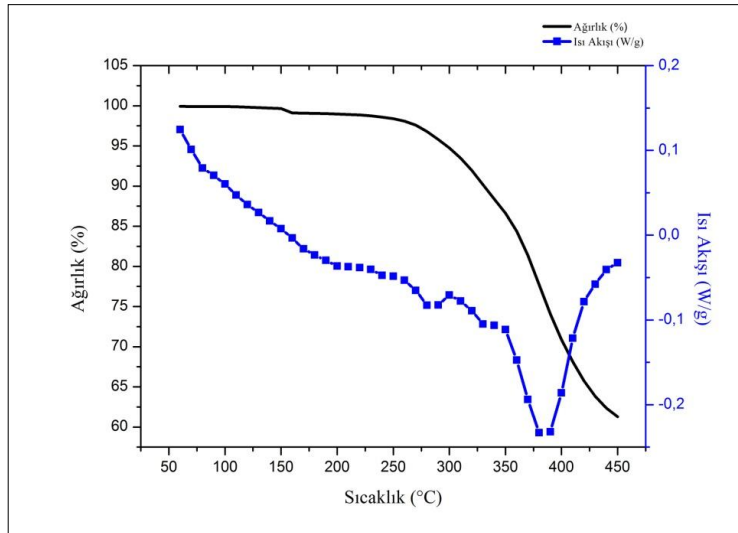
Şekil 4.15’de TPU’ya ait DSC/TGA grafiği, Şekil 4.16’de ise TPU/YSZ’ye ait DSC/TGA grafiği görülmektedir. TPU’nun DSC termogramında en düşük sıcaklık 400°C olarak gözlenirken, TPU/YSZ sisteminde bu noktanın 380°C’de işaretlenmiştir. Bu grafiğe göre, YSZ’nin TPU’nun bozunma sıcaklığını yaklaşık 20°C aşağı çektiği söylenebilir. TPU’nun elastomerik yapısının, zincir hareketinin toz tarafından engellenmesini azaltmış olduğu düşünülebilir.



Şekil 4.14 : PP/YSZ’ye ait DSC/TGA grafiği.



Şekil 4.15 : TPU'ya ait DSC/TGA grafiği.



Şekil 4.16 : TPU/YSZ'ya ait DSC/TGA grafiği.

4.3 Fiber Katkılı ZrO_2 ve Al_2O_3 Sistemlerin Üretimi

Ekstrüderden TUS yardımıyla çekilmiş fiberler, en kısıtı 1 mm, en uzun 5 mm olacak şekilde kırılarak farklı oranlarda YSZ-24sa ve Al_2O_3 (Almatis, CT3000) tozların içerisine katılmıştır. YSZ toz katkılı fiber kırıklarının Al_2O_3 sisteminde bağlayıcı etkisini araştırmak amacıyla ağırlıkça % 1, % 2, % 3 PP/YSZ fiber kırıkları içeren Al_2O_3 disk numuneler, el presi ile 300, 400, 500 MPa basınç altında preslenmiştir. Bu numuneler daha sonraki bölümlerde Takım 1 olarak anılacaktır. Adlandırma olarak ise sırasıyla matris tipi, fiber miktarı ve basınç değeri belirtilecektir. Örneğin; % 1 PP/YSZ fiber katkılı, 400 MPa basınç altında preslenmiş Al_2O_3 disk için adlandırma Al_2O_3 -%1PP/YSZ-400 şeklinde olacaktır.

YSZ toz katkılı fiber kırpıklarının ZrO_2 sisteminde bağlayıcı etkisini araştırmak amacıyla ağırlıkça % 1, % 2, % 3 PP/YSZ fiber kırpıkları içeren ZrO_2 disk numuneler, el presi ile 300, 400, 500 MPa basınç altında preslenmiştir. Bu numuneler daha sonraki bölümlerde Takım 2 olarak anılacaktır. Adlandırma olarak ise sırasıyla matris tipi, fiber miktarı ve basınç değeri belirtilecektir. Örneğin; % 1 PP/YSZ fiber katkılı, 400 MPa basınç altında preslenmiş YSZ disk için adlandırma YSZ-%1PP/YSZ-400 şeklinde olacaktır.

Çok ince kırpılmış polimer fiberlerin YSZ sisteminde preslenebilirliğe etkisini araştırmak amacıyla ağırlıkça % 10, % 20, % 30 PP fiber kırpıkları içeren YSZ disk numuneler, el presi ile 500 MPa basınç altında preslenmiştir. Bu numuneler daha sonraki bölümlerde Takım 3 olarak anılacaktır. Adlandırma olarak ise sırasıyla matris tipi, fiber miktarı ve basınç değeri belirtilecektir. Örneğin; %10 PP fiber katkılı YSZ numune için adlandırma, YSZ-%10PP-500 şeklinde olacaktır.

Çok ince kırpılmış polimer fiberlerin ve kırpılmış PP/YSZ fiberlerin YSZ sisteminde preslenebilirliğe etkisini araştırmak amacıyla ağırlıkça % 10, % 20, % 30 PP/YSZ fiber kırpıkları ve her biri % 1 ince kırpılmış PP fiber içeren YSZ disk numuneler el presi ile 500 MPa basınç altında preslenmiştir. Bu numuneler daha sonraki bölümlerde Takım 4 olarak anılacaktır. Adlandırma olarak ise sırasıyla matris tipi, kompozit fiber miktarı, polimer fiber miktarı ve basınç değeri belirtilecektir. Örneğin; % 10 PP/YSZ fiber katkılı, % 1 PP fiber katkılı YSZ numune için adlandırma, YSZ-%10PP/YSZ-%1PP-500 şeklinde olacaktır.

Ağırlıkça % 70 YSZ, % 20 PP/YSZ fiber ve % 10 ince kırpılmış PP fiber içeren disk ve % 70 YSZ, % 30 ince kırpılmış PP fiber içeren numuneler el presi ile 500 MPa basınç altında elde edilmiştir. Adlandırma olarak ise sırasıyla matris tipi, kompozit fiber miktarı, polimer fiber miktarı ve basınç değeri belirtilecektir. Örneğin; % 20 PP/YSZ fiber, % 10 PP fiber katkılı YSZ numune için adlandırma, YSZ-%20PP/YSZ-%10PP-500 şeklinde olacaktır.

Ağırlıkça % 70 Al_2O_3 , % 20 PP/YSZ fiber ve % 10 ince kırpılmış PP fiber içeren ve % 70 alümina ve % 30 ince kırpılmış PP içeren disk numuneler el presi ile 500 MPa basınç altında elde edilmiştir. Bu numuneler daha sonraki bölümlerde Takım 6 olarak anılacaktır. Adlandırma olarak ise sırasıyla matris tipi, kompozit fiber miktarı, polimer fiber miktarı ve basınç değeri belirtilecektir.

Örneğin; % 20 PP/YSZ fiber, % 10 PP fiber katkılı Al_2O_3 numune için adlandırma, Al_2O_3 -%20PP/YSZ-%10PP-500 şeklinde olacaktır.

PP/YSZ, PMMA/YSZ ve TPU/YSZ fiberler kırılarak 500 MPa basınç kullanılarak preslenmiş ve disk numuneler elde edilmiştir. Bu numuneler daha sonraki bölümlerde Takım 7 olarak anılacaktır. Adlandırma olarak ise PP/YSZ-disk, PMMA/YSZ-disk, TPU/YSZ-disk olarak belirtilecektir.

4.4 Gözenekli YSZ Sistemlerinin Piroliz Yöntemiyle Üretimi

Piroliz işlemi Argon gazı ortamında, gaz akış hızı 100 ml/dk olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Gaz akış hızı ve kullanılan polimerlerin bozunma sıcaklıkları, literatürde yer alan kaynaklardan belirlenmiştir (Hayashi ve diğ., 1998; Kang ve diğ., 2005; Kaminsky,1993). Piroliz işlemi takip eden önsinterleme sıcaklığı olarak, 700, 900 ve 1100°C olmak üzere 3 farklı önsinterleme sıcaklığı belirlenmiştir. Piroliz rejimi olarak 1°C/dk ısıtma hızıyla 300°C'ye, 0.5°C/dk ısıtma hızıyla 450°C'ye ve sonrasında 5°C/dk ısıtma hızıyla üç farklı set için sırasıyla 700, 900 ve 1100°C'ye çıkılmıştır. 5°C/dk soğutma hızıyla oda sıcaklığına inilmiştir. Kontrollü atmosferin son ürüne etkisini araştırmak için, piroliz işlemi seçilen bir set için oksijen atmosferinde de gerçekleştirilmiştir. Kompozit malzeme, piroliz sonrasında geriye kalan YSZ sisteminin şeklini korumasına destek olma amacıyla Al_2O_3 toz yatağı içerisinde, Al_2O_3 potalarda piroliz edilmiştir.

4.4.1 Ekstrüde ürünlerinin pirolizi

Ekstrüderden elde edilen PP/YSZ, PMMA/YSZ, TPU/YSZ kompozitleri için Argon atmosferinde piroliz sıcaklığı Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, 350-450°C arasında seçilmiş ve ön-sinterleme sıcaklığının YSZ sistemine etkisini araştırmak için her sette ayrı ayrı 700, 900 ve 1100°C'ye çıkılmıştır. Bu numuneler daha sonraki bölümlerde Grup 1 olarak anılacaktır. Adlandırma olarak ise ön-sinterleme sıcaklığı, numune ismine eklenecektir.

Y_2O_3 katkılı zirkonya tozlarla oluşturulmuş kompozitlerin pirolizi de Al_2O_3 toz yatağında, Grup 1'deki piroliz rejimiyle aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu numuneler daha sonraki bölümlerde Grup 2 olarak anılacaktır. Adlandırma olarak ise önsinterleme sıcaklığı, numune ismine eklenecektir. Kontrollü atmosferin sisteme etkisini araştırmak amacıyla TPU/YSZ kompozit sisteminde piroliz sıcaklık rejimi

aynı, önsinterleme sıcaklığı 900°C olacak şekilde hava ortamında piroliz gerçekleştirilmiştir. Bu numune daha sonraki bölümlerde TPU/YSZ-hava/900 şeklinde anılacaktır.

Tüm sistemler piroliz sonrasında yapıda kalan karbon kalıntılarının giderilmesi için hava ortamında 450°C’de ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur.

4.4.1.1 Ekstrüde ürünlerin piroliz sonrası karakterizasyonları

Faz analizi

Şekil 4.17’de PMMA/YSZ kompozitinin piroliz sonrası X-ışını kırınım deseni görülmektedir. 700°C’de önsinterleme işlemi uygulanan numunede m-ZrO₂ fazına ait pik görülmektedir. Bu noktadan yola çıkılarak, PMMA/YSZ sisteminde önsinterleme sıcaklığı 700°C seçildiğinde, sistemin tamamen stabilize olmak için yeterli enerjiye ulaşamadığı söylenebilir.

900°C ve 1100°C’de önsinterlenmiş numunelerin X-ışını kırınım desenlerinde dikkat çeken bir farklılık gözlenmemektedir.

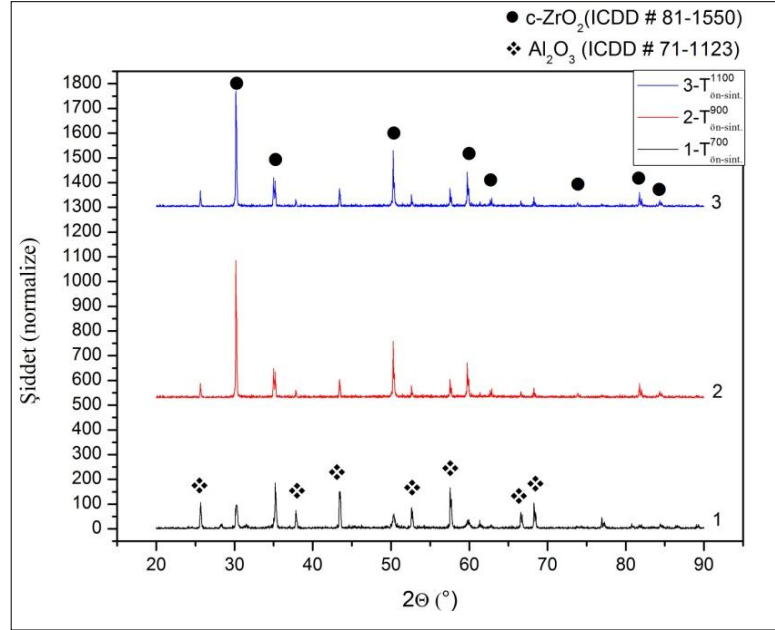
Birçok numunenin X-ışını kırınım deseninde gözlemlenen Al₂O₃ piklerinin, pirolizi gerçekleştirdiğimiz Al₂O₃ toz yatağı sisteminden kaynaklandığı bilinmektedir.

Şekil 4.18’de PP/YSZ kompozitinin piroliz sonrası X-ışını kırınım deseni görülmektedir. 700°C’de ön-sinterleme işlemi uygulanan numunede m-ZrO₂ fazına ait pik görülmektedir. Bu noktadan yola çıkılarak, PP/YSZ sisteminde önsinterleme sıcaklığı 700°C seçildiğinde, sistemin tamamen stabilize olmak için yeterli enerjiye ulaşamadığı söylenebilir.

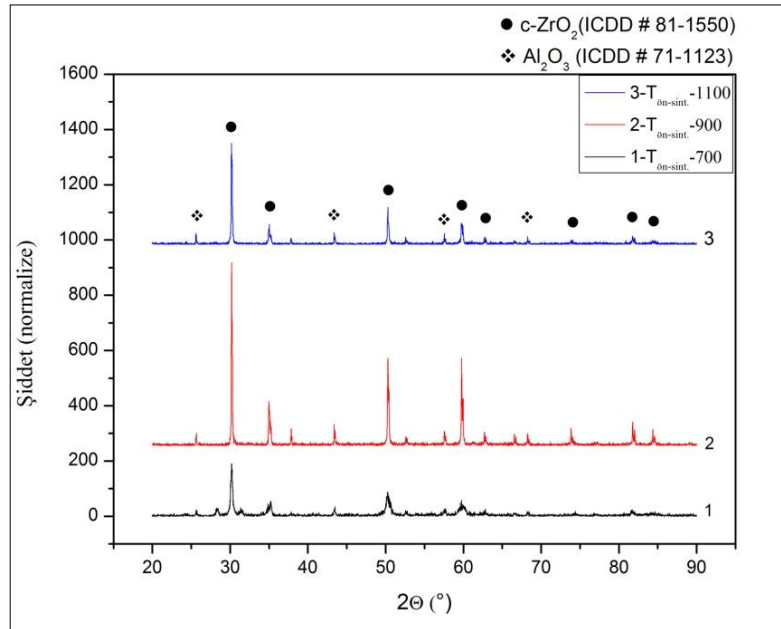
900°C ve 1100°C’de önsinterlenmiş numunelerin X-ışını kırınım desenlerinde dikkat çeken bir farklılık gözlenmemektedir. PMMA/YSZ ve PP/YSZ sistemleri için, 900°C’de önsinterlenen numunelere bakıldığında, c-ZrO₂ piklerinin daha belirgin bir kırınım deseni verdiği gözlenmektedir.

