YAPISAL AMAÇLI UYGULAMALAR İÇİN ZİRKONYA-ZİRKONYUM DİBORÜR (ZrO_2-ZrB_2) KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ceyhun ÜŞÜMEZEL

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık – 2016

Bu tez çalışması, Dumlupınar Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) 2015-07 proje numarası ile desteklenmiştir.

YAPISAL AMAÇLI UYGULAMALAR İÇİN ZİRKONYA-ZİRKONYUM DİBORÜR (ZrO_2-ZrB_2) KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ceyhun ÜŞÜMEZEL

Dumlupınar Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca

Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL

Aralık – 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ceyhun ÜŞÜMEZEL'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı Yapısal Amaçlı Uygulamalar İçin Zirkonya-Zirkonyum Diborür (ZrO_2-ZrB_2) Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

26/12/2016

Üye : Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../ ...../ ..... gün ve …… sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %4 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Danışman Adı Soyadı	Öğrenci Adı Soyadı
Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL	Ceyhun ÜŞÜMEZEL
İmzası	İmzası

YAPISAL AMAÇLI UYGULAMALAR İÇİN ZİRKONYA-ZİRKONYUM DİBORÜR (ZrO_2-ZrB_2) KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ceyhun Üşümezel
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2016
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hilmi Yurdakul

ÖZET

Ülkemizin 2023 vizyonu arasında yer alan yerli otomobil üretimi konusunda yapılan çalışmalar son zamanlarda hız kazanmıştır. Ancak ülkemizde bu uygulama alanlarında kullanılan seramik esaslı parçalar yurtdışından ithal edilmektedir. Bu tezde, Otomotiv İmalat Sektörü ve Yan Sanayisinin farklı uygulama alanlarında metal levha ile somunların birleştirilmesinde kullanılan ve ithal edilen seramik esaslı merkezleme somun pimlerinin, literatürde ilk kez seramik-kompozit üretim yaklaşımı ile ZrO_2-ZrB_2 sisteminde geliştirilmesi ve üretilmesi amaçlanmıştır.

Bu tez, günümüz otomotiv sektöründe en yaygın kullanılan ithal seramik esaslı merkezleme somun piminin fiziksel, kimyasal, mekanik ve mikroyapısal özelliklerinin karakterizasyon çalışmalarıyla başlamıştır. Buradan elde edilen kazanımlar dâhilinde, kompozit olarak üretilecek merkezleme somun pimlerinde, %3 mol itriya ile stabilize edilmiş tetragonal polikristalin zirkonya (Y-TZP) ve ZrB_2 tozları kullanılmıştır. ZrO_2-ZrB_2 toz karışımına eklenen şekillendirme katkılarının (bağlayıcı, plastikleştirici ve yağlayıcı) etkileri araştırılmıştır. Katkılar ile birlikte oluşturulan ZrO_2-ZrB_2 toz karışımlarının soğuk izostatik presleme (CIP) için uygun şekillendirme basınçları belirlenmiştir. Burada, CIP ile silindir bloklar şeklinde basılan numunelerin içerdiği bağlayıcıların sistemden uzaklaşma sıcaklıkları ve CNC (bilgisayar sayımlı yönetim) ile işleme esnasında blokların belli bir mukavemet kazanabilmeleri amacıyla ön-sinterleme sıcaklıkları detaylı çalışmayla belirlenmiştir. Şekillendirilen numunelerin teorik yığınsal yoğunluklarına ulaşabilmeleri için uygun sinterleme sıcaklığının belirleme çalışmaları yapılmıştır. Sinterlenen yığınsal siyah renkli merkezleme somun pimlerinin fiziksel, kimyasal, mekanik ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda, ZrO_2-ZrB_2 seramik-kompozit merkezleme somun pimleri hedeflenen özelliklerde başarıyla üretilmiştir. Üretilen pimler gerçek işletme koşullarında bir Otomotiv Sanayi Şirketi'nde kaynaklama testlerine tabi tutulmuştur ve her bir somun piminin 35000'in üzerinde kaynaklama gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: CNC, Merkezleme Somun Pimi, Soğuk İzostatik Presleme, Tetragonal Polikristalin Zirkonya, ZrO_2-ZrB_2 Seramik-Kompozit

THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIA-ZIRCONIUM DIBORIDE (ZrO_2-ZrB_2) COMPOSITES FOR STRUCTURAL APPLICATIONS

Ceyhun Üşümezel

Material Science and Engineering M.S. Thesis, 2016

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hilmi YURDAKUL

SUMMARY

Recently, the studies related with domestic car manufacturing at vision 2023 of our country has gained acceleration. Unfortunately, the most of ceramic parts used in this industry imported from abroad. For the first time in the literature, this project aims to develop and produce imported ceramic based locater nut pins that join between ring nuts and metal plate in the automotive parts from ZrO_2-ZrB_2 system via ceramic-composite production approach.

The project was initially launched with the physical, chemical, mechanical and microstructural characterization of imported ceramic based locater nut pins from well-known pins manufactures of the Europa. In conjunction with these characterization results, targeted domestic locater nut pins were produced by using commercially available 3 mole yttria stabilized tetragonal polycrystalline zirconia (Y-TZP) and ZrB_2 powders. The effect of processing additives to ZrO_2-ZrB_2 powder mixture such as binders, plasticizers and lubricants was investigated. The optimum pressure for cold isostatic press (CIP) was determined for the ZrO_2-ZrB_2 powder mixtures. The binding and presintering temperature of samples were obtained to gain strength during the CNC (Computer Numerical Control) machining. Sintering temperature was obtained to reach full density or theoretically density. The physical, chemical, mechanical and microstructural characterization of sintered black-colored locater nut pins were also investigated. After evaluating results, the ZrO_2-ZrB_2 ceramic-composite locater nut pins were successfully produced. These nut pins were carried out at the welding lines of an Automotive Industry Corporation and were effectively welded over 35000 rings nuts on the metal plate at continuous welding lines of company.

Keywords: CNC, Cold Isostatic Press, Locater Nut Pins, Tetragonal Polycrystalline Zirconia, ZrO_2-ZrB_2 Ceramic-Composite

TEŞEKKÜR

Öncelikle değerli bilgilerini hiçbir zaman sakınmadan, çalışmalarım da bana öncülük eden maddi manevi desteğiyle hep arkamda duran, değerli danışman hocam Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL ’a, değerli bilgileriyle çalışmalarımda bana destek olan Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ hocama, laboratuar çalışmalarım da desteğini esirgemeyen Dr. Arife YURDAKUL hocama, laboratuar çalışmalarımda bana yardımcı olan çalışma arkadaşım Muammer HACILAR’a, laboratuarda manevi desteklerini hiç eksik etmeyen değerli arkadaşlarım Ayşe Selcen ŞAHİN ve Çiğdem BÖREKÇİOĞLU’na, her zaman arkamda duran ve beni her şekilde destekleyen ablam Seher YÜRÜK’e, ağabeyim İbrahim ÜŞÜMEZEL’e, yengem Zeynep ÜŞÜMEZEL’e ve henüz 3 aylık ve bu konulardan bihaber yeğenim Nilüfer ÜŞÜMEZEL’e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam da bütün imkânlarını sonuna kadar kullanmama müsade eden TEKNOCERAM Şirketine, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümüne, Dumlupınar Üniversitesi İLTEM’e, Dumlupınar Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümüne ve son olarakta Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……. v

SUMMARY…… vi

ŞEKİLLER DİZİNİ……. x

ÇİZELGELER DİZİNİ…… xv

1. GİRİŞ ve AMAÇ…… 1

1.1. ZrO_2 ve Özellikleri…… 2
1.2. ZrO_2 Faz Dönüşüm Toklaşması…….. 5
1.3. ZrB_2 ve Özellikleri…… 7
1.4. ZrO_2-ZrB_2 Kompozitlerinin Üretimi Üzerine Yapılan Daha Önceki Çalışmalar……. 10
1.5. Otomotiv İmalat Sektöründe Merkezleme Somun Pimi…… 13

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR…….. 16

2.1. Merkezleme Somun Pim Üretim Prosesi…….. 16

2.1.1. Yığın hazırlama, karıştırma ve kurutma süreci…… 17
2.1.2. ZrO_2-ZrB_2 kompozit yığın tozlarının şekillendirilmesi……... 18
2.1.3. Silindir blokların ön-sinterlenmesi……. 20
2.1.4. Blokların işlenmesi (CNC-CAD/CAM işleme)……... 22
2.1.5. Sinterleme……..…… 22
2.1.6. Yüzey işlemleri (Parlatma) ……. 25

2.2. Uygulanan Test ve Analiz Teknikleri……. 27

2.2.1. Merkezleme somun pimi yoğunluk ölçümü……..... 27
2.2.2. Sertlik ve tokluk ölçümleri……. 28
2.2.3. X-ışını kırınımı (XRD) faz analizi……..... 29
2.2.4. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TG) ölçümleri ……. 29
2.2.5. Spektrofotometre ile L, a, b Testi……... 29
2.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı x-ışınları spektrometre (EDX) analizleri……. 30
2.2.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işınları Spektrometre (EDX) Analizleri…….. 30

3. SONUÇLAR (BULGULAR) …….. 32

3.1. Ticari Seramik Merkezleme Somun Pimleri Üzerine Yapılan Tersine Mühendislik Çalışmaları……. 32

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.1.1. Ticari seramik merkezleme somun pimlerin x-ışınları kırınımı (XRD) ile faz analizi…… 32
3.1.2. Ticari seramik pimlerin yoğunluk çalışmaları…….. 33
3.1.3. Ticari seramik pimlerin sertlik ve tokluk çalışması……..…… 34
3.1.4. Ticari seramik pimin SEM/TEM-EDX mikroyapı analizi……... 35
3.1.5. Ticari seramik pimin boyutsal ölçülerinin belirlenmesi……... 37

3.2. Tez Kapsamında Üretilen ZrO_2-ZrB_2 Kompozit Merkezleme Somun Pimleri Üzerine Gerçekleştirilen Optimizasyon Çalışmaları ve Analiz Sonuçları…… 38

3.2.1. ZrB2 tozunun karakterizasyon sonuçları…….. 38
3.2.2. Şekillendirme katkılarının optimizasyonu……. 41
3.2.3. Şekillendirme basıncının optimizasyonu…… 42
3.2.4. Bağlayıcı uzaklaştırma ve yarı sinterleme sıcaklıklarının optimizasyonu… 43
3.2.5. CNC-CAD/CAM ile işleme parametrelerinin optimizayonu……... 49
3.2.6. Sinterleme sıcaklıklarının optimizasyonu…….. 50
3.2.7. ZrO_2-ZrB_2 kompozit blokların sinterleme sonrası küçülme değerlerinin belirlenmesi……... 56
3.2.8. Pimlerin sinterlenmesi……. 58
3.2.9. Pimlerin sertlik ve tokluk ölçümleri……... 63
3.2.10. X-ışını kırınımı (XRD) faz analizi……. 65
3.2.11. SEM/EDX mikroyapı analizleri…… 75
3.2.12. Renk değerlerinin belirlenmesi için L, a, b testi sonuçları……. 83
3.2.13. Üretilen seramik kompozit merkezleme somun pimlerinin performansının belirlenmesi……. 84

4. TARTIŞMA (YORUM) …….. 89

KAYNAKLAR DİZİNİ……. 92

ÖZGEÇMİŞ……

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
1.1.	Değişik şekillerdeki seramik-esaslı merkezleme pimleri ve kullanım yeri …….	2
1.2.	Saf ZrO_2'nın tane boyutuna bağlı olmayan faz dönüşümleri ……..	3
1.3.	ZrO_2 fazlarına ait kristal yapıların şematik gösterilişi ……...	3
1.4.	t→m faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi ……	6
1.5.	ZrO_2'nın gerilme ile t→m ZrO_2 dönüşümü……	7
1.6.	AlB_2-tipi kristal yapının projeksiyonları……..	8
1.7.	(a-g) ZrO_2 bazlı seramik merkezleme somun pimlerinin otomotiv sektöründe metal levha ile somunların kaynaklanmasında kullanımı…….	14
2.1.	Merkezleme somun pimlerin deneysel çalışmaları için tezde izlenen adımlar ve uygulanan analiz teknikleri……	16
2.2.	Şekillendirme için kullanılan soğuk izostatik pres (CIP)…….	19
2.3.	Şekillendirme için kullanılan poliüretan kalıplar. ……	19
2.4.	Titreşim mekanizması ve soğuk izostatik presleme işleminin şematik gösterimi……	20
2.5.	Şekillendirme sonrası elde edilen silindir bloklar…….……	20
2.6.	Farklı sıcaklıklarda 2 saat bekleme süresiyle ön sinterlemenin ısıl rejim grafikleri….	21
2.7.	CNC-CAD/CAM işleme sonrası elde edilen ham (green body) ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimleri……	22
2.8.	ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerine uygulanan sinterleme ısıl rejim grafiği……	23
2.9.	Sinterleme sürecinde kullanılan gaz atmosferli tüp fırın……..	24
2.10.	Yaş haldeki sinterlenmemiş ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimleri…….	24
2.11.	Sinterleme sonrası elde edilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimleri….	25
2.12.	ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin sinterleme işlemi için fırın içerisine yerleşimi……	25
2.13.	Sinterleme sonrası elde edilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin yüzey görüntüleri. ……	26
2.14.	Yüzey işlemleri sonrası elde edilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin yüzey kaliteleri. ……...	26
2.15.	Yüzey işlemleri sonrası elde edilen nihai ürünün (ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimi-siyah renk) ticari seramik pim (mavi renk) ile yüzey özelliklerinin karşılaştırılması. ……	27
2.16.	Belirli bir yükle malzeme yüzeyine batırılan uç'un oluşturduğu dikdörtgen iz…….	28
2.17.	Vickers sertliği ve çatlak oluşumu. ……	29

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil		Sayfa
2.18.	CIE Lab renk uzayı. ……...	30
3.1.	Seramik merkezleme somun piminin XRD faz analiz sonucu…….	32
3.2.	(a)Sertlik ve tokluk testi için hazırlanan numune……	34
3.2.	**(b-c)** Seramik kaynak pimine uygulanan sertlik çentik görüntüsü **(b)** 10 kg yük altında açılan çentik **(c)** 30 kg yük altında açılan çentik görüntüsü…….	35
3.3.	Ticari seramik merkezleme somun pimlerin **(a)** geri yansıyan elektron (BSE) taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikroyapı görüntüsü, **(b)** geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü ve **(c)** enerji saçınımlı X-ışını spektrometre (EDX) analiz spektrumu sonuçları……..	36
3.4.	M8 boyutlu seramik merkezleme somun pimi ve teknik çizimi……...	37
3.5.	ZrB_2 tozunun SEM görüntüsü 2000x……	39
3.6.	ZrB_2 tozunun SEM görüntüsü 6500x……	39
3.7.	ZrB_2 tozuna ait EDX analizi ve analiz yapılan alanın SEM görüntüsü……	40
3.8.	ZrB_2 tozuna ait lazer kırınım tane boyut analiz sonucu…….	40
3.9.	Bağlayıcı katkılı tozların DTA-TG analiz eğrileri……...	44
3.10.	Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (400°C-1 Saat+900°C-2 Saat)……	45
3.11.	Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (400°C-1 Saat+900°C-3 Saat)……	45
3.12.	Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (500°C-1 Saat+1000°C-2 Saat). ……	46
3.13.	Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (500°C-1 Saat+1000°C-3 Saat). ……	46
3.14.	Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (400°C-1 Saat+1100°C-2 Saat) ……	47
3.15.	Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (400°C-1 Saat+1200°C-2 Saat). ……	47
3.16.	Seramik bloklara uygulanan ilk sinterleme çalışmasındaki fırın rejimi (400°C-1 Saat+ 1500°C-4 Saat)……	50
3.17.	İlk sinterleme çalışmasında, (400°C-1 Saat+1500°C-4 Saat) sinterleme rejimi uygulandıktan sonra elde edilen bloklar. ……	51
3.18.	Seramik bloklara uygulanan ikinci sinterleme çalışmasındaki fırın rejimi (400°C-1 Saat+1550°C-4 Saat). ……	51
3.19.	İkinci sinterleme çalışmasında, (400°C-1 Saat+1550°C-4 Saat) sinterleme rejimi uygulandıktan sonra elde edilen bloklar. ……	52
3.20.	Seramik bloklara uygulanan üçüncü sinterleme çalışmasındaki fırın rejimi (400°C-1 Saat+1600°C-4 Saat). ……	52
3.21.	Üçüncü sinterleme çalışmasında, (400°C-1 Saat+1600°C-4 Saat) sinterleme rejimi uygulandıktan sonra elde edilen bloklar. ……	53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

3.22. Seramik bloklara uygulanan dördüncü sinterleme çalışmasındaki fırın rejimi (400°C-1 Saat+1600°C-4 Saat). …… 53

3.23. Dördüncü sinterleme çalışmasında, (400°C-1 Saat+1600°C-6 Saat) sinterleme rejimi uygulandıktan sonra elde edilen ZrB_2 katkısız blok görüntüleri **a)** Üst yüzey ve **b)** Alt yüzey. …… 54

3.24. Beşinci sinterleme çalışmasında, (400°C-1 Saat+1600°C-6 Saat) sinterleme rejimi uygulandıktan sonra elde edilen bloklar. …… 54

3.25. 1600 °C'de 4 saat sinterleme sonrasında elde edilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pim görüntüsü. …… 62

3.26. Katkısız zirkonyum oksit pimin (Referans) 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi…. 65

3.27. %1 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi. ……... 66

3.28. %5 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi. ……... 66

3.29. %10 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi.. …… 67

3.30. %15 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi. …… 67

3.31. %20 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi. …….. 68

3.32. %25 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi. …… 68

3.33. %30 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi. …….. 69

3.34. Katkısız 3Y-ZrO_2 pimin (Referans) 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi…... 71

3.35. %1 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi. …… 71

3.36. %5 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi. …… 72

3.37. %10 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi……. 72

3.38. %15 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi……. 73

3.39. %20 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi…….. 73

3.40. %25 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi……. 74

3.41. %30 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi…….. 74

3.42. Katkısız 3Y-ZrO_2 merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Mikron altı ZrO_2 taneleri net bir şekilde görülebilmektedir)…… 76

3.43. Katkısız 3Y-ZrO_2 merkezleme somun pimine ait EDX analizi (İçerideki SEM görüntüsü spot EDX analizinin nereden alındığını göstermektedir. Kimyasal analiz sonucunda Zr ve O ana elementlerinin yanında Al ve Si eser elementlerde sistemde tespit edilmiştir)…… 77

3.44. %1 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir)…… 77

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

3.45. %1 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimine ait EDX analizi (İçerideki SEM görüntüsü spot EDX analizinin nereden alındığını göstermektedir. Kimyasal analiz sonucunda Al'un ZrB_2 fazına difüz olduğu söylenebilir)…… 78

3.46. %5 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir)…… 78

3.47. %5 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimine ait EDX analizi (İçerideki SEM görüntüsü spot EDX analizinin nereden alındığını göstermektedir. Kimyasal analiz sonucunda Al'un ZrB_2 fazına difüz olduğu söylenebilir)…… 79

3.48. %10 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir)……. 79

3.49. %15 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir)……. 80

3.50. %20 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir)……. 80

3.51. %25 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir)……. 81

3.52. %30 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir)……. 81

3.53. %5 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimine ait EDX analizi (İçerideki SEM görüntüsü spot EDX analizinin nereden alındığını göstermektedir. Kimyasal analiz sonucunda Al'un ZrB_2 fazına difüz olduğu söylenebilir)……. 82

3.54. Bakır elektrot ve siyah pim. …….…….……. 85

3.55. Pimin bakır elektrota takılması. …….……..……... 86

3.56. Kaynak hattına takılmış pim. …….……..……... 86

3.57. Kaynaklanacak levhanın pime adapte edilmesi. …….……... 87

3.58. Somunun pim tarafından merkezlenmesi anı. …….…….…….. 87

3.59. Somunun levhaya kaynaklanması anı. …….…….……. 88

3.60. Beyaz pimin çalışmakta olan kaynak hattından görüntüsü. …….…….. 88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge		Sayfa
1.1.	ZrO_2'nın fiziksel özellikleri …….…….……	4
2.1.	Ürünlere eklenen ağırlıkça % ZrB_2 ve polimerik katkı miktarları. ……	17
3.1.	Seramik merkezleme somun pimlerin yoğunluk değerleri……..	33
3.2.	Ticari seramik merkezleme somun piminin sertlik ve tokluk değerleri……..	34
3.3.	Ticari seramik merkezleme somun piminin genel özellikleri……..	38
3.4.	Şekillendirme katkılarının optimizasyonu çalışmalarında kullanılan polimerik maddeler ve kompozisyon çeşitleri……..	41
3.5.	Şekillendirme katkılarının yaş bünye üzerine etkileri…….	42
3.6.	Tozların şekillendirilme basıncı ve yoğunluk değerleri……..	43
3.7.	Yarı sinterleme sıcaklığının CNC işleme üzerine etkisi……..	48
3.8.	Seramik blokların CNC-CAD/CAM ile işlenmesi esnasında kullanılan parametreler……..	49
3.9.	Sıcaklık optimizasyon çalışmalarında uygulanan fırın rejimi ve yoğunluk değerleri..	55
3.10.	Küçülme katsayısının optimizasyonu için ZrB_2 katkılı bloklara ait ölçü ve ağırlıklar..	57
3.11.	Sinterleme sonrası ağırlıkça %1 ZrB_2 katkılı seramik 3Y-ZrO_2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri……	59
3.12.	Sinterleme sonrası ağırlıkça %5 ZrB_2 katkılı seramik 3Y-ZrO_2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri……	59
3.13.	Sinterleme sonrası ağırlıkça %10 ZrB_2 katkılı seramik 3Y-ZrO_2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri……	60
3.14.	Sinterleme sonrası ağırlıkça %15 ZrB_2 katkılı seramik 3Y-ZrO_2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri……	60
3.15.	Sinterleme sonrası ağırlıkça %20 ZrB_2 katkılı seramik 3Y-ZrO_2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri……	61
3.16.	Sinterleme sonrası ağırlıkça %25 ZrB_2 katkılı seramik 3Y-ZrO_2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri……	61
3.17.	Sinterleme sonrası ağırlıkça %30 ZrB_2 katkılı seramik 3Y-ZrO_2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri……	62

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge		Sayfa
3.18.	Üretilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin sertlik ve tokluk değerleri……	63
3.19.	Rietveld kantitatif faz analiz yüzde miktarları……..	70
3.20.	Referans 3Y-ZrO_2 ve ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimlerine ait L, a, b değerleri……..	84

1. GİRİŞ ve AMAÇ

İleri teknoloji seramiklerinin en yaygın kullanılan malzemelerinden biri olan zirkonya (ZrO_2); sahip olduğu yüksek mukavemet, tokluk, aşınma-korozyon direnci ve biyouyum özellikleri ile hem teknolojik hem de akademik alanda yoğun ilgi görmektedir. ZrO_2, mekanik özellikleri açısından da birçok metal ile benzerlik göstermektedir. Bu nedenle 1975 yılında ZrO_2'nın iyi mekanik özelliklerini bir model olarak tanımlamak için Garvie tarafından bu malzeme Seramik Çelik olarak isimlendirilmiştir (Garvie vd., 1975; Ryu vd., 2010). Bu durumun temel sebebi ise çatlak ilerlemesine karşı direnç gösteren bir faz dönüşüm toklaştırması mekanizması olmasından kaynaklanmaktadır (Garvie vd., 1975). ZrO_2 farklı sıcaklıklarda 3 kararlı fazı vardır: monoklinik (M), tetragonal (T) ve kübik (C) (Gupta vd., 1978). ZrO_2'nın yüksek sıcaklık fazları olan tetragonal ve kübik fazlar, mühendislik uygulaması açısından önem taşımaktadır. Bu fazları oda sıcaklığında kararlı hale getirmek ve polimorfik dönüşümleri kontrol etmek için stabilizör oksitler (CaO, MgO, CeO_2 ve Y_2O_3 gibi) katılmaktadır. Mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılan ZrO_2, kübik halde kararlı ZrO_2 (CSZ), kısmi kararlı ZrO_2 (PZS) ve tetragonal ZrO_2 polikristal (TZP) olarak isimlendirilir. Bu polimorflar arasında itriya ilavesi ile kararlı hale getirilen tetragonal ZrO_2 günümüzde en çok çalışılan formu olmaktadır (Gremillard vd., 2000). Özellikle, T→M faz dönüşümünün gerçekleşmesi mekanik açıdan bu malzemeyi birçok mühendislik uygulaması için vazgeçilmez kılmaktadır (Witek v Butler, 1986). Öğütme, çarpma veya soğutma gibi dış etkilerle harekete geçen T→M faz dönüşümü sıkıştırma gerilmelerine sebep olan %4'lük bir hacim artışıyla sonuçlanması sonrasında oluşan gerilim (stres), çatlağın ucuna baskı yaparak daha fazla ilerlemesini engeller dolasıyla kırılma tokluğunu artırır. Bu mekanizma dönüşüm toklaştırması olarak adlandırılır (Witek v Butler, 1986). Böylece ZrO_2 yüksek mukavemet ve tokluk gerektiren aşınma parçaları ve kesici uçlar gibi yapısal uygulamalar da oksit esaslı malzeme olarak tercih edilmekte ve yıllardır bu alanlarda kullanılmaktadır (Kellya ve Denry, 2008). Bununla beraber, ZrO_2 son yıllarda sahip olduğu bu üstün özelliklerinden dolayı otomotiv imalat sektöründe levha şeklindeki metal parçaların somunlar ile kaynaklanması esnasında seramik esaslı merkezleme pimi olarak da tercih edilmektedir. Burada, ZrO_2 esaslı seramik merkezleme somun pimleri yüksek aşınma direnci, şekil kararlılığı, yapışmama özelliği, elektriksel yalıtkanlık, yaklaşık 1000 °C'ye kadar çalışabilme, yüksek eğilme/kırılma mukavemeti ile termal şok direnci ve metallere göre 40–50 kat daha fazla kullanım ömrü gibi üstün özeliklerinden dolayı günümüzde yaygın bir şekilde kullanılarak marketin lider malzemesi olmuştur. Ancak ZrO_2'nın ~9-11 GPa değerinde orta seviyede bir sertliğe sahip olması, bu malzemenin yüksek yük altında artan sıcaklıkla birlikte ani olarak kırılma davranışı

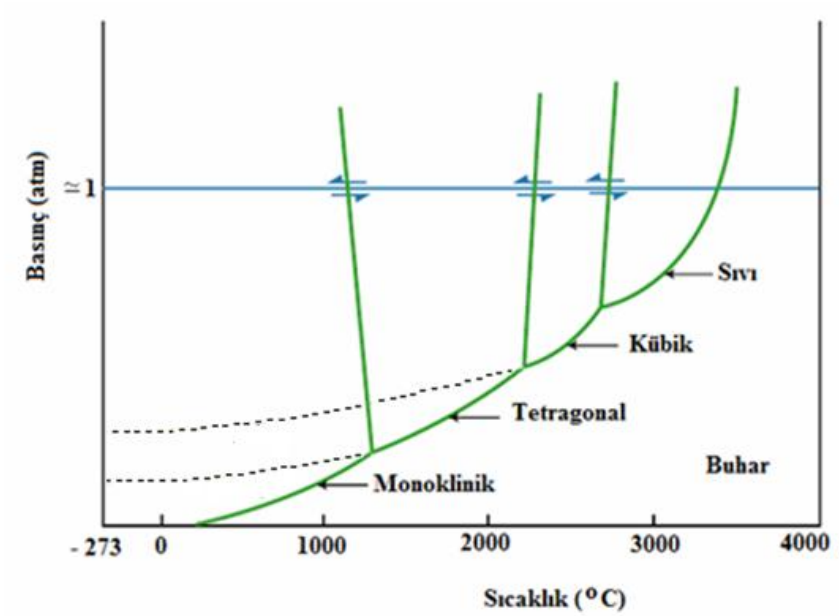
sergilemesine neden olmaktadır. Zirkonyum diborür (ZrB_2) ise ~20 GPa civarında oldukça yüksek bir sertlik değerine sahiptir (Weijie vd., 2009). Dolayısıyla burada kompozit malzeme üretim yaklaşımı kullanılarak, ZrO_2'nın yüksek tokluğu (~2-20 $MPa.m^{1/2}$) ve ZrB_2'nin ise yüksek sertliğinden (~20 GPa) yararlanılarak hem tok ve hem de sert malzeme tasarımı ile aşınma direnci yüksek seramik kompozit merkezleme somun pimlerinin yeni bir malzeme olarak bu uygulama alanı için üretilmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışmanın dolayısıyla amacı, Türkiye Otomotiv İmalat Sektörü ve Yan Sanayisi'nin çok çeşitli uygulama alanlarında metal levha ile somunların birleştirilmelerini sağlayan (Şekil 1.1) seramik esaslı merkezleme somun pimlerini ZrO_2-ZrB_2 seramik kompozitlerinden yeni bir ürün olarak geliştirmek ve üretmektir.

Şekil 1.1. Değişik şekillerdeki seramik-esaslı merkezleme pimleri ve kullanım yeri (http://extranet.spk-tools.com/products/welding-pins/)

1.1. ZrO_2 ve Özellikleri

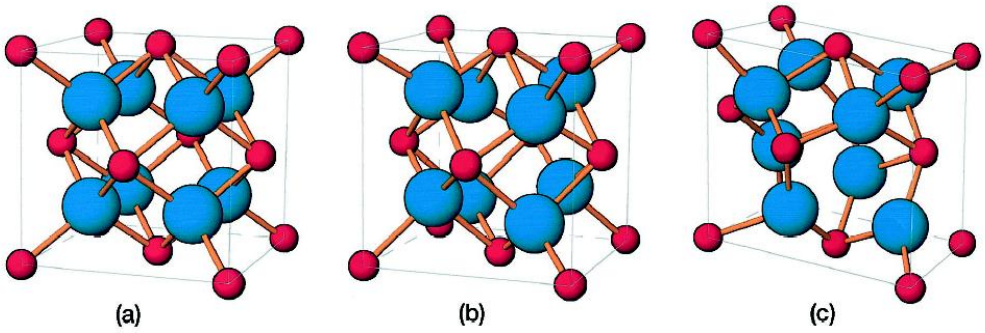
Seramik malzemeler arasında yüksek kırılma tokluğuna sahip olan ZrO_2, yüksek ergime sıcaklığı (~2880 ^oC) olan bir oksittir. Saf ZrO_2, oda sıcaklığından itibaren ısıtıldığında, ergime sıcaklığına ulaşana kadar farklı kristal yapılara dönüşmektedir. ZrO_2'nın seramik kristaller arasında yüksek tokluğu, bu polimorfik dönüşümlerden (dönüşüm toklaştırması) kaynaklanmaktadır. Şekil 1.2'de P-T eğrisi verilen saf ZrO_2'nın 1 atmosfer basınçta polimorfik dönüşümleri görülmektedir. İki dönüşüm (T→M) dikkat çekmektedir (Shukla ve Seal, 2003).



Şekil 1.2 Saf ZrO_2'nın tane boyutuna bağlı olmayan faz dönüşümleri (Shukla vd.,2003).

$$\text{monoklinik} \xrightarrow{1170\ ^{o}C} \text{tetragonal} \xrightarrow{2370\ ^{o}C} \text{kübik} \xrightarrow{2680\ ^{o}C} \text{sıvı}$$

ZrO_2'nın bilinen 3 tane polimorfu bulunur (Şekil 1.3) [14]. Saf ZrO_2'nın oda sıcaklığında kararlı olan "monoklinik" yapısı, sıcaklıktaki artışa bağlı olarak tetragonal ve kübik yapılara dönüşmektedir. ZrO_2 1 atmosfer basınç ve oda sıcaklığında (doğada) "baddeleyite minerali" olarak bulunur ve bu mineral monoklinik yapıdadır.



Şekil 1.3. ZrO_2 fazlarına ait kristal yapıların şematik gösterilişi (a) kübik, (b) tetragonal, (c) monoklinik (Gev d., 1993).

Çizelge 1.1. ZrO_2'nın fiziksel özellikleri (Tuncer, 2011).

Kristal Yapı		Kafes Parametresi (Å)			Yoğunluk (gr/cm^3)	Faz Dönüşüm Sıcaklığı (^oC)
		A	b	c		
Monoklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^o \neq \beta$	5,156	5,191	5,304	5,830	< 1170
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	5,094	5,094	5,177	6,100	1170-2370
Kübik	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	5,124	5,124	5,124	6,090	2370-2680

Saf ZrO_2'nın polimorfik değişimleri içinde mühendislik öneme sahip olan t→m dönüşümüdür. T>1170°C sıcaklıklarda ısıtılmış saf ZrO_2 malzeme oda sıcaklığına soğutulduğunda, T ≤ 1170°C sıcaklıkta tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçer. Bu dönüşüm sırasında, ~ %4 hacimsel büyüme ve 0,16 (~%7) kayma gerinmesi şeklinde değişimler meydana gelir. Gerinme ve hacimsel değişim miktarları maksimum gerilme sınırını aştığından, (yüksek iç gerilmeler nedeniyle) malzemenin kristal yapısının değişmesine neden olur. Bu yüzden yüksek sıcaklık fazlarını (tetragonal ve kübik) oda sıcaklığında kararlı hale getirmek için , "kararlaştırıcı (stabilizör)" adı verilen oksitlerin eklenmesi gerekir. Saf ZrO_2'ya CaO, MgO, Y_2O_3 gibi (safsızlık) katkılarıyla, sadece t→m dönüşümü engellenmemekte, aynı zamanda "dönüşüm kontrolü" ile tok seramikler elde edilmektedir (Garvie, 1975).