Piklerin şiddetlerindeki ve piklerin altında kalan alanlardaki küçük farklılıklara önsinterleme sıcaklığının değişiminden kaynaklanan parçacık kabalaşması ve XRD analizi için numune hazırlanması sırasında öğütmeden kaynaklanan mekanik yönelmenin sebep olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.19’da TPU/YSZ kompozitinin piroliz sonrası X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Burada, PMMA/YSZ ve PP/YSZ sistemlerinden farklı olarak, 700°C’de önsinterleme işlemi uygulanan

numunede m-ZrO₂ fazına ait pik görülmemektedir. TPU'nun elastomerik yapısının YSZ sistemini oluşturan atomların yayınmasına izin vermesinin bu duruma neden oluşturabileceği düşünülmektedir. Yine elastomerik yapı sebebiyle, stabilizasyon için gerekli olan homojenizasyon sağlanmıştır.

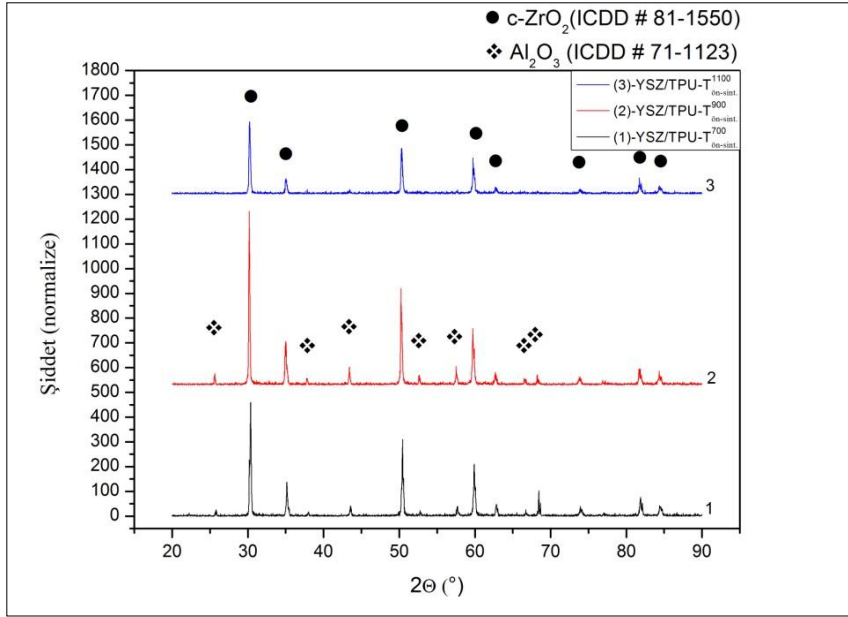


Şekil 4.17 : PMMA/YSZ kompozitinin piroliz sonrası X-ışını kırınım deseni ve ön sinterleme sıcaklığının etkisi.

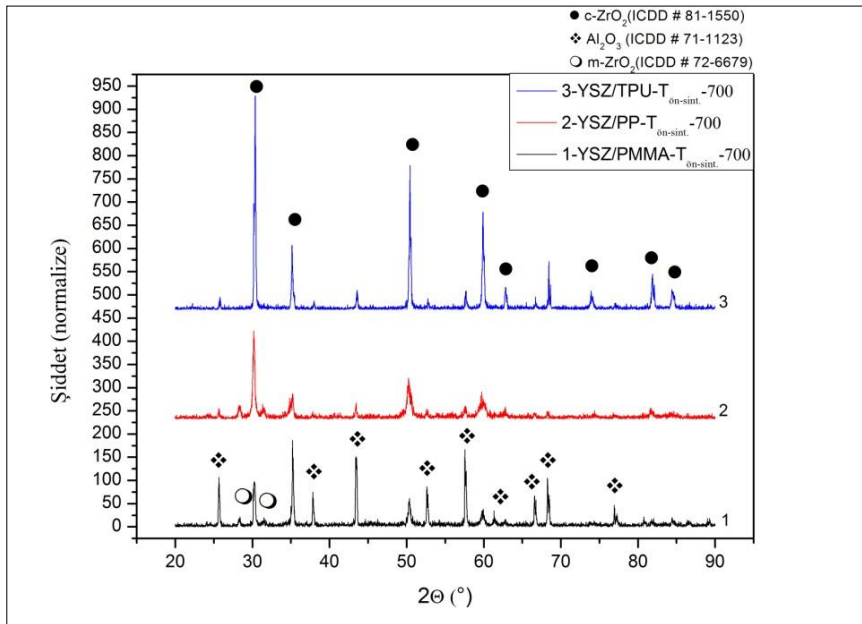


Şekil 4.18 : PP/YSZ kompozitinin piroliz sonrası X-ışını kırınım deseni ve ön sinterleme sıcaklığının etkisi.

Şekil 4.20’de 700°C’de önsinterlenen PMMA/YSZ, PP/YSZ ve TPU/YSZ sistemlerine ait X-ışını kırınım desenleri verilmektedir.

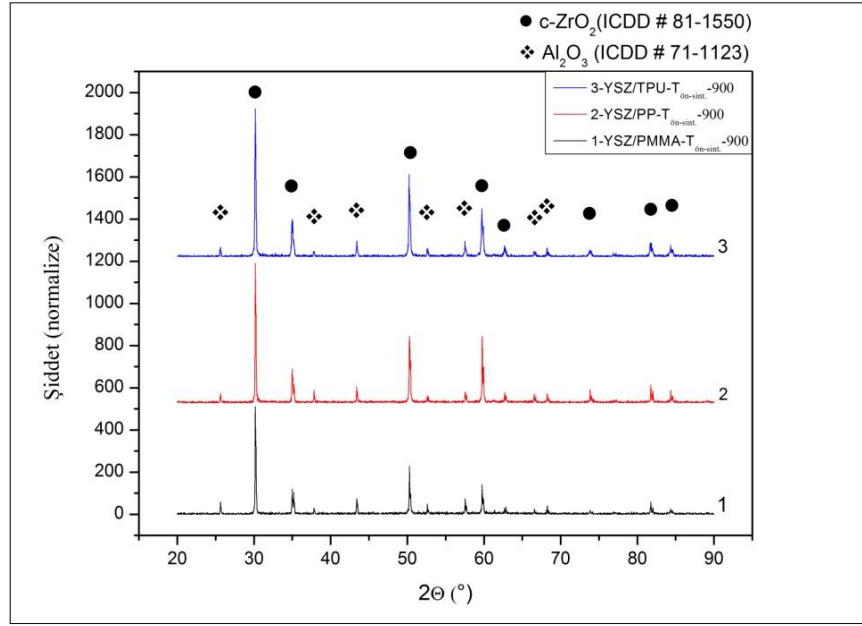


Şekil 4.19 : TPU/YSZ kompozitinin piroliz sonrası X-ışını kırınım deseni ve ön sinterleme sıcaklığının etkisi.

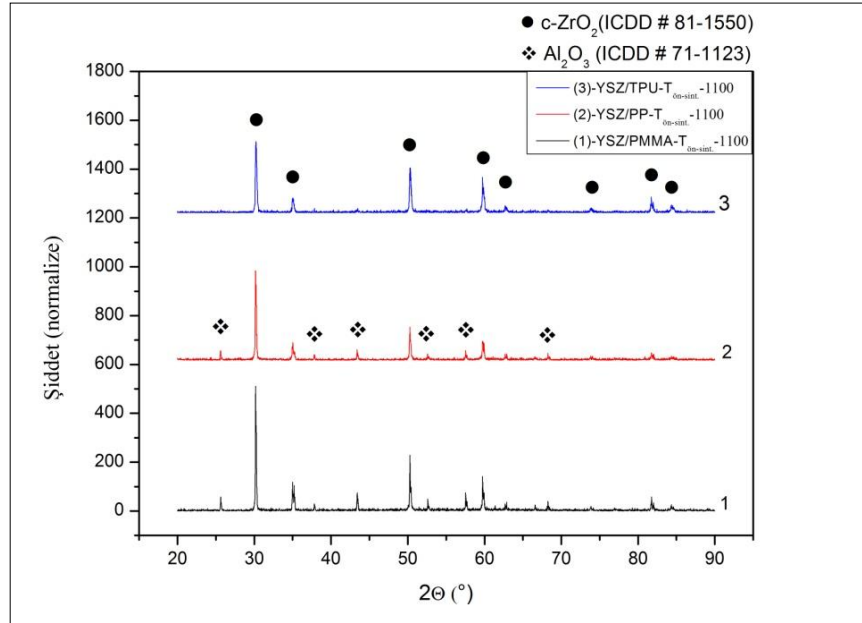


Şekil 4.20 : 700°C’de ön-sinterleme uygulanan TPU/YSZ, PP/YSZ ve PMMA/YSZ kompozitlerinin X-ışını kırınım desenleri.

Şekil 4.21’de 900°C’de önsinterlenen PMMA/YSZ, PP/YSZ ve TPU/YSZ sistemlerine ait X-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Şekil 4.22’de ise 1100°C’de önsinterlenen PMMA/YSZ, PP/YSZ ve TPU/YSZ sistemlerine ait X-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak tam stabilizasyon için yani sistemde m-ZrO₂ fazına ait piklere rastlanılmaması için, 900°C’nin yeterli olduğu görülmektedir. 1100°C’de önsinterlenen numuneler arasında en şiddetli c-ZrO₂ pik değerleri ise PMMA/YSZ sisteminde görülmektedir.



Şekil 4.21 : 900°C’de önsinterleme uygulanan TPU/YSZ, PP/YSZ ve PMMA/YSZ kompozitlerinin X-ışını kırınım desenleri.

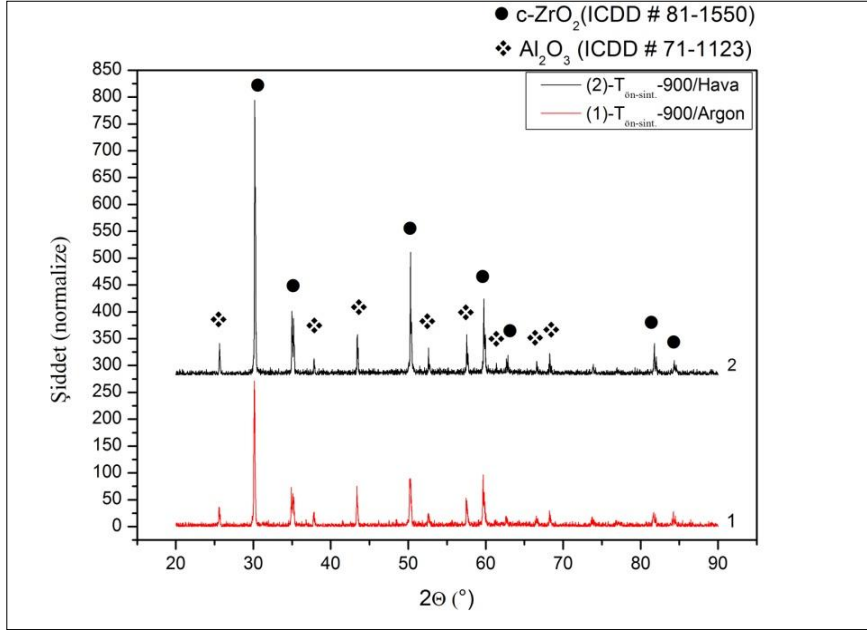


Şekil 4.22 : 1100°C’de önsinterleme uygulanan TPU/YSZ, PP/YSZ ve PMMA/YSZ kompozitlerinin X-ışını kırınım deseni.

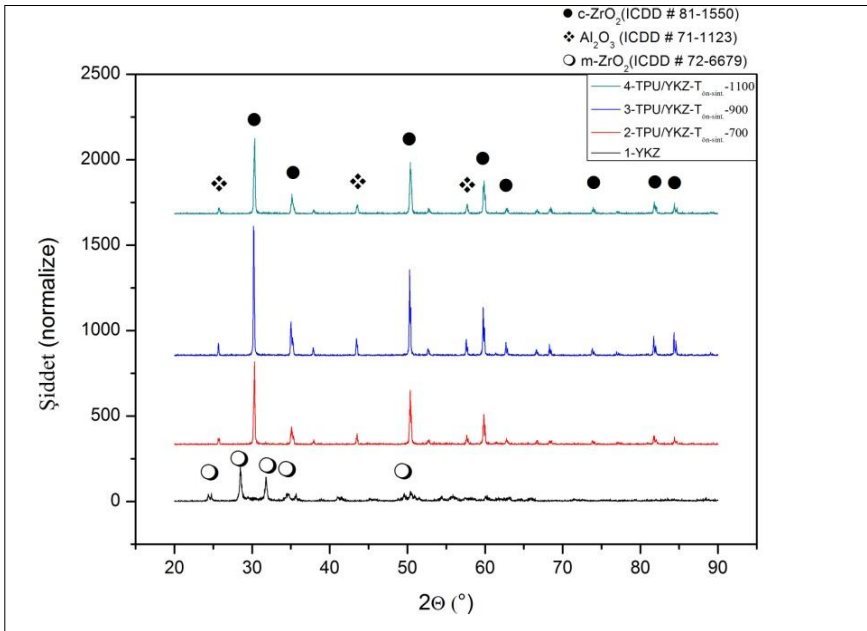
Şekil 4.23’te kontrollü argon gazı atmosferinde ve hava atmosferinde 900°C’de piroliz edilen TPU/YSZ kompozitlerinin X-ışını kırınım deseni verilmektedir. İki sistem arasında yapısal anlamda büyük farklar gözlenmemektedir.

Şekil 4.24’te 700, 900 ve 1100°C’de piroliz edilen TPU/YKZ kompozitlerine ait X-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Piroliz sonrası yapıların hiçbirinde, başlangıç tozunun içerdiği monoklinik ZrO_2 ve Y_2O_3 fazlarına ait pikler gözlenmemektedir.

Bunun da TPU'nun elastomerik yapısının yayınmaya izin verdiğini destekleyici nitelikte bir sonuç olarak düşünülebilir.



Şekil 4.23 : Hava ortamında ve argon gazı ortamında piroliz edilen TPU/YSZ kompozitlerine ait X-ışını kırınım deseni.



Şekil 4.24 : Piroliz sonrası TPU/YKZ kompozitlerine ve YKZ tozuna ait X-ışını kırınım deseni.

Yoğunluk

Göreceli yoğunlukların belirlenmesi için öncelikle %8 mol Y₂O₃ ile katkılanmış ZrO₂'nin teorik yoğunluğu (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır. (f: mol fraksiyonu, p: teorik yoğunluk)

$$\rho_{8-ysz} = f_{ZrO_2} \times \rho_{ZrO_2} + f_{Y_2O_3} \times \rho_{Y_2O_3} \quad (4.1)$$

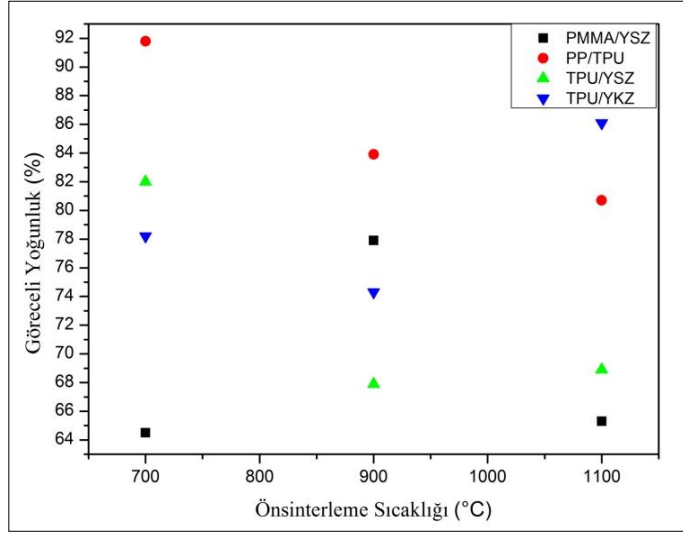
Çizelge 4.7’te ekstrüde ürünlerin relatif yoğunluk (%), su emme (%) ve porozite (%) değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.7 : Ekstrüde Ürünlerin Göreceli Yoğunluk, Su Emme ve Gözeneklilik değerleri.

	Göreceli Yoğunluk (%)	Su Emme (%)	Gözeneklilik (%)
TPU/YSZ-700	82,05	4,6	17,94
TPU/YSZ-900	67,90	6,21	32,09
TPU/YSZ-1100	68,92	5,89	31,07
PP/YSZ-700	91,83	3,2	8,16
PP/YSZ-900	83,94	4,23	16,05
PP/YSZ-1100	80,73	4,75	19,26
PMMA/YSZ-700	64,50	6,3	35,49
PMMA/YSZ-900	77,90	4,79	22,09
PMMA/YSZ-1100	65,34	6,23	34,65
TPU/YKZ-700	86,10	4,18	13,89
TPU/YKZ-900	74,33	5,1	25,66
TPU/YKZ-1100	78,27	4,9	21,72
PP/YSZ fiber demeti	52,44	7,2	47,55

Genel olarak önsinterleme sıcaklığının artmasıyla, yoğunluk ve gözeneklilik değerlerinde azalma, su emme miktarında artma görülmektedir. Ekstrüde ürünler arasında en yüksek yoğunluğa PP/YSZ numunelerinde ulaşılmıştır. Matris olarak kullanılan polimerler arasında en sert polimer olan PMMA kullanılarak oluşturulan numuneler en düşük yoğunluğa sahiptir. Bunun sebebinin, kompozit ekstrüder yardımıyla şekillendirirken, polimerin sert olması sebebiyle tozun homojen biçimde dağıtılamayışı olduğu düşünülmektedir. PP ise kolay şekillendirildiğinden, tozlar diğer polimerlere oranla PP içinde daha kolay dağıtılmış ve karıştırılmıştır. TPU’nun elastomerik yapısı da tozun polimer içerisinde kolay dağıtılmasına izin verse de, piroliz sırasında PP erime davranışı gösterdiğinden, tozların tekrar bir araya gelme imkanı bulduğu ve bu yüzden PP/YSZ numunelerinin yoğunluğunun daha yüksek seviyelere ulaştığı düşünülmektedir. Tüm kompozitlerin pirolizi Al₂O₃ toz yatağında gerçekleştirildiğinden, numunelerin dış kısmında yapıya mekanik olarak bağlı Al₂O₃ tozlarının da yoğunluğu düşürdüğü düşünülmektedir. Şekil 4.25’de ekstrüde ürünlerin göreceli yoğunluğunun, önsinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi

görülmektedir. Buradan hareketle, genel olarak en yüksek yoğunluğa PPYSZ sistemlerinde ulaşıldığı söylenebilir.



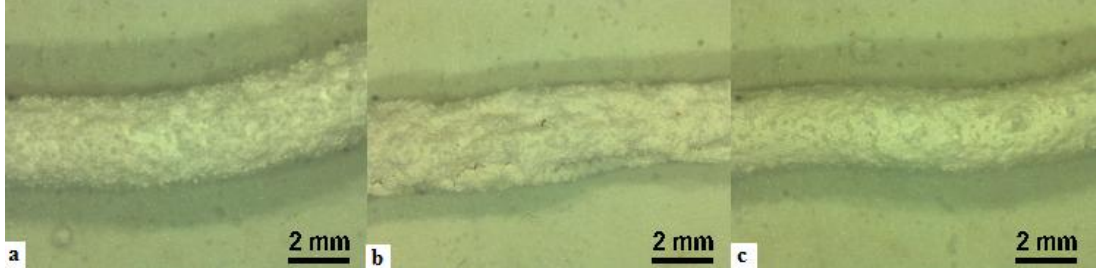
Şekil 4.25 : Ekstrüde ürünlerin relatif yoğunluğunun ön-sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

Stereo mikroskop görüntüleri

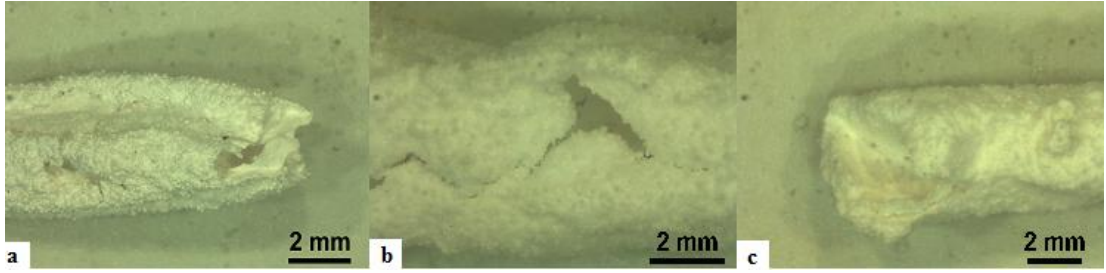
Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28’de ekstrüde kompozitlerin piroliz sonrası stereo mikroskop altında çekilmiş görüntüleri verilmektedir. TPU/YSZ kompozitlerinin piroliz sonrası görüntüleri incelendiğinde, diğer kompozitlerin piroliz sonrası yapılarına göre çok daha homojen dağılmış, ekstrüde ürünün sadece dış çeperlerine değil, iç kısımlarına da dağılmış bir yapı görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde, TPU’nun elastomerik yapısının, tozların homojen dağılımına yardımcı olduğu söylenebilir.

PP/YSZ kompozitlerinin piroliz sonrası görüntüleri incelendiğinde, tozların çeperde birikmesiyle ekstrüde ürünle aynı çapta, farklı et kalınlığında borular oluştuğu gözlenmektedir. Aynı numune boyunca et kalınlıklarının farklı olması, PP’nin erimesi sırasında tozları da beraberinde hareket ettirmesiyle açıklanabilir. PMMA/YSZ kompozitlerinin piroliz sonrası görüntülerinde de tozların çeperde birikmesi gözlenirken, et kalınlıkları çok fazla değişmemektedir. Bu davranışın, PMMA’nın TPU ve PP’ye oranla sert bir polimer olması ve yüksek sıcaklıklarda bile çok yumuşak bir karaktere sahip olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

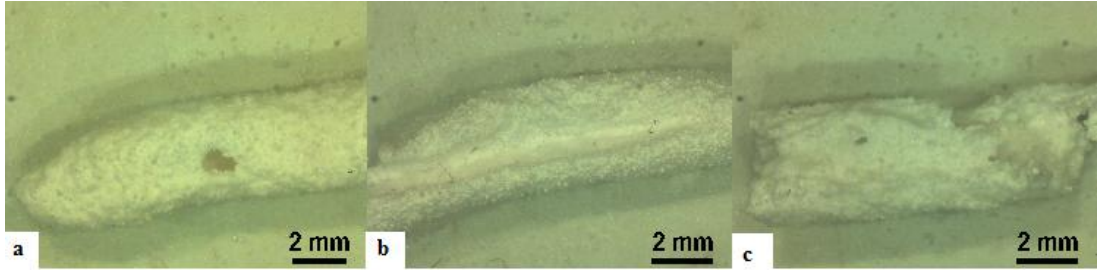
1 mm çapında fiber formunda PP/YSZ kompozitlerin aynı yönde bir araya getirildikten sonra piroliz edilmesiyle oluşan numunede ise yine PP/YSZ ekstrüde ürüne benzer davranış görülmüş ve yarım silindir şeklinde son ürünler elde edilmiştir.



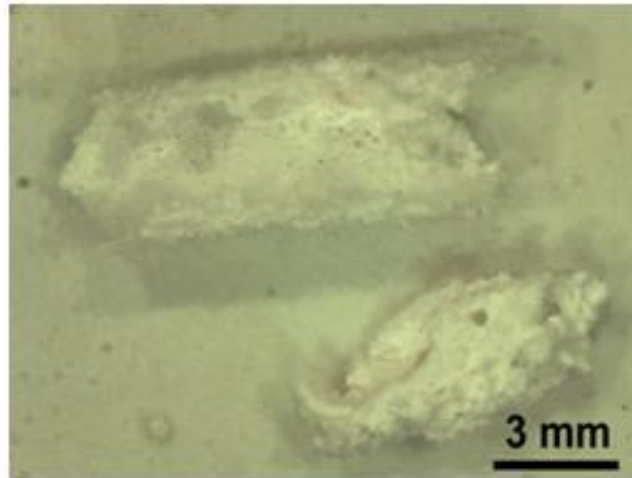
Şekil 4.26 : Ekstrüde TPU/YSZ ürünlerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: **(a)** X9-TPU/YSZ700. **(b)** X9-TPU/YSZ900. **(c)** X9-TPU/YSZ1100.



Şekil 4.27 : Ekstrüde PP/YSZ ürünlerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: **(a)** X9-PP/YSZ700. **(b)** X11-PP/YSZ900. **(c)** X8-PP/YSZ1100.



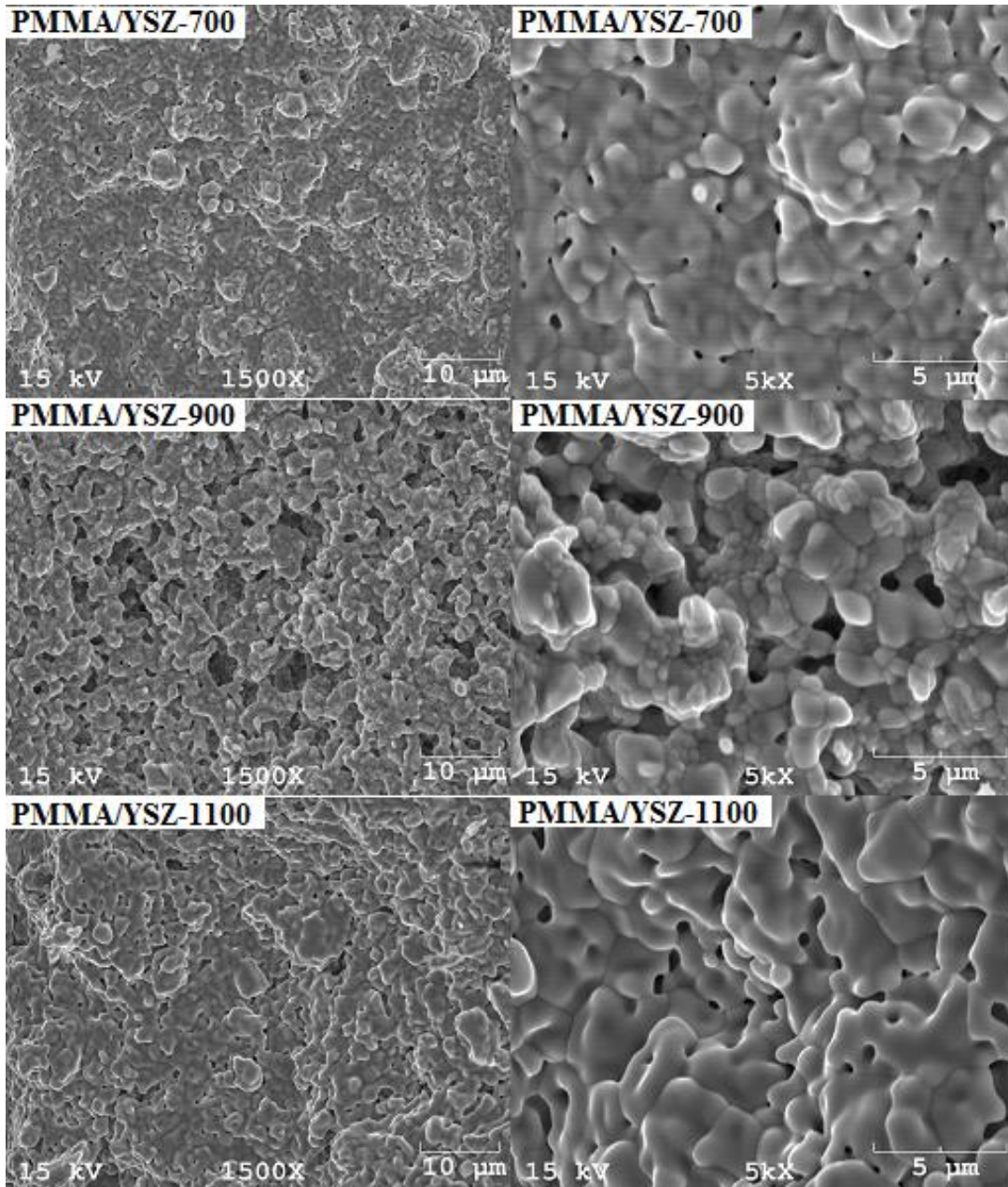
Şekil 4.28 : Ekstrüde PMMA/YSZ ürünlerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: **(a)** X8-PMMA/YSZ700. **(b)** X9-PMMA/YSZ900. **(c)** X9-PMMA/YSZ1100.