Tetragonal yapının kararlaştırılmasında en yaygın kullanılan metal oksit itriyum oksittir (Y_2O_3). ZrO_2'ya X mol Y_2O_3 eklendiğinde, aynı miktarda CaO veya MgO ilavelerinden farklı olarak ZrO_2 kristalinde x/2 mol oksijen boşlukları meydana gelir.

$$xY_2O_3 + (2-2x)ZrO_2 \rightarrow Y_{2x}Zr_{2-2x}O_{4-x} \quad (1.1)$$

Kararlaştırıcı oksit içermeyen (saf) ZrO_2 (Z), sinterlendiği sıcaklıktan soğutulması sırasında, parçalanmaya neden olan t→m faz dönüşümü meydana geldiğinden veya monoklinik faz oluştuğundan mekanik performans açısından oldukça zayıf bir özellikle sergiler. Tam tersine, kararlaştırılmış ZrO_2'da (SZ), faz dönüşümleri engellendiğinden, yüksek sıcaklıkta elde edilen kübik veya tetragonal yapı oda sıcaklığında aynen korunmaktadır. Mekanik performans orta değerlerdedir. Kısmen kararlaştırılmış ZrO_2 (PSZ) seramiği kırmak için gerekli iş 500 J/m^2

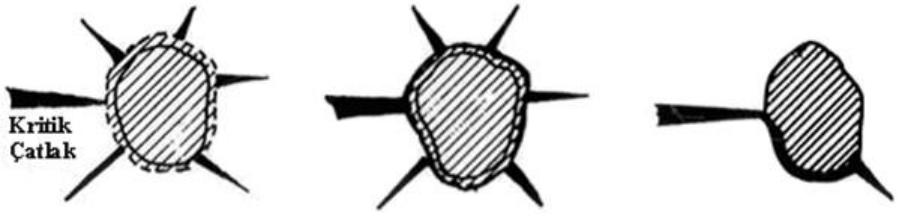
iken, aynı boyutta ve gözeneksiz eğer S ve SZ ürünlerde bu değer yaklaşık 1/5'i dolayındadır. Kısmen kararlaştırılmış ZrO_2'nın yüksek kırılma tokluğu, diğerlerinden farklı mikroyapısından kaynaklanmaktadır (Garvie, 1975).

1.2. ZrO_2 Faz Dönüşüm Toklaşması

ZrO_2'da t ⇆ m faz dönüşümü, difüzyonsuz (martensitik) dönüşüm olarak tanımlanır. Atomik hareketler, atomlar arası mesafeden daha kısadır ve kayma işlemi çok sayıdaki atomun beraber hareket etmesiyle meydana gelir. Bu dönüşümün 1174 ± 6 °C sıcaklıkta meydana geldiği, ayrıca nanoboyutlu ZrO_2 ile çalışıldığında dönüşümün daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşeceği bilinmektedir. Soğutma sırasında t→m dönüşümün neden olduğu %3-5 arası hacim büyümesinin, seramik malzemenin mekanik özelliklerini geliştirdiği ilk kez Garvie, Hannik ve Pascoe (Garvie, 1975) "seramik çelik" adıyla yayınlandıkları bilimsel çalışmayla ortaya konulmuştur. Bu yaklaşım mühendislik seramikleri alanında önemli bir adım olarak nitelendirilmiştir.

Garvie ve arkadaşlarının (Garvie, 1975), ZrO_2'yı "seramik çelik" olarak nitelendirmeleri, ZrO_2 dönüşümüyle çeliklerdeki martensitik dönüşüm arasındaki ilişkiden kaynaklanmaktadır. Her iki malzemede de üç polimorfik dönüşüm söz konusudur. Bu iki malzemede faz dönüşümleri martensitik mekanizmayla gerçekleşmektedir. Benzer şekilde, mikroyapıya veya çelikte alaşım elementleri ilavesine ve ZrO_2'da oksit katkılara bağlı olarak yarı kararlı fazlar elde edilmektedir.

Garvie ve arkadaşlarına göre (Garvie, 1975), seramik matris içerisinde ilerleyen çatlağın ucunda biriken (çatlak ucu) stres veya stres konsantrasyon, matris içinde dağılı halde bulunan tetragonal ZrO_2 partiküllerini monoklinik faza dönüştürünce, hacim artışı olmakta ve bu artış çatlak ucunu basma kuvveti uygulayarak tokluk artışı meydana getirmektedir. Dönüşüme uğrayan parçacıkların etrafında Şekil 1.4'de görüldüğü gibi teğetsel gerilmeler meydana gelir ve bu gerilmeler (t→m dönüşüm nedeniyle artan hacme bağlı olarak) ZrO_2 tanelerinin çevresinde mikro çatlakların oluşumuna neden de olur. Oluşan bu mikro çatlaklar ilerleyen (kritik) çatlağın enerjisini soğurarak ve/veya dallandırarak çatlağın yön değiştirmesine ve böylece seramik matriste tokluk artışına neden olmaktadır.



Şekil 1.4. t→m faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi (Ryu vd., 2010).

Genel olarak bakıldığında, ZrO_2'ya bağlı seramik malzemeler de üç farklı tokluk artırma sürecinden söz etmek mümkündür. Bunlar kısmen kararlaştırılmış ZrO_2 (PSZ), tetragonal ZrO_2 polikristaller (TZPs) ve ZrO_2 ile toklaştırılmış seramikler (ZTCs)'dir.

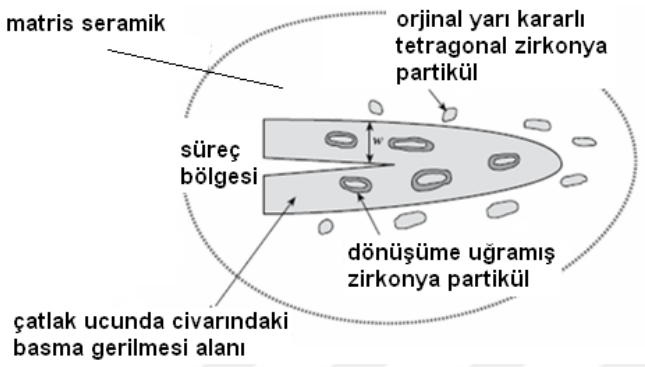
Kısmen kararlaştırılmış ZrO_2 (PSZ) demek, mikro yapısında hem (yarı kararlı) tetragonal hem (kararlı) kübik-ZrO_2 fazlarını içeren ZrO_2 fazlarından oluşan zirkonya-sistemi demektir. ZrO_2'ya kübik faz üretecek kadar (yüksek miktarda) safsızlık ilave edilmediğinden, sistemde hem kübik hem (yarı kararlı) tetragonal ZrO_2 fazları vardır. PSZ bileşiminde > %8 mol (> ağ. %2,77) CaO veya > %8 mol (> ağ. %3,81) MgO veya > %3-4 mol (> ağ. %5,4-7,1) Y_2O_3 vardır. Bu değerler, SZ üretmek için gerekenden daha azdır. SZ bileşiminde en az %16 mol (ağ. %7,9) CaO veya > %16 mol (ağ. %5,86) MgO veya %8 mol (ağ. %13,75) Y_2O_3 olmalıdır.

Yarı kararlı tetragonal ZrO_2 fazlar, kararlı kübik ZrO_2 matris fazı içinde "küçük çökelti partiküller" şeklinde dağılmış haldedirler. Kararlı ZrO_2 matris faz içindeki bu ZrO_2 çökelti fazlar, normal koşullarda monoklinik yapıda olmaları gerekirken yarı kararlı tetragonal yapılı durumdadırlar. Kübik ZrO_2 fazdan ilerleyen çatlağın ucunda oluşan gerilmeler, çökelti ZrO_2 fazları monoklinik faza dönüştürüp kararlı hale getirir. Meydana gelen bölgesel şişme (t→m faz dönüşümünden kaynaklanan hacimsel büyüme) çatlağı bir mengene gibi sıkıştırır ve ilerlemesine engeller. Çatlak ilerlemesi engellendiğinden mekanik mukavemet ve toklukta artışlar meydana gelir. Toklukta artış aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ZrO_2 fazlar arası ısıl genleşme farkı nedeniyle, mikro çatlaklar oluşmaktadır
- Kübik faz, t→m dönüşüm faza basma gerilmesi uygulamaktadır.
- Çatlağın enerjisi t→m dönüşüme harcandığından, çatlak ilerlemesi durmaktadır.

ZrO_2 sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1170˚C civarında t→m faz dönüşümünün olması gerekmektedir. Eğer ZrO_2 taneleri çok küçükse (< 30nm) veya taneler üzerinde ana fazdan gelen sınırlayıcı bir baskı mevcut ise ZrO_2 taneleri dönüşüme uğramadan yarı kararlı tetragonal fazda kalırlar. Bu yarı kararlı ZrO_2 tanelerinin monoklinik faza dönüşümü

gerilim güdümlü dönüşüm olarak kabul edilmektedir. Eğer gerilim altında bir çatlak oluşturulursa, çatlak etrafında ve özellikle ucunda bir gerilim alanı oluşur (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. ZrO_2'nın gerilme ile t→m ZrO_2 dönüşümü (Eğer matris seramik ZrO_2 ise PSZ; alumina ise ZTA; mullit ise ZTM) (Tuncer, 2011).

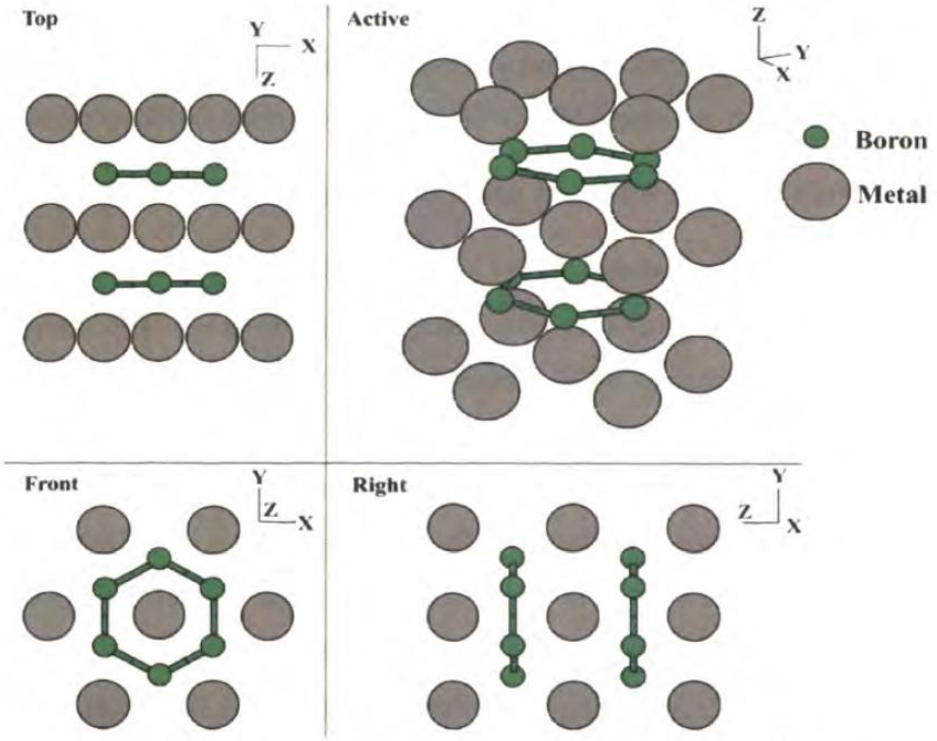
Seramik matriste tokluğun artması, bir yandan t→m dönüşümü nedeniyle meydana gelen mikro çatlakların, matris içinde ilerleyen çatlakların yönünü değiştirmesi veya dallandırması ile açıklansa bile, tokluğun artmasında ikinci ve asıl önemli olan çatlağı ilerleten enerjinin dönüşüme harcanması nedeniyle çatlak ilerlemesinin yavaşlaması veya durmasıdır.

Yarı kararlı tetragonal partiküller, kübik ZrO_2 partiküllerin içinde değil de, bir başka seramik matris içinde dağılı (çökelti) halindeyse, bu tür tokluk sürecine ZTCs adı verilmektedir. En yaygın örnek ise, ZrO_2 partiküllerle toklaştırılmış alümina (ZTA) seramik matris kompozit malzemelerdir. Alümina matris içinde ilerleyen çatlak, takviye faz olan (yarı kararlı) tetragonal ZrO_2'yı monokliniğe dönüştürdüğünde, PSZ seramikte açıklanan mekanizmalar gerçekleşmektedir (Carter ve Norton ,2007 ; Tsubakino, 2005)

1.3. ZrB_2 ve Özellikleri

Zirkonyum diborür (ZrB_2), AlB_2 kristal yapısına sahiptir. AlB_2-tipi geçiş metal diboridlerin kristal yapısı P6/mmm uzay grup simetrisi ile C32 olarak belirtilmiştir. Şekil 1.6 AlB_2-tipi kristal yapının projeksiyonlarını göstermektedir. Burada, sıkı paket Zr tabakalarını ABAB…diziliminde grafit-tipi B tabakalarının izlediği bir hekzagonal birim hücreye sahiptir. Şekil 1.6'dan görülebildiği gibi ZrB_2 kristal yapısı içerisinde, bor atomları her bir düzlemde üç en yakın komşu bor atomları ile hekzagonların köşelerinde bulunmaktadır. Zr atomları her bir bor hekzagonunun merkezinde ve iki komşu bor tabakalarının ortasında yer almaktadır. Her bir Zr atomu 12 en yakın komşu B atomlarına ve 6 en yakın komşu Zr atomlarına sahiptir. Uygun basit latis vektörünün seçilmesiyle, atomlar birim hücre içerisinde Zr (0, 0, 0), B (1/3, 2/3, 1/2)

ve B (2/3, 1/3, 1/2)'e yerleşmişlerdir. Bazal düzlem içerisindeki bağlanma sıkı paket metal tabakasında Zr-Zr bağları ve bor tabakası içerisinde güçlü B-B bağları ile sağlanmaktadır. Oysaki c yönündeki kohezif güçler başlıca Zr-B bağlarına karşılık gelmektedir. Bu kristal yapı, ZrB_2'nün toplam kohezif enerjisine eş zamanlı olarak katkıda bulunan metalik, kovalent ve iyonik bağlanmanın bir kombinasyonuna neden olmaktadır. Daha açıklayıcı bir şekilde, bor atomları arasında güçlü kovalent bağlanma, Zr atomları arasında metalik ve kovalent bağlanma ve Zr ile B atomları arasında ise iyonik ve kovalent bağlanma mevcuttur (Sumin, 2008).



Şekil 1.6. AlB_2-tipi kristal yapının projeksiyonları (Sumin, 2008).

ZrB_2 kristal yapısının anizotropik doğasından dolayı, ZrB_2'ün birçok fiziksel ve mekanik özellikleri de anizotropiktir. ZrB_2 tek kristallerinin Vickers mikrosertlik değerleri 25 ^oC'den 1000 ^oC sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Buna göre, sertlik bütün düzlemler için yaklaşık ~20,9 GPa değerinden (0001) düzlemi için ~7,9 GPa ve (10-10) ile (11-20) düzlemleri için ~4,9 GPa'a düşmektedir. (10-10) ile (11-20) düzlemlerinin sertlikleri ilgili test sıcaklık aralıklarında hemen hemen aynı eğilimi göstermişler ve her zaman (0001) düzlemininkinden yaklaşık %35 civarında daha düşük bir değerde olmuşlardır (Sumin, 2008).

Tek kristal ZrB_2'ün elastik sabitleri oda sıcaklığından 1400 ^oC sıcaklığa kadar ölçülmüştür. Buna göre, C_{12} 100 GPa'ın aşağısında, C_{33} 400 GPa'ın üzerinde ve C_{11} ise 500 GPa'dan daha büyüktür. Bu elastik sabitler aynı zamanda sıcaklık bağımlılığı açısından farklı eğilimler göstermektedir. C_{11}, C_{33} ve C_{44} artan sıcaklıkla azalırken, C_{12} ve C_{13} 1400 ^oC'ye kadar sıcaklık değişimlerinden bağımsız olduğu tespit edilmiştir (Sumin, 2008).

a yönü boyunca ZrB_2'ün termal genleşme katsayısı (CTE) (α_a) 6,66 X 10^{-6} K^{-1}'ken, c yönünde ise α_c 6,93X 10^{-6} K^{-1}'dir. a ve c eksenleri boyunca benzer değerler, farklı kristallografik yönler boyunca CTE'de çok az anizotropi olduğunu göstermiştir. Bu durum, c ekseni boyunca saf Zr ve saf B atomik düzlemlerinin sırayla değişerek düzenlendikleri ZrB_2'ün hekzagonal kristal yapısı göz önüne alındığında oldukça şaşırtıcıdır. Neredeyse izotropik termal genleşme davranışının nedeni hala bilinmemektedir. Mikroyapı içerisindeki tanelerin rastgele yönlenmesinden dolayı, polikristalin ZrB_2 seramikleri genellikle tek kristalin gibi anizotropik özellikler sergilemezler (Sumin, 2008).

ZrB_2, hekzagonal kristal yapısı ile son derece kovalent karakterde bir refrakter seramik malzemedir. ZrB_2, 3246 ^oC ergime noktasıyla bir ultra yüksek sıcaklık seramiğidir (UHTC). Göreceli olarak yaklaşık ~6,09 g/cm^3 düşük yoğunluğu (ölçülen yoğunluk hafniyum safsızlıklarından dolayı daha yüksek olabilir) ile birlikte oldukça iyi yüksek sıcaklık mukavemeti, bu malzemeyi sesten hızlı uçaklar (hipersonik) veya roket ateşleme sistemleri gibi yüksek sıcaklık uzay aracı uygulamaları için aday malzeme yapmaktadır. ZrB_2 göreceli olarak yüksek termal ve elektrik iletkenliği ile alışık olunmayan bir seramik malzemedir (https://en.wikipedia.org).

ZrB_2 parçalar genellikle sıcak preslenmektedir (ısıtılmış toza basınç uygulanmaktadır) ve sonrasında istenilen şekle işlenmektedir. ZrB_2'nün sinterlenmesi malzemenin kovalent karakterinden dolayı zordur ve yüzey oksitlerinin bulunması sinterleme esnasında yoğunlaşma öncesinde tane büyümesini artırmaktadır. ZrB_2'ün basınçsız sinterlenmesi, sinterlemedeki itici gücü artırmak için yüzey oksitleri ile tepkimeye girebilen bor karbür ve karbon gibi sinterleme ilaveleri ile mümkün olabilmektedir. Fakat bu durumda, mekanik özellikler sıcak preslenmiş ZrB_2 ile karşılaştırıldığında kötüleşmektedir (https://en.wikipedia.org).

ZrB_2 içerisine hacimce yaklaşık ~ %30 SiC ilave edildiğinde, alüminyumun koruyucu alümina tabakasına benzer bir şekilde SiC'ün yardımıyla yüzeyde koruyucu bir oksit tabakasının oluşması, bu malzemenin oksidasyon direncini önemli bir şekilde artırmaktadır (https://en.wikipedia.org).

1.4. ZrO_2-ZrB_2 Kompozitlerinin Üretimi Üzerine Yapılan Daha Önceki Çalışmalar

Hacimce %30 ZrB_2 içeren yoğun tetragonal ZrO_2 kompozitleri 1450 ^oC'de 1 saat için vakum altında sıcak presleme yöntemi ile elde edilmişlerdir. 9 $MPa.m^{1/2}$ civarında kırılma tokluğu ve 13 GPa değerinde bir sertlik değerinin elde edilmesi ile mükemmel bir mekanik özellik kombinasyonu başarıyla elde edilmiştir. Maksimum kırılma tokluğu değeri için 10 $MPa.m^{1/2}$ değeri itriya ile kaplı tozların kullanılması durumunda kaydedilmiştir. Her iki itriya ile kaplı tozlar ve 2,5Y-TZP bileşimi kompozitlerin en çekici sertlik ve tokluk değerlerinin sağlanması ile sonuçlanmıştır (Basu vd., 2002).

Basit bir "toz karışım" yöntemi ZrO_2-ZrB_2 kompozitlerinin tokluk değerini optimize etmek için oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Mevcut çalışmada, matrisin tokluğu toplam Y-içeriği molce %2 seviyesine azaldığında en yüksek seviyeye arttığı gözlemlenirken, kompozit malzemelerde ise benzer durumun molce %2,5 seviyesinde tokluğun en yüksek değerde elde edildiği ve itriya seviyesi bu değerden daha aşağı seviyelere indiğinde ise tokluğun azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, zirkonya matris mühendisliğinin ZrO_2 esaslı kompozitlerin geliştirilmesinde oldukça önemli olduğunu göstermektedir (Basu vd., 2002).

Dönüşüm toklaşmasının optimize edilen kompozitlerde baskın toklaşma mekanizması olduğu gözlemlenmiştir. ZrO_2-ZrB_2 kompozitlerinin ZrO_2 matrisinde atık çekme gerilmesi kompozitlerin dönüşüm toklaşması ve tetragonal ZrO_2 matrisinin dönüşümü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Deneysel sonuçlar açık bir şekilde dönüşüm toklaşma katkısının optimize edilmesinde atık gerilmesinin dikkate alınması gerektiğini göstermiştir. ZrO_2 matrisindeki toplam itriya içeriği ve dağılımı tetragonal ZrO_2 oluşumunun kontrol edilmesinde ve beraberinde gelen dönüşüm toklaşmasında önemli bir faktör olarak tanımlanmaktadır. Bütün bu faktörler bu nedenle Y-TZP esaslı dönüşüm toklaştırma malzemelerinin geliştirilmesinde önemli tasarım parametreleri olarak değerlendirilebilmektedir (Basu vd., 2002).

ZrB_2 fazı ile çatlak yön değiştirmesinin aktif ve ilave bir toklaştırma mekanizması olduğu ayrıca tespit edilmiştir (Basu vd., 2002).

Hacimce %30 ZrB_2 içeren sıcak izostatik presleme yardımı ile sinterlenmiş ZrO_2-ZrB_2 kompozitlerinin tribolojik özellikleri incelenmiştir. Buna göre, bu kompozitlerin sürünme katsayılarının düşük yük altında (2N, 5N) 0,5-0,8 arasında değişirken, daha yüksek yükler (10N) altında ise 0,5 civarında olduğu belirlenmiştir. İncelenen bütün kompozitlerin aşınma şartları altında çeliğe karşı düşük aşınma hızları (~10^{-7}-10^{-8} mm^3/Nm) sergilediği belirlenmiştir.

Aynı zamanda, kompozitlerin aşınma hızının artan tokluk değeri ile azaldıkları gözlemlenmiştir. Buna göre, %2 mol Y-stabilize ZrO_2 bileşimine dayanan kompozitler için en yüksek aşınma direncinin elde edildiği bildirilmiştir. Karşılaştırmalı olarak daha yüksek aşınma hızı (~10 mm^3/Nm) çöktürme yöntemi ile elde edilmiş 3Y- ZrO_2 esaslı kompozitlerde kaydedilmiştir. Bu durum, tiribolojik uygulamalar için kırılma tokluğunun kritik önemli malzeme parametrelerinden biri olduğunu göstermektedir (Bakshi vd., 2006).

Hacimce %30 ZrB_2 ile güçlendirilen itriya-stabilize-tetragonal zirkonya nanokompozitleri vakum altında 600 ^oK/dk bir ısıtma hızı ile 5 dk bekleme zamanında 1200 ^oC'de spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile teorik yoğunluğa yakın bir değerde elde edilmişlerdir. Bu yöntemde, sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme gibi iyi bir şekilde bilinen yoğunlaştırma teknikleri ile kıyaslandığında, sinterleme sıcaklığının 200°-250 ^oC ve toplam proses süresinin de ~20-25 dk az olduğu bildirilmiştir (Basuw ve Venkateswaran, 2006).

Kompozit malzemelerin daha ince bir mikroyapı geliştirdikleri görülmüştür. Burada, ZrB_2 fazı 2-3 µm ortalama bir tane boyutu sergilerken, ZrO_2 taneleri 100-300 nm civarında oldukları gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, XRD sonuçları t-ZrO_2 fazının bütün SPS olmuş malzemelerde ağırlıklı olarak arta kaldığını göstermiştir. Hacimce %30 ZrB_2 ilavesi yapılmış olmasına rağmen, fark edilebilir bir sertlik iyileşmesine spark plazma sinterlenmiş ZrO_2 kompozitlerinde rastlanılmamıştır. Bununla birlikte, geliştirilmiş kompozitlerin sertlikleri 12-14 GPa aralığında değişen orta değerlerde kalmıştır (Basuw ve Venkateswaran, 2006).

İndentasyon verisinin dikkatli kullanımı tokluk özeliklerinin belirlenmesini sağlamıştır. SPS olmuş ZrO_2-ZrB_2 kompozitlerinin hesaplanmış tokluk değerlerinin ZrO_2 matrisinin Y_2O_3 stabilizasyon seviyesine dayanarak 6-11 $MPa.m^{1/2}$ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Tokluğun başlangıç toz karışımında katkısız ZrO_2 ile 3Y-ZrO_2'nın karıştırılmasını takiben Y_2O_3 içeriğinin değişmesiyle uygun hale getirilebileceği açıklanmıştır. t-ZrO_2'nın önemli miktarının kırılma yüzeyinde m-ZrO_2'ya dönüştüğü gözlemlenmiş ve t-ZrO_2 dönüşümünün genel olarak ZrO_2 matrisinin toplam itriya stabilizör içeriğindeki azalma ile arttığı görülmüştür. Bu şekildeki deneysel gözlemler, dönüşüm toklaşmasının SPS olmuş ZrO_2 nanokompozitlerde aktif bir toklaştırma mekanizması olduğunu önermektedir. Kritik bir gözlem, yüksek bir dönüşüm-toklaştırması katkısının daha ince (100-300 nm) tetragonal tanelere sahip olan bir ZrO_2 matrisi ile elde edilmesidir. Deneysel gözlemler aynı zamanda ZrO_2/ZrB_2 ara yüzeyinde çatlak çevrinti ayrılması ve ZrB_2 taneleri ile çatlak yön değiştirmesinin her ikisinin de elde edilen tokluğun kazanılmasına katkıda bulunduğunu önermektedir (Basuw ve Venkateswaran, 2006).

ZrO_2-hacimce %30 ZrB_2 kompozitleri geleneksel basınçsız sinterleme yöntemi ile argon atmosferinde 1400 ^oC'de 1 saat için %95'den daha fazla teorik yoğunluğa başarılı bir şekilde yoğunlaştırılmışlardır. Diğer bir gözlem, sinterleme sıcaklığının 1600 ^oC'ye artırılması yoğunlaşma ve özelliklerde önemli bir bozulmaya neden olmasıdır (Mukhopadhyay vd., 2007).

Sinterlenmiş kompozitlerin mikroyapısı daha ince eş eksenli ZrO_2 taneleri (1400-1500 ^oC'de sinterleme sonrasında ~0,4-0,6 µm ve 1600 ^oC'de sinterleme sonrasında 1 µm veya daha büyük) ve daha kaba ZrB_2 taneleri (3-5 µm) ile karakterize edilmiştir (Mukhopadhyay vd., 2007).

İndentasyon verisinin kritik analizi çatlakların palmqvist pattern şeklinde oluşan çatlak izleri ile oluştuğunu göstermiştir. Tokluk denklemlerinin dikkatli kullanımına dayanarak, yüksek indentasyon tokluğu (14 $MPa.m^{1/2}$ üzeri) basınçsız sinterlenmiş kompozitlerde elde edilmiştir. Tokluğun t-ZrO_2 dönüşümü ile oldukça iyi bir korelasyona sahip olduğu bulunmuş ve itriya stabilizasyon seviyesi ile proses parametrelerinin kontrol edilmesi ile düzenlenebileceği bildirilmiştir. Bununla birlikte, kompozitlerin sertlik değerlerinin orta seviyede (~12-13 GPa) kaldığı açıklanmıştır (Mukhopadhyay vd., 2007).

Kompozitlerin parlatılmış ve kırılmış yüzeylerinden elde edilen sistematik XRD analizi artakalan t-ZrO_2'nın kırılma çatlak ilerlemesi esnasında önemli oranda dönüşebildiğini doğrulamıştır. Bu şekildeki gözlem, basınçsız sinterlenmiş kompozitlerde aktif bir toklaştırma mekanizması olarak dönüşüm toklaştırmasının açık delilini sunmaktadır (Mukhopadhyay vd., 2007).

ZrB_2 içeren Y-TZP kompozitleri bir argon atmosferi altında basınçsız sinterlenmişlerdir. Sinterlenmiş kompozitlerin faz analizi, sinterleme sıcaklığından soğuma esnasında tetragonal simetriden monoklinik faza bir faz dönüşümünün gerçekleştiğini göstermiştir. Bu etki artan ZrB_2 içeriği ile daha belirgin hale gelmiştir. Yapı içerisinde monoklinik fazın bulunması kompozit bünye için daha düşük bir yoğunlaşma ve sinterlennmiş kompozitlerin daha düşük mekanik özellikleri ile sonuçlanmıştır. Yine de, kompozitin mekanik özelliklerinin artan sinterleme sıcaklığı ile iyileştiği bulunmuştur. Ağırlıkça %25'den daha fazla ZrB_2 ilavesinin Y-TZP kompozitlerinin yoğunlaşmasında yararlı olmadığı belirlenmiştir (Amiriyan vd., 2013).

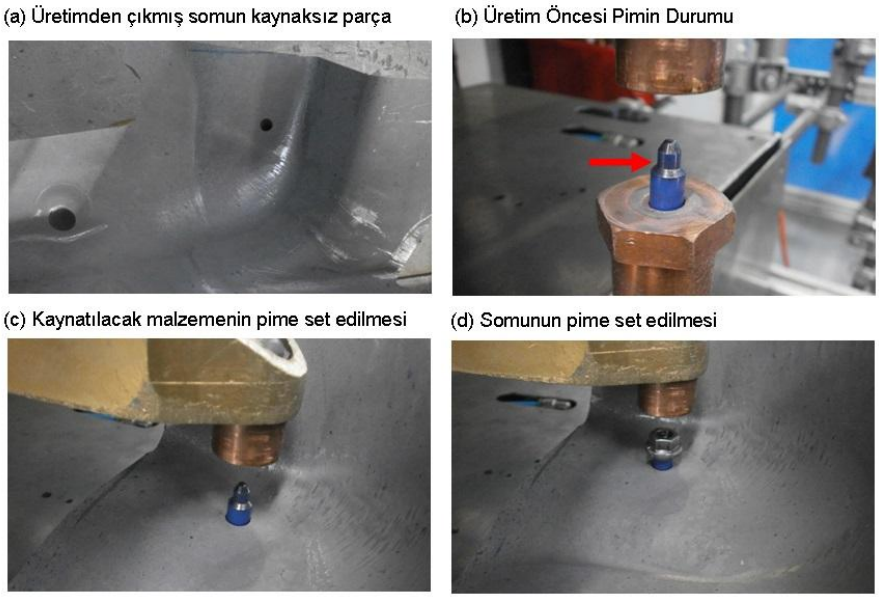
ZrB_2 içeren YSZ matris kompozitler yaklaşık monolitik olanlardan neredeyse sırasıyla %37 ve %26 daha yüksek sertlik (265 GPa) ve kırılma tokluğu 8,6 $MPa.m^{1/2}$ değerleri ile başarılı bir şekilde üretilmişlerdir. Faz dönüşüm toklaşması ve çatlak yön değişim gibi mekanizmaların kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileşmesinde önemli bir katkıya sahip

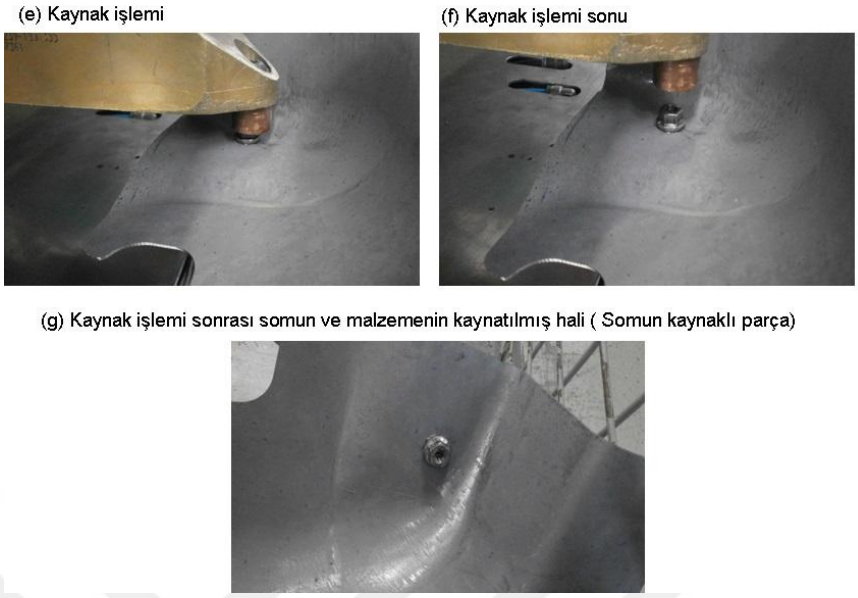
olduğu bildirilmiştir. Elektriksel özellikler açından bakıldığında, ağırlıkça %10-25 ZrB_2 içeren numunelerin elektrik iletken oldukları belirlenmiştir. Bu kompozit malzemelerin, yüksek sıcaklık, korozyon ve radyasyon çevrelerinde ve uzay araştırmalarında kullanılabilecek yeni elektriksel iletken malzemeler olarak dikkat çekici oldukları açıklanmıştır (Chewa vd., 2014).

ZrO_2-ZrB_2 kompozitleri üzerine gerçekleştirilen daha önceki çalışmalar değerlendirildiğinde (Bakshi vd., 2006; Kelvin Chewa vd., 2014) bu kompozitlerin farklı sinterleme teknikleri kullanılarak yüksek mekanik ve elektriksel özellikler gösterir bir şekilde üretilebildikleri özetle açıklanmıştır. Ancak bu çalışmalardan görüleceği üzere, şu an literatürde bu kompozit malzemelerden spesifik olarak özel bir uygulama alanı için bir ürün yapmaya yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla, bu tezin özgün yönlerinden birisi de literatür de ilk kez ZrO_2-ZrB_2 kompozitlerini otomotiv sektöründe merkezleme somun pimi uygulamalarına yönelik olarak, son-ürün formatında geliştirmektir.