Şekil 4.29 : PP/YSZ fiber demetine ait ürünün piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüsü (X7).

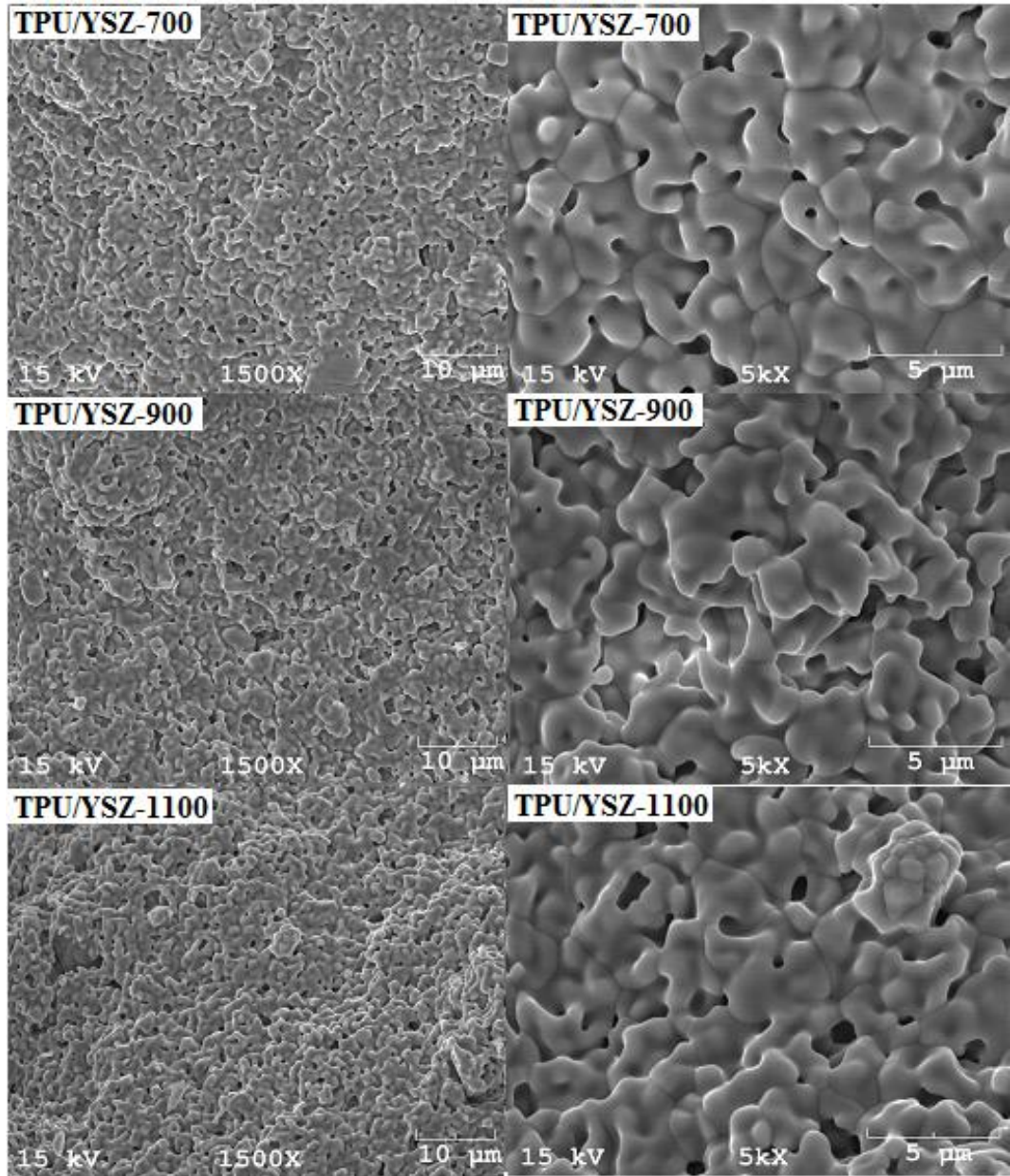
SEM incelemeleri

Şekil 4.30'da PMMA/YSZ ekstrüde ürünlerine ait SEM görüntüleri verilmektedir. PMMA/YSZ sisteminin SEM incelemeleri gerçekleştirildiğinde, önsinterleme sıcaklığı 900°C olduğunda, parçacıkların irili ufaklı şekilde yapıya dağıldığı ve bununla beraber gözenek boyutunun da büyüdüğü gözlenmektedir. Önsinterleme sıcaklığı 1100°C olan örneğe bakıldığında, parçacık içi gözeneklerin sayısının arttığı görülmektedir. Ayrıca boyutları birbirine en yakın olan parçacıklar da bu sıcaklıkta gözlenmektedir.

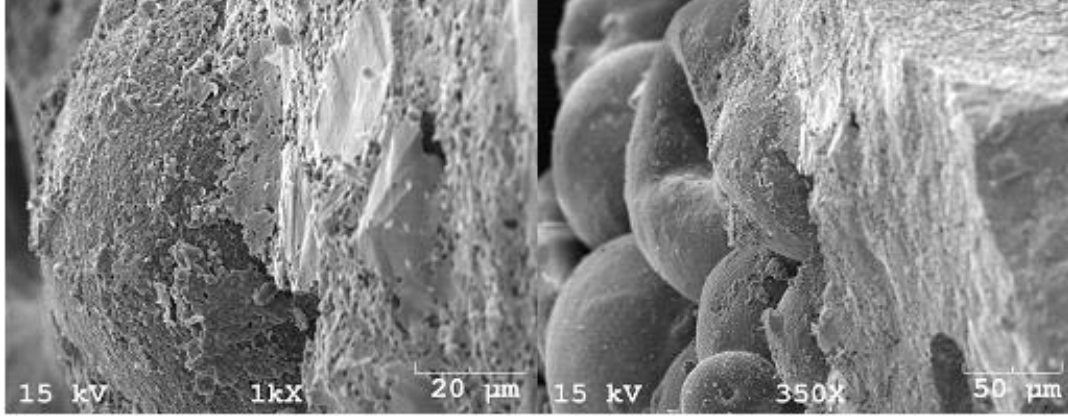


Şekil 4.30 : PMMA/YSZ-700, 900 ve 1100 ekstrüde ürünlerin SEM görüntüleri (1500X ve 5kX büyütme).

Şekil 4.31’de TPU/YSZ ekstrüde ürünlerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Parçacık boyutlarının 700, 900 ve 1100°C için yaklaşık olarak aynı olduğu ve diğer sistemlere göre parçacık içi gözeneklerin TPU sisteminde daha fazla olduğu görülmektedir. Şekil 4.32’de Al₂O₃-YSZ geçiş bölgesi görülmektedir. YSZ, toz yatağından gelen alümina toz parçacıklarının bir kısmını kaplamıştır. Piroliz sonrası sistemden ayrılmayan Al₂O₃ toz parçacıklarının, geçiş bölgesi oluşturan Al₂O₃-YSZ sistemine ait olduğu gözlenmektedir. Al₂O₃ ve YSZ arasında tozların birbirine tutunmasını sağlayan bir geçiş bölgesi olduğu ve bu geçiş bölgesinin yüzeyin pürüzsüzlüğünü artırarak yoğunluğun düşmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

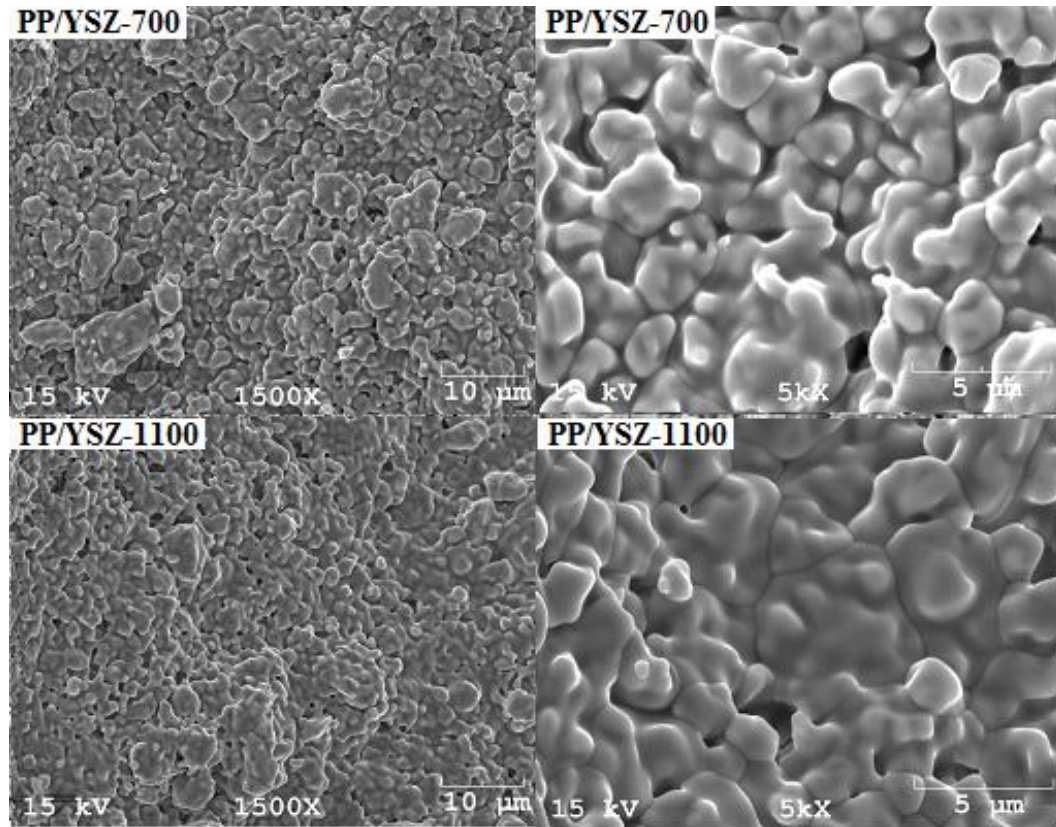


Şekil 4.31 : TPU/YSZ-700, 900 ve 1100 ekstrüde ürünlerin SEM görüntüleri (1500X ve 5kX büyütme).



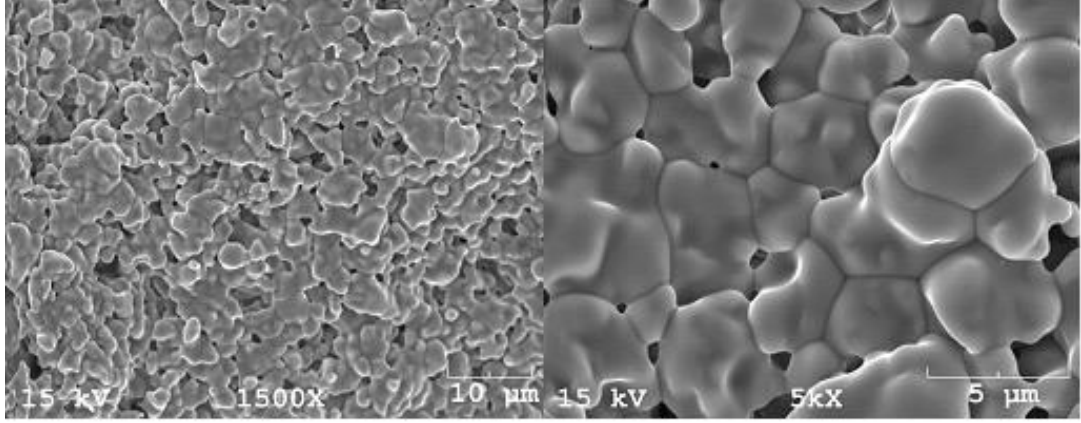
Şekil 4.32 : TPU/YSZ-1100 ekstrüde üründe Al_2O_3 -YSZ geçiş bölgesinin SEM görüntüsü (1kX ve 350X büyütme).

Şekil 4.33’de PP/YSZ ekstrüde ürünlerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Önsinterleme sıcaklığı arttıkça, tanelerin daha büyük boyutlara ulaştığı ve gözeneklerin azaldığı söylenebilir.



Şekil 4.33 : PP/YSZ-700 ve 1100 ekstrüde ürünlerine ait SEM görüntüleri (1500X ve 5kX büyütme).

Şekil 4.34’te PP/YSZ fiber demetine ait SEM görüntüleri verilmiştir. PP/YSZ fiber demetinin piroliz sonrasında, 900°C’de önsinterlenen diğer sistemlere göre daha büyük parçacık yapısına sahip olduğu ve yapıda parçacık içi gözenegin oluşmadığı görülmektedir.

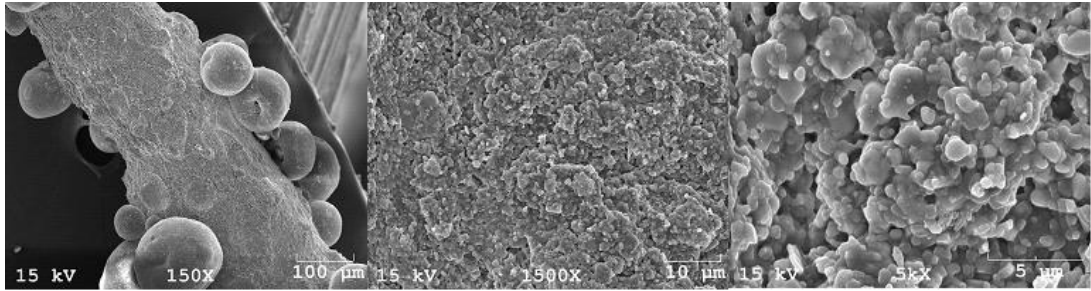


Şekil 4.34 : PP/YSZ-900 fiber demetine ait SEM görüntüleri (1500X ve 5kX büyütme).