1.5. Otomotiv İmalat Sektöründe Merkezleme Somun Pimi

ZrO_2 son yıllarda sahip olduğu bu üstün özelliklerinden dolayı otomotiv imalat sektöründe kaynaklama işleminde seramik bazlı merkezleme somun pimi olarak çok yeni bir uygulama alanında kullanılmaktadır (Wampers, 2008). Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır (http://www.doceram.com). Merkezleme somun pimleri otomotiv sektöründe bağlantı elamanı olarak kullanılan somunların levha şeklindeki metal parçalara kaynaklanmasını sağlamaktadır. Şekil 1.7 (a-g)'de ülkemizde otomotiv imalat sektöründe faaliyet gösteren bir kuruluşun üretim hattında ZrO_2 bazlı seramik merkezleme somun pimlerinin kullanımı gösterilmektedir.





Şekil 1.7 (a-g) ZrO_2 bazlı seramik merkezleme somun pimlerinin otomotiv sektöründe metal levha ile somunların kaynaklanmasında kullanımı.

Ancak ülkemiz otomotiv imalat sektörü ve yan sanayisinde kullanılan ZrO_2 bazlı seramik merkezleme somun pimleri yurtdışından ithal edilmektedir. Metal esaslı merkezleme somun pimleri piyasadan kolaylıkla temin edilebilmeleri ve fiyatlarının ucuz olması nedeniyle ülkemizde daha çok kullanılmaktadır. Bu pimlerden en yaygın olanlardan birisi bronz alaşımıdır (Raghavan ve Krishnaswamy, 2001).

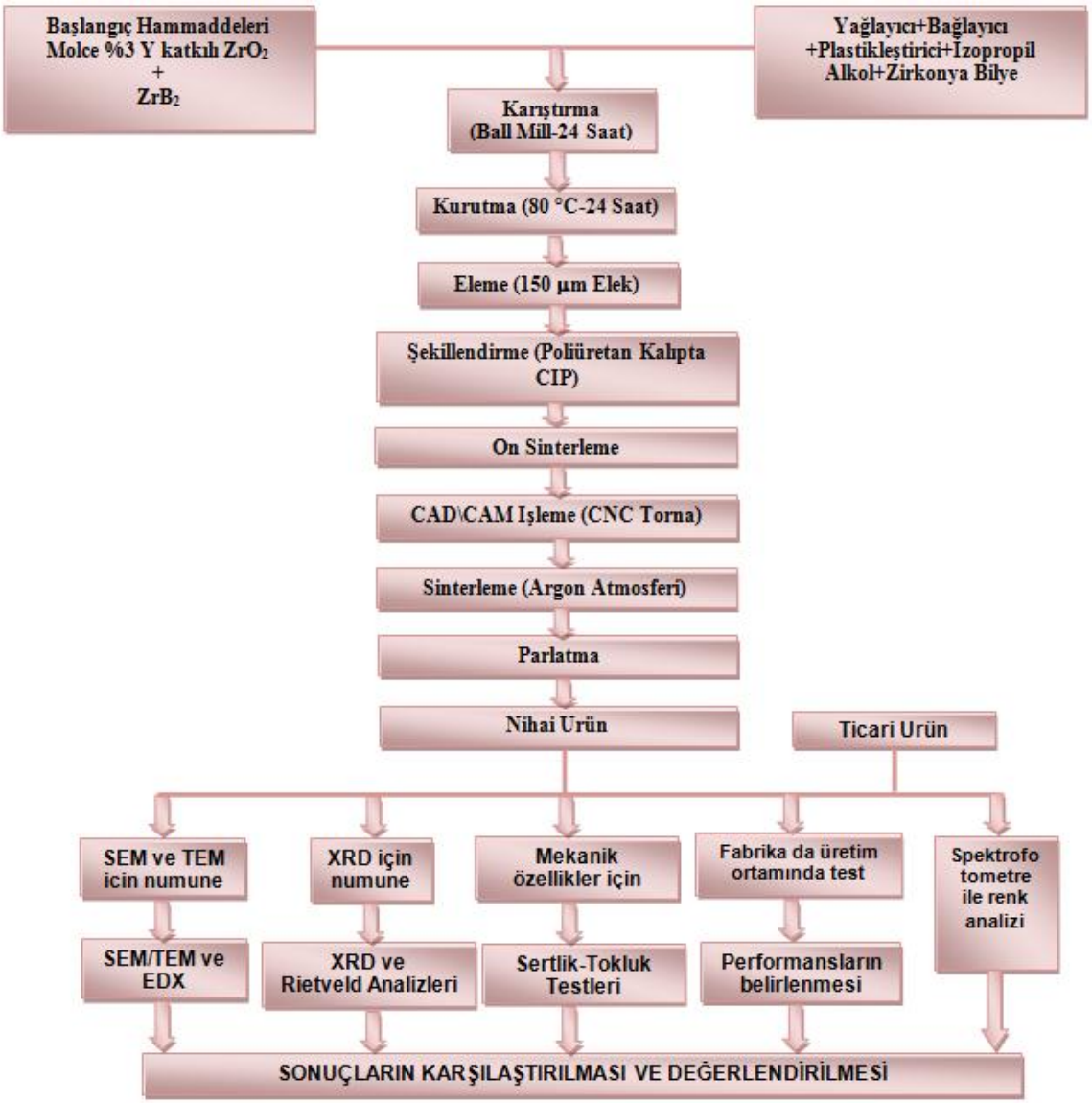
. Seramiklere göre metallerin kullanım ömürlerinin oldukça kısa olması, çabuk aşınması ve kaynaklama işlemi esnasında metal levhaya yapışma gibi temel sorunlar göstermeleri sebebiyle, bu pimlerin yerine sektörde artık seramik-esaslı merkezleme somun pimleri tercih edilmektedir. Alternatif malzeme olarak dış yüzeyinin yalıtkan bir seramikle (titanyum-karbo-nitrür [TiCN]) kaplandığı metal-esaslı merkezleme somun pimleri de piyasada mevcuttur, fakat TiCN kaplı metal merkezleme somun pimlerinde aşınma problemlerinin devam etmesi ve kaplama süreç maliyetlerinin ayrıca yüksek olması pazarda tamamen seramik-esaslı pimlere yönelimi sağlamıştır (Hampshire, 2007). Sektörde şu an kullanılan seramik-esaslı merkezleme somun pimlerinden bir tanesi alümina (Al_2O_3)'dır. Ancak Al_2O_3'ün oda sıcaklığında bronz alaşımının yaklaşık yarısı kadar kırılma mukavemeti değerine sahip olması yüksek miktarlarda kullanımını sınırlamaktadır (http://www.doceram.com). Bununla birlikte kullanılan diğer bir seramik esaslı merkezleme somun pimi ise Si_3N_4 (silisyum nitrür)'dür, lakin Si_3N_4'ün kaynaklama esnasında ortaya çıkan yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla oksitlenmesi bu malzemenin kullanımını sınırlayan en önemli dezavantajdır (Hampshire, 2007).

Bu noktada, ZrO_2 bazlı seramik merkezleme somun pimleri yüksek aşınma direnci, şekil kararlılığı, yapışmama özelliği, elektriksel yalıtkanlık, yaklaşık 1000 °C'ye kadar çalışabilme, yüksek eğilme/kırılma mukavemeti ve termal şok direnci ve metallere göre 40–50 kat daha fazla kullanım ömrü gibi özeliklerinden dolayı marketin lider malzemesidir. Ancak ülkemizde seramik-esaslı merkezleme somun pimi üretimi yoktur. Seramik-esaslı kaynak pimleri Türkiye Otomotiv İmalat Sektörü ve Yan Sanayisi'nin yanı sıra ülkemizde beyaz eşya üretimi gerçekleştiren ve buna bağlı imalat yapan yan sanayi kuruluşlarında da kullanım alanı bulmaktadır. Bu noktada seramik-esaslı merkezleme somun pimlerinin ülkemizde oldukça büyük bir kullanım pazarına sahip olduğu görülebilmektedir. Ne var ki ülkemizdeki otomotiv sektörü ve yan sanayisinin ihtiyaç duyduğu seramik-esaslı merkezleme somun pimleri yurtdışından oldukça yüksek fiyatlarla ithal edilmektedir.

Bu tez kapsamında yeni bir ileri teknoloji ürünü olarak seramik-kompozit esaslı (ZrO_2-ZrB_2) merkezleme somun pimlerinin üretilmesi hedeflenmiştir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Merkezleme Somun Pim Üretim Prosesi



Şekil 2.1. Merkezleme somun pimlerin deneysel çalışmaları için tezde izlenen adımlar ve uygulanan analiz teknikleri.

2.1.1. Yığın hazırlama, karıştırma ve kurutma süreci

Merkezleme somun pimlerinin yığın hazırlanmasında öncelikle hammadde kaynağı olarak Tosoh firmasından temin edilmiş %3 mol itriya ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (3Y-ZrO_2) tozları kullanılmıştır. Sonrasında, katkı olarak ağırlıkça %1, %5, %10, %15, %20,

%25 ve %30 oranlarında zirkonyum diborür (ZrB_2) sisteme ilave edilmiştir. Burada, katkılama işleminde kullanılan ticari ZrB_2 tozu ise HC Starck firmasından alınmıştır. ZrB_2'ün spesifik toz özelliklerine bakıldığında; ortalama tane boyutunun (DV50) 5 µm civarında olduğu ve %99 oranında ise yüksek saflık içerdiği söylenebilmektedir.

Ürünlerin işleme esnasında yüksek yaş mukavemet sergileyebilmeleri için sinterleme öncesi belirlenen miktarlar da bağlayıcı, plastikleştirici ve yağlayıcı katkı maddeleri eklenmiştir (Çizelge 2.1.).

Çizelge 2.1. Ürünlere eklenen ağırlıkça % ZrB_2 ve polimerik katkı miktarları.

Numune Kodu	Şekillendirme katkıları				
	Katkı 1 (Ağırlıkça %)	Katkı 2 (Ağırlıkça %)	Katkı 2 (Ağırlıkça %)	Katkı 3 (Ağırlıkça %)	Katkı 4 (Ağırlıkça %)
Kompozisyon-1	% 88 ZrO_2	% 0 ZrB_2	% 3 Butvar B-90	% 4 PEG	% 5 Selosol
Kompozisyon-2	% 87 ZrO_2	% 1 ZrB_2	% 3 Butvar B-90	% 4 PEG	% 5 Selosol
Kompozisyon-3	% 83 ZrO_2	% 5 ZrB_2	% 3 Butvar B-90	% 4 PEG	% 5 Selosol
Kompozisyon-4	% 78 ZrO_2	% 10 ZrB_2	% 3 Butvar B-90	% 4 PEG	% 5 Selosol
Kompozisyon-5	% 73 ZrO_2	% 15 ZrB_2	% 3 Butvar B-90	% 4 PEG	% 5 Selosol
Kompozisyon-6	% 68 ZrO_2	% 20 ZrB_2	% 3 Butvar B-90	% 4 PEG	% 5 Selosol
Kompozisyon-7	% 63 ZrO_2	% 25 ZrB_2	% 3 Butvar B-90	% 4 PEG	% 5 Selosol
Kompozisyon-8	% 58 ZrO_2	% 30 ZrB_2	% 3 Butvar B-90	% 4 PEG	% 5 Selosol

Toplamda 50 gram olarak hazırlanan bileşimler belirlenen ZrB_2 ilave oranlarında katkılama yapılarak plastik değirmen kabına eklenmiştir. 50 gram toz için; çapları 3-8 mm arasında değişen ZrO_2 bilye ve 50 ml izopropil alkol ilave edilmiştir. Her bir bileşimdeki katkılı merkezleme pimini üretmek için (50 gram toz esas alınarak) farklı değirmen kapları kullanılmıştır. Karışımın homojen hale gelmesi için bilyeli değirmende 36 saat 120 devir/dakika hız ile karıştırılmıştır. 36 saat sonrası karışımlar 125 mikronluk elekten cam beherlere süzülmüştür. Karışım beher içerisinde 80 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat bekletilerek karışımdaki izopropil alkol uzaklaştırılmıştır. Etüv sonrası kuruyarak plakamsı hale gelen karışım, ZrO_2'dan yapılmış iç hazne ve öğütme başlığına sahip otomatik havanda 15 dakika öğütüldükten sonra toz

haline getirilmiştir. Daha sonra toz karışım 63 µm'lik elekten elenerek tartım kabına alınmıştır. Sonrasında, ağırlıkça % 3 Butvar B-90, % 4 PEG ve % 5 Selesol polimerik katkıları eklenmiş ve homojen karışım sağlanana kadar karıştırılmıştır. Karıştırıldıktan sonra 80 °C sıcaklıktaki etüvde 6 saat bekletilmiştir. Etüv sonrası, sonradan katılan polimer bazlı katkıların topaklaşmasını önlemek ve homojen dağılım yapmak için otomatik agat havanda 15 dakika karıştırılmıştır. Yapılan işlemler sonrası başlangıç tozlarının granül özelliği bozulduğu için yeniden indirect granülleştirme işlemi yapılmıştır. Bu işlem, tozların fırça yardımı ile 125 mikron elekten geçirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Elekten geçen tozlar paketlenerek şekillendirme işlemine hazır hale gelmiştir.

2.1.2. ZrO_2-ZrB_2 kompozit yığın tozlarının şekillendirilmesi

Homojen tane boyutuna sahip kuru yığının işleme için gerekli olan mukavemetin elde edilebileceği, her yönden basınç uygulama imkanı sağlayan soğuk izostatik pres (CIP:Cold Isostatic Press) yöntemi kullanılmıştır (Şekil 2.2).

Bu yöntem için gerekli olan, istenilen şekli alabilmesi ve dışarıdan uygulanan basıncı numuneye ileterek mukavemetli bir malzeme elde edebilmek için nihai ürün boyut ve şekillerine uygun ürettirilen poliüretan kalıplar kullanılmıştır (Şekil 2.3).

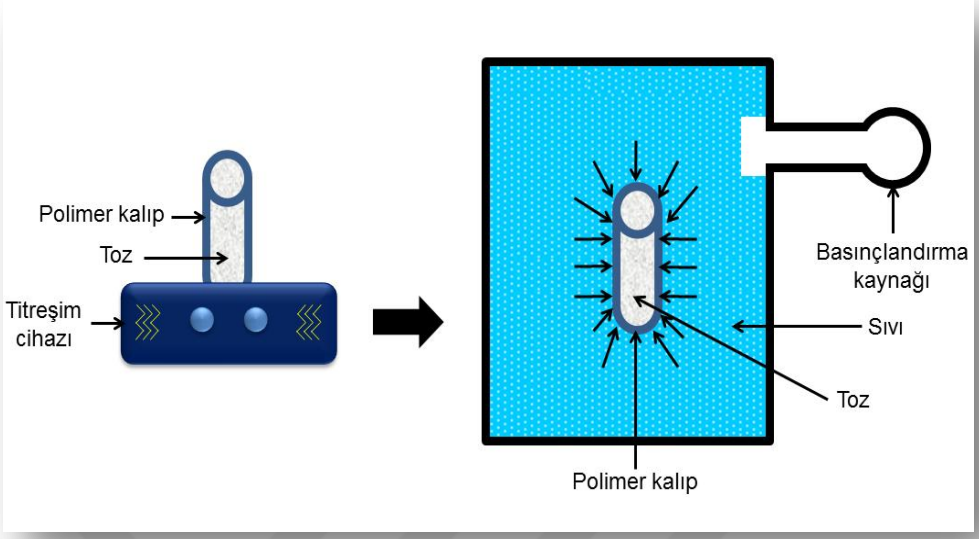
Poliüretan kalıplara doldurulan ZrO_2-ZrB_2 karışım tozlarının homojen dağılımı ve miktarı, ham ürünün mukavemet ve yoğunluğunu etkilediği için tozlar poliüretan kalıplara, titreşim cihazı kullanılarak doldurulmuştur (Şekil 2.4).

İçi katkılı ZrO_2-ZrB_2 karışım tozları ile dolu olan poliüretan kalıplar, soğuk izostatik preste basınç uygulayıcı sıvının tozlara karışmaması için, elastik bir kılıf içine konularak presleme haznesine alınmıştır. Presleme işlemi 100-250 MPa basınç altında yapılmış ve silindir bloklar (Şekil 2.5) elde edilmiştir.

Aynı zamanda ZrO_2-ZrB_2 karışım tozları CIP'te farklı basınç değerlerinde şekillendirilerek, şekillendirme basıncının yaş bünyelerin (green body) yoğunluğu üzerine etkisi de belirlenmiştir.

Şekil 2.2. Şekillendirme için kullanılan soğuk izostatik pres (CIP).

Şekil 2.3. Şekillendirme için kullanılan poliüretan kalıplar.



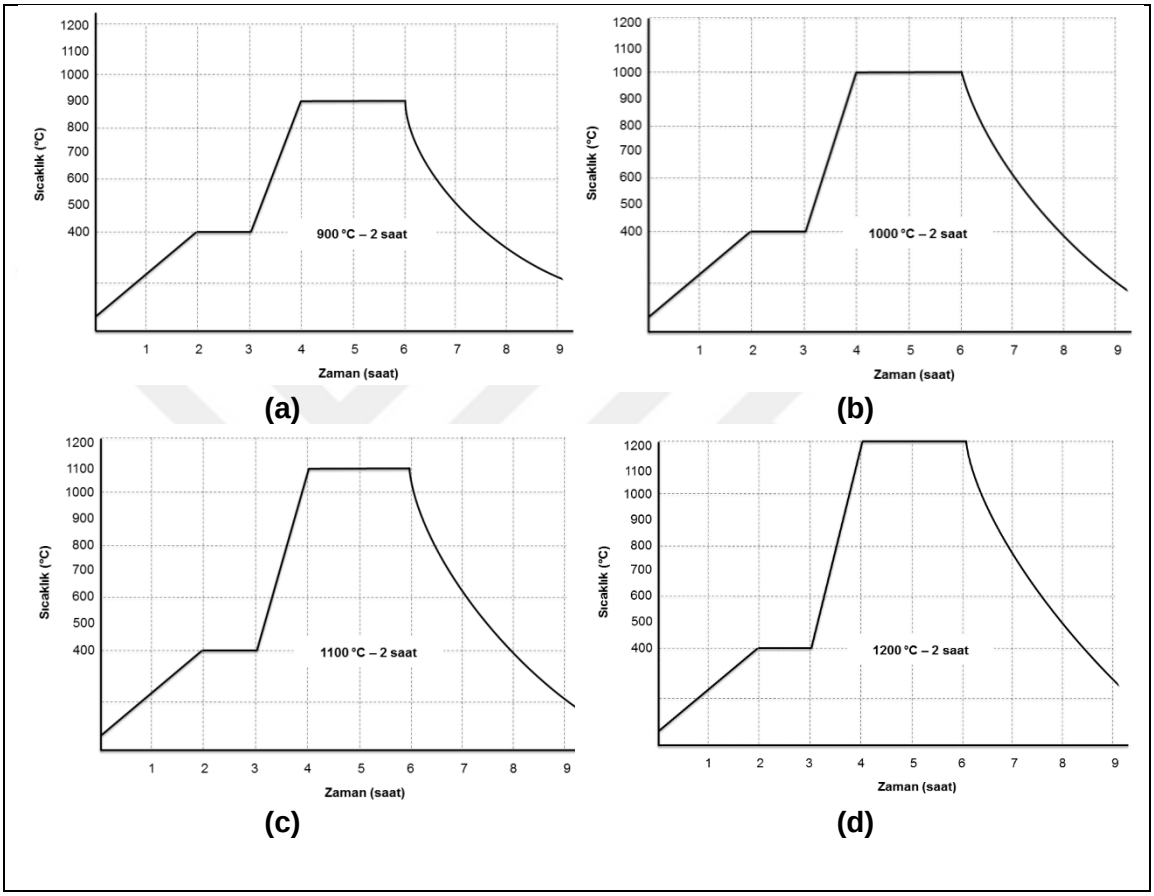
Şekil 2.4. Titreşim mekanizması ve soğuk izostatik presleme işleminin şematik gösterimi.

Şekil 2.5. Şekillendirme sonrası elde edilen silindir bloklar.

2.1.3. Silindir blokların ön-sinterlenmesi

Şekillendirilen silindirik haldeki ZrO_2-ZrB_2 toz karışımlarından elde edilen kompozit bloklarının işleme esnasında mukavemetli olabilmesi için ön-sinterleme işlemi uygulanmıştır. Ön-sinterleme esnasında ZrB_2 katkısının yapısal kararlılığını koruması ve oksitlenmemesi için bu işlem atmosfer kontrollü tüp fırın kullanılarak argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Burada, sinterleme öncesi DTA-TG analizleri sonucu belirlenen sıcaklıkta bağlayıcı uzaklaştırılmıştır.

Şekil 2.6'da farklı sıcaklıklarda yapılan ön-sinterleme çalışmalarının ısıl rejim grafikleri verilmiştir. Bu sayede işleme esnasında geçen süre boyunca blokların kırılmaya karşı direnç göstermesi ve işleme sonrası kolay bir şekilde ürün alınabilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 2.6.Farklı sıcaklıklarda 2 saat bekleme süresiyle ön sinterlemenin ısıl rejim grafikleri **(a)** 900 °C **(b)** 1000 °C **(c)** 1100 °C **(d)** 1200 °C.

Ön sinterleme işleminde ilk aşamada 2 saat sürede 400 °C sıcaklığa çıkılır ve bu sıcaklıkta 1 saat beklenilerek yapıda bulunan bağlayıcının uzaklaşması sağlanır bağlayıcı uzaklaştırma aşamasından sonra 1 saat sürede ön sinterleme sıcaklığına çıkılır ve 2 saat boyunca bekletilir. Ön sinterleme sonucunda bloklar işlenmek için gerekli ön mukavemet ve yoğunluğa ulaşmış durumdadır.

2.1.4. Blokların işlenmesi (CNC-CAD/CAM işleme)

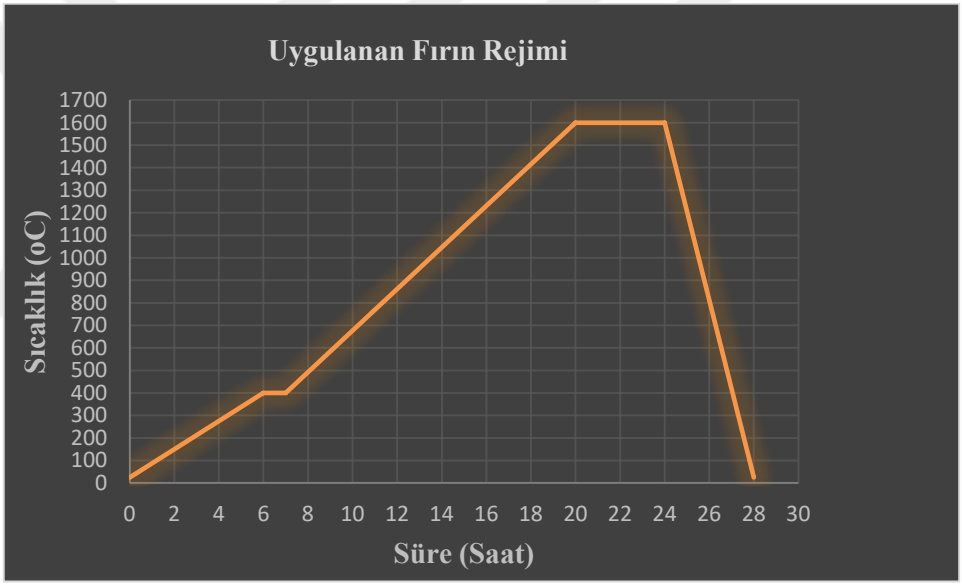
Farklı % bileşimlerinde ZrB_2 ile katkılanmış ve farklı sıcaklıklarda ön sinterleme yapılmış numuneler CNC torna ile daha önceden belirlenen şekil ve ebatlara göre işlenmiştir. CNC ile işleme esnasında blokların kırılmaması ve yüzey kalitesi için gerekli süreç optimizasyon parametreleri incelenmiş, işleme için gereken en uygun bileşen ve sıcaklık değeri belirlenmiştir. Şekil 2.7'de işleme sonrası elde edilen ham ZrO_2-ZrB_2 merkezleme somun pimleri gösterilmektedir.

Şekil 2.7. CNC-CAD/CAM işleme sonrası elde edilen ham (green body) ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimleri.

2.1.5. Sinterleme

İşleme sonrası elde edilen ham ZrO_2-ZrB_2 merkezleme somun pimleri 1500-1600 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile sinterlenmek suretiyle nihai özelliklerinin kazananımı sağlanmıştır. Burada optimum sinterleme sıcaklığının belirlenmesinde daha önce gerçekleştirilen konu ile ilgili çalışmalardan yararlanılmıştır (Bakshi vd., 2006; Kelvin Chewa vd., 2014). Şekil 2.8'de tez kapsamında gerçekleştirilen sinterleme çalışmasının ısıl rejim grafiği sunulmuştur. Ham bünye içerisindeki polimerik katkı kalıntıları da göz önünde bulundurularak 400 °C'de tekrardan 1 saat bekleme yapılmıştır. İşleme sonrası elde edilen ham ürünlerin sinterleme süreci, ön-sinterleme çalışmalarında yapıldığı gibi Şekil 2.9'da gösterilen gaz atmosferli fırında ve argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme esnasında gaz akış miktarı 1,5 litre/dk olarak ayarlanmıştır.

Sinterlemenin sorunsuz ve verimli gerçekleşebilmesi için, bu tez öncesi gerçekleştirilen argon atmosferinde %3 mol Y-TZP tozlarından üretilmiş blokların sıcaklık-yoğunluk ilişkisinin belirlenmesi ve optimizasyonunu içeren ön-çalışmalardan edinilen verilere dayanarak, CNC işleme sonrası ürün niteliğindeki pimlerin argon atmosferinden etkilenmemesi için fırında gaz-girişinin olduğu kısma hatalı olan pimler konulmuştur. Atmosfer kontrollü tüp fırın kullanıldığından dolayı fırının gerçek sıcaklık bölgesinin kısa olması ve her bir ürünün eşit sıcaklık görebilmesi için çalışma, Şekil 2.10 ve Şekil 2.11'de görüldüğü gibi 3'er adet pimin sinterlenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi esnasında yüksek sıcaklıklara dayanıklı bir refrakter altlık kullanılmış ve pimlerin fırın içerisine yerleşimi Şekil 2.12'de gösterildiği gibi yapılmıştır.



Şekil 2.8. ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerine uygulanan sinterleme ısıl rejim grafiği.

Şekil 2.9. Sinterleme sürecinde kullanılan gaz atmosferli tüp fırın.

Şekil 2.10. Yaş haldeki sinterlenmemiş ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimleri.

Şekil 2.11. Sinterleme sonrası elde edilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimleri.

Şekil 2.12. ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin sinterleme işlemi için fırın içerisine yerleşimi.

2.1.6. Yüzey işlemleri (Parlatma)

Sinterleme sonrası elde edilen merkezleme somun pimleri Şekil 2.13'de görüldüğü gibi pürüzlü ve mat bir görünüme sahiptir. Pimlerin yüzey pürüzsüzlüğü kazanması ve CNC tornada meydana gelen işleme hatalarının minimuma indirilmesi için yüzey parlatma işlemi yapılmıştır. Ürünlerin parlatılmasında çeşitli tane boyutuna sahip silisyum karbür (SiC) kâğıt zımparalar kullanılmıştır. Şekil 2.14'de parlatma işlemi tamamlanmış nihai son ürün haline gelen ZrO_2-

ZrB_2 merkezleme somun pimleri gösterilmektedir. Ayrıca ticari seramik pim ile karşılaştırıldığı zaman yüzey kalitesinin beklenen yüzey özelliklerini sağladığı görülmüştür (Şekil 2.15).

Şekil 2.13. Sinterleme sonrası elde edilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin yüzey görüntüleri.

Şekil 2.14. Yüzey işlemleri sonrası elde edilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin yüzey kaliteleri.

Şekil 2.15. Yüzey işlemleri sonrası elde edilen nihai ürünün (ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimi-siyah renk) ticari seramik pim (mavi renk) ile yüzey özelliklerinin karşılaştırılması.

2.2. Uygulanan Test ve Analiz Teknikleri

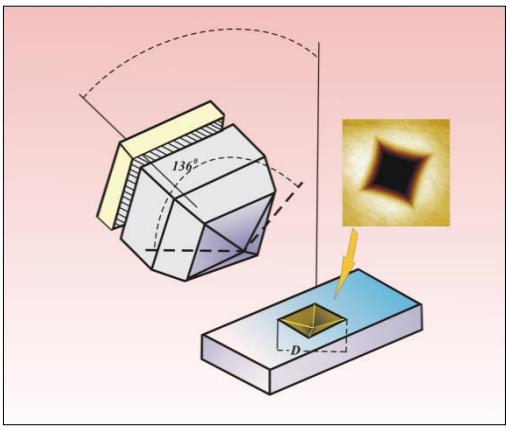
2.2.1. Merkezleme somun pimi yoğunluk ölçümü

Seramik-kompozit merkezleme somun pimlerinin yoğunlukları Arşimet Prensibi Denklem 2.1 ile belirlenmiştir. Yoğunluk ölçümü yapılacak 3 mm kalınlığında kesilerek hazırlanmış 10 adet pim parçası 24 saat saf su içerisinde bekletilmiş ve 2 saat kaynatılmıştır. Bu işlem ile gözeneklerdeki havanın çıkarılması ve yerlerinin su ile dolması sağlanmıştır. Kaynatılan numuneler soğuduktan sonra su içerisindeki ağırlıkları (W_3) Arşimet terazisi kullanılarak belirlenmiştir. Daha sonra numunelerin yüzeyi nemli bez ile silinerek yaş ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir (W2). Son aşamada etüvde 110 °C'de kurutulan numunelerin kuru ağırlıkları (W1) hassas terazide tartılarak belirlenmiştir.

$$\rho = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \cdot \rho_w \tag{2.1}$$

Sertlik ve tokluk ölçümleri

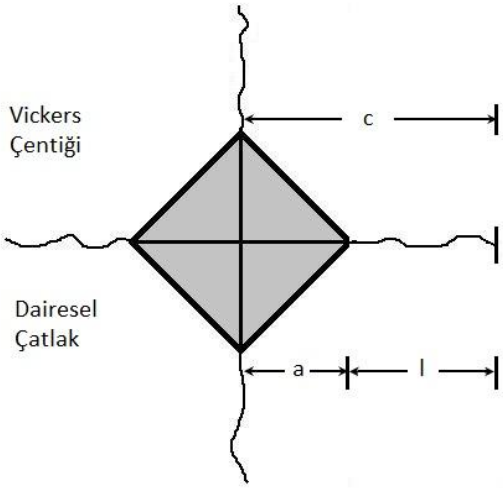
Sertlik değerleri Emco Test M1C 010 cihazı kullanılarak Vickers çentik metodu Denklem 2.2 ile belirlenmiştir. Ölçümü yapılacak numuneler kesilip yüzeyleri parlatılarak pürüzsüz hale getirilmiş ve 30 kg yük altında (HV30) sertlik değerleri ölçülmüştür (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Belirli bir yükle malzeme yüzeyine batırılan uç'un oluşturduğu dikdörtgen iz.

$$HV = 1{,}854 \,.\, \frac{P}{d^2} \tag{2.2}$$

Tokluk değerleri ise çentik kenarlarında (Şekil 2.17) oluşan mikro çatlakların boyları ölçülerek Niihara Formülü (Denklem 2.3) ile hesaplanmıştır.



Şekil 2.17. Vickers sertliği ve çatlak oluşumu.

$$K\imath c = 0{,}018 \,.\, H \,.\, a^{\frac{1}{2}} \,.\, \left(\frac{E}{H}\right)^{0{,}4} .\left(\frac{a}{c}1\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{2.3}$$

2.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) faz analizi

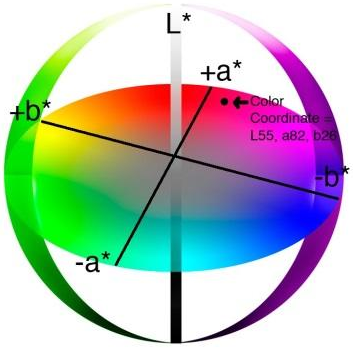
Pelet halinde üretilen sinterlenmiş yığınsal numuneler ve merkezleme somun pimleri PanAnlytical Empyrean ve Rigaku Miniflex marka X-ışınları cihazları kullanılarak 2°/dk tarama hızı ile XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Empyrean cihazı yazılım programıyla yapılan Rietveld analizi sonrasında kafes parametreleri hesaplanmıştır. XRD analizi öncesi analizin güvenilir sonuç verebilmesi için üründen 4-5 mm kalınlığında kesit alınarak parlatılmış, pürüzsüz bir yüzey elde edilmiş ve analiz bu yüzeyi kullanılarak yapılmıştır.

2.2.3. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TG) ölçümleri

STA 409 PG Simultane Termal Analiz Cihazı ile termal analiz ölçümlerinde numuneler platinyum krozede 10 K min^{-1} ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Numunelere ait ağırlık kayıpları ve muhtemel reaksiyon sıcaklıkları belirlenmiştir.

2.2.4. Spektrofotometre ile L, a, b Testi

CIE Lab koordinatları, kalorimetre kullanılarak numunelerin renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) tarafından geliştirilen L*,a*,b* olarak adlandırılan renklerin zıtlığı ölçüm yöntemi kullanılmaktadır. Şekil 2.18'de CIE Lab renk uzayı gösterilmiştir. Renk ölçümleri Conica Minolta CM-2300D marka ve model renk ölçüm kalorimetresi ile yapılmıştır.



Şekil 2.18. CIE Lab renk uzayı.

2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı x-ışınları spektrometre (EDX) analizleri

Bu çalışmada ZrB_2 tozları ve sinterlenmiş ZrO_2-ZrB_2 kompozit numunelere ait mikroyapı görüntüleri DPÜ-İLTEM bünyesinde bulunan FEI NovaNano SEM650 ve EDAX

Tridient kimyasal analiz ünitesine sahip cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Burada temel prensip, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanarak, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun dedektörlerle toplanması ve gelen sinyallerin dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmesi ilkesine dayanmaktadır. Bu çalışmada, temel olarak 5-30 keV arasındaki hızlandırma voltajlarında çalışılarak geri yansıyan elektron (BSE) ve ikincil elektron (SE) görüntüleme teknikleri yüksek vakum ve numunenin kaplanmasına gerek duyulmayan düşük vakum şartlarında incelenmiştir. Temel kimyasal analiz tekniği olarak enerji saçınımlı x-ışını (EDX) spektroskopisi ilgilenilen elementlerin saptanması için kullanılmıştır.

2.2.6. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işınları Spektrometre (EDX) Analizleri

Ticari merkezleme somun pimlerinin nano boyuttaki içyapı incelemeleri FEI Themis 300 kV marka ve model TEM ile incelenmiştir. Pimlerden elektron şeffaf TEM numune hazırlaması, istenilen herhangi bir özel bölgeden mikron boyutunda numune hazırlanmasına olanak veren odaklama iyon demeti (FIB) tekniği kullanılarak İhsan Doğramacı Bilkent Üniversitesi Ulusal Nano Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesinde bulunan FEI-Nova 600 NanoLab DualBeam marka ve model cihaz yardımı ile hazırlanmıştır. Pimlerin genel mikroyapı incelemeleri için aydınlık alan (BF) TEM görüntülemesi uygulanmıştır. Kimyasal analiz için EDX tekniğinden faydalanılmıştır.

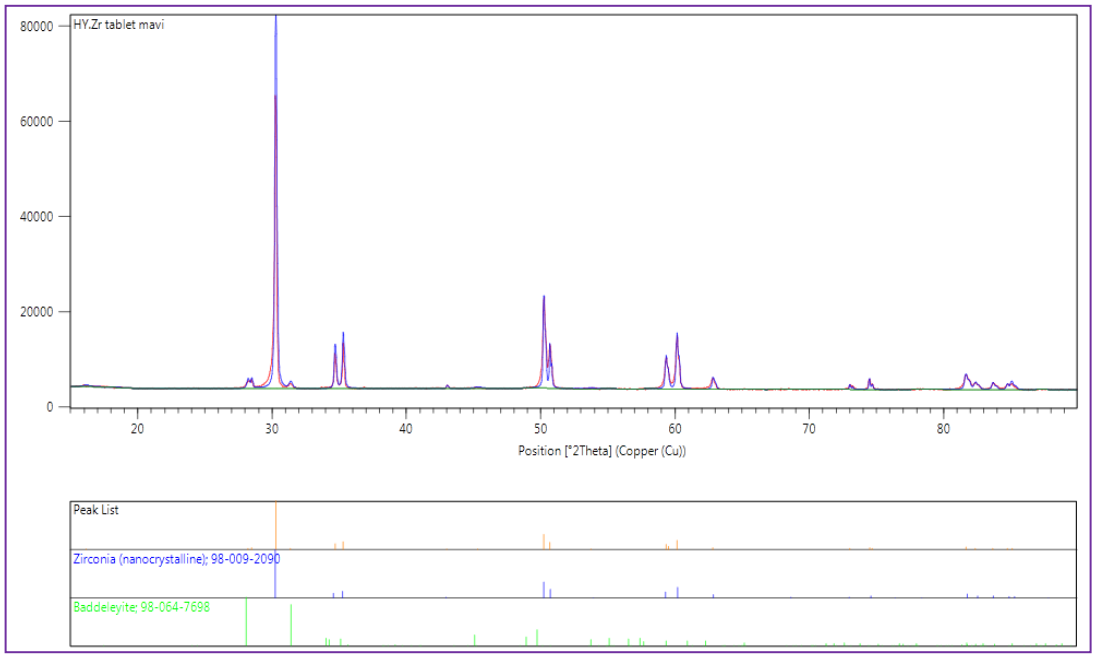
3. SONUÇLAR (BULGULAR)

3.1. Ticari Seramik Merkezleme Somun Pimleri Üzerine Yapılan Tersine Mühendislik Çalışmaları

3.1.1. Ticari seramik merkezleme somun pimlerin x-ışınları kırınımı (XRD) ile faz analizi

Avrupa ve Türkiye pazarının çoğunluğuna hâkim, yaygın olarak kullanılan ve yüksek mekaniksel özelliklere sahip mavi renkli seramik esaslı merkezleme somun pimleri öncelikle temin edilmiştir. Tezin bu kademesinde; seramik esaslı olan bu ürününün fiziksel, kimyasal, mekanik ve mikroyapısal olarak tersine mühendislik çalışmaları gerçekleştirilerek, bu tez kapsamında üretilecek olan ZrO_2-ZrB_2 kompozit numuneleri için bir yardımcı veri topluluğu oluşturulmuştur.

Seramik esaslı kaynak pimlerinin faz analizlerinin belirlenmesinde X-ışınları kırınımı tekniği uygulanmıştır. XRD analizi öncesi analizin güvenilir sonuç verebilmesi için üründen 4-5 mm kalınlığında kesit alınarak parlatılmış, pürüzsüz bir yüzey elde edilmiş ve analiz bu yüzeyi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.1'de seramik pim ürünün XRD faz analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 3.1. Seramik merkezleme somun piminin XRD faz analiz sonucu.

Ürünün 2θ= 15 – 90 dereceleri arasında yapılan XRD faz analiz sonuçlarına göre 2θ (2 teta); 30, 35.5, 36.5, 50.2, 50.7, 59.2, 59.3, 60.2, 63, 73, 74.8, 81.8 derecelerde elde edilen piklerden ürünün baskın fazının tetragonal zirkonyum oksit olduğu görülmüştür. Aynı zamanda 2θ; 28, 31.5, 45, 59.3, 84, 85 derecelerde oluşan piklerden düşük miktarda monoklinik (baddeleyite) fazda zirkonyum oksit içerdiği gözlemlenmektedir.

3.1.2. Ticari seramik pimlerin yoğunluk çalışmaları

Aynı tip ve modeldeki farklı ticari merkezleme somun pimlerinden alınan tartım ve hesaplar sonrası elde edilen yoğunluk değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Seramik merkezleme somun pimlerin yoğunluk değerleri.

Numune	Teorik (g/cm^3)	Yoğunluk g/cm^3	Göreceli Yoğunluk %
Parça 1	**6,00**	5,9772	99,62
Parça 2		5,9724	99,54
Parça 3		5,9796	99,66
Parça 4		5,9892	99,82
Parça 5		5,9892	99,82
Parça 6		5,9952	99,92
Parça 7		5,9940	99,90
Parça 8		5,98,92	99,82
Parça 9		5,9916	99,86
Parça 10		5,9976	99,96
Ortalama Değer		**5,987**	**99,792**

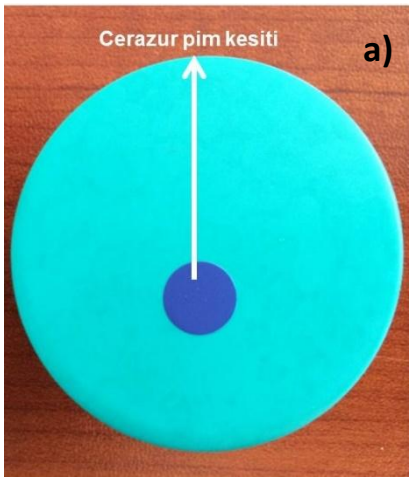
Yoğunluk belirleme çalışmaları sonrası alınan değerlere bakıldığı zaman, 10 farklı üründen alınan ticari seramik pimlerinin % yoğunluk değerlerinin min. % 99.54, max. %99.96 ve ortalama % 99.79 olduğu görülmüştür. Yapılan tersine mühendislik çalışmaları sonrasında, ürünün olması gerektiği gibi %100 yoğunluğa yakın değerlerde olduğu ve yoğunluğun çok az miktarda düşük olmasının sebebinin yüzeydeki açık porlar olabileceği düşünülmüştür.

3.1.3. Ticari seramik pimlerin sertlik ve tokluk çalışması

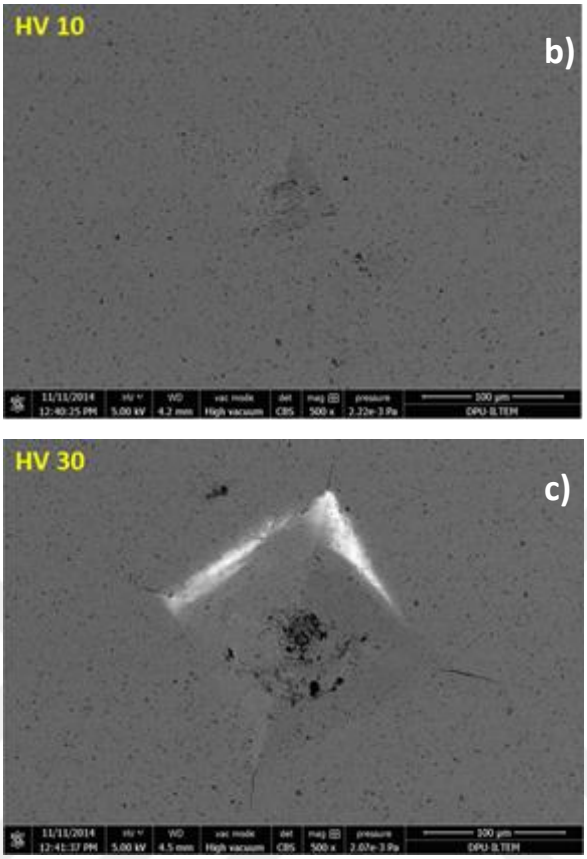
Ticari seramik pimin sertlik ve tokluk çalışmaları yapılmıştır. Sertlik ve tokluk testleri için hazırlanan numune Şekil 3.2 (a)'da, elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2'de, açılan çentiğin SEM görüntüsü ise Şekil 3.2 (b-c)'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Ticari seramik merkezleme somun piminin sertlik ve tokluk değerleri.

Numune Adı	Vickers Sertliği (HV30)	Tokluk ($MPa.m^{1/2}$)
Ticari Merkezleme Somun Pimi	1140	12,3



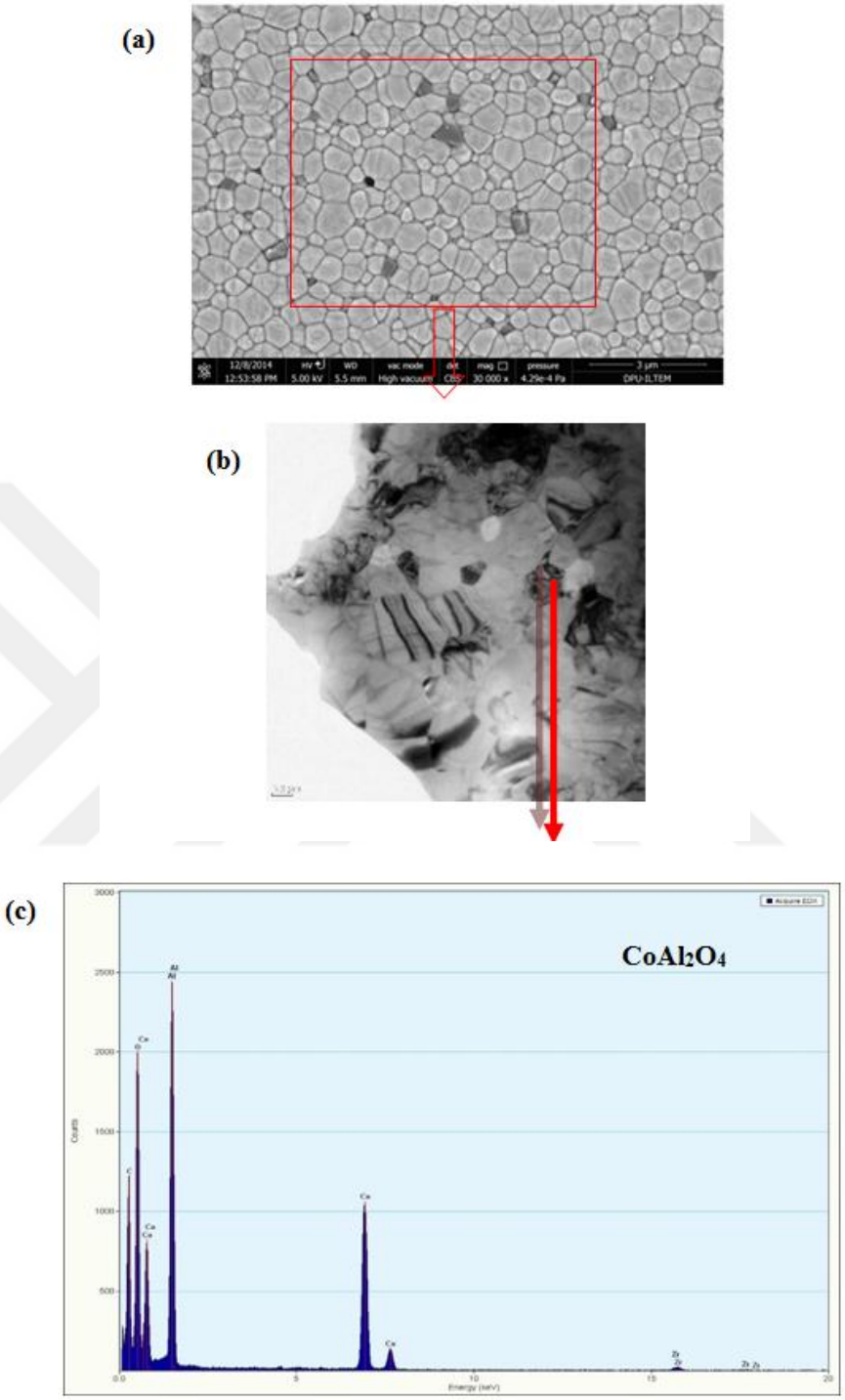
Şekil 3.2. (a) Sertlik ve tokluk testi için hazırlanan numune.



Şekil 3.2. (b-c) Seramik kaynak pimine uygulanan sertlik çentik görüntüsü **(b)** 10 kg yük altında açılan çentik **(c)** 30 kg yük altında açılan çentik görüntüsü.

3.1.4. Ticari seramik pimin SEM/TEM-EDX mikroyapı analizi

Kesilen pim parçaları elmas zımpara ve elmas pasta ile parlatılarak 1400 °C'de 1 saat süre ile ısı işlem uygulanarak termal dağlamaları yapılmıştır. Isıl dağlama işlemi tane sınırlarındaki serbest yüzey enerjisini düşürerek elektron mikroskobu analizi için kaliteli mikro yapı görüntüsü alınmasını sağlamıştır. Şekil 3.3'de ticari seramik merkezleme somun piminin SEM ve TEM/EDX mikroyapı analiz sonuçları verilmiştir.

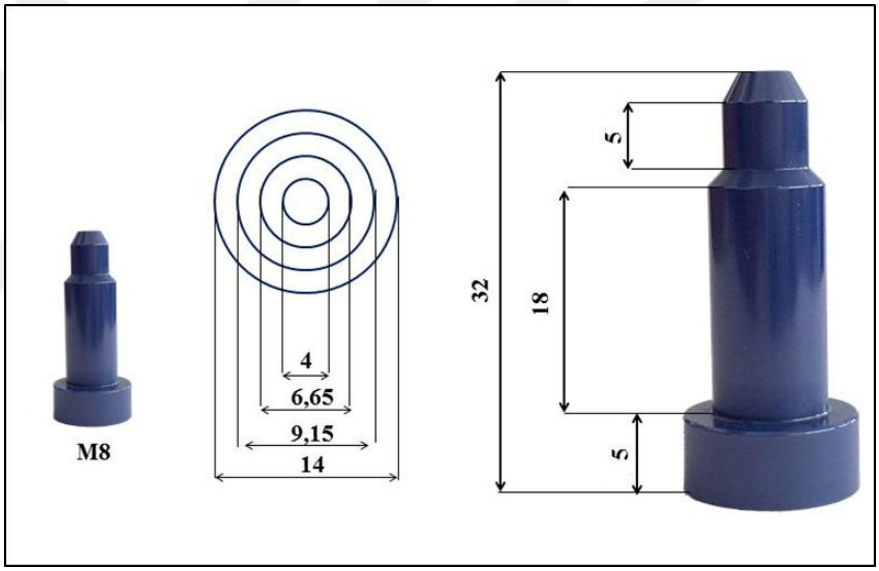


Şekil 3.3. Ticari seramik merkezleme somun pimlerin **(a)** geri yansıyan elektron (BSE) taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikroyapı görüntüsü, **(b)** geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü ve **(c)** enerji saçınımlı X-ışını spektrometre (EDX) analiz spektrumu sonuçları.

Mikroyapı analiz sonuçlarına göre; sinterlenmiş numunelerde taneciklerin mikron-altı (submicron) seviyede ve boyutsal olarak homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir. Numunelerin genel yapısında tane büyümesine (grain growth) ve mikro çatlak oluşumuna rastlanmamıştır. Ayrıca yapılan TEM-EDX çalışmalarında, yapıya mavi renk kazandırmak amacıyla kobalt alüminat ($CoAl_2O_4$) ikincil fazı bulunduğu görülmüştür (Şekil 3.3 (a-c)).

3.1.5. Ticari seramik pimin boyutsal ölçülerinin belirlenmesi

Tersine mühendislik çalışmasının son aşamasında ürünlerinin boyutsal olarak ölçümleri de yapılarak teknik resimleri çıkarılmıştır. Şekil 3.4'de yaygın olarak kullanılan M8 (Metrik 8) seramik merkezleme somun pimi ve teknik çizimi gösterilmektedir.



Şekil 3.4. M8 boyutlu seramik merkezleme somun pimi ve teknik çizimi.

Yapılan tersine mühendislik çalışmaları sonucunda ürünün özelliklerinin yanı sıra üretim süreçlerine yönelik bilgilerde elde edilmiştir. Ürün tamamen %3 mol itriya ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonyadan elde edilmiştir. Yapıya renklendirmek amacıyla belirli oranda kobalt alüminat katkısı yapılmıştır. Mekaniksel olarak değerlerin yüksek olması kontrollü sinterleme ile birlikte kullanılan başlangıç zirkonya tozunun karakteristik özelliklerinden dolayı kaynaklandığı düşünülmüştür. Çizelge 3.3'de seramik merkezleme somun pimine ait özellikler yer almaktadır.

Çizelge 3.3. Ticari seramik merkezleme somun piminin genel özellikleri.

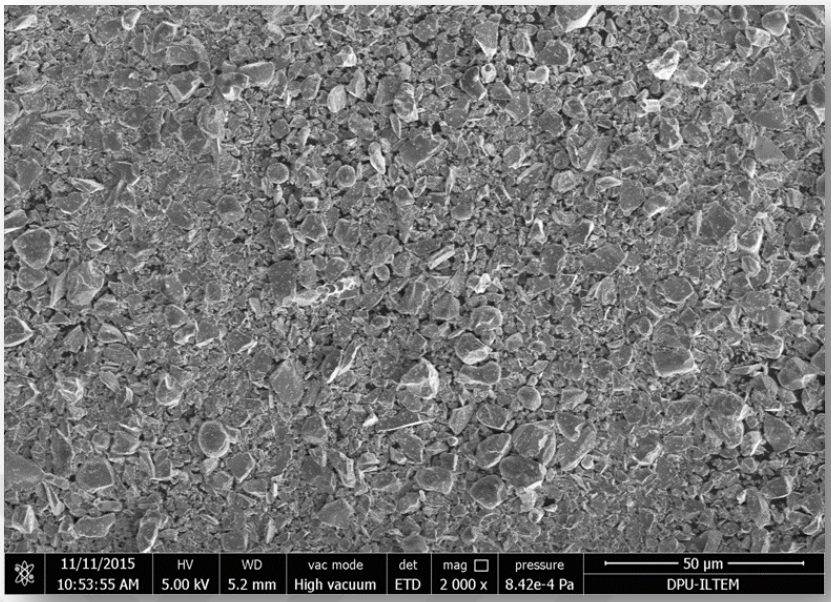
Özellik	Birim	Değer
İçerik	-	Y_2O_3
		ZrO_2
		$CoAl_2O_4$
Renk	-	Mavi
Yoğunluk	g/cm^3	5,98
Eğme Mukavemeti	MPa	1230
Basma Dayanımı	MPa	2850
Elastik Modülü	GPa	210
Kırılma Tokluğu	MPa $m^{1/2}$	12,3
Weibull modülü	-	25
Vickers Sertliği	(HV 30)	1230
Termal Genleşme Katsayısı	10^{-6} /K	10,5 – 11
Termal İletkenlik	W/mK	<2

3.2. Tez Kapsamında Üretilen ZrO_2-ZrB_2 Kompozit Merkezleme Somun Pimleri Üzerine Gerçekleştirilen Optimizasyon Çalışmaları ve Analiz Sonuçları

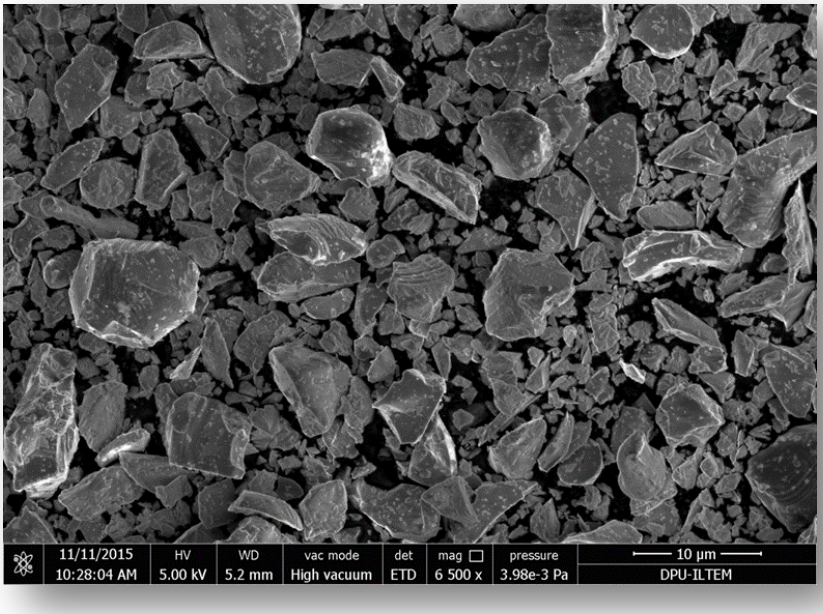
3.2.1. ZrB_2 tozunun karakterizasyon sonuçları

Bu tezde, ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin üretiminde katkılama malzemesi olarak kullanılan ZrB_2 tozuna ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları sırasıyla Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Çizelge 3.4'de sunulmuştur. Bununla birlikte, ZrB_2 tozuna lazer kırınım yöntemi ile gerçekleştirilen tane boyutu analiz sonuçları ise ayrıca Şekil 3.8'de verilmiştir.

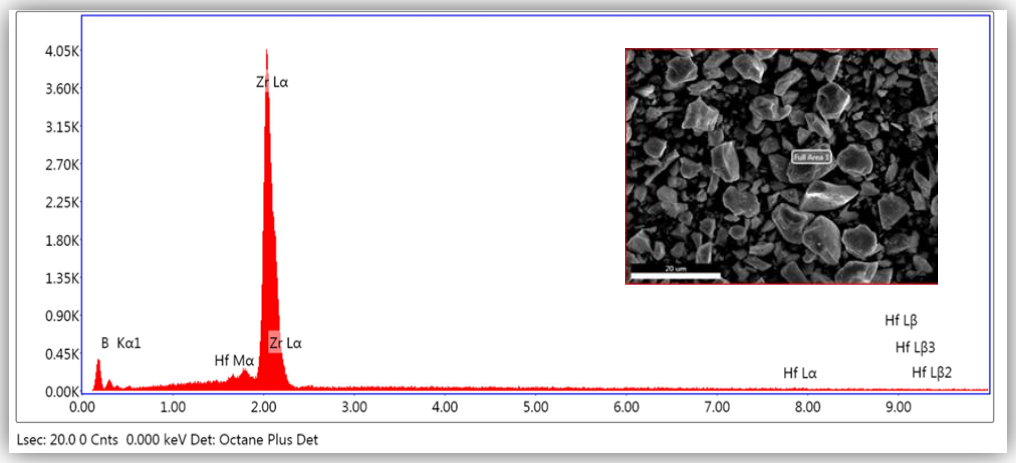
Buna göre, elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde; çalışmada kullanılan ZrB_2 fazının ortalama tane boyutunun (DV50) 5 µm civarında olduğu ve %99 oranında ise yüksek saflık içerdiği söylenebilmektedir. Ayrıca, SEM görüntüleme analizi ve lazer kırınım tekniklerinden elde edilen sonuçların birbirleriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.



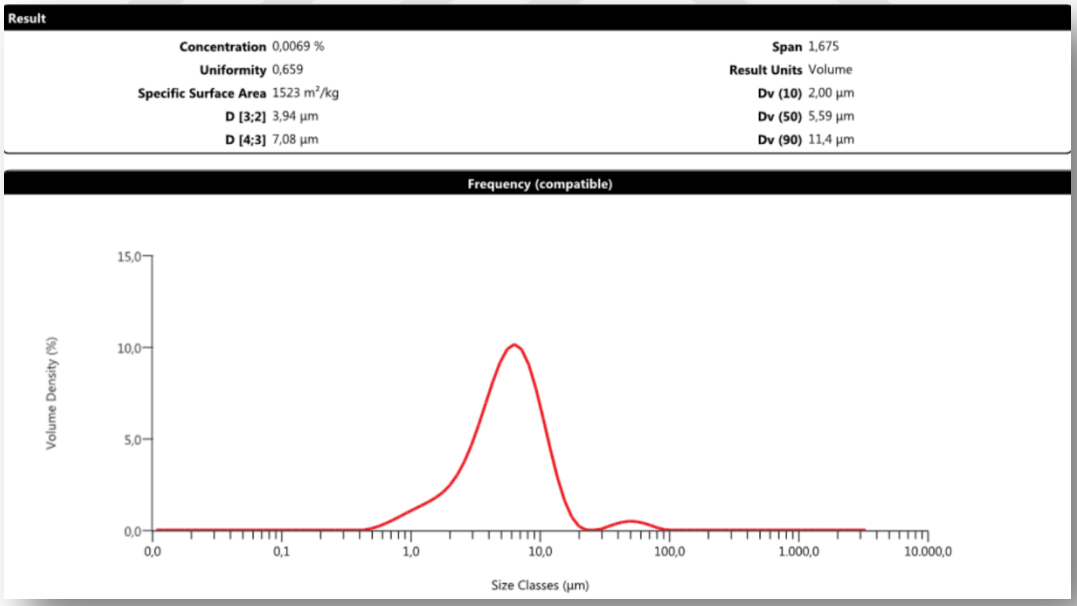
Şekil 3.5. ZrB_2 tozunun SEM görüntüsü 2000x.



Şekil 3.6. ZrB_2 tozunun SEM görüntüsü 6500x.



Şekil 3.7. ZrB_2 tozuna ait EDX analizi ve analiz yapılan alanın SEM görüntüsü.



Şekil 3.8 ZrB_2 tozuna ait lazer kırınım tane boyut analiz sonucu.

3.2.2. Şekillendirme katkılarının optimizasyonu

ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin yığın hazırlanması esnasında şekillendirme katkılarının optimizasyonu çalışmalarında kullanılan polimerik maddeler ve kompozisyon çeşitleri Çizelge 3.4'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.4. Şekillendirme katkılarının optimizasyonu çalışmalarında kullanılan polimerik maddeler ve kompozisyon çeşitleri.

Numune Kodu	Şekillendirme katkıları				
	Katkı 1 (Ağırlıkça %)	Katkı 2 (Ağırlıkça %)	Katkı 3 (Ağırlıkça %)	Katkı 4 (Ağırlıkça %)	Katkı 5 (Ağırlıkça %)
Kompozisyon-1	% 97.5 ZrO_2	%2 CMC	%0,5 Cam suyu	-	-
Kompozisyon-2	% 95.7 ZrO_2	%4 PEI	% 0,3 Darvan 821-A	-	-
Kompozisyon-3	% 96 ZrO_2	% 1 Butvar B-90	% 1 PEG	% 2 Selosol	-
Kompozisyon-4	% 92 ZrO_2	% 2 Butvar B-90	% 2 PEG	% 4 Selosol	-
Kompozisyon-5	% 88 ZrO_2	% 3 Butvar B-90	% 4 PEG	% 5 Selosol	-
Kompozisyon-6	% 88 ZrO_2	% 3 Butvar B-90	% 3 Ricobond	% 6 Selosol	-
Kompozisyon-7	% 87 ZrO_2	% 3 Butvar B-90	% 3 PEG	% 6 Selosol	% 1 Darvan 821-A
Kompozisyon-8	% 85 ZrO_2	% 3 Butvar B-90	% 4 PEG	% 6 Selosol	% 2 Darvan 821-A
Kompozisyon-9	% 84 ZrO_2	% 3.5 Butvar B-90	% 4 PEG	% 6 Selosol	% 2.5 Darvan 821-A
Kompozisyon-10	% 83 ZrO_2	% 5 Butvar B-90	% 4 PEG	% 5 Selosol	% 3 Darvan 821-A

Şekillendirme katkılarının optimizasyonunda bağlayıcı olarak; CMC (Karboksi Metil Selüloz), PEI (Polietilenamin), Butvar B-90 (Polibütadien bazlı bağlayıcı), plastikleştirici olarak; PEG (Poli etilen glikol), Rikobond (Polivinil bütiral bazlı plastikleştirici), yağlayıcı (lubrikant) olarak; Cam suyu (sodyum silikat), Selosol (Stearik asit bazlı yağlayıcı) ve dağıtıcı olarak Darvan 821-A polimer ve kimyasalları tozlara farklı oranlarda eklenerek şekillendirme performansları belirlenmiştir (Çizelge 3.4). Şekillendirme işlemi poliüretan kalıplar kullanılarak 150 MPa basınç altında soğuk izostatik preste şekillendirilmiştir. Çizelge 3.5'de yapılan katkıların şekillendirme performansı ve elde edilen ürünlerin yaş yoğunluğu verilmiştir.

Çizelge 3.5. Şekillendirme katkılarının yaş bünye üzerine etkileri

Deney Kodu	Şekillendirme Sonucu	Relatif Yaş Yoğunluk	
		(g/cm^3)	%
Kompozisyon-1	Kırılma yok	2,90	48
Kompozisyon-2	Kırılma var	-	-
Kompozisyon-3	Kırılma yok	3,14	52
Kompozisyon-4	Kırılma yok	3,38	56
Kompozisyon-5	Kırılma yok	3,63	60
Kompozisyon-6	Kırılma yok	3,50	58
Kompozisyon-7	Kırılma yok	3,38	56
Kompozisyon-8	Kırılma yok	3,36	55
Kompozisyon-9	Kırılma yok	3,32	54,5
Kompozisyon-10	Kırılma yok	3,28	53

Şekillendirme katkı miktarlarının belirlenmesi için yapılan çalışma sonucunda yoğunluk ve şekillendirme performansı açısından en uygun şekillendirme katkılarının ZrO_2-ZrB_2 kompozit karışımına oranla ağırlıkça % 3 Butvar B-90, % 4 PEG ve % 5 Selosol olduğu görülmüştür.

3.2.3. Şekillendirme basıncının optimizasyonu

Şekillendirme katkıları ve oranlarının optimizasyonu sonrası şekillendirme basıncının da yaş yoğunluk üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu aşamada şekillendirmeye hazır ZrO_2-ZrB_2 kompozit granülleri poliüretan kalıp kullanılarak CIP'de 75 - 150 MPa arasında değişik basınçlarda ve farklı bekleme sürelerinde şekillendirilmiştir. Her bir şekillendirme sonrası Arşimet prensibi ile yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 3.6'da farklı basınç ve farklı bekleme sürelerinde şekillendirilen tozların yaş yoğunluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.6. Tozların şekillendirilme basıncı ve yoğunluk değerleri.