TPU matrisli sistemlerde farklı ön-sinterleme sıcaklığıyla tane boyutunun çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Farklı polimer tipleri kıyaslandığında ise, TPU elastomerik yapısından dolayı taneleri bir araya getirerek tane boyutu ve diziliminde homojen bir dağılım sağlamıştır.

PMMA matrisli sistemlerde, diğerlerine kıyasla PMMA'nın sert yapısından dolayı daha fazla gözenek olduğu ve tane büyümesinin sıcaklığa daha fazla bağımlı olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.35'de PP/YSZ fiberin piroliz sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde de görüleceği gibi yaklaşık 200 mikron çapındaki YSZ fiber, PP'nin pirolizi sonrasında sürekli yapısını korumuştur ve yapıda irili ufaklı parçacıklar gözlenmektedir.



Şekil 4.35 : PP/YSZ fibere ait SEM görüntüleri (150X, 1500X ve 5kX büyütme).

4.4.2 Disk numunelerin pirolizi

Takım 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 için piroliz, piroliz rejimi sabit, önsinterleme sıcaklığı 900°C olacak şekilde ve argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

4.4.2.1 Disk numunelerin karakterizasyonu

Yoğunluk ölçümü

300, 400, 500 MPa basınç altında preslenmiş, ön-sinterlenmiş ve 500 MPa altında preslenip sinterlenmiş Al_2O_3 -%xPP/YSZ ve YSZ-%xPP/YSZ (x=1,2,3) numunelerinin ham ve göreceli yoğunluk (%), su emme (%), gözeneklilik (%) değerleri ölçülmüştür. Çizelge 4.8’de 300, 400 ve 500 MPa basınç altında preslenmiş, 900°C’de önsinterlenmiş Al_2O_3 -%xPP/YSZ ve YSZ-%xPP/YSZ (x=1, 2, 3) numunelerinin ham ve göreceli yoğunluk (%), su emme (%) ve gözeneklilik (%) değerleri verilmektedir. Çizelge 4.9’da 500 MPa basınç altında preslenmiş, 900°C’de önsinterlenmiş Al_2O_3 -%xPP/YSZ ve YSZ-%xPP/YSZ (x=1, 2, 3) numunelerinin ham ve göreceli yoğunluk (%), su emme (%) ve gözeneklilik (%) değerleri verilmektedir. Ham yoğunluk değerlerine bakıldığında, sisteme PP/YSZ fiber katkısı artırıldığında ham yoğunluk değerlerinin de artmış olduğu görülmektedir. Bu da fiberlerin sistemin preslenmesine katkıda bulunduğunu göstermektedir. Göreceli yoğunluk değerlerine bakıldığında ise, artan fiber miktarıyla birlikte göreceli yoğunluğun düştüğü görülmektedir. Fiber katkısı preslenebilirliğe katkı sağlasa da, kullanılan polimerler yüksek molekül ağırlığına sahip granüllerden oluştuğu için, piroliz sonrasında yapıda boşluklar oluşmuştur. Yoğunluk değerlerine bakıldığında genel olarak presleme basıncı arttıkça, beklenildiği üzere yoğunluk değerlerinde de artış meydana gelmiştir. Son olarak gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonrasında yoğunlukların arttığı görülmektedir.

Su emme değerlerine bakıldığında ise presleme basıncı arttıkça, su emme miktarının azaldığı gözlenmiştir. Bu değerlere uygun biçimde, gözenekliliğin de azalması beklenilir bir sonuçtur. Bu sonuçlardan yola çıkarak, fiber katkısının preslenme yeteneğini artırdığı; fakat yoğunluğu düşürdüğü söylenebilir. Ayrıca presleme basıncı arttıkça, su emme ve gözeneklilik değerlerinde azalma olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.10’da kırılmış % 10, 20, 30 kırılmış PP fiber içeren YSZ, % 10, 20,30 kırılmış PP/YSZ kompozit fiber ve % 1 kırılmış PP fiber içeren YSZ, % 30 kırılmış PP/YSZ fiber ve % 20 kırılmış PP/YSZ-% 10 kırılmış PP fiber içeren YSZ ve Al_2O_3 disklerin ve PP/YSZ, PMMA/YSZ, TPU/YSZ fiberlerden oluşan disklerin göreceli yoğunluk (%), su emme (%) ve gözeneklilik (%) değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.8 : 300, 400, 500 MPa basınç altında preslenmiş, 900°C’de önsinterlenmiş Al_2O_3 -%xPP/YSZ ve YSZ-%xPP/YSZ (x=1, 2, 3) numunelerinin ham ve göreceli yoğunluk (%), su emme (%), gözeneklilik (%) değerleri.

	Ham Yoğunluk (%)	Göreceli Yoğunluk (%)	Su Emme (%)	Porozite (%)
300 MPa				
Al_2O_3 -%1PP/YSZ	50,59	95,63	3,03	4,36
Al_2O_3 -%2PP/YSZ	50,79	94,93	3,91	5,06
Al_2O_3 -%3PP/YSZ	50,98	93,21	3,57	6,78
YSZ-%1PP/YSZ	35,15	94,78	4,88	5,21
YSZ-%2PP/YSZ	35,25	88,61	4,03	11,38
YSZ-%3PP/YSZ	34,85	88,45	4,02	11,54
400 MPa				
Al_2O_3 -%1PP/YSZ	50,97	95,81	3,01	4,18
Al_2O_3 -%2PP/YSZ	51,87	95,10	3,52	4,89
Al_2O_3 -%3PP/YSZ	51,40	96,31	3,34	3,68
YSZ-%1PP/YSZ	35,67	96,65	4,38	3,34
YSZ-%2PP/YSZ	35,76	92,43	3,83	7,56
YSZ-%3PP/YSZ	35,59	90,00	3,99	9,99
500 MPa				
Al_2O_3 -%1PP/YSZ	51,75	98,67	3,01	1,32
Al_2O_3 -%2PP/YSZ	54,77	97,48	3,15	2,51
Al_2O_3 -%3PP/YSZ	56,67	97,53	3,13	2,46
YSZ-%1PP/YSZ	40,72	98,78	3,76	1,21
YSZ-%2PP/YSZ	40,78	98,01	3,65	1,98
YSZ-%3PP/YSZ	41,11	93,27	3,98	6,72

Çizelge 4.9 : 500 MPa basınç altında preslenmiş, 900°C’de önsinterlenmiş Al_2O_3 -%xPP/YSZ ve YSZ-%xPP/YSZ (x=1, 2, 3) numunelerinin ham ve göreceli yoğunluk (%), su emme (%), gözeneklilik (%) değerleri.

Sinterlenmiş Numune (500 MPa)	Göreceli Yoğunluk (%)	Su Emme (%)	Porozite (%)
Al_2O_3 -%1PP/YSZ	98,78	2,86	1,21
Al_2O_3 -%2PP/YSZ	97,72	2,66	2,27
Al_2O_3 -%3PP/YSZ	97,62	1,87	2,37
YSZ-%1PP/YSZ	98,97	3,63	1,02
YSZ-%2PP/YSZ	98,19	3,66	1,80
YSZ-%3PP/YSZ	93,42	3,50	6,57

Çizelge 4.10 : Kırpılmış PP fiber ve kırpılmış PP/YSZ kompozit fiber katkılı disklerin göreceli yoğunluk (%), su emme (%) ve porozite (%) değerleri.

	Relatif Yoğunluk (%)	Su Emme (%)	Porozite (%)
YSZ-%10PP	67,16	5,87	32,83
YSZ-%20PP	67,70	5,79	32,29
YSZ-%30PP	67,18	5,82	32,81
YSZ-%10PP/YSZ-%1PP	91,52	4,07	8,47
YSZ-%20PP/YSZ-%1PP	72,76	5,18	27,23
YSZ-%30PP/YSZ-%1PP	71,06	5,23	28,93
YSZ-%30PP/YSZ	91,47	4,08	7,89
YSZ-%20PP/YSZ-%10PP	92,10	4,01	8,52
Al₂O₃-%30PP/YSZ	95,03	3,07	31,49
Al₂O₃-%20PP/YSZ-%10PP	95,64	3,03	31,05
PP/YSZ fiber disk	78,50	4,88	21,49
TPU/YSZ fiber disk	67,05	6,03	32,94
PMMA/YSZ fiber disk	86,93	4,13	13,06

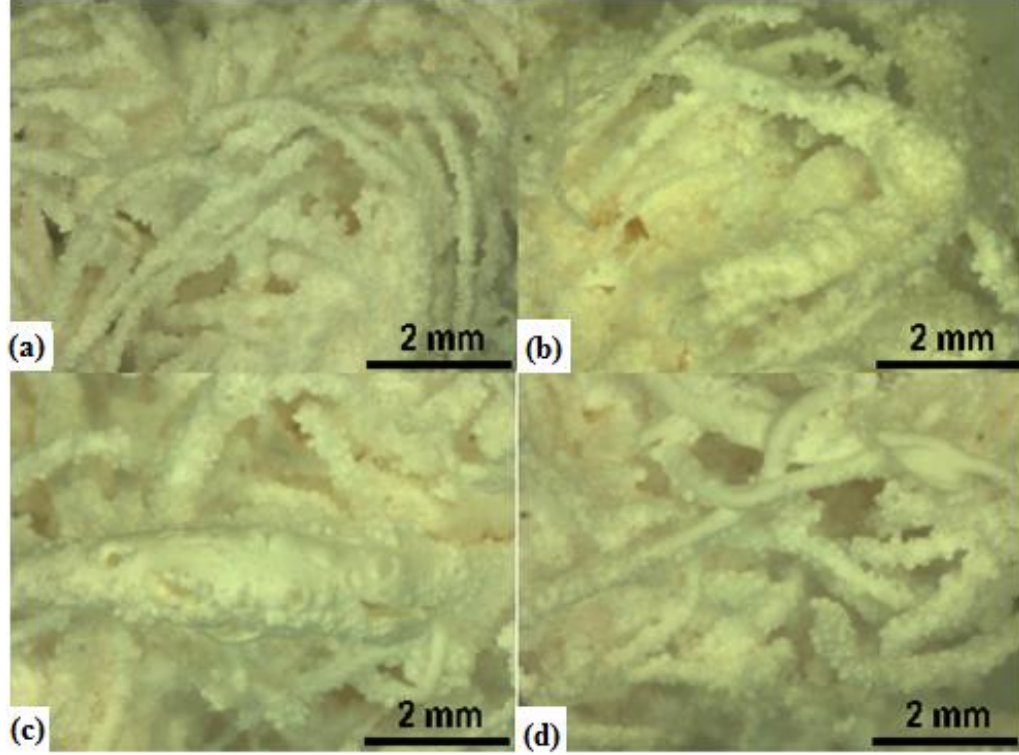
Kırpık PP ve PP/YSZ fiberleri içeren numuneler arasında en düşük yoğunluğa PP kırığı içeren numunelerde ulaşılmıştır. En yüksek yoğunluğa ise PP/YSZ fiber kırıkları içeren numunelerde ulaşılmıştır. Bu sonuçtan yola çıkılarak kompozit içerisindeki tozun piroliz sonrasında Al₂O₃ veya YSZ matrise katıldığı ve yoğunlaştığı söylenebilir. Su emme değerlerine bakıldığında ise, sisteme eklenen PP/YSZ fiber kırıklarının miktarı arttıkça, su emme değerlerinin de arttığı görülmektedir. Yalnızca polimer ve YSZ tozlarından oluşan kompozit fiberlerin preslenmesi, piroliz edilmesi ve akabinde ön-sinterleme işlemi uygulanmış sistemler arasında en yüksek yoğunluğa PMMA/YSZ kompozit fiberlerden oluşan diskin pirolizi ve ön-sinterlenmesiyle erişilmiştir. En düşük yoğunluk TPU/YSZ sisteminde görülmektedir. Bunun sebebi ise, TPU'nun elastomerik yapısının preslenmeyi zorlaştırması olduğu düşünülmektedir. Sistem tam anlamıyla preslenemediğinden diğer kompozit fiberden oluşan disklerle göre daha büyük boyuta sahip olmuştur.

Stereo mikroskop görüntüleri

Şekil 4.36'da disk numunelerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri verilmektedir.

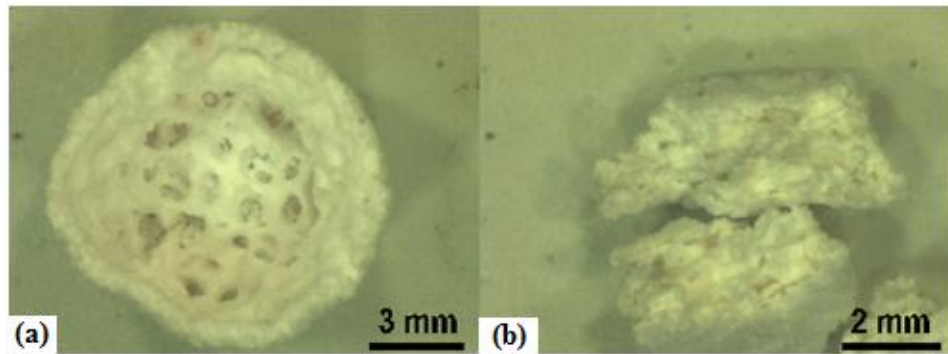
TPU/YSZ kompozit fiberlerden oluşturulmuş diskin piroliz sonrası stereo mikroskop fotoğrafları Şekil 4.36a-d'de görülmektedir. TPU'nun pirolizinden sonra YSZ

tozlarının bir araya gelerek fiber formunu koruduğu gözlenmiştir. YSZ fiberlerin kalınlıkları değişmektedir ve kalın formda olanların içerisinde mikron boyutunda gözenekler de fark edilmektedir. Yapıdaki bazı fiberlerin içi boş silindir şeklinde olduğu ve Al_2O_3 toz yatağından kaynaklanan Al_2O_3 tozlarının fiberlerin etrafına yapıştığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.36 : TPU/YSZ fiberlerden oluşturulmuş disk numunelerin piroliz sonrası görüntüleri: **(a)** X15-TPU/YSZ fiber disk(orta). **(b)** X15-TPU/YSZ fiber disk (sağ). **(c)** X15-TPU/YSZ fiber disk (orta alt). **(d)** X15-TPU/YSZ fiber disk (sol alt).