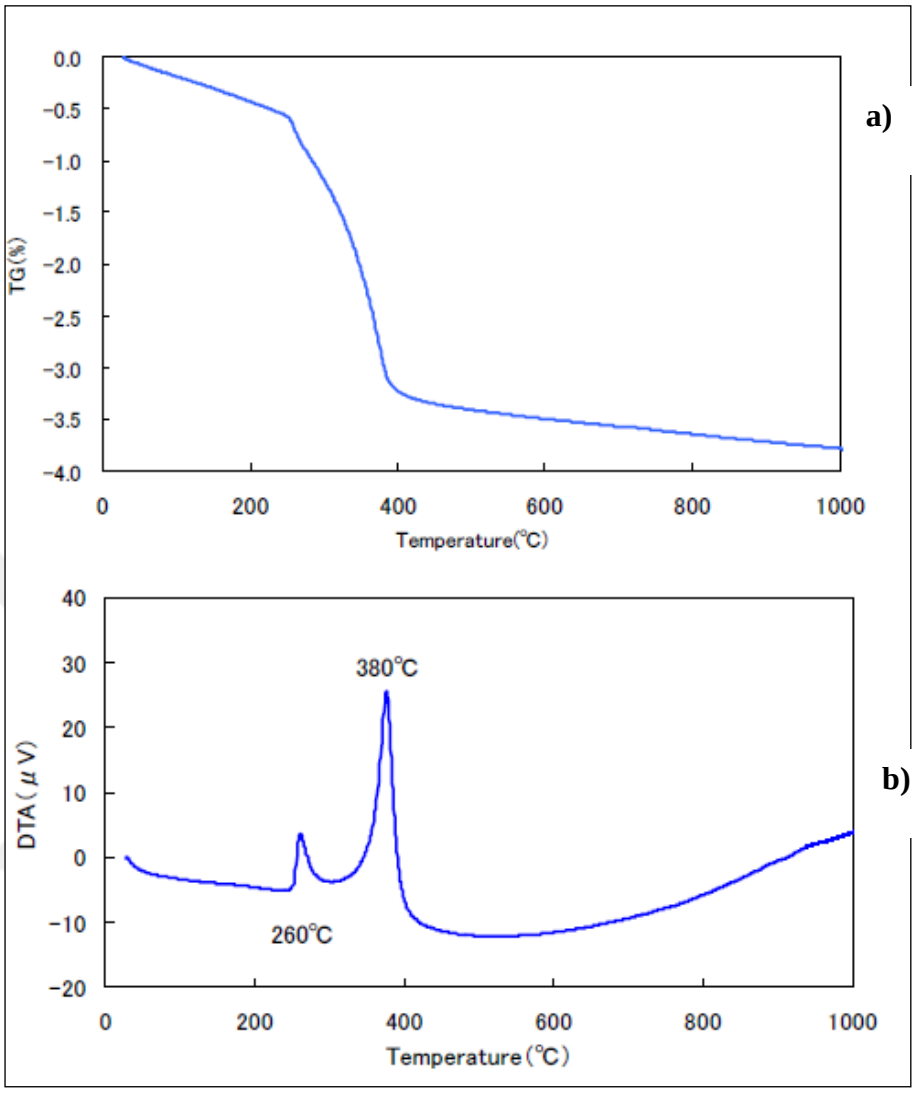
Uygulanan CIP Basıncı (MPa)	Süre	Relatif Yaş Yoğunluk	
	Dakika	(g/cm^3)	%
75	3	2.95	49.25
75	5	3.02	50
100	3	3.33	55.5
100	5	3.38	56
125	3	3.46	56.5
125	5	3.50	57
150	3	3.58	59.5
150	5	3.63	60

Tozların farklı basınçlar altında şekillendirilmesi sonucunda basınç artışının yaş yoğunluğu da arttırdığı gözlemlenmiş ve 150 MPa basınç altında şekillendirilen tozların maksimum yaş yoğunluğa ulaştığı gözlemlenmiştir. Ayrıca şekillendirme basıncı ile ilişkili olduğu düşünülen maksimum basınçta bekleme süresininde etkili olabileceği göz önünde bulundurulmuştur. Çalışılan 3 ve 5 dakikalık bekleme sürelerinde, yaş yoğunluğun süre artışı ile birlikte arttığı gözlemlenmiş ve bloklar 3'er dakikalık bekleme sürelerinde şekillendirilmiştir.

3.2.4. Bağlayıcı uzaklaştırma ve yarı sinterleme sıcaklıklarının optimizasyonu

ZrO_2-ZrB_2 kompozit toz karışımına eklenen şekillendirme katkılarının uzaklaştırılması için gerekli sıcaklık değeri oda sıcaklığı ile 1000 ºC arasında yapılan DTA-TG analizi sonucunda belirlenmiştir. Şekil 3.9'da bağlayıcı katkılı granüllerin DTA-TG analiz sonucu verilmiştir.

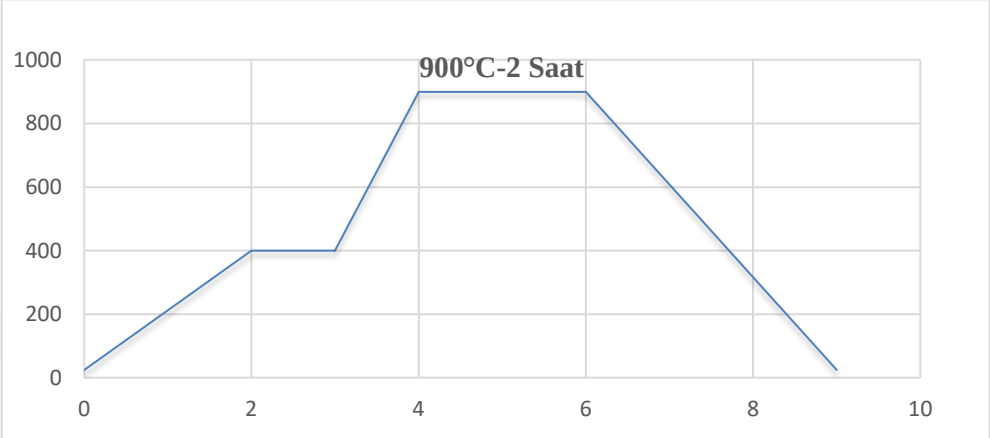
Bağlayıcı uzaklaştırma (debinding) sıcaklığının belirlenmesi için yapılan DTA-TG analizi sonucunda yapıya katılan organiklerin 280 ºC'de yapıdan uzaklaşmaya başladığı ve 400 ºC dolaylarında yapıyı tamamen terk ettiği anlaşılmıştır. Veriler göz önünde bulundurularak bağlayıcı uzaklaştırma için gerekli ısıl rejimin en az 400 ºC'de 1 saat olması gerektiği düşünülmüştür.



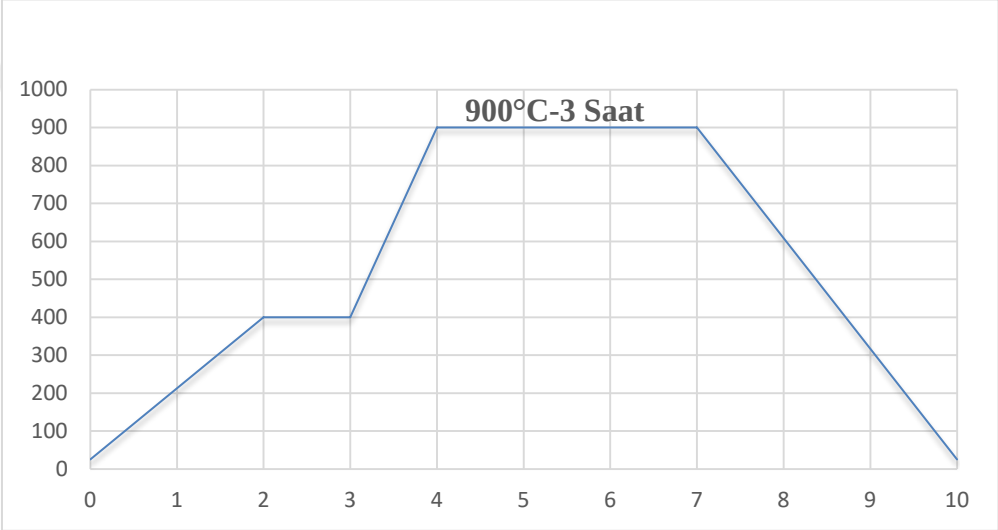
Şekil 3.9. (a-b) Bağlayıcı katkılı tozların DTA-TG analiz eğrileri

ZrO_2-ZrB_2 kompozit blokların CNC-CAD/CAM işleme ile nihai ürün şekil ve ölçülerine getirileceği için blokların işleme esnasında belirli bir işleme mukavemetine sahip olması gerekmektedir. Seramik blokların CIP ile şekillendirilmesinin ardından herhangi bir ısıl işlem uygulamadan işlemeye geçilmiştir. Fakat işleme esnasında bloklar belirli bir yüke ve ayrıca dönmeden kaynaklı olarak merkez kaç kuvvetine de maruz kaldığı için işleme esnasında bloklardan kırılma ve kopmalar gözlemlenmiştir. İşleme esnasında yaş mukavemetin etkili bir torna şekillendirmesi için yeterli olmadığı anlaşılmış ve sonrasında mukavemeti arttırmak için bloklara yarı sinterleme işleminin uygulanması gerektiği görülmüştür. Ön sinterleme işlemi için gerekli olan fırın rejiminin optimizasyonu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir. Bloklara uygulanan farklı fırın rejimleri Şekil 3.10-3.15 arasında gösterilmiştir. Fırın rejimi, polimerik

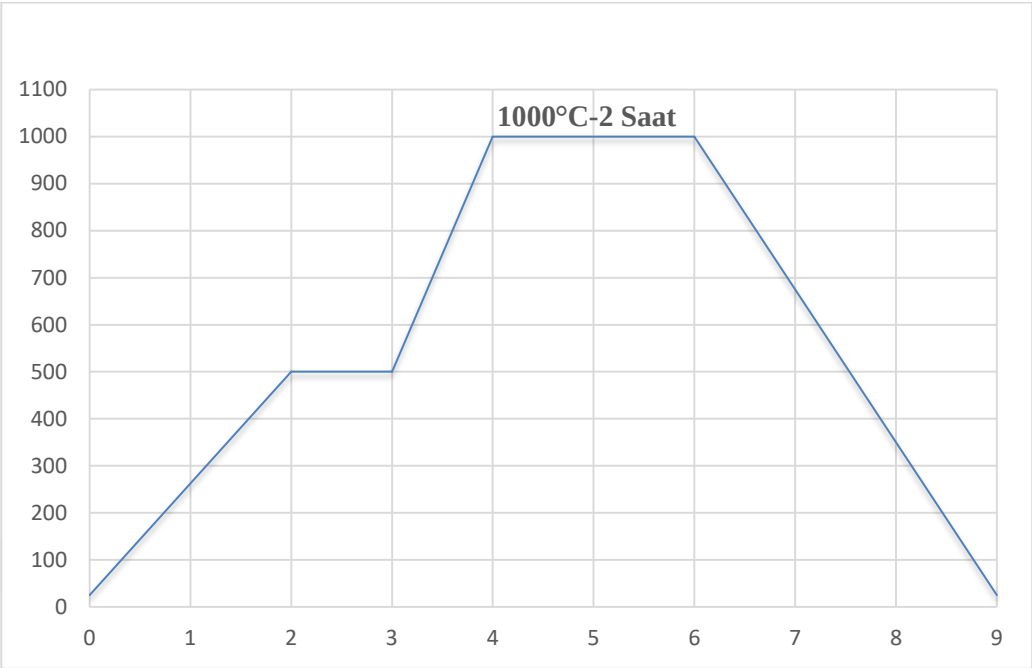
katkıların tamamıyla sistemden uzaklaşması ve yeterli ön mukavemeti kazanması için 2 basamaklı şekilde ilerletilmiştir. Bu işlem her bir sıcaklık rejimi için 5'er adet blok çalışması ile gerçekleştirilmiştir.



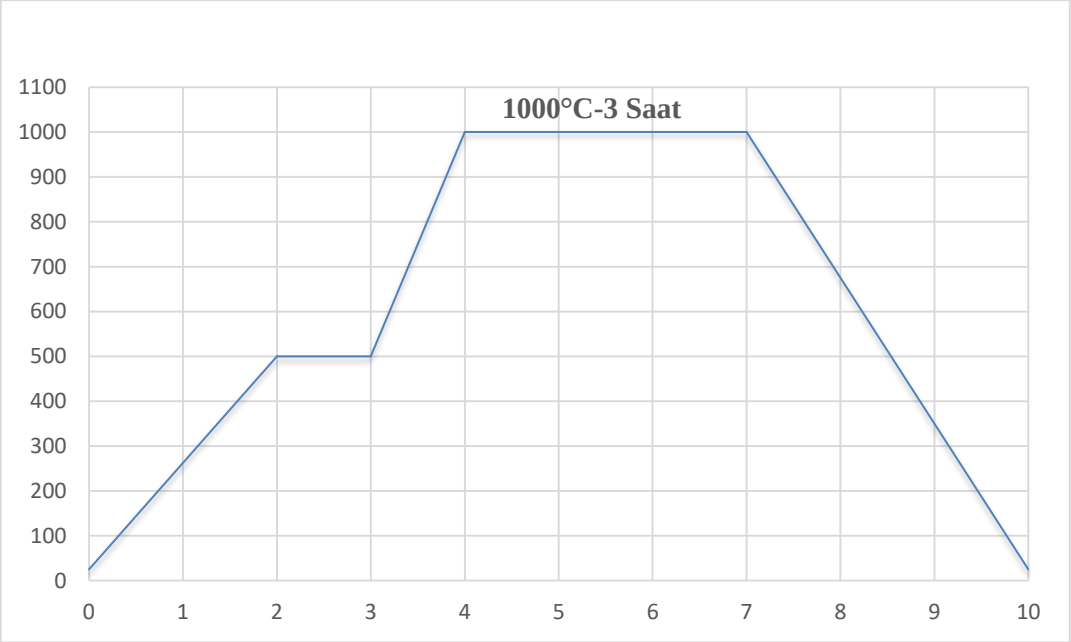
Şekil 3.10. Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (400°C-1 Saat+900°C-2 Saat).



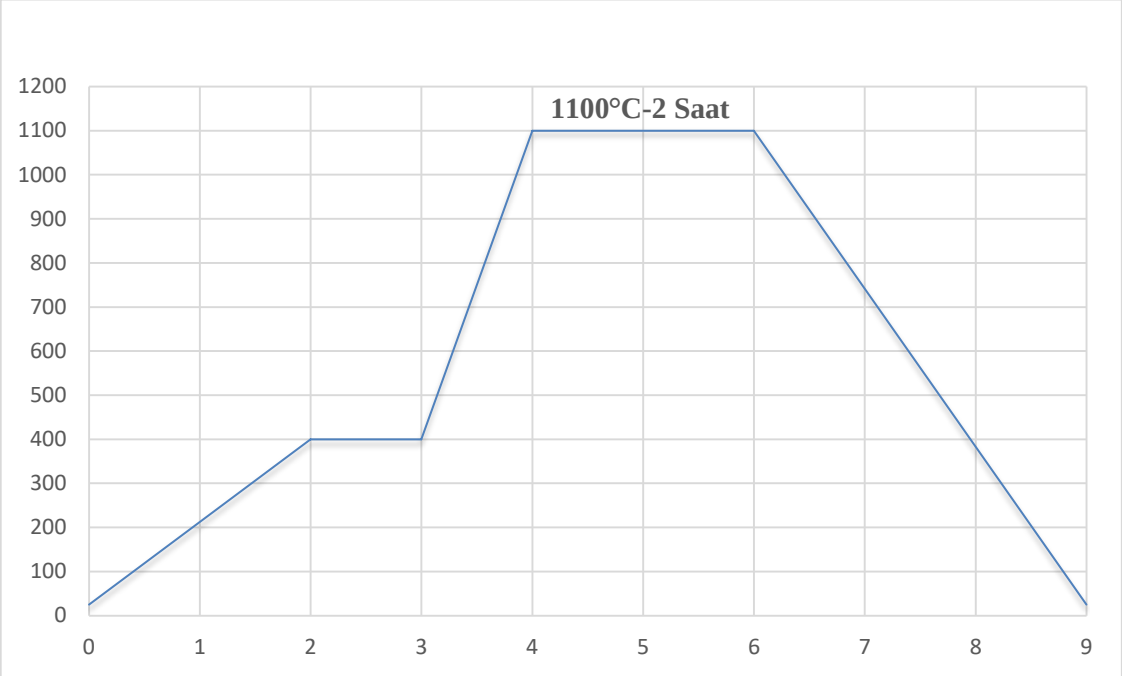
Şekil 3.11. Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (400°C-1 Saat+900°C-3 Saat).



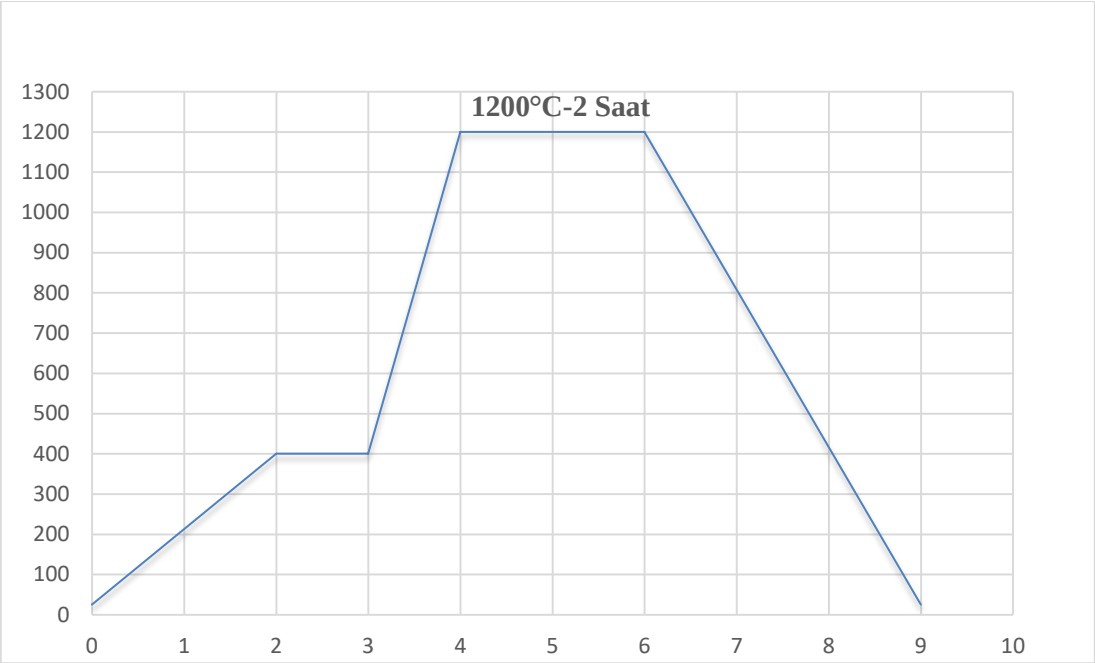
Şekil 3.12. Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (500°C-1 Saat+1000°C-2 Saat).



Şekil 3.13. Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (500°C-1 Saat+1000°C-3 Saat).



Şekil 3.14. Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (400°C-1 Saat+1100°C-2 Saat).



Şekil 3.15. Seramik bloklara uygulanan fırın rejimi (400°C-1 Saat+1200°C-2 Saat).

Yarı sinterleme sıcaklığının belirlenmesi aşamasında 900 ºC ile 1200 ºC aralığında farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan 10'ar adet şekillendirilmiş blokların CNC işleme performansları gözlemlenmiştir. Gözlem sırasında blokların işleme aşamasında kırılıp kırılmamasına yüzeyden kaba parçalar atıp atmamasına dikkat edilmiş ve CNC işleme için en uygun yarı sinterleme sıcaklığı belirlenmiştir. Çizelge 3.7'de farklı sıcaklıklarda ısıl işleme maruz bırakılan blokların sıcaklık değerleri ve CNC işleme esnasında edinilen gözlem sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.7. Yarı sinterleme sıcaklığının CNC işleme üzerine etkisi.

Yarı Sinterleme Sıcaklığı (°C/saat)	Yorum
900°C-2 Saat	CNC torna ile işleme aşamasında 900 °C'de 2 saat sinterlenen blokların yeterince mukavemet kazanmadığı ve bunun sonucunda işleme esnasında blokların tamamının da kırıldığı gözlemlenmiştir.
900°C-3 Saat	CNC torna ile işleme aşamasında 900 °C'de 3 saat sinterlenen blokların işleme için yeterli mukavemeti kazanmadığı görülmüştür. 900°C'de 1 saat daha fazla bekletilmenin işleme mukavemetine etkisinin olmadığı, bundan dolayı sıcaklığın arttırılmasının gerektiği anlaşılmıştır.
1000°C-2 Saat	CNC torna ile işleme aşamasında 1000 °C'de 2 saat sinterlenen blokların işlenmesi sırasında kırılmaya devam ettiği gözlemlenmiştir
1000°C-3 Saat	CNC torna ile işleme aşamasında 1000 °C'de 3 saat sinterlenen blokların işlenmesi sırasında 8 blokta kırılmaların devam ettiği, kırılmadan işlenen 2 bloğun işlemeden alındıktan sonra mukavemetsiz olup parçalandığı gözlemlenmiştir.
1100°C-2 Saat	CNC torna ile işleme aşamasında 1100 °C'de 2 saat sinterlenen blokların problemsiz olarak işlendiği, yüzey kalitesinin elde edildiği, daha alt sıcaklık ve bekleme sürelerinde yapılan çalışmalarda karşılaşılan yüzeyden parça kopma ve kavlama hatalarının minimuma indiği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda aynı sıcaklıkta süre arttırmanın çok bir etkisinin olmadığı, sıcaklığın arttırılarak devam edilmesinin daha doğru olduğu düşünülmüştür.
1200°C-2 Saat	CNC torna ile işleme aşamasında 1200 °C'de 2 saat sinterlenen blokların işleme de kullanılan elmas kesici ucu erken sürede kesmez hale getirerek işlevlerini yitirmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Ucun erken sürede özelliklerini yitirmesinden dolayı işleme anında blokların yüzeyinde çizikler oluşturduğu, kavlama ve parça kopmalarının artarak bloka yüklenen yük arttığından dolayı çatlaklara sebep olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan bu gözlem sonucu bu sıcaklığın, beklenen işleme mukavemetinden daha da yüksek değerde olduğu, ürün özelliklerini bozduğundan dolayı yüksek olduğu anlaşılmıştır.

4 farklı sıcaklık değeri ve bu sıcaklıklardaki farklı bekleme sürelerinde yapılan yarı sinterleme işleminde en uygun fırın rejiminin 1100°C'de 2 saat olduğu belirlenmiştir. Bu

sıcaklıkta ön sinterleme yapılan blokların CNC işleme ve üretim yapabilmek için uygun olduğu belirlenmiştir.

3.2.5. CNC-CAD/CAM ile işleme parametrelerinin optimizayonu

Burada, blokların CNC ile işlenmesi esnasında kırılmalarını engellemek, işleme sonrası alınan ham ürünlerin yüzey kalitesini arttırmak ve işleme esnasında kullanılan kesici elmas ucun performansını arttırmak hedeflenmiştir. Dolayısıyla, çalışmalar blokların ön sinterleme sıcaklıklarının optimizasyonu çalışmaları ile birlikte yürütülmüştür. Ön sinterleme sıcaklıklarının belirlenmesi esnasında kırılmaların işleme parametrelerinden de kaynaklanabileceği göz önünde bulundurularak, aynı sıcaklık ve bekleme sürelerinde ön sinterlenen bloklarda işleme parametreleri denenmiştir. Bu sayede, işlenen bloklarda ki tek farkın işleme parametrelerinin kalması, doğru işleme parametre sonuçlarını vermiştir. Bu parametreler sıralanacak olursa, kullanılan kesici ucun çeşidi, dönme hızı, ilerleme hızı, işleme önceliği, her bir seferde kaldırılan talaş miktarı, son kesme uç çeşidi, kesme hızı, kesme esnasındaki dönme hızı ve kesme çeşididir.

İşleme parametreleri cihaz donanımı ve operatör tecrübesinden dolayı çok sayıda farklı değişiklik yapılarak bulunmuştur. Bu denemeler sonucunda elde edilen en uygun işleme verileri Çizelge 3.8'de sunulmuştur.

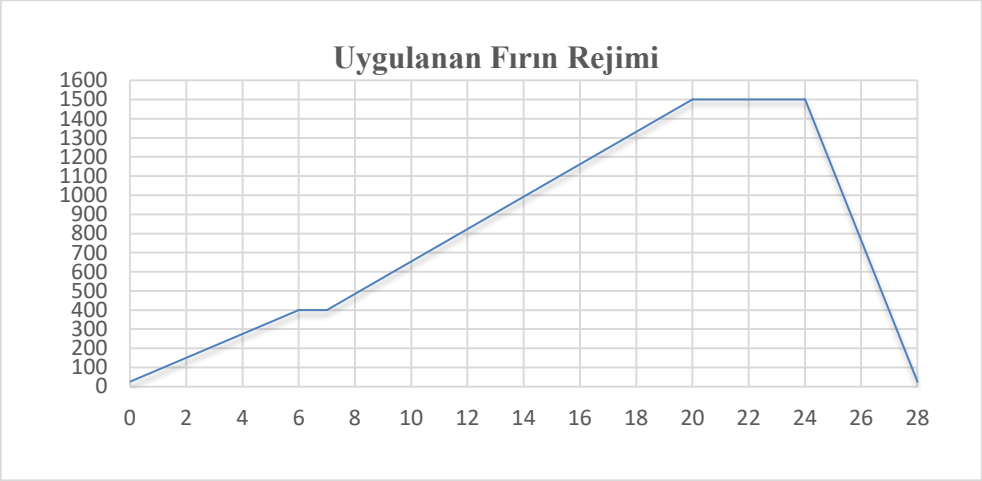
Çizelge 3.8. Seramik blokların CNC-CAD/CAM ile işlenmesi esnasında kullanılan parametreler.

Parametre	Birim	Değer
Kesme ucu	-	VB tip c-BN uç
Dönme hızı	Devir/dakika (rpm)	2000
İlerleme hızı	mm/dakika	5
İşleme önceliği	-	Alın yüzey işleme
Kaldırılan talaş miktarı	mm	0.05
Kesme uç çeşidi	-	BNGNT 0600 R/L
Kesme hızı	Devir/mm	0.05
Kesmedeki dönme hızı	Devir/dakika (rpm)	1500
Kesme çeşidi	-	Tek kanal ile kesme

3.2.6. Sinterleme sıcaklıklarının optimizasyonu

Sinterleme işlemi esnasındaki en uygun fırın rejiminin belirlenmesinde öncelikle, polimerik katkı optimizasyonu sonucu hazırlanan ağırlıkça % 3 Butvar B-90, % 4 PEG ve % 5 Selesol polimerik katkıları eklenmiş 3Y-ZrO_2 tozlarından üretilmiş bloğun da referans olarak kullanıldığı ortamda davranışların belirlenmesi gerekliliği düşünülmüştür. Buradan yola çıkarak, ZrB_2 katkısız 3Y-ZrO_2, %1 ve %5 ZrB_2 katkılanmış ZrO_2-ZrB_2 kompozit tozlarından üretilmiş 3'er adet bloklar kullanılarak çalışma sürdürülmüştür. Bu sayede sinterleme sıcaklığı optimizasyonu çalışmalarında, blok yoğunluklarına etki edecek sıcaklık faktörünün yanında ZrB_2 katkı etkisinin de anlaşılması öngörülmüştür. Burada, ön görülen fırın rejimlerinde ki davranışlar kontrol edilerek en yüksek yoğunluk elde edilene kadar çalışmalara devam edilmiştir.

Yapılan ilk sinterleme sıcaklık optimizasyon çalışması, Şekil 3.16'da gösterilen fırın rejiminde gerçekleştirilmiştir.

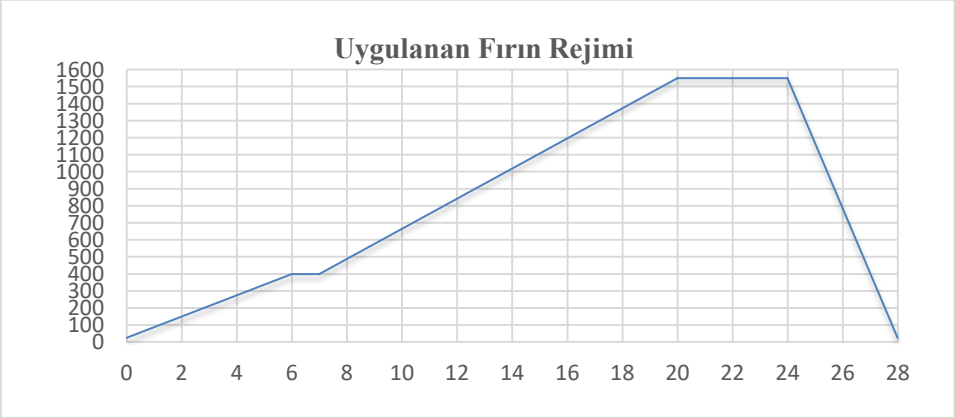


Şekil 3.16. Seramik bloklara uygulanan ilk sinterleme çalışmasındaki fırın rejimi (400°C-1 Saat+1500°C-4 Saat).

Yapılan ilk sinterleme işleminde kullanılan 400°C-1 Saat+1500°C-4 saatlik fırın rejiminde Şekil 3.17'de görüldüğü gibi, ZrB_2 katkısız ZrO_2 referans bloğunda kırılmanın meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin fırın içerisindeki konumdan kaynaklandığı düşünülmüştür. Çalışma sonrası Arşimed prensibi ile yapılan hesaplamalar sonucunda sinterlenmiş bloklara ait yoğunluk değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.9).

Şekil 3.17. İlk sinterleme çalışmasında, (400°C-1 Saat+1500°C-4 Saat) sinterleme rejimi uygulandıktan sonra elde edilen bloklar.

Yoğunluk sonuçları esas alındıktan sonra, uygun sinterleme sıcaklığının sapyanabilmesi için sıcaklığın arttırılması gerekliliği düşünülmüştür. Bu amaç doğrultusunda, yapılan ikinci sinterleme çalışması aynı şekilde; ZrB_2 katkısız 3Y-ZrO_2, %1 ve %5 ZrB_2 katkılı ZrO_2-ZrB_2 kompozit tozlarından üretilen bloklar ile sürdürülmüştür. Bu noktada, Şekil 3.18'de gösterilen sinterleme rejimi uygulanarak çalışmalara devam edilmiş ve sinterlenmesi sonrasında üretilen bloklar Şekil 3.19'da sunulmuştur.

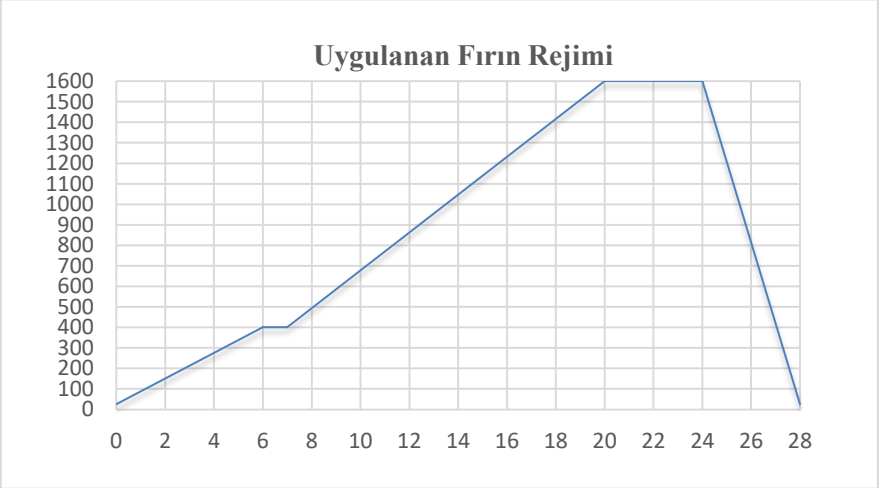


Şekil 3.18. Seramik bloklara uygulanan ikinci sinterleme çalışmasındaki fırın rejimi (400°C-1 Saat+1550°C-4 Saat).

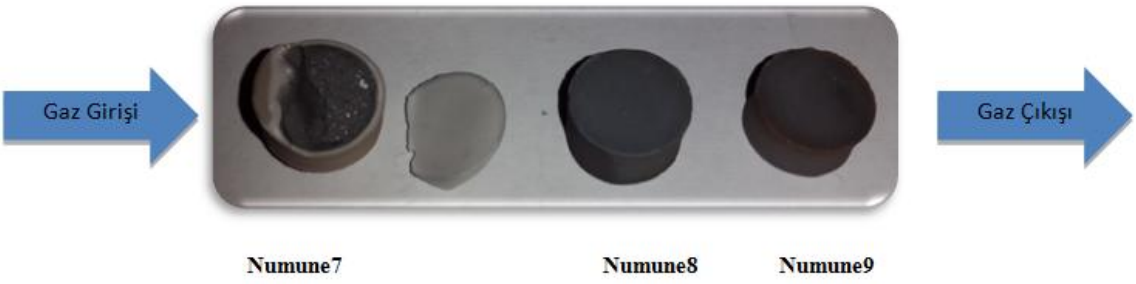
Şekil 3.19. İkinci sinterleme çalışmasında, (400°C-1 Saat+1550°C-4 Saat) sinterleme rejimi uygulandıktan sonra elde edilen bloklar.

Şekil 3.19'da gösterilen ikinci sinterleme çalışması sonrası elde edilen bloklardan, katkısız (referans) bloğun alt kısmında kopmanın meydana geldiği görülmüştür. İlk sinterleme çalışmasında ki gibi diğer %1 ve %5 ZrB_2 katkılı bloklarda herhangi bir problemin olmadığı gözlemlenmiştir. Tıpkı ilk sinterleme çalışmasında olduğu gibi burada da blokların sinterleme sonrasındaki yoğunlukları hesaplanarak kaydedilmiştir (Çizelge 3.9).

Yapılan ikinci sinterleme deneme çalışması sonrası, sıcaklığın arttırılarak çalışmanın üçüncü kademede devam ettirilmesinin gerekliliği anlaşılmıştır. Üçüncü sinterleme kademesine ait fırın rejimi ve ilgili sinterleme işleminden sonra elde edilen blokların görüntüleri sırasıyla Şekil 3.20 ve 3.21'de sunulmuştur.

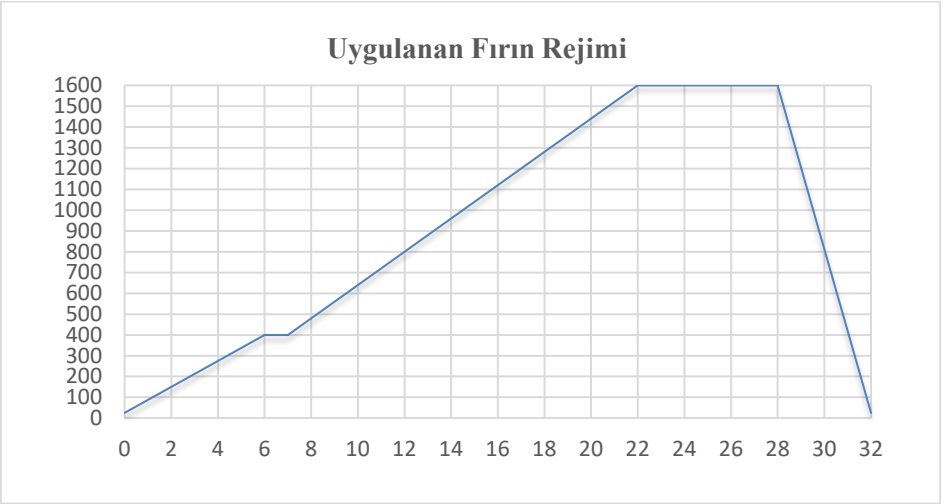


Şekil 3.20. Seramik bloklara uygulanan üçüncü sinterleme çalışmasındaki fırın rejimi (400°C-1 Saat+1600°C-4 Saat).

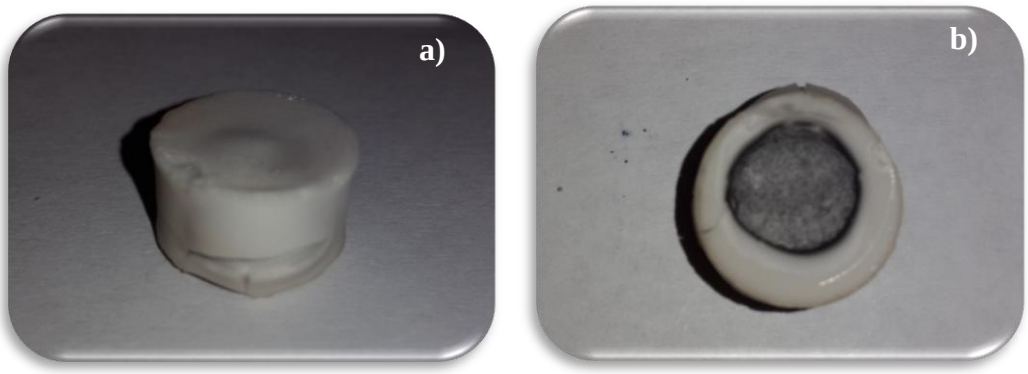


Şekil 3.21. Üçüncü sinterleme çalışmasında, (400°C-1 Saat+1600°C-4 Saat) sinterleme rejimi uygulandıktan sonra elde edilen bloklar.

Yapılan üçüncü sinterleme çalışması sonrasında Şekil 3.21'de görülebildiği gibi, tıpkı ikinci sinterleme çalışmasında olduğu gibi yine ZrB_2 katkısız referans blokta kırılma ve parçalanmaların meydana geldiği gözlemlenmiştir. Diğer %1 ve %5 ZrB_2 katkılı blok numunelerde herhangi bir problemin olmadığı gözlemlenmiştir. Katkısız numunelerde meydana gelen bu kırılma veya kopmaların nedenini açıklayabilmek için çalışmada katkısız numune kullanarak dördüncü sinterleme çalışmasının Şekil 3.22'de gösterilen fırın rejimi ile yapılmasının gerekliliği düşünülmüştür. Şekil 3.23'de ise dördüncü sinterleme rejimi sonrasında elde edilen numunelere ait resimler sunulmuştur.



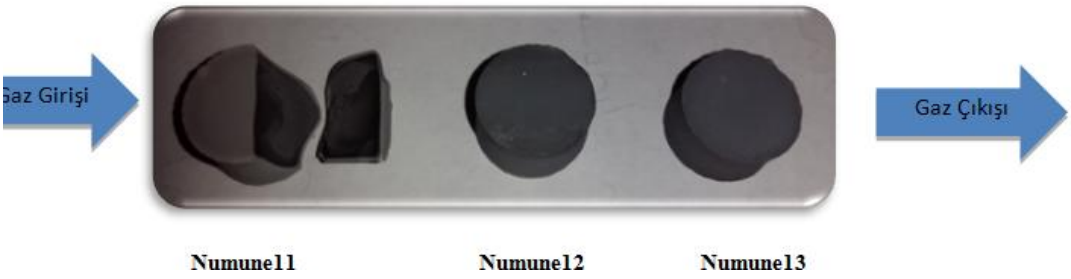
Şekil 3.22. Seramik bloklara uygulanan dördüncü sinterleme çalışmasındaki fırın rejimi (400°C-1 Saat+1600°C-4 Saat).



Numune10

Şekil 3.23. Dördüncü sinterleme çalışmasında, (400°C-1 Saat+1600°C-6 Saat) sinterleme rejimi uygulandıktan sonra elde edilen ZrB_2 katkısız blok görüntüleri **a)** Üst yüzey ve **b)** Alt yüzey.

Yapılan dördüncü sinterleme çalışmasında Şekil 3.23'de görülen, ZrB_2 katkısız 3Y-ZrO_2 bloğunda çatlamaların olduğu gözlemlenmiştir. Bu sinterleme rejiminin uygulama amacı göz önünde bulundurulduğunda, oldukça ilginç bir şekilde katkısız referans bloklarda çatlamaların devam ettiği görülmüştür. Bununla beraber, diğer birinci ve üçüncü sinterleme çalışmalarında meydana gelen kırılmanın burada olmadığı ve bloğun şekil bütünlüğünü koruduğu tespit edilmiştir. Daha ötesinde, ikinci sinterleme çalışmasında ki gibi alt kısımda tane kopmasının meydana geldiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, sıcaklığın artmasıyla birlikte bloklarda çatlamanın önlendiği belirlenmiştir. Bu noktadan hareket ederek, aynı sinterleme rejiminde ZrO_2-ZrB_2 kompozit tozlarından üretilen blokların davranışlarının da görülmesi gerekliliği belirlenmiştir. Bu amaçla, beşinci sinterleme rejimi olarak adlandırılan yeni çalışmada (dördüncü rejim ile aynı şartlar) sinterleme sonrasında elde edilen ürünlere ait resimler Şekil 3.24'de sunulmuştur.



Şekil 3.24. Beşinci sinterleme çalışmasında, (400°C-1 Saat+1600°C-6 Saat) sinterleme rejimi uygulandıktan sonra elde edilen bloklar.

Yapılan beşinci sinterleme çalışmasında kullanılan %1, %5 ve %10 ZrB_2 katkılı ZrO_2-ZrB_2 kompozit bloklar Şekil 3.24'de görülmektedir. Sadece katkılı numuneler ile yapılan sinterleme sıcaklık optimizasyon çalışmasında da, gaz giriş kısmındaki numunenin tıpkı referans katkısız 3Y-ZrO_2 bloğunda olduğu gibi ilginç bir şekilde kırıldığı belirlenmiştir. Bunun sebebinin, ZrB_2 katkısından kaynaklanmadığı ve argon gazının sisteme ilk girişi esnasında numuneler ile temasından dolayı termal şok meydana getirebileceği şeklinde düşünülebilir.

Sıcaklık optimizasyon çalışmaları sonucunda farklı fırın rejimleri uygulanan numunelerin yoğunlukları Çizelge 3.9'da verilmektedir. Burada verilen, fırın rejim optimizasyon çalışmaları ve yoğunluk sonuçları göz önüne alındığında; en yüksek yoğunluğun üçüncü ve dördüncü sinterleme çalışmalarında uygulanan fırın rejimlerinin olduğu belirlenmiştir. Bloklara yapılan bu fırın rejim sinterleme optimizasyon çalışmalarından sonra, sinterleme çalışmalarına tamamen ürün özelliği taşıyan şekillendirilmiş ve CNC-CAD/CAM işleme uygulanmış merkezleme

somun pimleri kullanılarak devam edilmiştir. Bununla beraber, sinterleme sıcaklık optimizasyon çalışmaları boyunca karşılaşılan gaz giriş kısmında bulunan numunenin deformasyona uğraması sonucundan dolayı, şekillendirme esnasındaki ürünlerden hatalı olanların ürün kaybı yaşanmaması açısından gaz giriş kısmına konulmasının daha doğru olacağı anlaşılmıştır.

Çizelge 3.9. Sıcaklık optimizasyon çalışmalarında uygulanan fırın rejimi ve yoğunluk değerleri.

interleme Çalışması	Numune No	Fırın Rejimi	Katkı (ağ. % ZrB_2)	Teorik Yoğunluk (%)
1. Çalışma	Numune-1	400°C-1Saat+1500°C-6Saat	-	83.258
	Numune-2		%1	93.556
	Numune-3		%5	93.341
2. Çalışma	Numune-4	400°C-1Saat+1550°C-4Saat	-	88.498
	Numune-5		%1	95.185
	Numune-6		%5	94.807
3. Çalışma	Numune-7	400°C-1Saat+1600°C-4Saat	-	73.572
	Numune-8		%1	94,649
	Numune-9		%5	95.863
4. Çalışma	Numune-10	400°C-1Saat+1600°C-6Saat	-	76.678
5. Çalışma	Numune-11	400°C-1Saat+1600°C-6Saat	%1	84.237
	Numune-12		%5	96.444
	Numune-13		%10	94.868

3.2.7. ZrO_2-ZrB_2 kompozit blokların sinterleme sonrası küçülme değerlerinin belirlenmesi

ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pim üretim kademesinde, tezin çalışma sürecin de içerisinde üretilecek olan nihai ürünlerin performans testlerinin gerçekleştirileceği bir Otomotiv firmasının hali hazırda kullandığı ticari seramik pimlerin teknik resim ölçüleri esas alınmıştır. Tez sürecinde üretilecek pimlerin, firmanın kullanmış olduğu ticari seramik pimler ile boyutsal açısından uygunluk sağlama gerekliliği göstermesi sebebiyle, üretilecek pimlerin küçülme değerlerinin hesaplanması çalışmaları yapılmıştır.

Firmanın kullanmış olduğu ticari seramik pimlerin teknik resmi göz önüne alındığında, toleransların ±0.03 mm olduğu belirlenmiştir. Bu toleranslar içersinde pim üretebilmek için küçülme katsayısının hassas bir şekilde tespit edilmesi gerekmiştir. Bu çalışmanın gerçekleştirebilmesi için ağırlıkça %1, %5 ve %10 ZrB_2 içeren 3Y-ZrO_2 blokların her birinden

üçer adet üretilmiştir. Her bir farklı orandaki ZrB_2 katkılı bloklardan üçer tane üretilmesiyle birlikte, alınan ölçülerin aritmetik ortalaması belirlenerek net değerlerin doğru bir şekilde hesaplanacağı düşünülmüştür. ZrB_2 katkılı 3Y-ZrO_2 seramik blokların sinterleme öncesi ölçüleri mikrometre yardımı ile hassas bir şekilde blokların orta kısmından ölçülmüştür. Blokların ağırlıkları yüksek hassasiyete sahip tartı ile belirlenmiştir. Alınan ölçüler kaydedildikten sonra bloklar ön sinterleme optimizasyon çalışmalarından elde edilen fırın rejimine göre (400°C-1 Saat+1100°C-2 Saat) argon atmosferli tüp fırında ön sinterlemeye tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrası ölçüler önemli olduğu için bloklar sinterleme sıcaklığı optimizasyon çalışmalarında belirlenen fırın rejimine göre (400°C-1 Saat+1600°C-4 Saat) aynı şekilde argon atmosferli tüp fırında sinterlenmiştir. Sinterlenen blokların çap ölçüleri tekrardan mikrometre ile alınmış ve ağırlıkları aynı hassas tartı ile belirlenerek kaydedilmiştir. Alınan değerler Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Küçülme katsayısının optimizasyonu için ZrB_2 katkılı bloklara ait ölçü ve ağırlıklar.

Numune No	Katkı Oranı (%)	Isıl İşlem Öncesi Ağırlık (gr)	Isıl İşlem Sonrası Ağırlık (gr)	% Ağırlık Kaybı (gr)	Isıl İşlem Öncesi Çap (mm)	Isıl İşlem Sonrası Çap (mm)	% Çap Küçülmesi	İşleme Katsayısı	% Yoğunluk
Blok-1	1	32.4197	32.2524	0.51604	14.21	10.78	24.13793	1.317957	94.8692
Blok-2	1	31.3482	31.1812	0.53272	14.19	10.75	24.24242	1.319406	95.0204
Blok-3	1	31.2186	31.0538	0.52789	14.02	10.11	27.88873	1.387347	93.964
Ortalama	**1**	**31.66217**	**31.4958**	**0.52555**	**14.14**	**10.54667**	**25.42303**	**1.34157**	**94.61786**
Blok-4	5	32.4250	32.2675	0.48573	14.16	10.71	24.36441	1.321586	95.0145
Blok-5	5	31.3503	31.192	0.50493	14.25	10.41	26.94737	1.369863	94.7932
Blok-6	5	31.6789	31.5215	0.49686	14.29	10.05	29.6711	1.421542	95.2107
Ortalama		**31.81807**	**31.66033**	**0.49584**	**14.233**	**10.39**	**26.99429**	**1.370997**	**95.00613**
Blok-7	10	32.8009	32.6341	0.50852	14.27	11.23	21.30343	1.20416	93.8126
Blok-8	10	31.7116	31.5553	0.49287	14.23	10.58	25.65004	1.371366	94.0118
Blok-9	10	31.5822	31.4241	0.50059	14.15	10.77	23.88693	1.322314	95.6741
Ortalama	**10**	**32.03157**	**31.87117**	**0.50066**	**14.216**	**10.86**	**23.61346**	**1.29928**	**94.4995**

Yapılan sinterleme sonrası, Çizelge 3.10'da verilen ağırlık ve boyutsal küçülme hesapları göz önünde bulundurulduğunda, ağırlıkça % ZrB_2 katkı miktarının artmasıyla birlikte, blokların boyutsal küçülme değerlerinin lineer bir şekilde küçülmediği belirlenmiştir. Örneğin,

Çizelge 3.10'da, %1 ZrB_2 katkılı Blok-1 ve Blok-2'de görülen işleme katsayısı 1.31'ken, %5 ZrB_2 katkılı Blok-4'de 1.32 ve %10 ZrB_2 katkılı Blok-9'da ise yine 1.32 olduğu görülmektedir. Ayrıca, ağırlıkça %1 ZrB_2 katkılı Blok-3'de ki işleme katsayısı olan 1.38 değerinin, ağırlıkça %10 ZrB_2 katkılı Blok-8 ile yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. Tezin bu kısmında sunulan Çizelge 3.10'daki veriler genel olarak değerlendirildiğinde; işleme katsayılarının değişken olduğu ve ortalama 1.30-1.37 arasında değişen değerlerde olduğu gözlemlenmektedir. Bu çalışma sonucunda, pimlerin CNC-CAD/CAM işlemelerinde kullanılacak ölçülerin bu katsayılar ile orantılı olması ve çalışma kapsamında üretilecek kompozit esaslı merkezleme somun pimlerinin ayrıca performans testlerinde kullanılabilmelerine olanak sağlayacak şekilde üretilmesi gerektiği görülmüştür.

3.2.8. Pimlerin sinterlenmesi

ZrB_2 katkılı 3Y-ZrO_2 seramik kompozit blokların sinterleme sonrası küçülmeleri belirlendikten sonra, işletme şartlarında performans testine tabi tutulacak nihai ürünün boyutlarına göre çizilen teknik resme uygun bir şekilde CNC ile işlenen seramik kompozit merkezleme somun pimleri sinterleme aşamasına getirilmiştir. CNC işleme sonrası elde edilen ZrB_2 katkılı 3Y-ZrO_2 seramik kompozit merkezleme somun pimleri, sinterleme optimizasyon çalışmalarında elde edilen yoğunluk sonuçları esas alınarak, Şekil 3.22'de verilen fırın rejimine göre tüp fırın içerisinde argon atmosferi altında 1600 °C'de 4 saat sinterlenmiş ve sonrasında elde edilen nihai pimlerin yoğunlukları Arşimet prensibi ile ölçülmüştür. Çizelge 3.11-3.17 arasında, ağırlıkça artan % ZrB_2 katkı miktarına bağlı olarak yapılan sinterleme çalışmaları sonrası elde edilen küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.11-3.17 arasındaki sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, teorik yoğunluk ortalamalarının %93.5-%95.5 arasında değiştiği gözlemlenmektedir. Elde edilen bu sonuçların, basınçsız sinterlenmiş ZrO_2-ZrB_2 kompozit seramiklerinin üretimi üzerine gerçekleştirilen daha önceki çalışmalar ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir(Mukhopadhyay vd., 2007; Amiriyan vd., 2013). Burada da benzer şekilde, artan ağırlıkça % ZrB_2 katkı miktarının sinterlemeyi zorlaştırıcı bir etkiye sahip olduğu söylenebilmektedir. Küçülme değerleri ve işleme katsayılarına bakıldığında, ölçülerin sabit bir değerde kaldığı belirlenmiştir. Bunun sebebi, işlemeden sonra elde edilen düzgün yüzeyler olabilir. Ayrıca küçülme katsayısının ağırlıkça % ZrB_2 katkı miktarı ile belirgin bir oranda değişmediği ve işleme katsayısının 1.33 olduğu belirlenmiştir. Sinterlenen pimlerde gözlemlenen 0.4-0.5 gram arasında ki ağırlık kaybının, ön sinterleme esnasında bünyeden atılamayan organik bazlı katkılardan

kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Bununla birlikte, sinterlenmiş bir merkezleme somun pimine ait görüntü Şekil 3.25'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Sinterleme sonrası ağırlıkça %1 ZrB_2 katkılı seramik 3Y-ZrO_2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri.

Numune No	İşleme Katsayısı	Katkı Oranı (%)	Sint. Öncesi Ağırlık (gr)	Sint. Sonrası Ağırlık (gr)	% Ağırlık Kaybı (gr)	Beklenen Çap (mm)	İşleme Sonrası Çap (mm)	Sint. Sonrası Çap (mm)	% Çap Küçülmesi	Olması Gereken İşleme Katsayısı	% Yoğunluk
Numune-3	1,3	1	9,4563	9,414	0,494333	9,75	9,75	7,31	25,02564	1,333789	94,87
Numune-2	1,34	1	9,7645	9,723	0,425008	10,05	10,01	7,5	25,07493	1,334666	95,02
Numune-10	1,37	1	9,8921	9,8432	0,44732	10,275	10,31	7,73	25,02425	1,333764	96,68
Ortalama					**0,455554**				**25,0416**	**1,334073**	**95,52**

Çizelge 3.12. Sinterleme sonrası ağırlıkça %5 ZrB_2 katkılı seramik 3Y-ZrO_2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri.

Numune No	İşleme Katsayısı	Katkı Oranı (%)	Sint. Öncesi Ağırlık (gr)	Sint. Sonrası Ağırlık (gr)	% Ağırlık Kaybı (gr)	Beklenen Çap (mm)	İşleme Sonrası Çap (mm)	Sint. Sonrası Çap (mm)	% Çap Küçülmesi	Olması Gereken İşleme Katsayısı	% Yoğunluk
Numune-6	1,3	5	9,5051	9,4621	0,452388	9,75	9,78	7,37	24,64213	1,327001	94,98
Numune-5	1,34	5	9,7481	9,7063	0,428801	10,05	10,07	7,56	24,92552	1,33201	94,7
Numune-1	1,37	5	9,9643	9,9158	0,486737	10,275	10,24	7,68	25	1,333333	93,75
Ortalama					**0,455975**				**24,85588**	**1,330781**	**94,48**

Çizelge 3.13. Sinterleme sonrası ağırlıkça %10 ZrB2 katkılı seramik 3Y-ZrO2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri.

Numune No	İşleme Katsayısı	Katkı Oranı (%)	Sint. Öncesi Ağırlık (gr)	Sint. Sonrası Ağırlık (gr)	% Ağırlık Kaybı (gr)	Beklenen Çap (mm)	İşleme Sonrası Çap (mm)	Sint. Sonrası Çap (mm)	% Çap Küçülmesi	Olması Gereken İşleme Katsayısı	% Yoğunluk
Numune-9	1,3	10	9,4655	9,4254	0,423643	9,75	9,72	7,3	24,89712	1,331506	92,53
Numune-8	1,34	10	9,7712	9,7259	0,463607	10,05	10,04	7,54	24,9004	1,331564	93,64
Numune-4	1,37	10	9,9167	9,8736	0,43462	10,275	10,21	7,66	24,97551	1,332898	94,56
Ortalama					**0,440623**				**24,92434**	**1,33199**	**93,58**

Çizelge 3.14. Sinterleme sonrası ağırlıkça %15 ZrB2 katkılı seramik 3Y-ZrO2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri.

Numune No	İşleme Katsayısı	Katkı Oranı (%)	Sint. Öncesi Ağırlık (gr)	Sint. Sonrası Ağırlık (gr)	% Ağırlık Kaybı (gr)	Beklenen Çap (mm)	İşleme Sonrası Çap (mm)	Sint. Sonrası Çap (mm)	% Çap Küçülmesi	Olması Gereken İşleme Katsayısı	% Yoğunluk
Numune-13	1,3	15	9,4863	9,4427	0,45961	9,75	9,78	7,33	25,05112	1,334242	95,39
Numune-11	1,34	15	9,7118	9,6689	0,44173	10,05	10,07	7,53	25,14911	1,335989	93,7
	1,37	15	9,7607	9,7102	0,51738	10,275	10,21	7,66	24,97551	1,332898	94,81
Ortalama					**0,45067**				**25,10012**	**1,33437**	**94,63**

Çizelge 3.15. Sinterleme sonrası ağırlıkça %20 ZrB2 katkılı seramik 3Y-ZrO2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri.

Numune No	İşleme Katsayısı	Katkı Oranı (%)	Sint. Öncesi Ağırlık (gr)	Sint. Sonrası Ağırlık (gr)	% Ağırlık Kaybı (gr)	Beklenen Çap (mm)	İşleme Sonrası Çap (mm)	Sint. Sonrası Çap (mm)	% Çap Küçülmesi	Olması Gereken İşleme Katsayısı	% Yoğunluk
Numune-9	1,3	20	9,4228	9,3827	0,425563	9,75	9,74	7,3	25,05133	1,334246	94,26
Numune-8	1,34	20	9,793	9,7514	0,424793	10,05	9,95	7,46	25,02513	1,33378	95,06
Numune-4	1,37	20	9,8736	9,8332	0,409171	10,275	10,35	7,78	24,83092	1,330334	96,37
Ortalama					**0,419842**				**24,96913**	**1,332786**	**95,23**

Çizelge 3,16, Sinterleme sonrası ağırlıkça %25 ZrB2 katkılı seramik 3Y-ZrO2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri.

Numune No	İşleme Katsayısı	Katkı Oranı (%)	Sint. Öncesi Ağırlık (gr)	Sint. Sonrası Ağırlık (gr)	% Ağırlık Kaybı (gr)	Beklenen Çap (mm)	İşleme Sonrası Çap (mm)	Sint. Sonrası Çap (mm)	% Çap Küçülmesi	Olması Gereken İşleme Katsayısı	% Yoğunluk
Numune-9	1,3	25	9,761	9,7198	0,422087	9,75	9,73	7,29	25,07708	1,334705	93,81
Numune-8	1,34	25	9,6842	9,6387	0,469837	10,05	9,94	7,45	25,0503	1,334228	94,08
Numune-4	1,37	25	9,9074	9,8652	0,425944	10,275	10,36	7,79	24,80694	1,32991	95,02
Ortalama					**0,419842**				**24,97819**	**1,33294**	**94,3**

Çizelge 3,17, Sinterleme sonrası ağırlıkça %30 ZrB2 katkılı seramik 3Y-ZrO2 kompozit pimlerin küçülme, ağırlık kaybı ve yoğunluk değerleri,

Numune No	İşleme Katsayısı	Katkı Oranı (%)	Sint. Öncesi Ağırlık (gr)	Sint. Sonrası Ağırlık (gr)	% Ağırlık Kaybı (gr)	Beklenen Çap (mm)	İşleme Sonrası Çap (mm)	Sint. Sonrası Çap (mm)	% Çap Küçülmesi	Olması Gereken İşleme Katsayısı	% Yoğunluk
Numune-9	1,3	30	9,7432	9,7023	0,419779	10,275	10,32	7,35	24,7697	1,32925	95,04
Numune-8	1,34	30	9,9556	9,9143	0,414841	10,05	10,07	7,55	25,02482	1,333774	94,91
Numune-4	1,37	30	9,4281	9,386	0,446537	9,75	9,77	7,73	25,09689	1,335058	93,59
Ortalama					**0,427053**				**24,9638**	**1,332694**	**94,51**

Şekil 3.25. 1600 °C'de 4 saat sinterleme sonrasında elde edilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pim görüntüsü.

3.2.9. Pimlerin sertlik ve tokluk ölçümleri

Sertlik ve tokluk değerlerinin belirlenmesi için farklı oranlarda ağırlıkça % ZrB_2 katkı içeren ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimleri üretilmiştir. Katkı miktarının malzemenin sertlik ve tokluk gibi mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için katkısız 3Y-ZrO_2 tozundan da pimler yapılmıştır. Mekaniksel özellikler için hazırlanan pimlerden alınan dairesel kesitler, bakalite alındıktan sonra parlatılmıştır. Parlatılan katkısız ve farklı % ZrB_2 katkı oranlarındaki numunelere 10 kg yük uygulanarak sertlik ve tokluk değerleri belirlenmiştir.

Her bir numunenin üç farklı bölgesine indent vurularak değerler hesaplanmış ve ortalamaları alınarak gerçek sonuçlar bulunmuştur. Her bir katkı oranı için belirlenen sertlik ve tokluk değerleri Çizelge 3.18'de verilmiştir.

Çizelge 3.18. Üretilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin sertlik ve tokluk değerleri.

Numune No	Katkı Miktarı (ağ. % ZrB_2)	İndent No	Sertlik (GPa)	Tokluk ($MPa.m^{1/2}$)	Uygulanan Yük
Numune-1	Referans-0	Indent-1	8.993000	6.971000	HV- 10 10kg
	Referans-0	Indent-2	10.980000	5.653800	HV- 10 10kg
	Referans-0	Indent-3	10.931000	6.221000	HV- 10 10kg
Ortalama			**10.281**	**6.281933**	
1	% 1	Indent-1	8.993000	Çatlak yok	HV- 10 10kg
2	% 1	Indent-2	10.980000	Çatlak yok	HV- 10 10kg
3	% 1	Indent-3	10.931000	Çatlak yok	HV- 10 10kg
Ortalama			**10.301333**	**Çatlak Yok**	
1	% 5	Indent-1	10.977000	Çatlak yok	HV- 10 10kg
2	% 5	Indent-2	10.560000	Çatlak yok	HV- 10 10kg
3	% 5	Indent-3	10.258000	Çatlak yok	HV- 10 10kg
Ortalama			**10.598333**	**Çatlak Yok**	
1	% 10	Indent-1	12.370000	Çatlak yok	HV- 10 10kg
2	% 10	Indent-2	10.668000	Çatlak yok	HV- 10 10kg
3	% 10	Indent-3	10.931000	Çatlak yok	HV- 10 10kg
Ortalama			**11.323000**	**Çatlak Yok**	
1	% 15	Indent-1	11.435	9.46	HV- 10 10kg
2	% 15	Indent-2	11.852000	9.441000	HV- 10 10kg
3	% 15	Indent-3	12.131000	13.807000	HV- 10 10kg

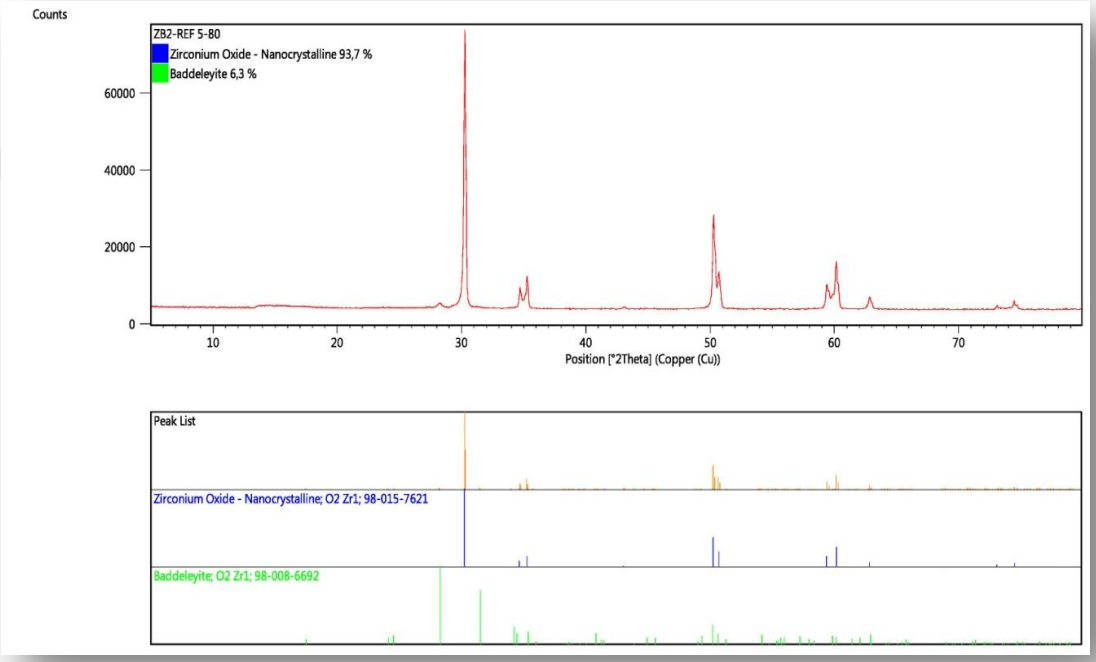
Çizelge 3.18. Üretilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin sertlik ve tokluk değerleri.(devam)

Ortalama			**11.806000**	**10.902667**	
1	% 20	Indent-1	11.364900	11.356800	HV- 10 10kg
2	% 20	Indent-2	11.2926	12.955	HV- 10 10kg
3	% 20	Indent-3	11.852000	14.981000	HV- 10 10kg
Ortalama			**11.503167**	**13.097600**	
Numune No	Katkı Miktarı (ağ. % ZrB_2)	İndent No	Sertlik (GPa)	Tokluk ($MPa.m^{1/2}$)	Uygulanan Yük
1	% 25	Indent-1	10.683000	8.683000	HV- 10 10kg
2	% 25	Indent-2	11.363000	15.378000	HV- 10 10kg
3	% 25	Indent-3	11.507	Çatlak yok	HV- 10 10kg
Ortalama			**11.184333**	**12.0305**	
1	% 30	Indent-1	10.066000	Çatlak yok	HV- 10 10kg
2	% 30	Indent-2	10.000100	19.19762	HV- 10 10kg
3	% 30	Indent-3	9.826400	Çatlak yok	HV- 10 10kg
Ortalama			**9.964167**	**19.19762**	

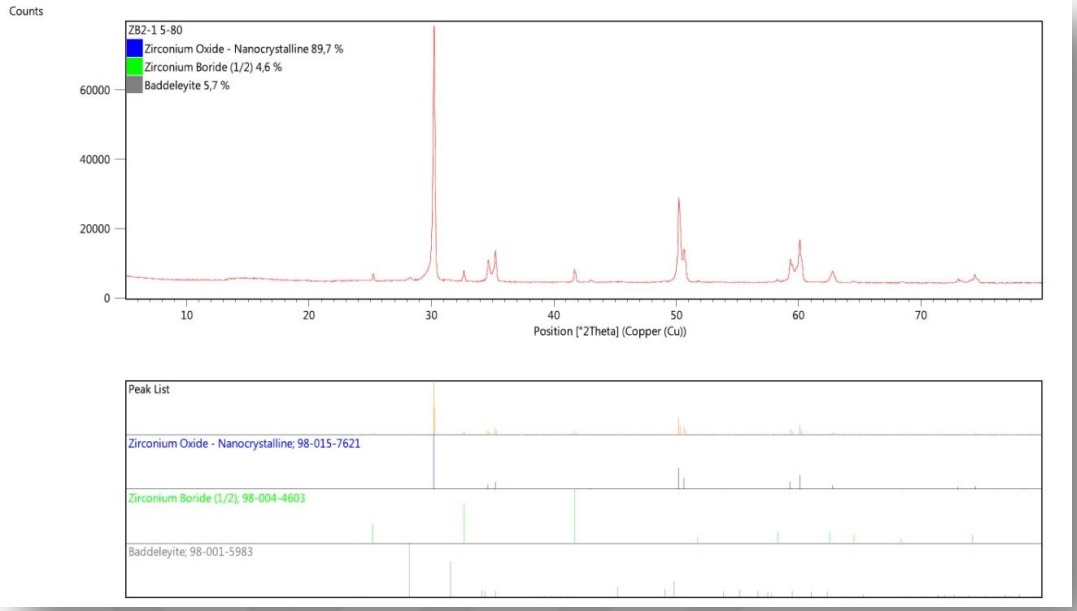
Çizelge 3.18'de verilen değerler birlikte değerlendirildiğinde, 3Y-ZrO_2 matrisi içerisine ağırlıkça % ZrB_2 fazı ilave edilerek oluşturulan ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinde, artan % ZrB_2 miktarı ile kompozitlerin sertlik ve tokluk değerlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Bu noktadan hareketle elde edilen bu sonuç, tez öngörüsünde söylenen ikincil faz takviyesi ile üstün mekanik özellikli kompozitlerin üretilebileceği fikrini tamamen desteklemiştir. Bununla beraber, sertlik ve tokluk değerlerindeki iyileşmeler literatürde benzer konuda daha önce yapılan çalışmaları ayrıca destekler niteliktedir (Basu vd., 2002; Chewa vd., 2014). Daha açıklayıcı bir ifadeyle, bu tez kapsamındaki çalışmalarda ZrB_2 fazı içermeyen referans 3Y-ZrO_2 numunesinin sertlik ve tokluk değerleri sırasıyla ortalama 10.28 GPa ve 6.28 $MPa.m^{1/2}$ olarak tespit edilirken, örneğin ağırlıkça %15 ZrB_2 fazı takviyeli kompozit numunenin sertlik ve tokluk değerleri ise 11.80 GPa ve 10.90 $MPa.m^{1/2}$ şeklinde hesaplanmıştır. Basitçe analiz edildiğinde bile, sertlik değerlerinde çok fazla bir artış gözlemlenmese de, özellikle %15 ZrB_2 fazı takviyeli numune için referans numuneye göre toklukta %73.57 oranında bir artış açıkça tespit edilebilmektedir. ZrB_2 takviye fazı sırasıyla %20, %25 ve %30 miktarlarına artırıldığında, tokluktaki artışında %108.44, %91.51 ve %205.60 oranında arttığı görülmüştür. Bu çalışma kapsamında üretilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinde, tokluğun bu derece önemli miktarda artmasında faz dönüşüm ve çatlak yön değiştirme mekanizmalarının aktif olarak rol oynadığı düşünülmektedir (Basu vd., 2002; Chewa vd., 2014) .