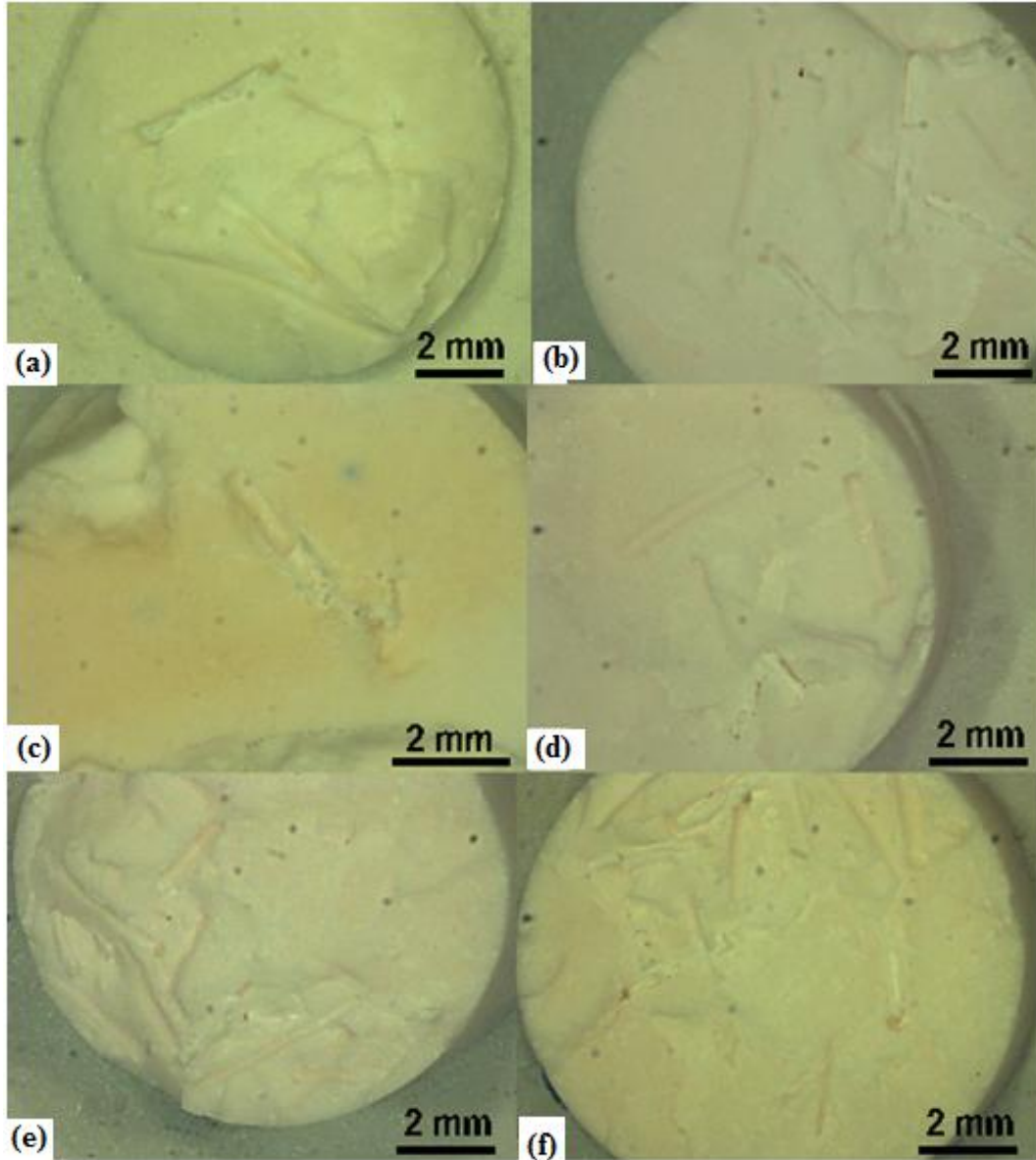
PP/YSZ ve PMMA/YSZ kompozit fiberlerden oluşan diskin piroliz sonrası görüntüleri Şekil 4.37’de görülmektedir.



Şekil 4.37 : PP/YSZ ve PMMA/YSZ fiberlerden oluşturulmuş disk numunelerin piroliz sonrası görüntüleri: **(a)** X7-PP/YSZ fiber disk. **(b)** X11-PMMA/YSZ fiber disk.

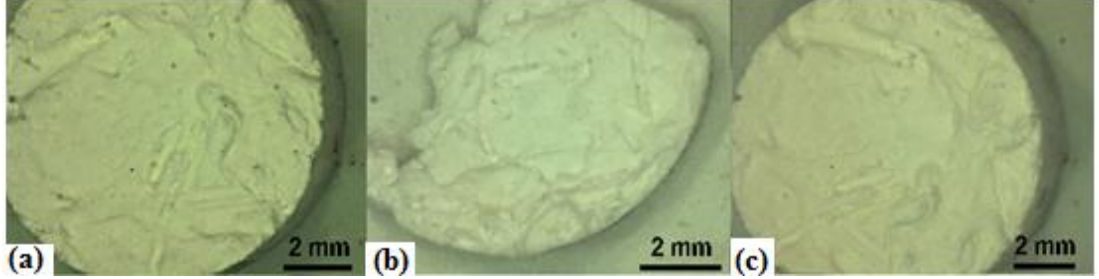
PP'nin pirolizi sonrasında sistemdeki YSZ, diskin tabanında ve çeperlerde birikmiştir. Ayrıca fiberlerin preslenme davranışına bağlı olarak, tozlar makro boşluklar oluşturarak sinterlenmiştir. PMMA/YSZ sisteminde ise disk sünger şeklinde kalmış; ancak çatlaklar diski ikiye bölmüştür.

Şekil 4.38a-f'de Al_2O_3 -%xPP/YSZ ($x=1, 2, 3$) sistemine ait görüntüler verilmiştir. Bu görüntüler diskin kırılmış tabakalarının iç yüzeylerinden alınmıştır. Disk içerisine dağılmış fiberlerin polimer kısımlarının piroliz sonrasında oluşturduğu boşluklar ve bu boşluklar içerisinde yoğunlaşmış YSZ fiberler görülmektedir.



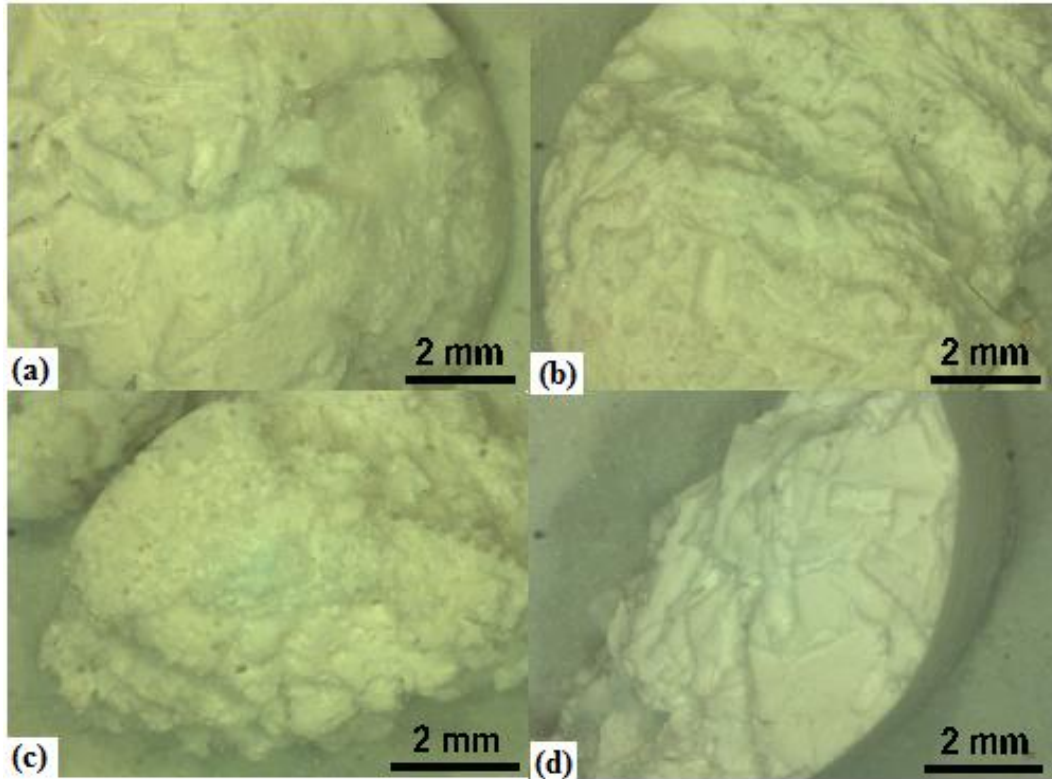
Şekil 4.38 : Al_2O_3 matrisli PP/YSZ fiber katkılı disklerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: **(a)** X9- Al_2O_3 -%1PP/YSZ disk (iç yüz-1). **(b)** X10- Al_2O_3 -%1PP/YSZ disk (iç yüz-2). **(c)** X12- Al_2O_3 -%2PP/YSZ disk. **(d)** X10- Al_2O_3 %3PP/YSZ disk (iç yüz-1). **(e)** X10- Al_2O_3 -%3PP/YSZ disk (iç yüz-2). **(f)** X10- Al_2O_3 -%3PP/YSZ disk (iç yüz-3).

Şekil 4.39a-c’de ise YSZ-%xPP/YSZ (x=1, 2, 3) sistemine ait görüntüler verilmiştir ve Al_2O_3 matrisli sisteme benzer olarak fiberlerin polimer kısmına ait boşluklar ve bu boşluklar içerisinde yoğunlaşmış YSZ fiberler dikkatli bakıldığında ayırt edilebilmektedir.



Şekil 4.39 : YSZ matrisli PP/YSZ fiber katkılı disklerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: a)X10-YSZ-%1PP/YSZ disk, b)X12-YSZ-%2PP/YSZ disk, c)X9-YSZ-%3PP/YSZ disk.

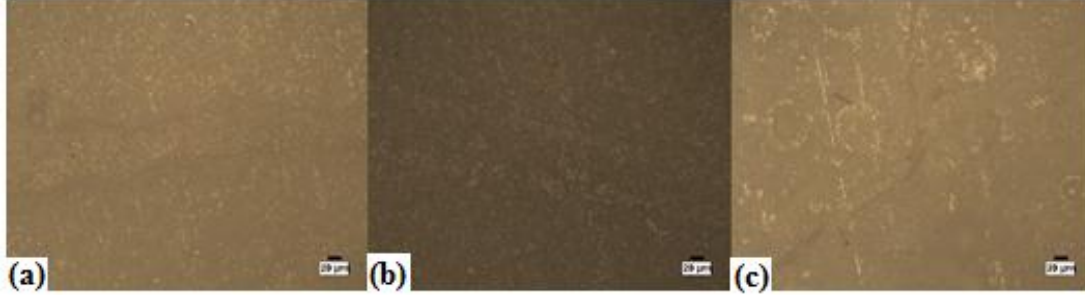
Şekil 4.40a-d’de ise Al_2O_3 ve YSZ matrisli, %20PP/YSZ-%10 PP ve %30 PP/YSZ fiber içeren numunelerin görüntüleri verilmiştir. Yüksek oranda kompozit ve polimer fiber ilavesi, gözenekli sistemlerin oluşumu sağlanmış; ancak diskler yapısını korumuştur.



Şekil 4.40 : YSZ ve Al_2O_3 matrisli, PP ve PP/YSZ fiber katkılı disklerin piroliz sonrası stereo mikroskop görüntüleri: (a) X11- Al_2O_3 -%30PP/YSZ disk. (b) X11-YSZ-%20PP/YSZ-%10PP disk. (c) X13- Al_2O_3 -%20PP/YSZ-%10PP disk. (d) X12-YSZ-%30PP/YSZ disk.

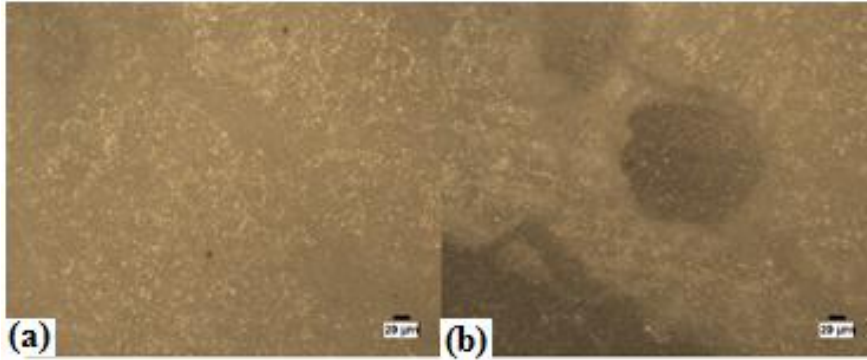
Optik mikroskop görüntüleri

Şekil 4.41’de Al_2O_3 matrisli %30 PP/YSZ içeren disk numunelerin optik mikroskop görüntüleri verilmektedir. PP/YSZ fiberlerin PP kısımlarının piroliz sonrası oluşturduğu boşluklar görülmektedir. Daha açık renkli olan kısımların düzenli hat oluşturduğu bölgelerin YSZ kısımlar olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.41 : Al_2O_3 matrisli ağırlıkça % 30 PP/YSZ fiber katkılı disk numunelerin piroliz sonrası optik mikroskop görüntüleri: **(a)** Al_2O_3 -%30PP/YSZ disk. **(b)** Al_2O_3 -%30PP/YSZ disk. **(c)** Al_2O_3 -%30PP/YSZ disk.