3.2.10. X-ışını kırınımı (XRD) faz analizi

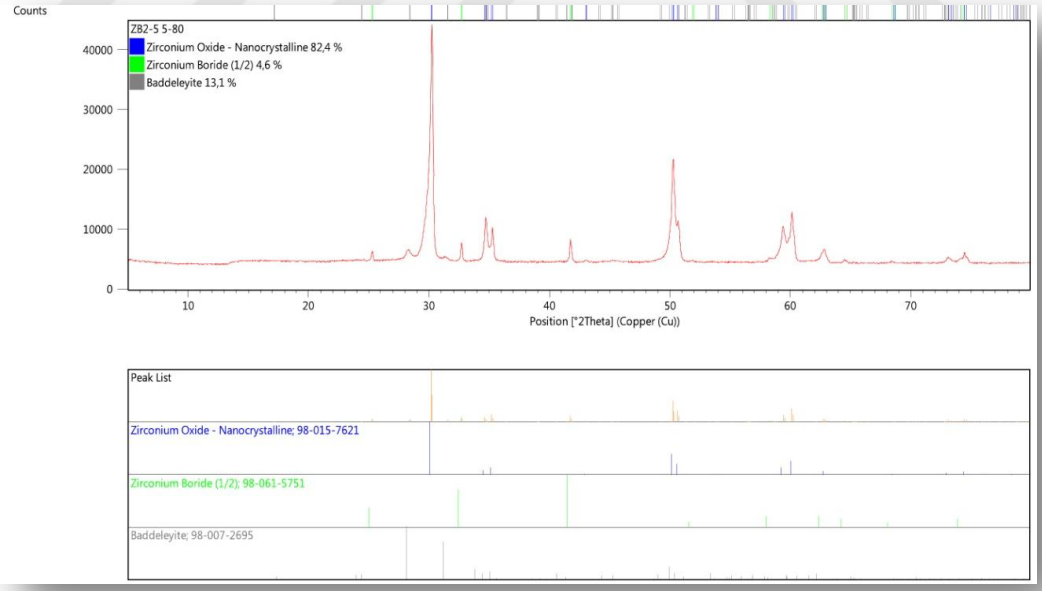
Sinterleme sonrasında numune bünyelerinde herhangi bir çatlak ve deformasyon olmaksızın elde edilen örneklerden XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.26-3.33 arasında katkısız ZrB_2 fazı içermeyen referans 3Y-ZrO_2 ve ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimlerine ait XRD faz analizleri gösterilmektedir.



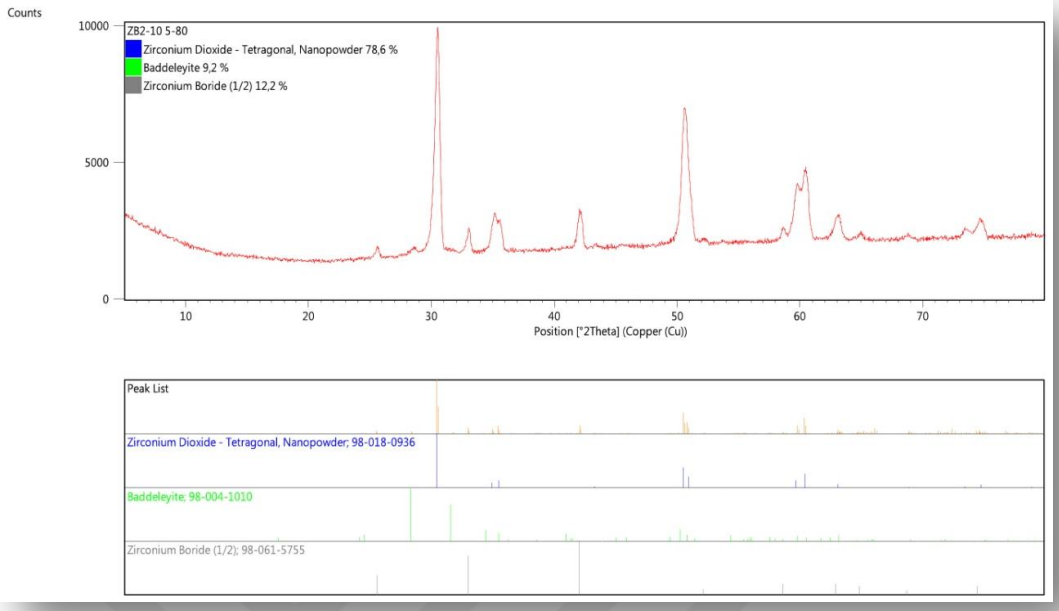
Şekil 3.26. Katkısız zirkonyum oksit pimin (Referans) 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi.



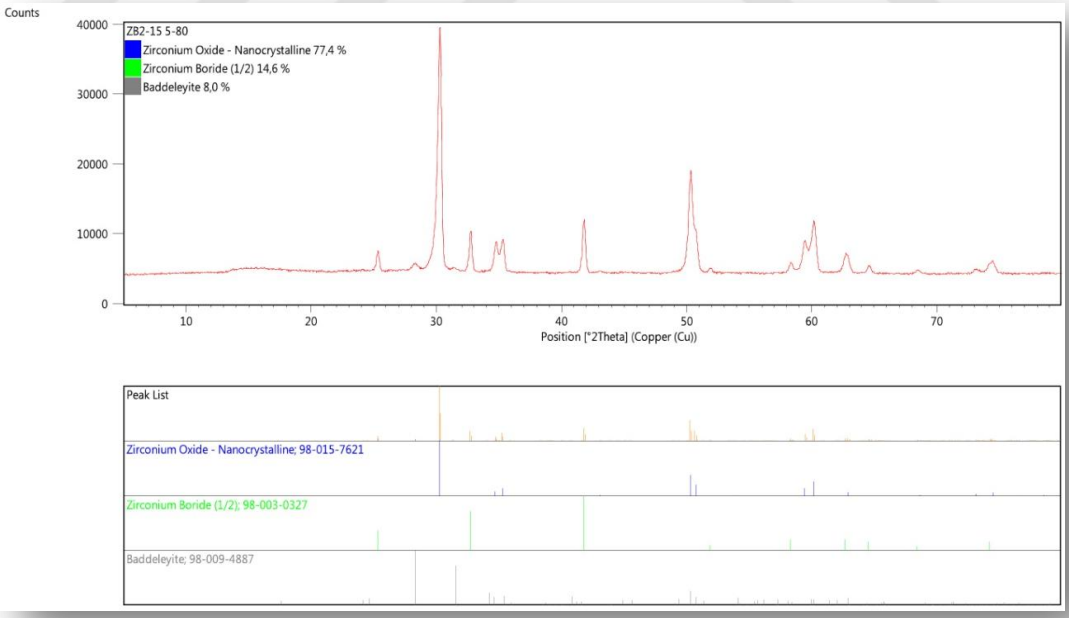
Şekil 3.27. %1 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi.



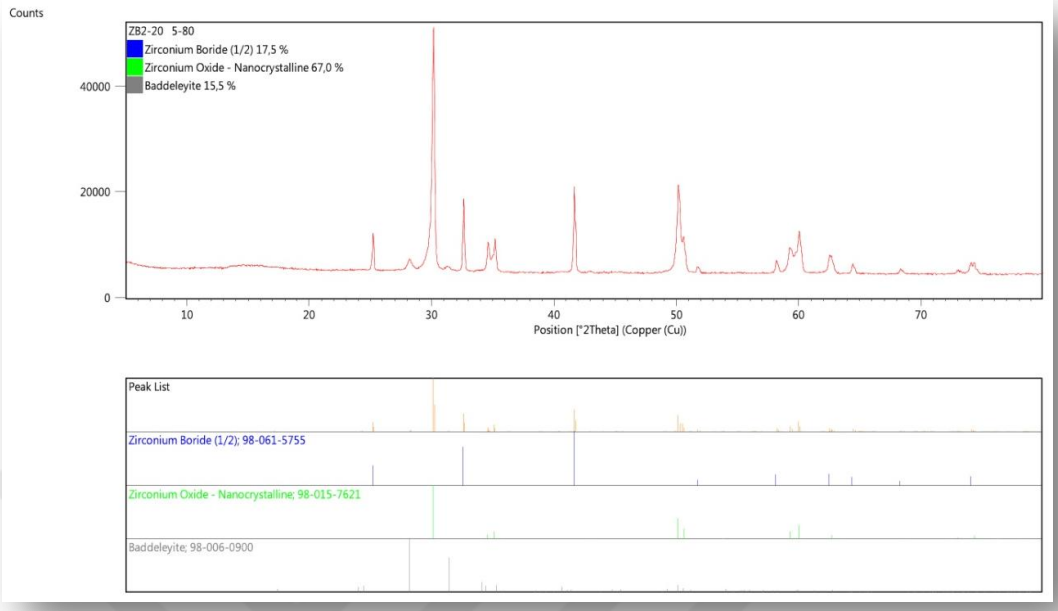
Şekil 3.28. %5 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi.



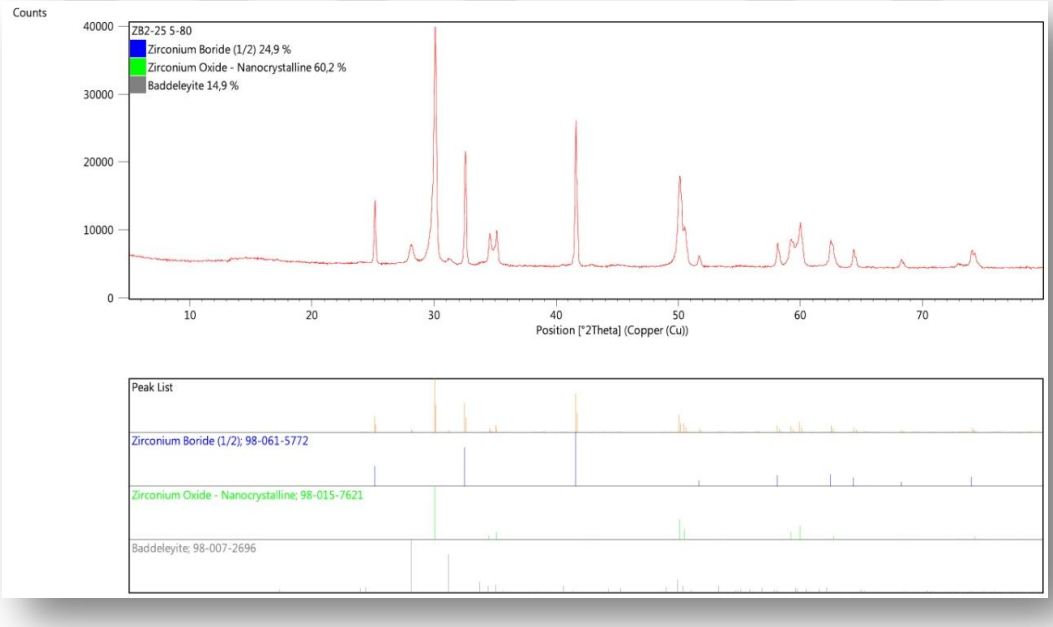
Şekil 3.29. %10 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi.



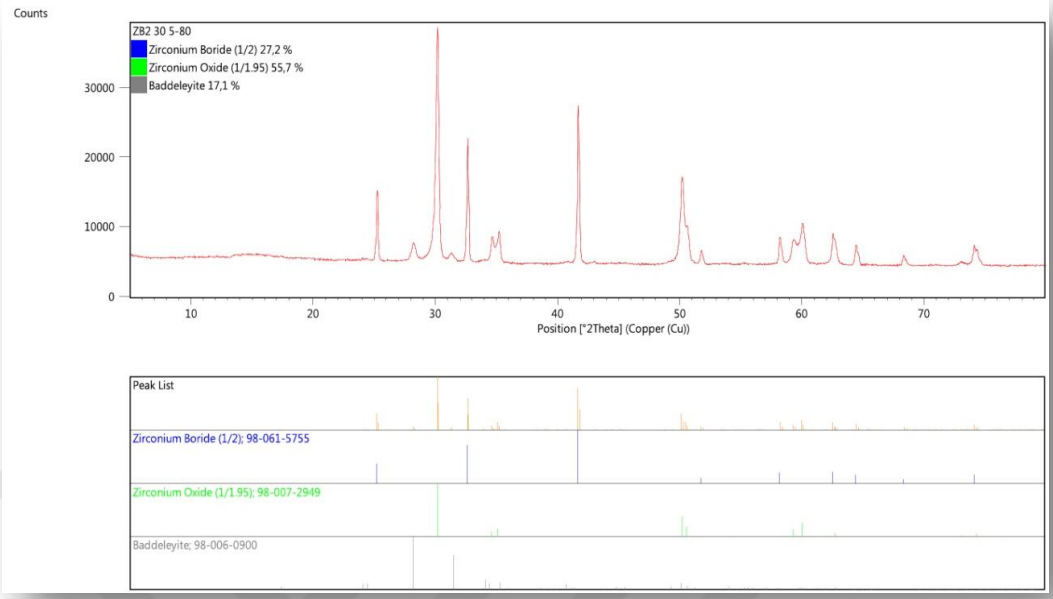
Şekil 3.30. %15 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi.



Şekil 3.31. %20 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi.



Şekil 3.32. %25 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi.



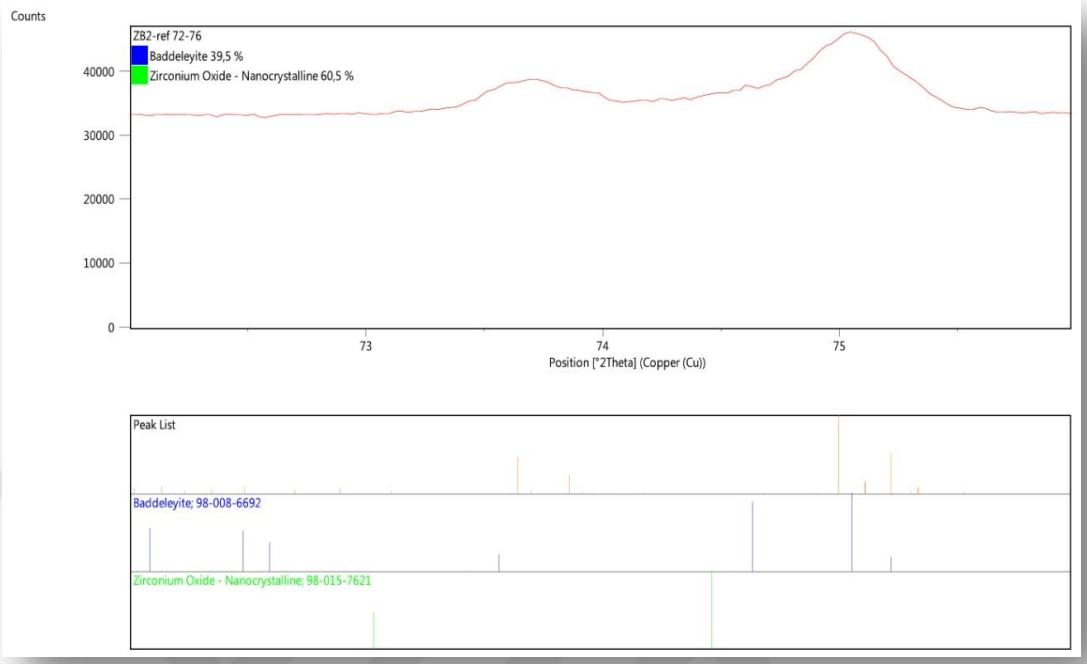
Şekil 3.33. %30 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=5-80° arası çekilmiş XRD faz analizi.

Şekil 3.26-3.33 arasında katkısız ZrB_2 fazı içermeyen referans 3Y-ZrO_2 ve ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimlerine ait XRD faz analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bünyelerin ZrB_2 (JCPDS kart numarası:98-061-5755), tetragonal (t) ZrO_2 (JCPDS kart numarası:98-007-2949) ve monoklinik (m) ZrO_2 (JCPDS kart numarası:98-006-0900) fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, sinterleme sonrasında matris 3Y-ZrO_2 ve ikincil ZrB_2 takviye fazı arasında yeni bir faz oluşumunun gerçekleşmediğini göstermiştir. Bununla beraber, XRD verilerinden Rietveld analizini kullanarak bünyede tespit edilen fazlara ait kantitatif yüzde miktarları Çizelge 3.19'da sunulmuştur.

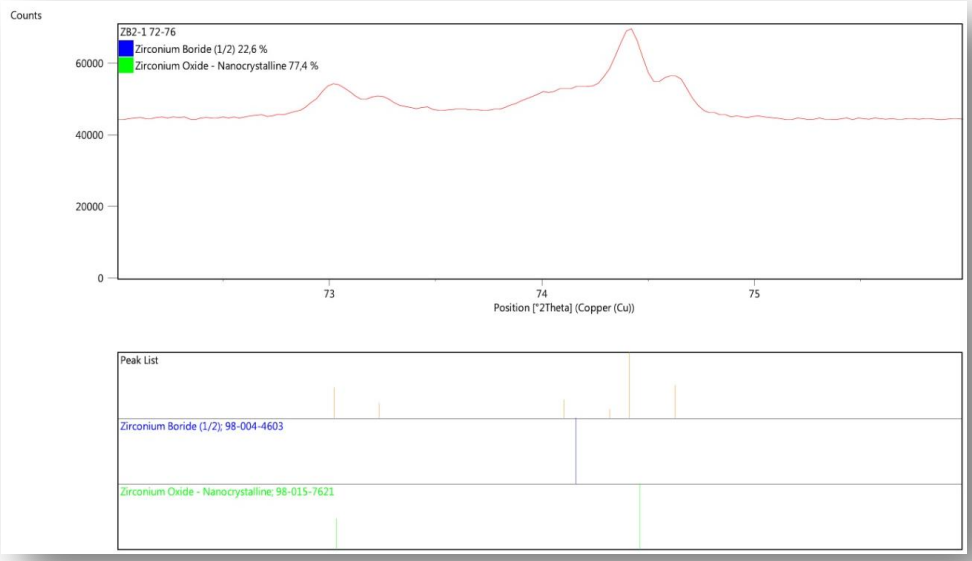
Çizelge 3.19. Rietveld kantitatif faz analiz yüzde miktarları.

Katkı Miktarı	t-**ZrO_2** **(%)**	**ZrB_2** **(%)**	m-**ZrO_2** **(%)**
Referans (%0ZrB_2)	93.7	0	6.3
%1ZrB_2	89.7	4.6	5.7
%5ZrB_2	82.4	4.6	13.1
%10ZrB_2	78.6	12.2	9.2
%15ZrB_2	77.4	14.6	8.0
%20ZrB_2	67.0	17.5	15.5
%25ZrB_2	60.2	24.9	14.9
%30ZrB_2	55.7	27.2	17.1

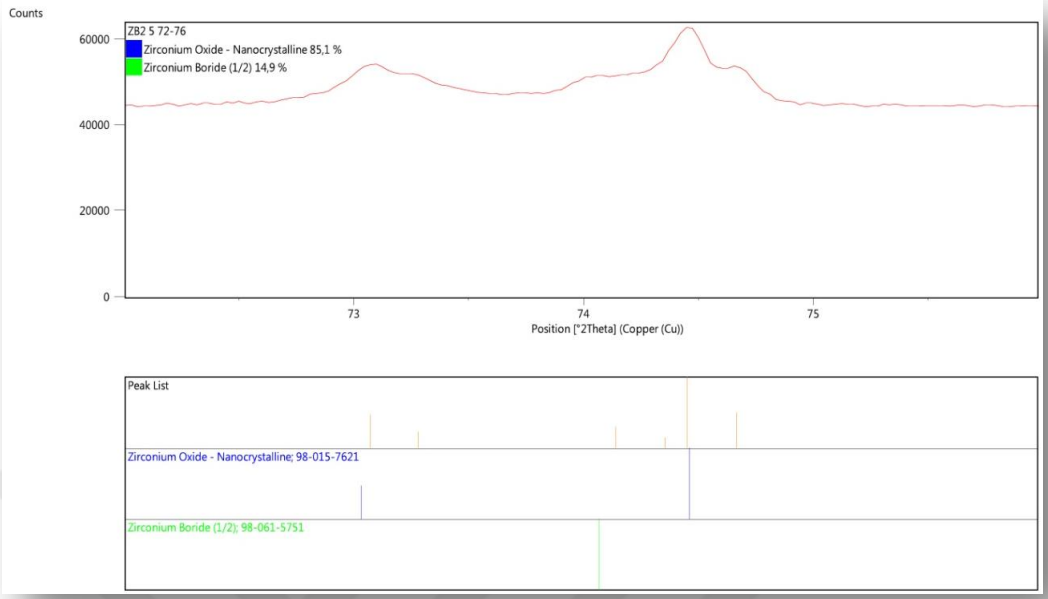
Çizelge 3.19'da verilen kantitatif analiz verileri incelediğinde, özellikle sinterleme sonrasında bünyede tespit edilen ZrB_2'ün % faz miktarları ile sisteme ağırlıkça ilave edildiği % miktarları değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, yapılan analizin güvenirliği hakkında bir doğrulama sunmaktadır. Bununla birlikte, kompozit bünyelerde artan ZrB_2 içeriği ile birlikte genel olarak m-ZrO_2 içeriğinin de bir artış eğiliminde olduğu açık bir şekilde söylenebilir. Bu sonuç, sinterleme ile birlikte matris fazdaki t-ZrO_2→m-ZrO_2 faz dönüşümüne işaret etmektedir. Başka bir ifadeyle, bu dönüşüm Çizelge 3.18'de verilen kompozit bünyelerdeki tokluk değerlerinin önemli bir oranda artmasının nedeni olarak gösterilebilir. Bununla beraber, Çizelge 3.19'daki ZrB_2 % faz miktarlarının olması gerekenden çok az sapma ile elde edilmesi, sistemdeki t-ZrO_2 ile kübik (c)-ZrO_2'nın (111) düzlemindeki çakışan piklerinin hesaplamalarda kullanılmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu noktada, sistemde c-ZrO_2'nın oluşup oluşmadığını tespit edebilmek için 2Θ=72-76° arasında özel XRD çekimi yapılmış ve bu aralıkta c-ZrO_2 için karakteristik olan (400) düzleminin görüntülenmesi amaçlanmıştır (Srinivasan vd., 1991). Şekil 3.34-3.41 arasında katkısız ZrB_2 fazı içermeyen referans 3Y-ZrO_2 ve ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimlerine ait 2Θ=72-76° arasındaki XRD faz analizleri verilmiştir.



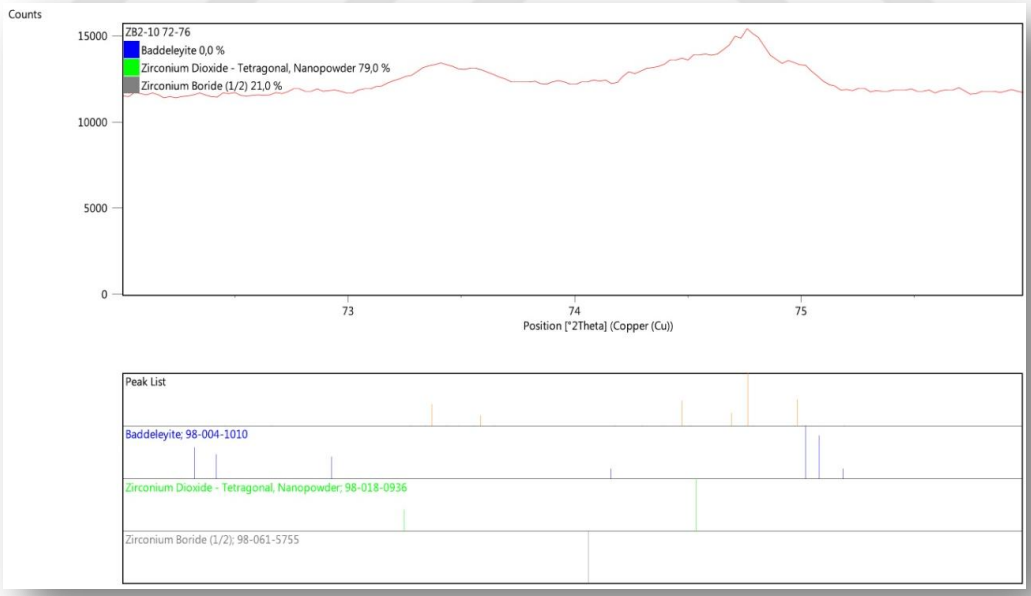
Şekil 3.34. Katkısız 3Y-ZrO_2 pimin (Referans) 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi.



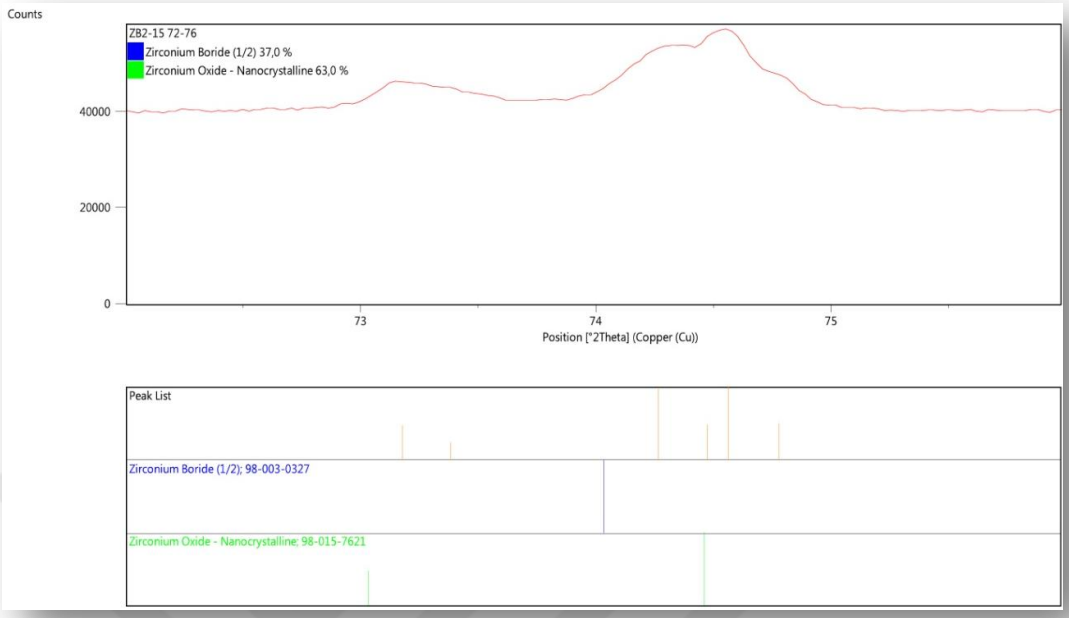
Şekil 3.35. %1 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi.



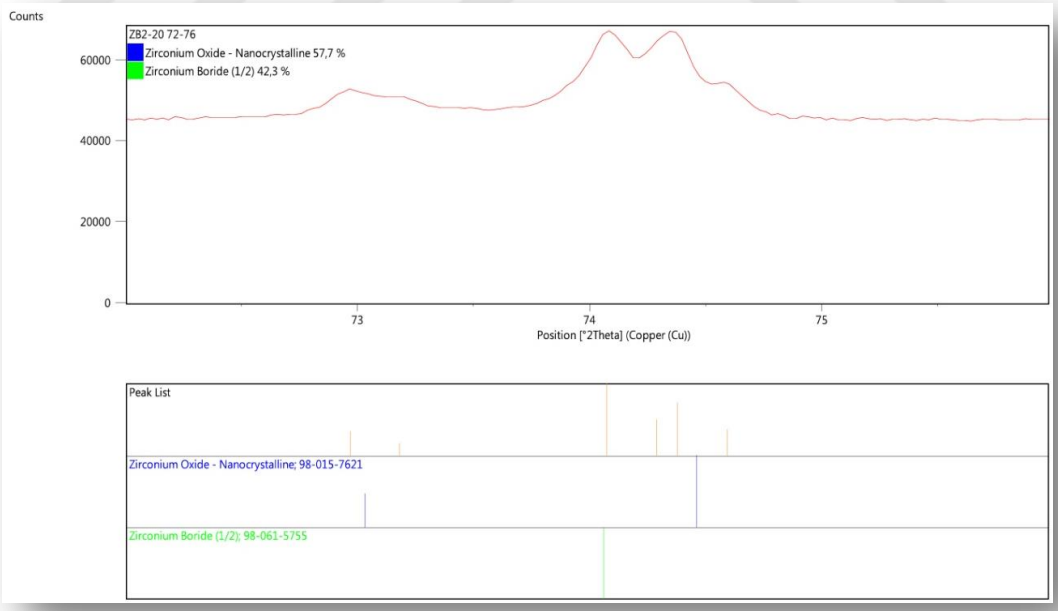
Şekil 3.36. %5 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi.



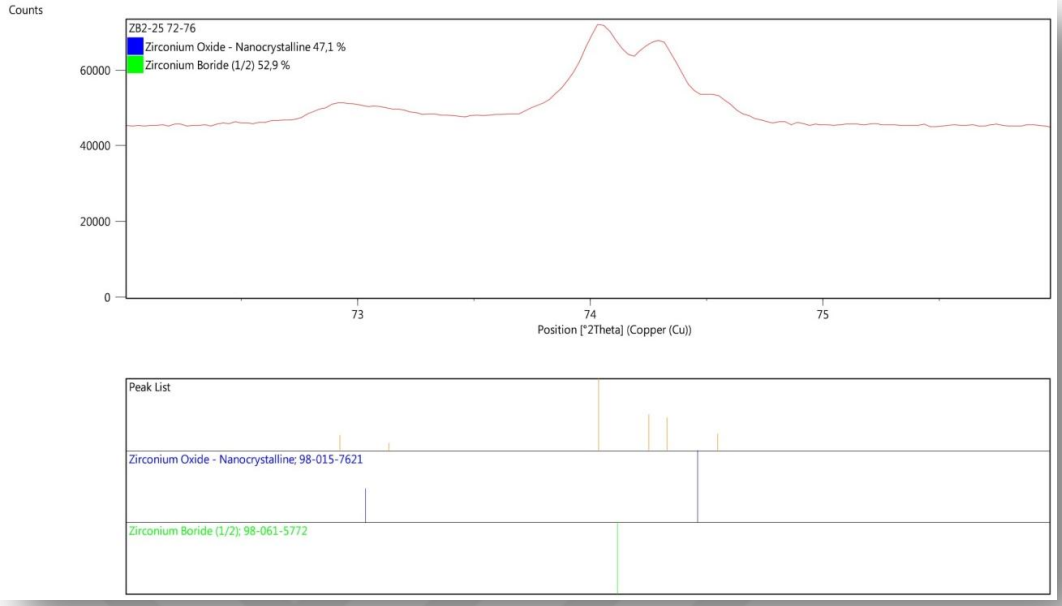
Şekil 3.37. %10 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi.



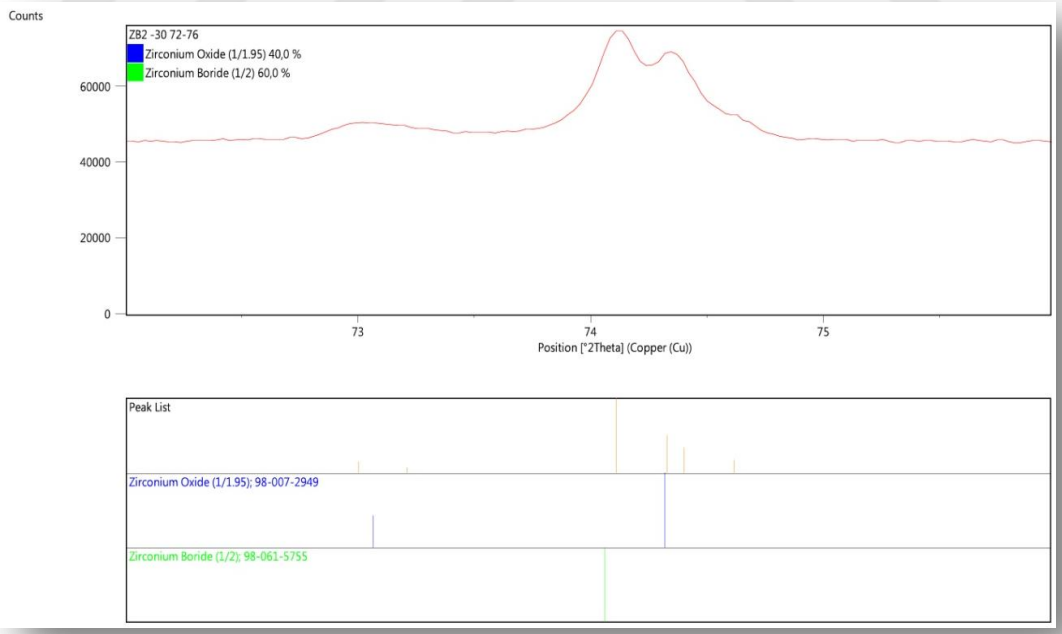
Şekil 3.38. %15 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi.



Şekil 3.39. %20 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi.



Şekil 3.40. %25 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi.