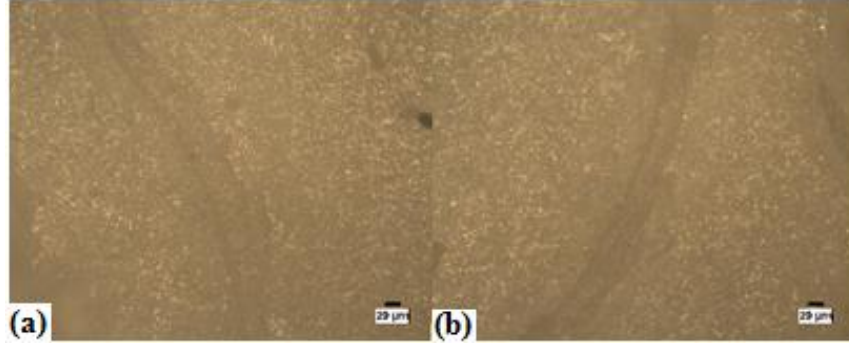
Şekil 4.42’de Al_2O_3 matrisli %20 PP/YSZ ve % 10 PP fiber içeren disk numunelerin optik mikroskop altında çekilmiş görüntüleri verilmektedir. PP/YSZ fiberlerin PP kısımlarının piroliz sonrası oluşturduğu boşluklar bu görüntülerde ağırlıktadır.



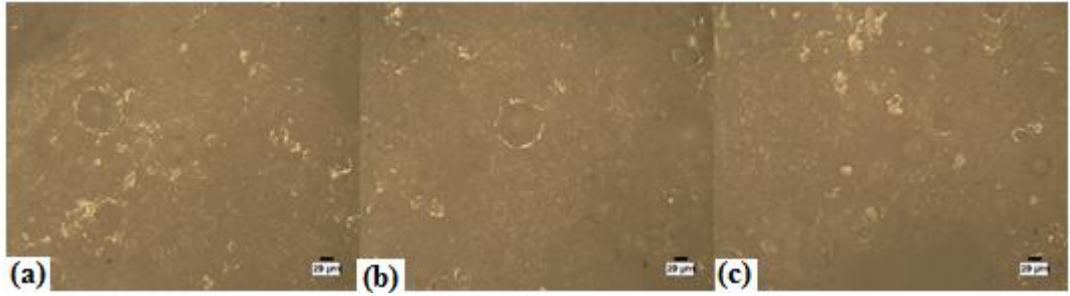
Şekil 4.42 : Al_2O_3 matrisli ağırlıkça % 30 PP/YSZ ve % 10 PP fiber katkılı disklerin piroliz sonrası optik mikroskop görüntüleri: **(a)** Al_2O_3 -%20PP/YSZ-%10PP disk. **(b)** Al_2O_3 -%20PP/YSZ-%10PP disk.

Şekil 4.43’de YSZ matrisli % 30 PP/YSZ fiber içeren numunelerin optik mikroskop görüntüleri verilmektedir. Fiberleri oluşturan polimer kısımların piroliz sonrası oluşturduğu boşluklar net biçimde gözükmemektedir.

Şekil 4.44’de ise YSZ matrisli % 20 PP/YSZ ve %10 PP fiber içeren numunelerin optik mikroskop görüntüleri verilmektedir. PP/YSZ fiberlerin pirolizinden sonra geriye kalan YSZ kısımların dairesel ve farklı şekillerde bir araya gelmiş yığınlar halinde yapıda kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.43 : YSZ matrisli ağırlıkça % 30 PP/YSZ fiber katkılı disklerin piroliz sonrası optik mikroskop görüntüleri: **(a)** YSZ-%30PP/YSZ disk. **(b)** YSZ-%30PP/YSZ disk.



Şekil 4.44 : YSZ matrisli ağırlıkça % 20 PP/YSZ ve % 10 PP fiber katkılı disklerin piroliz sonrası optik mikroskop görüntüleri: **(a)**YSZ-%20PP/YSZ-%10PP disk. **(b)** YSZ %20PP/YSZ-%10PP disk. **(c)** YSZ-%20PP/YSZ-%10PP disk.

Mikrosertlik sonuçları

Çizelge 4.11’de disk numunelerin mikrosertlik değerleri verilmektedir.

YSZ sisteminin sertliği 800-1250 HV arasında, Al_2O_3 ’nın sertliği ise 1800-2100 HV arasında değişmektedir (Callister, 2006).

Çizelge 4.11’deki değerlere bakıldığında alümina matrisli sistemlerin sertliğinin 703-1392 HV, YSZ matrisli sistemlerin sertliğinin ise 412-904 HV arasında değiştiği gözlenmektedir.

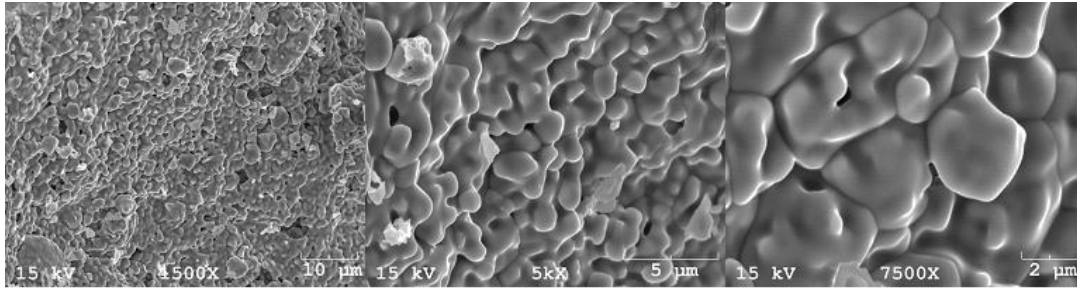
Yapıdaki gözenekliliğin, sertlik değerini azalttığı bilinmektedir (Maneshian, 2010). Yapıdaki PP/YSZ fiber kırığı miktarı arttıkça, sertliğin azaldığı aynı zamanda PP fiber kırığı katkılı sistemlerin sertliğinin de oldukça azaldığı gözlenmektedir.

Çizelge 4.11 : Disk numunelerin mikrosertlik değerleri.

	Sertlik (HV)
Al₂O₃-%1PP/YSZ	1392
Al₂O₃-%2PP/YSZ	1332
Al₂O₃-%3PP/YSZ	1308
YSZ-%1PP/YSZ	904
YSZ-%2PP/YSZ	895
YSZ-%3PP/YSZ	863
Al₂O₃-%30PP/YSZ	703
Al₂O₃-%20PP/YSZ-%10PP	711
YSZ-%30PP/YSZ	458
YSZ-%20PP/YSZ-%10PP	412

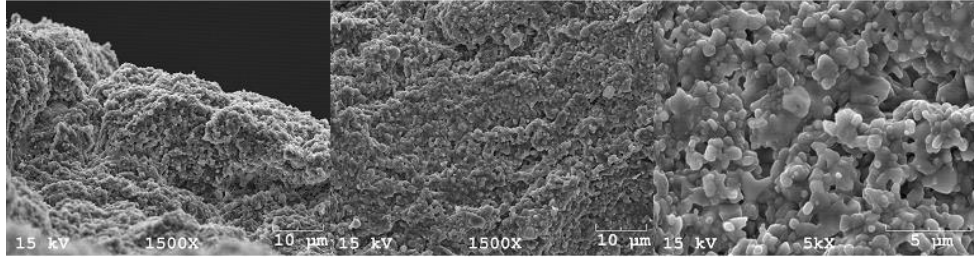
SEM incelemeleri

Şekil 4.45’de PMMA/YSZ fiberlerden oluşan diskin piroliz sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. PMMA’nın sert yapısından kaynaklandığı düşünülen taneler içindeki boşluklar ve polimer sebebiyle oluşan farklı morfoloji PMMA/YSZ ekstrüde ürünlerin piroliz sonrası görüntülerine benzerdir.



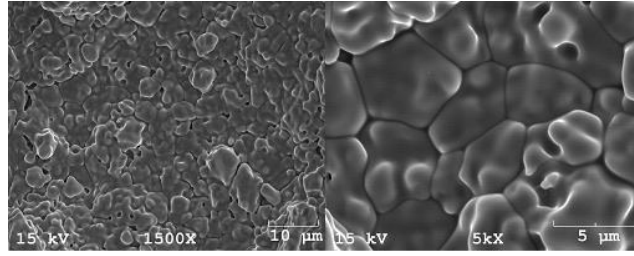
Şekil 4.45 : PMMA/YSZ fiberlerden oluşan diske ait SEM görüntüsü (1500X, 5kX ve 7500X büyütme).

Şekil 4.46’da TPU/YSZ fiberlerden oluşan diskin piroliz sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Bu yapı, TPU/YSZ ekstrüde ürünün yapısıyla karşılaştırıldığında, yapıyı oluşturan parçacıkların boyutunun daha küçük olduğu gözlemlenmektedir. Bunun sebebinin, ekstrüderden çıkan ürün sarılırken, sarma hızı arttıkça tozların daha homojen dağıldığı ve sonuç olarak daha ince bir yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.47’de ise PP/YSZ fiberlerden oluşan diskin piroliz sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. TPU/YSZ sistemine benzer olarak parçacık boyutu PP/YSZ fiberin pirolizinden sonra, PP/YSZ fiberlerden oluşan diskin pirolizinden sonra kalan yapıya göre daha küçüktür.

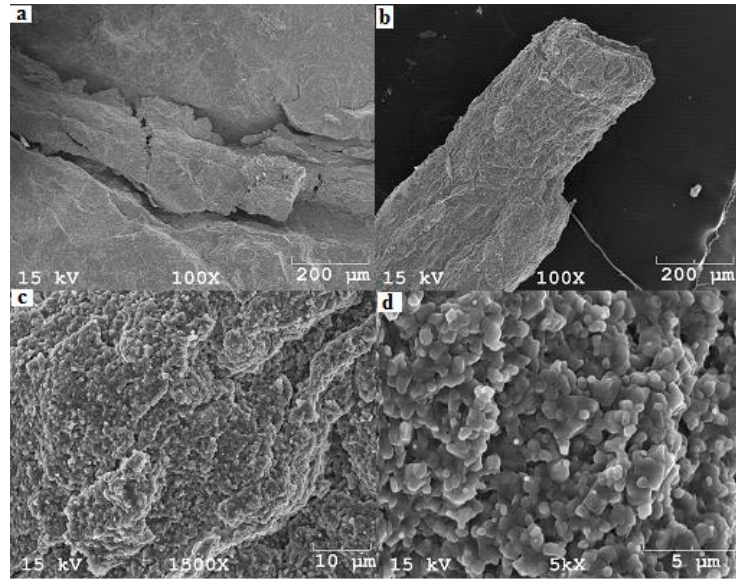


Şekil 4.46 : TPU/YSZ fiberlerden oluşan diske ait SEM görüntüsü (1500X ve 5kX büyütme).

Şekil 4.48a’da YSZ matris içinde YSZ fiber görülmektedir. PP kısmın pirolizi sonrasında oluşan boşluk ve boşluk içerisinde yoğunlaşan YSZ fiber gözlenmektedir. YSZ fiberin parçacık boyutunun da diğer yapılara göre daha küçük olduğu ve homojen dağıldığı görülmektedir. Şekil 4.48b’de ise YSZ fiber görülmektedir. 4.48c-d’de ise 1500 ve 5000 büyütme YSZ fiber yapısı görülmektedir. 900°C’de önsinterlenen bu yapının da, diğer sistemlere oranla daha küçük parçacıklardan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.47 : PP/YSZ fiberlerden oluşan diske ait SEM görüntüsü (1500X ve 5kX büyütme).



Şekil 4.48 : YSZ matris ve YSZ fiberin SEM görüntüsü: **(a)** YSZ matris/YSZ fiber (100X). **(b)** YSZ fiber (100X). **(c)** YSZ fiber (1500X). **(d)** YSZ fiber (5000X).

5. SONUÇLAR

İtriya stabilize kübik zirkonya toz sentezinde, yüksek enerjili öğütmenin stabilizasyon için gerekli ısı işlem sıcaklığını yaklaşık 350°C azalttığı görülmüştür ve katı hal yöntemiyle sentezlenen tozlara göre daha düşük parçacık ve kristalit boyutuna sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, sistemin stabilize olmak için ihtiyaç duyduğu enerjinin bir kısmını, yüksek enerjili öğütmeden sağladığını düşündürmektedir. Bununla birlikte yüzey alanının da katı hal yöntemiyle sentezlenen tozlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. İki farklı yöntemle üretilen tozlar, X-ışını kırınım desenlerine göre karşılaştırıldığında yüksek enerjili öğütme ile sentezlenen tozlarda monoklinik faz piki kaydedilmemiş, kübik faz şiddeti ise artmıştır.

PMMA, PP ve TPU matrisli YSZ katkılı kompozitler üretilirken, polimerlerin üzeri YSZ toz ile kaplanmış ve ekstrüdere beslenmiştir. Bu yöntem izlenirken, polimer sisteminin taşıyabileceği maksimum YSZ toz miktarı deneylerle belirlenmiş ve bu miktar ağırlıkça % 65 olarak belirlenmiştir. Ekstrüderle elde edilebilecek maksimum homojenizasyonu sağlamak için, ekstrüderden çekilen ürünler tekrarlamalı olarak ekstrüderden geçirilmiştir.

PMMA, PP ve TPU polimerlerine YSZ tozu ilave edildiğinde, kompozitlerin ergiyik akış hızının yaklaşık % 15 oranında azaldığı görülmüştür. Tozların yapı içerisinde bir araya gelerek polimer zincirlerinin akış kabiliyetini azalttığı düşünülmektedir.

TGA sonuçlarına bakıldığında, YSZ ilavesinin PMMA'nın bozunma sıcaklığını artırdığı, PP'nin ve TPU'nun bozunma sıcaklığını azalttığı gözlenmiştir. Her polimerin özgün yapısından kaynaklanan bu durum, toz ilavesinin polimerlerin yüksek sıcaklık davranışını etkilediğini göstermektedir.

YSZ tozu, PMMA'ya katıldığında, sert bir polimer olan PMMA, tozu ekstrüde ürünün çeperlerine doğru itmektedir. Bu, stereo mikroskop incelemeleriyle de doğrulanmaktadır. Böylece sıcaklık değişimine büyük oranda maruz kalan ilk bölgenin YSZ bölgesi olduğu ve PMMA bozundukça ortaya çıkan ürünleri büyük

ölçüde hapsediği düşünülmektedir. PP ise nispi olarak yumuşak bir polimer olduğu ve 160°C civarında erime piki gösterdiğinden, YSZ katkısının zincirlerin arasını açıp, sıcaklığa aynı anda maruz kalan bölge alanını artırdığı düşünülmektedir. Benzer olarak, TPU'nun elastomerik yapısı, zincirlerin kolay hareket etmesini sağlamakta olduğu ve YSZ katkısının, polimerin yüzey alanını artırdığı düşünülmektedir.

Piroliz sonrası X-ışını kırınım sonuçlarına bakıldığında, TPU ile oluşturulmuş kompozitlerde önsinterleme sıcaklığı 700°C olarak seçildiğinde sistemde monoklinik fazın varlığı görülmektedir. TPU, PMMA ve PP ile oluşturulmuş ve 1100°C önsinterleme gerçekleştirilmiş sistemlerde ise, piroliz sonrasında geriye kalan sistemin yapısının düzenli olmayışından ve 900°C'de de monoklinik faz piki görülmemesinden dolayı, ideal önsinterleme sıcaklığı olarak 900°C seçilmiştir.

Isıl işlem görmemiş, hedef stokiometrik oranlarında karıştırılmış Y_2O_3 ve ZrO_2 tozlarından ve TPU polimerinden oluşturulmuş kompozitin pirolizi sonrasında, 700°C'de monoklinik faz pikine rastlanmıştır; fakat 900 ve 1100°C'lerde rastlanmamıştır. Bu da, yüksek sıcaklıkta akışkan hale gelen polimer zincirlerinin stabilizasyon için gerekli yayınmaya yardımcı olduğunu düşündürmektedir. Genel olarak ön-sinterleme sıcaklığı arttıkça, yoğunluğun azaldığı gözlenmiştir.

Piroliz sonrası görüntüler incelendiğinde, PMMA ile oluşturulmuş yapılarda, YSZ'nin ekstrüde ürünün dış çeperlerinde biriktiği ve içi boş silindirik yapılar olduğu gözlenmiştir. PMMA'nın deneyde kullanılan diğer polimerlere göre sert bir yapıya sahip oluşu, ekstrüzyon sırasında tozların, yapının dış çeperine yerleşmesini sağladığını düşündürmektedir. TPU ile oluşturulmuş yapılarda, YSZ tozlarının diğerlerine göre oldukça düzgün ve sürekli bir yapıya sahip olmasının, TPU'nun elastomerik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. PP ile oluşturulmuş yapılarda ise PP'nun 160°C civarında erimesinden dolayı yapı ilk şeklini çok fazla koruyamamış olmasına rağmen, sürekli yapısını korumuş ve PMMA/YSZ sistemine benzer olarak gözenekli yapılar oluşturmuştur.

PMMA/YSZ, PP/YSZ ve TPU/YSZ ekstrüde ürünlerden elde edilen disklerin pirolizi sonrasında, TPU/YSZ sisteminde YSZ fiberlerin ağ yapıda ve sürekli formda dağıldığı gözlenmiştir. Bu sonuç, TPU ve YSZ tozlarının homojen karıştığını göstermektedir. YSZ tozları fiberler boyunca kolayca bir araya gelmiş ve TPU'nun pirolizi sonrasında YSZ fiberler oluşmuştur. PP/YSZ sistemine bakıldığında sadece

disk yapısının korunduğu; fakat tozların disk dibine çöktüğü gözlenmiştir. Bu sonucun da PP'nin yumuşak bir polimer oluşundan ve YSZ sisteminin yoğunlaşamayacağı sıcaklıklarda erimeye başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PMMA/YSZ sistemine bakıldığında ise PMMA'nın pirolizinin ardından yapıda oluşan boşluklar korunmuş; fakat preslenme davranışından dolayı, YSZ tozları fiber formunu kaybetmiştir. Sonuç olarak gözenekli bir YSZ parça oluşmuştur.

Deneylein tümünde piroliz prosesi argon atmosferinde yürütölmüştür. Muhtemel etkileri araştırmak için hava atmosferinde bir deney daha gerçekleştirilmiş; fakat belirgin bir fark gözlenmemiştir.

Ekstrüderle üretilen PP/YSZ ince fiber kırığı katkılı YSZ ve alümina diskler

300, 400 ve 500 MPa basınç altında preslenmiştir. Her iki sistem için de, yapıya ilave edilen PP/YSZ fiber miktarı arttıkça, ham yoğunluk değeri artmış, relatif yoğunluk değeri ise azalmıştır. Presleme basıncı arttıkça, yoğunluk değeri artmış, gözeneklilik miktarı azalmıştır.

SEM görüntüleri incelendiğinde, tane boyutunu ekstrüderde ürün sarma hızının, polimer yapısının ve önsinterleme sıcaklığının etkilediğı görölmüştür. Ürün sarma hızı arttıkça, daha homojen bir dağılım sağlandığı görölmüştür. Polimer zincirlerinin hareket kabiliyeti yüksek olduğunda yapıdaki tozların homojen dağılımına izin verdiği ve bu durumda tane boyutunun da genel olarak homojen olduğu gözlenmiştir. Genel olarak önsinterleme sıcaklığı arttıkça tane boyutu da artmış; fakat 900°C'de önsinterlenen numunelerde diğerlerine oranla daha küçük tanelere rastlandığı görölmüştür.

KAYNAKLAR

- Bengisu, M.** (2006). *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*. Nobel Yayınları.
- Boara, M., Vohs, J. M., Gorte, R. J.** (2003). Synthesis of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape Casting Methods, *Journal of American Ceramic Society*, **86**, (3), 395-400.
- Boch, P. ve Niepce, J.C.** (2001). *Ceramic Materials, Processes and Applications*. Hermes Science Publications.
- Callister, W.D.** (2006). *Materials Science and Engineering*. John Wiley and Sons, 7.th Edition.
- Carter, B.C., Norton, M.G.** (2007). *Ceramics Materials: Science and Engineering*. Springer.
- Carter, R. E. ve Roth W. L.** (1968). Electromotive force measurements in high-temperature systems edited by C. B. Alcock, pp.125-144, London:Institution of Mining and Metallurgy.
- Chrissafis, K., Bikiaris, D.** (2011). Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part 1: An overview on thermal decomposition of addition polymers, *Thermochimica Acta*, 523, 1-24.
- Du, J., Deng, X., Sun, Y.** (2010). Investigation on Preparation and Porosity of YSZ/PTFE Microporous Membrane Modified by PTFE Resin Emulsion, *Modern Applied Science*, **4**, 11.
- Faber, Jr. J., Mueller, M. H., Cooper, B. R.** (1978). *Phys. Rev. B* 17, p.4884-4888.
- Fray, D. ve Varga, A.** (2006). Mounsey S., *Fuel Cells*. University of Cambridge, Materials Science and Metallurgy.
- Garvie, R.C., Hannink, R. H., Pascoe, R.T.** (1975). Ceramic Steel?, *Nature*, (258), 703-4.
- Geçkinli, E.** (1991). *İleri Teknoloji Malzemeleri*. İTÜ Matbaası Gümüşsuyu, p.250-254.
- Green, D. J., Hannink, R. H. J., Swain, M. V.** (1989). Microstructure-Mechanical behaviour of partially stabilized zirconia (PSZ) materials, Chapter 5, Transformation Toughening of Ceramics, CRC Press, Boca Raton, FL, 157-197.
- Hanemann, T.** (2008). Influence of particle properties on the viscosity of polymer-alumina composites, *Ceramics International*, **34**, 2099-2105.
- Hang, Z., Liu, J., Wang, F., Kong, J., Wang, X.** (2011). Fabrication of bulk macroporous zirconia by combining sol-gel with calcination processes, *Ceramics International*, **37**, 2549-2553

- Haubold, T., Bohn, R., Birringer, R., Gleiter, H.** (1992). *Nanocrystalline intermetallic compounds-structure and mechanical properties*. Material Science and Engineering, A153:679-683.
- Hayashi, J., Makahara T., Kusakabe K., Morooka S.** (1998). Pyrolysis of PP in the presence of oxygen, *Fuel Processing of Technology*, **55**, 265-275.
- Hertz, A., Sarrade, S., Guizard, C., Julbe, A., Ruiz, J.C., Fournel, B.** (2007). An improved sol-gel route assisted by supercritical CO₂ for the synthesis of nanophase ceramic oxides YSZ/PMMA core-shell nanocomposite preparation, *XIV. International Sol-Gel Conference Abstract Book*, 115.
- Hong, H. S., Chae, U. S., Choo, S. T.** (2005). Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high-temperature electrolysis prepared by mechanical alloying, *Journal of Power Sources*, **149**, 84-88.
- Holloway, L.** (1993). *Polymer Composites for Civil and Structural Engineering*. Blockie Academic&Professional.
- Holmes, R. L., Campbell, J. A., Burford, R. P., Karatchevtseva, I.** (2009). Pyrolysis behaviour of titanium dioxide-poly(vinyl pyrrolidone) composite materials, *Polymer Degredation and Stability*, **94** (10), 1882-1889.
- Horiuchi, H., Schultz, A. J., Leung, P. C., Williams, J. M.** (1984), *Acta Cryst. B* **40**, 367-372.
- Hummel, R. E.** (1998). *Understanding materials science: History, Properties, Applications*. Springer-Verlag, New York, LLC.
- Jardiel, T., Levenfeld, B., Jimenez, R., Varez, A.** (2009). Fabrication of 8-YSZ thin wall tubes by powder extrusion moulding for SOFC electrolytes, *Ceramics International*, **35**, 2329-2335.
- Katsikis, N., Zahradnik, F., Helmschrott, A., Münstedt, H., Vital, A.** (2007). Thermal stability of PMMA/silica nano and microcomposites as investigated by dynamic-mechanical experiments, *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1966-1976.
- Kim, H., Rosa, C. D., Boara, M., Vohts, J. M., Gorte, R. J.** (2002). Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel-Yttria Stabilized Zirconia, *Journal of American Ceramic Society*, **85**, (6), 1473-1476.
- Kingery, W. D.** (1986). *Ceramics and civilization*. 3 Volumes, The American Ceramic Society, Westerville.
- Kingery, W. D., Bowen, C. R., Uhlman, A.** (1976). *Introduction to Ceramics*. 2nd ed., John Wiley&Sons, New York.
- Kingery, W. D., Coble, R.L.** (1955). Effect of porosity on thermal stress fracture, *Journal of ACS*, **38** (1), 33-37.

- Kuo, C., Lee, Y., Hung, I., Wang, M., Wen, S., Fung, K., Shih, C.** (2008). Crystallization kinetics and growth mechanism of 8 mole % yttria-stabilized zirconia (8YSZ) nano-powders prepared by a sol-gel process, *Journal of Alloys and Compounds*, **453**, 470-475.
- Kumar, S.** (1996). *Handbook of Ceramics*. Vol.3, Kumar&Associates Publication, Calcutta.
- Maneshian, M.H., Banerjee, M.K.** (2010). Effect of sintering on structure and mechanical properties of alumina-15 vol % zirconia nanocomposite compacts, *Journal of Alloys and Compounds*, **493**, (1-2), 613-618.
- Maneshian, M.H., Banerjee, M.K.** (2008). Reverse martensitic transformation in alumina 15vol% zirconia nanostructured powder synthesized by high energy ball milling, *Journal of Alloys and Compounds*, **459**, 531-536.
- Mc Cullough, J. D., Trueblood, K. N.** (1959). The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2), **12**, p.507-511.
- Mohamed, K. R., El-Meliegy, E.** (2008). Characterization and in vitro application of nano-crystalline calcia stabilized zirconia (CSZ)/copolymer composites, *Ceramics International*, **34**, 285-292.
- Morinaga, M., Cohen, J. B., Faber, Jr. J.** (1979). *Acta Cryst.*, A **35**, 789-795.
- Rothon, N. R.** (2003). *Particulate-filled polymer composites*. Rapra Technology Limited.
- Ruiz-Morales J. C., Caroles-Vazquez J., Peno-Martinez J., Marrero-Lopez D., Irvine J., Nunez P.** (2006). Microstructural optimisation of materials for SOFC applications using PMMA microspheres, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 540-542.
- Ruhle, M., Evans, A. G.,** (1989). High toughness ceramics and ceramic composites, *Prog. Mater. Sc.*, **33**, 85.
- Singhal, S.C, Dokiya, M.** (1999). Proceedings of the Sixth International Symposium of SOFC.
- Steele, D., Fender B. E. F.** (1974). *J. Phys.C: Solid State Phys.*, **7**, 1-11.
- Stewart, T.D., Tipper, J.L., Insley G., Streicher R.M., Fisher J.** (2003) Severe wear and fracture of zirconia heads against alumina inserts in hip Simulator studies with microseparation, *J.Arthroplasty*, **18** (6).
- Stoloff, N. S., Davies, R. G.,** (1968). The mechanical properties of ordered alloys, *Progress in Material Science*, **13**, p.1-84.
- Sungkyu, L., Kang, K., Kim, J., Hong, H. S., Yun, Y., Woo, S. K.** (2008). Fabrication and characterization of Cu/YSZ cermet high temperature electrolysis cathode material prepared by high energy ball milling method: 1. 900°C sintered, *Journal of Alloys and Compounds*, **448**, 1-2, 363-367.
- Szewczak, E., Wyrzykowski, J. W.** (1999). Influenced of the Mechanical Alloying Parameters on Crystallite Size of Ti-Al powders, *Nano-Structured Materials*, **12**, 171.
- Teufer, G.** (1962). The crystal structure of tetragonal ZrO_2 , *Acta Cryst.*, **15**, 1187.

- Toplan, H. Ö.** (2004). *İleri Teknoloji Seramikleri Ders Notları*, Sakarya Üniversitesi.
- Yang, H., Ouyang, J., Zhang, X., Wang, N., Chunfang, D.** (2008). Synthesis and Optical Properties of Yttria-doped ZrO₂ nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds*, **458**, 474-478.
- Yuan, Y., Wang, X., Xiao, P.** (2004). Attrition milling of metallic-ceramic particles in acetyl-acetone, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2233-2240.
- Zhang, Z., Liu, J., Wang, F., Kong, J., Wang, X.** (2011). Fabrication of bulk macroporous zirconia by combining sol-gel with calcination processes, *Ceramics International*, **37** (7), 2549-2553.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Duygu YILMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Bakırköy - 07/01/1987

E-Posta: duyguyilmaz87@hotmail.com

Lisans: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Lisans Bitirme Tezi: Y_2O_3 Katkılı $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ Tozlarının Sentezi,
Seramiklerinin Üretimi ve Karakterizasyonu.