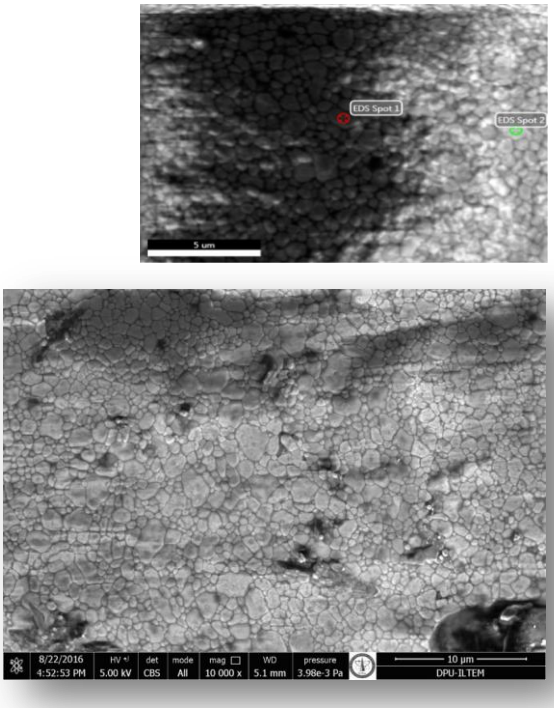


Şekil 3.41. %30 ZrB_2 katkılı pimin 2Θ=72-76° arası çekilmiş XRD faz analizi.

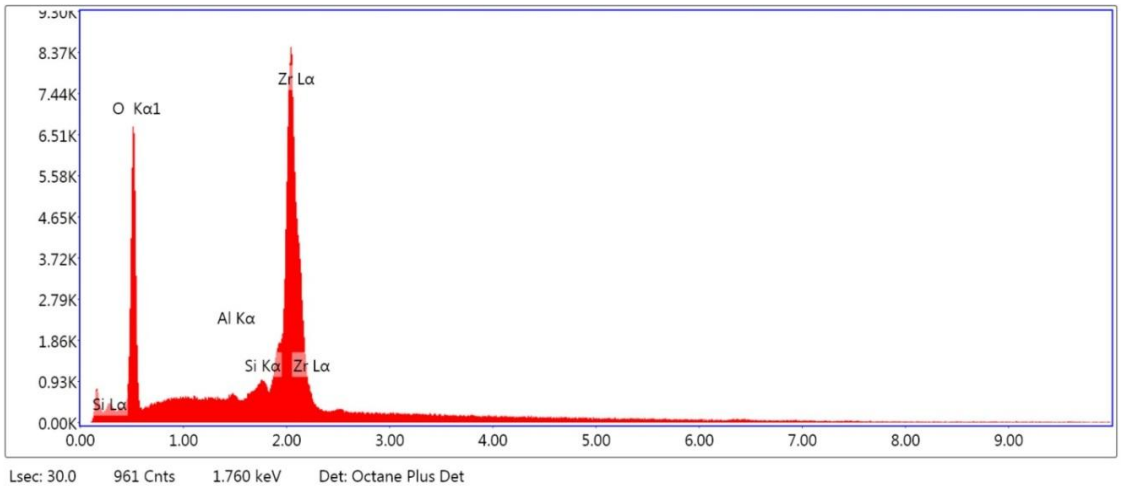
Şekil 3.34-3.41 arasında katkısız ZrB_2 fazı içermeyen referans 3Y-ZrO_2 ve ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimlerine ait 2Θ=72-76° arasında çekilmiş XRD faz analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bünyelerde artan ağırlıkça % ZrB_2 içeriği ile birlikte genel olarak c-ZrO_2 (JCPDS kart numarası:98-015-7621) fazına ait (400) düzlemenin oldukça belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir. c-ZrO_2 fazının diğer polimorflarına göre tokluk değerinin fazla olduğu bilinmektedir (Basu vd., 2002; Chewa vd., 2014). Bu noktada, Çizelge 3.18'de verilen artan ağırlıkça % ZrB_2 miktarı ile kompozit bünyelerdeki tokluk değerlerinin de önemli bir oranda artmasının bir diğer nedeni olarak ta bünyelerde c-ZrO_2 fazının bulunması gösterilebilir.

3.2.11. SEM/EDX mikroyapı analizleri

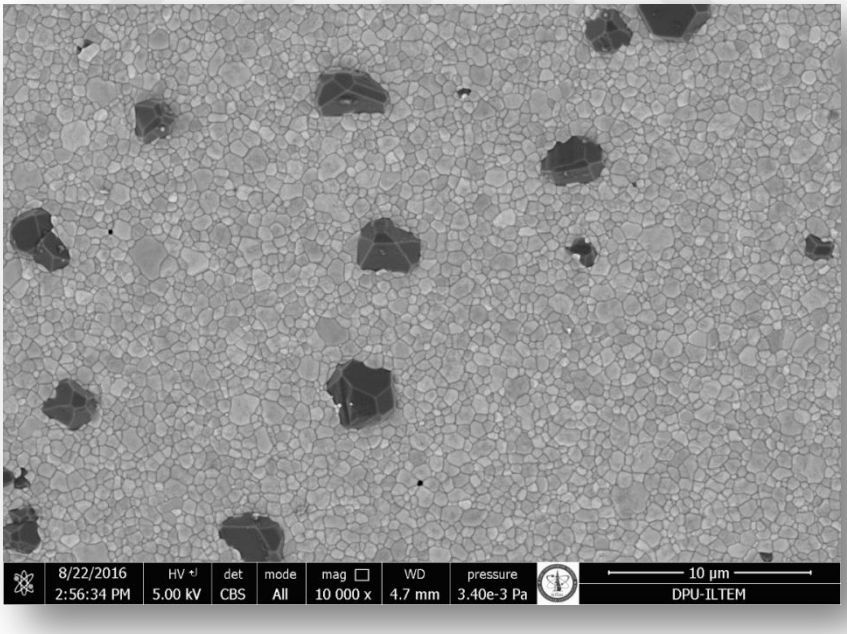
Sinterleme sonrasında numune bünyelerinde herhangi bir çatlak ve deformasyon olmaksızın parlatılmış ve termal dağlama yapılmış örneklerden SEM ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Burada termal dağlama sinterleme sıcaklığından 100 ^{o}C aşağısında ve sinterleme süresinin ise yarısı kadar bir zaman diliminde argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.42-3.53 arasında katkısız ZrB_2 fazı içermeyen referans 3Y-ZrO_2 ve ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimlerine ait SEM ve EDX analizleri verilmiştir.



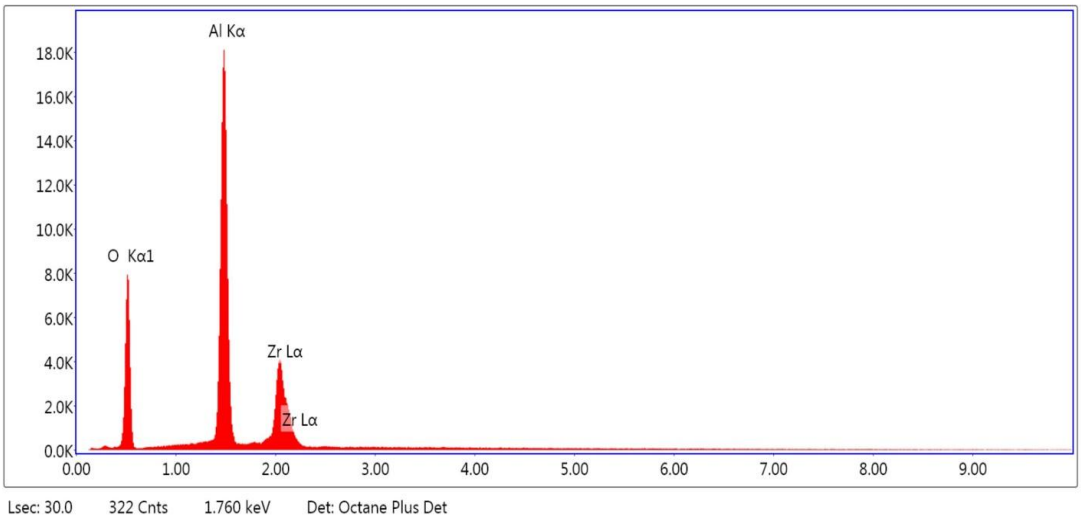
Şekil 3.42. Katkısız 3Y-ZrO_2 merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Mikron altı ZrO_2 taneleri net bir şekilde görülebilmektedir).



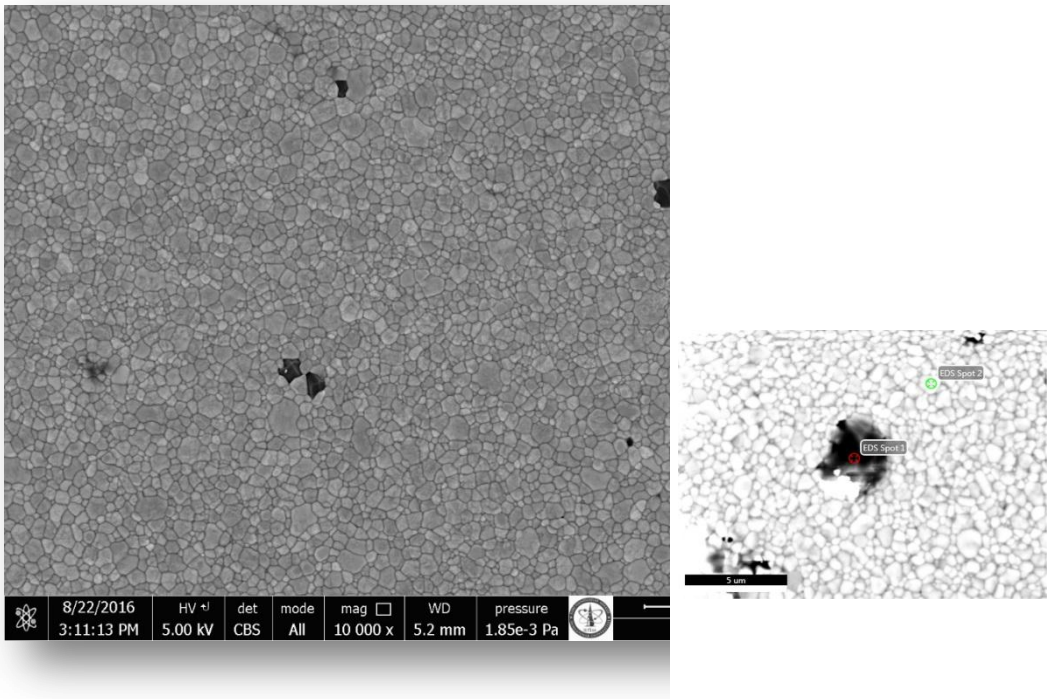
Şekil 3.43. Katkısız 3Y-ZrO_2 merkezleme somun pimine ait EDX analizi (İçerideki SEM görüntüsü spot EDX analizinin nereden alındığını göstermektedir. Kimyasal analiz sonucunda Zr ve O ana elementlerinin yanında Al ve Si eser elementlerde sistemde tespit edilmiştir).



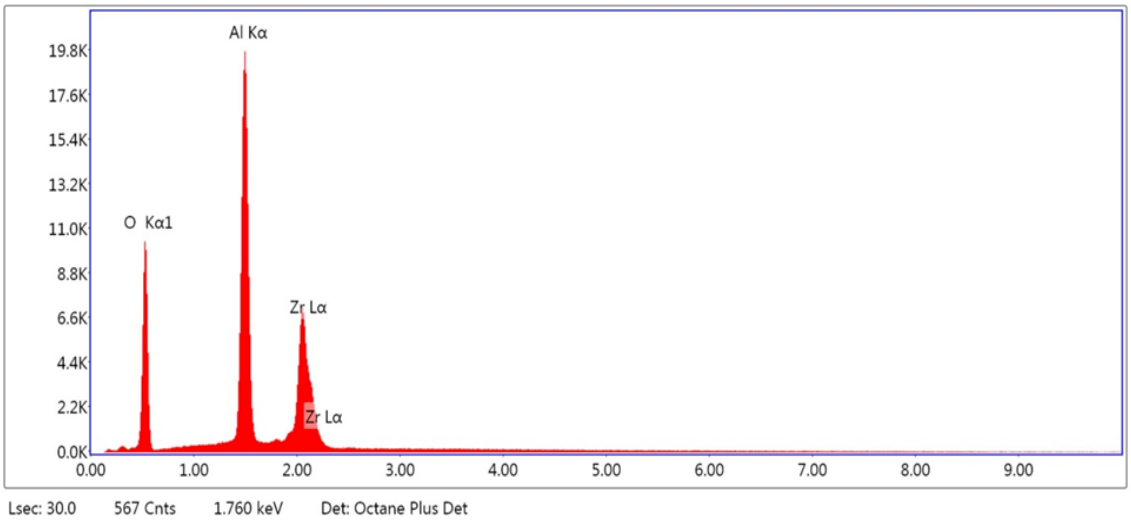
Şekil 3.44. %1 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir).



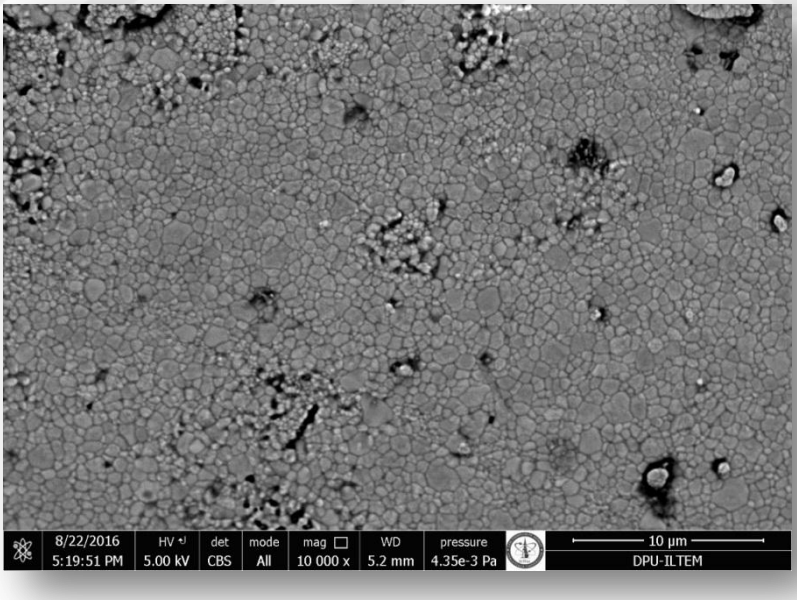
Şekil 3.45. %1 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimine ait EDX analizi (İçerideki SEM görüntüsü spot EDX analizinin nereden alındığını göstermektedir. Kimyasal analiz sonucunda Al'un ZrB_2 fazına difüz olduğu söylenebilir).



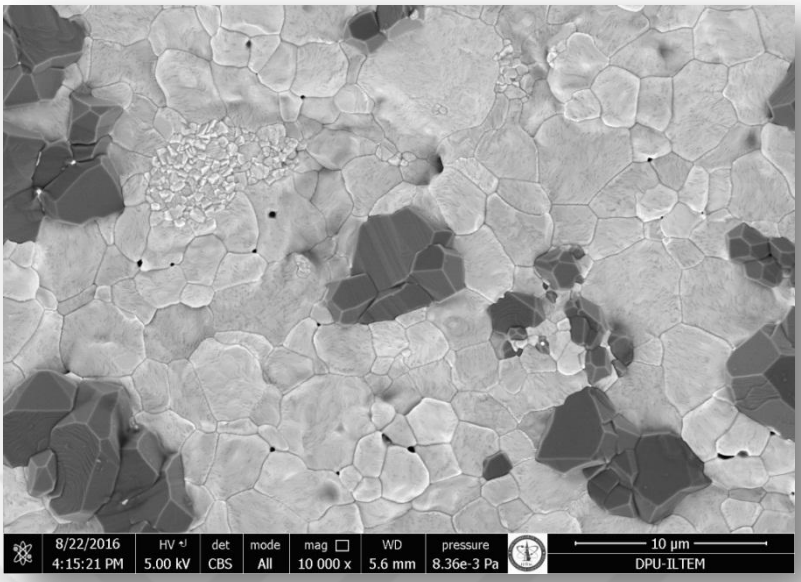
Şekil 3.46. %5 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir).



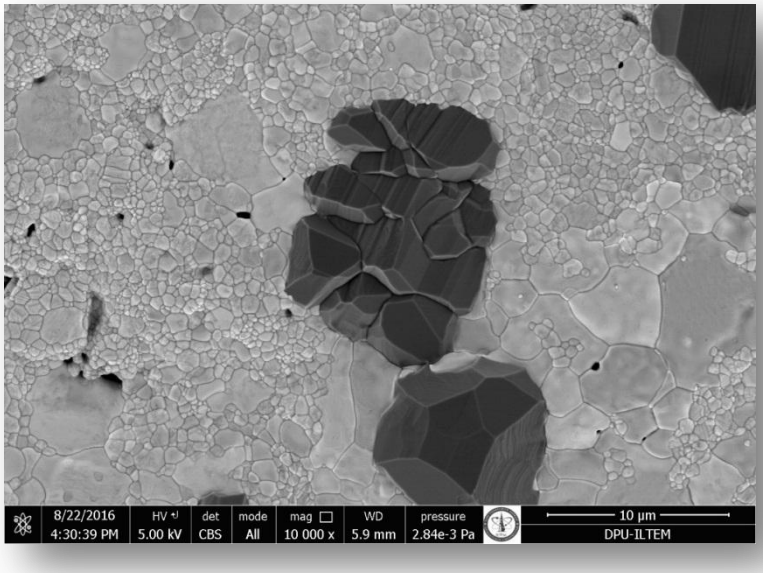
Şekil 3.47. %5 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimine ait EDX analizi (İçerideki SEM görüntüsü spot EDX analizinin nereden alındığını göstermektedir. Kimyasal analiz sonucunda Al'un ZrB_2 fazına difüz olduğu söylenebilir).



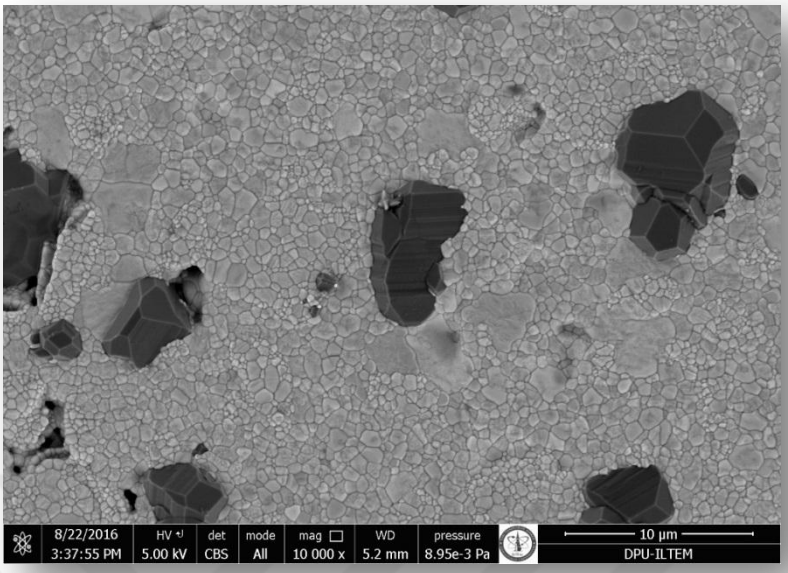
Şekil 3.48. %10 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir).



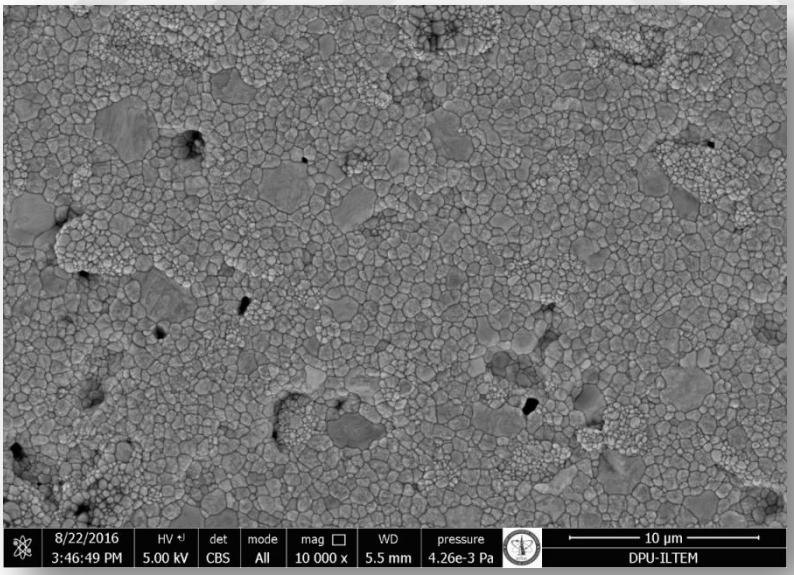
Şekil 3.49. %15 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir).



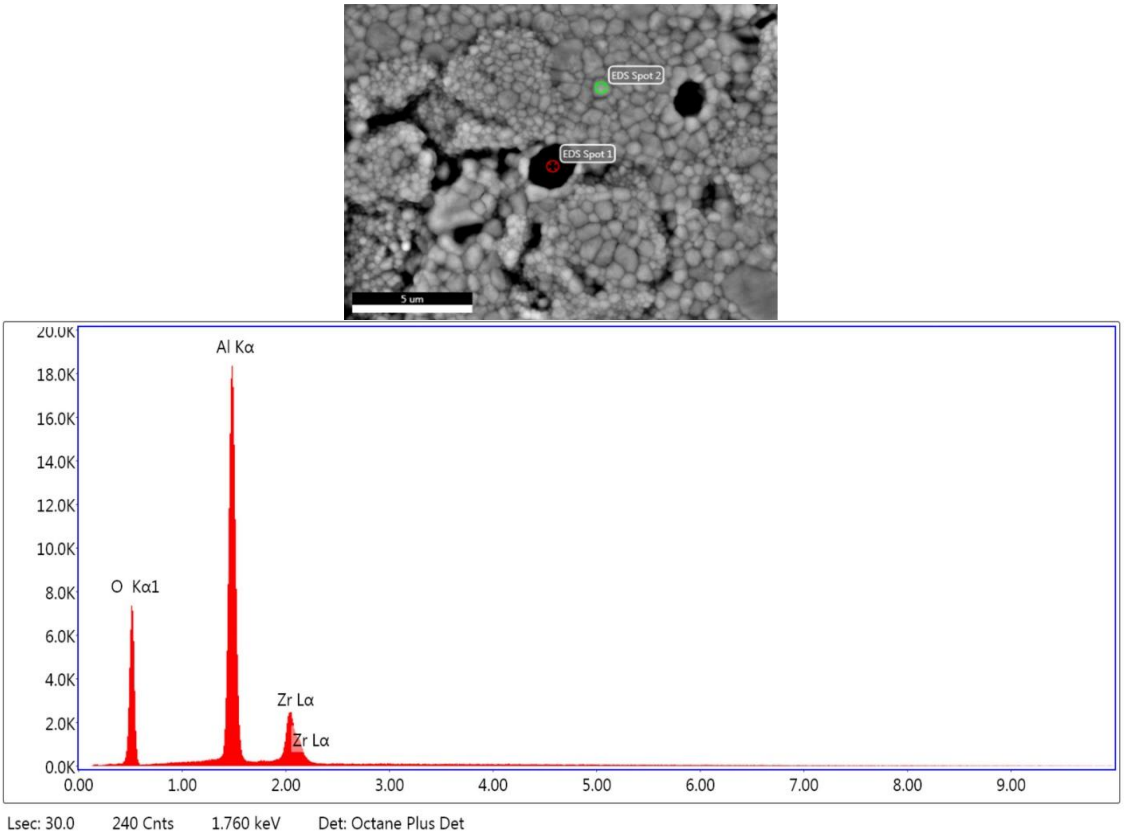
Şekil 3.50. %20 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir).



Şekil 3.51. %25 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir).



Şekil 3.52. %30 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun piminin SEM geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü (Siyah olarak görülen taneler ZrB_2 fazına aittir).



Şekil 3.53. %5 ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimine ait EDX analizi (İçerideki SEM görüntüsü spot EDX analizinin nereden alındığını göstermektedir. Kimyasal analiz sonucunda Al'un ZrB_2 fazına difüz olduğu söylenebilir).

Şekil 3.42-3.53 arasında katkısız ZrB_2 fazı içermeyen referans 3Y-ZrO_2 ve ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimlerine ait SEM ve EDX analizleri birlikte değerlendirildiğinde, takviye ikincil faz olarak kullanılan mikron boyutlu ZrB_2 fazının öncelikle mikron altı tanelerden oluşan 3Y-ZrO_2 matris fazı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülebilmektedir. Ağırlıkça %10 ZrB_2 takviyesine kadar bu etki açık bir şekilde incelenen mikroyapılarda gözlemlenebilmektedir (Şekil 3.44, 3.46 ve 3.48). Ancak %10 ZrB_2 ilavesinden sonra takviye ZrB_2 tanelerinin bir araya gelerek mikroyapı içerisinde birleşmiş çok taneli bölgesel adacıklar oluşturdukları tespit edilmiştir (Şekil 3.49, 3.50 ve 3.51). Bu durum, yığın hazırlama prosesi esnasında ZrB_2 tanelerinin matris içerisinde iyi bir şekilde dağıtılamamaları veya sinterlemenin herhangi bir kademesinde tane büyümesi mekanizması sonucu ZrB_2 tanelerinin boyutsal şekil değişimine uğramaları ile açıklanabilmektedir. Nitekim bu kümeleşmiş ZrB_2 tanelerinden kaydedilen EDX kimyasal analizlerinde de oldukça ilginç bir şekilde yüksek şiddete sahip alüminyum (Al) elementine ait Al-K karakteristik X-ışını pikine

rastlanılmıştır (Şekil 3.45, 3.47 ve 3.53). Bu noktada, sinterleme kademesinde 3Y-ZrO_2 matris tanelerinin bileşiminde olduğu bilinen Al'un ZrB_2 tanelerine doğru bir difüzyonundan söz edilebilir. Dolayısıyla, sinterleme sürecinde gelişen bu şekildeki bir mekanizma, kümeleşmiş ZrB_2 adacıklarının kompozit yapı içerisinde oluşmasına katkıda bulunmuş olabilir. Mikroyapılardaki bir diğer önemli nokta ise ağırlıkça %10 ZrB_2 ilavesinden sonra 3Y-ZrO_2 matris fazında tane büyümesi olduğu net bir şekilde görülebilmektedir (Şekil 3.49, 3.50 ve 3.51). Bu büyümüş taneler, sinterleme ile birlikte gelişen t-ZrO_2 taneleri olabileceği gibi ayrıca faz dönüşümüne uğramış c-ZrO_2 taneleri de olabilir. Nitekim, Şekil 3.34-3.41 arasındaki XRD faz analiz sonuçları mikroyapıda c-ZrO_2 fazının olduğunu belirtmiştir. Bu noktada, Çizelge 3.18'de verilen artan ağırlıkça % ZrB_2 miktarı ile kompozit bünyelerde tespit edilen tokluk değerlerindeki önemli artışın nedenleri olarak, Şekil 3.42-3.53 arasında verilen SEM/EDX analizlerinde belirlendiği gibi kompozit yapı içerisinde iyi bir şekilde dağıtılmış ZrB_2 takviye fazının bulunması, t→m faz dönüşüm toklaşması sağlayabilecek mikron altı matris 3Y-ZrO_2 tanelerinin olması ve büyük taneli c-ZrO_2 fazının bulunma olasılığı gösterilebilir.

3.2.12. Renk değerlerinin belirlenmesi için L, a, b testi sonuçları

Katkısız ZrB_2 fazı içermeyen referans 3Y-ZrO_2 ve ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimlerine ait L, a, b değerleri sonuçları Çizelge 3.20'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.20. Referans 3Y-ZrO_2 ve ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimlerine ait L, a, b değerleri.

Bileşen	Renk koordinat bileşenleri		
	L*	a*	b*
Referans	85,32	0,79	0,38
%1ZrB_2	49,57	2,14	-0,42
%5ZrB_2	44,87	1,13	-0,47
%10ZrB_2	43,98	0,85	-0,65
%15ZrB_2	43,35	1,25	-0,53
%20ZrB_2	42,57	0,88	-0,45
%25ZrB_2	42,13	0,63	-0,73
%30ZrB_2	41,62	0,57	-0,23
Renk koordinat bileşenlerinde, +L* (beyazlık), –L* (siyahlık), +a* (kırmızılık), –a* (yeşillik), +b (sarılık) ve –b (mavilik) renklerini temsil etmektedir.			

Çizelge 3.20 incelendiğinde, artan ağırlıkça % ZrB_2 miktarı ile birlikte kompozit merkezleme somun pimlerinin siyahlık derecesinin de arttığı görülebilmektedir. Elde edilen bu

sonuç, Şekil 3.25'de gösterilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun piminin görsel olarak siyah olduğunu ayrıca kanıtlamaktadır.

3.2.13. Üretilen seramik kompozit merkezleme somun pimlerinin performansının belirlenmesi

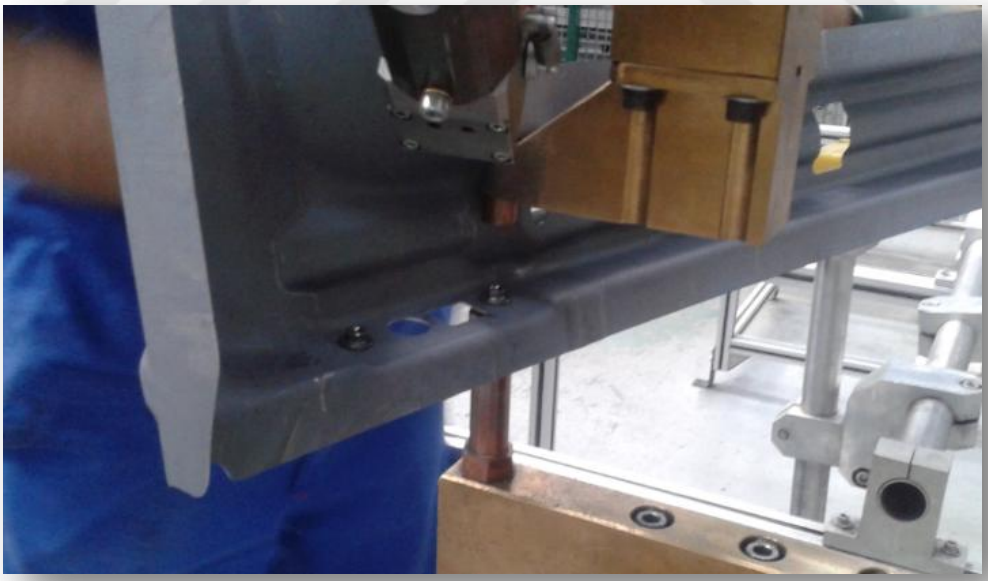
Siyah renkli ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin üretim süreçlerinin tamamlanmasının ardından beş adet pim otomotiv sektöründe faaliyet gösteren bir yan sanayi şirketinin üretim hattında kaynaklama performanslarını tespit etmek amacı ile denenmişlerdir. Böylece, bu tez kapsamında üretilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin gerçek işletme şartlarında kullanımı bu şirket tarafından gerçekleştirilmiş ve performans özellikleri ithal ürünle aynı şartlar altında test edilmiştir. Punto kaynak makinesi hattına takılan ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerin her biri 35000'in üzerinde somunun kaynatılmasını gerçekleştirmiştir. Kaynak hattında üretim sorumluları ile gerçekleştirilen görüşmelerde bahsedilen değerin şimdiye kadar elde edilen yerli alternatif denemeler içerisindeki en iyi performansı gösteren ürün olduğu sonucu bildirilmiştir. Şekil 3.54-3.60; pimlerin punto kaynak hattında çalışması esnasındaki görüntüleri verilmiştir.

Şekil 3.54. Bakır elektrot ve siyah pim.

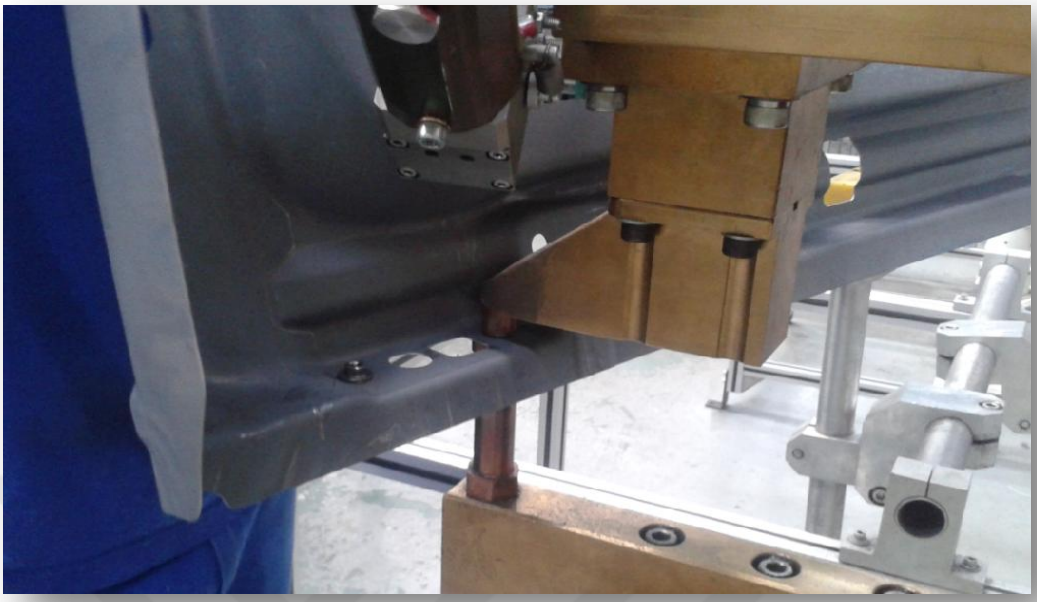
Şekil 3.55. Pimin bakır elektrota takılması.

Şekil 3.56. Kaynak hattına takılmış pim.

Şekil 3.57. Kaynaklanacak levhanın pime adapte edilmesi.



Şekil 3.58. Somunun pim tarafından merkezlenmesi anı.



Şekil 3.59. Somunun levhaya kaynaklanması anı.

Şekil 3.60. Beyaz pimin çalışmakta olan kaynak hattından görüntüsü.

4. TARTIŞMA (YORUM)

Bu tez kapsamında yerli üretimi yapılmayan ve yurtdışından ithal edilen seramik esaslı merkezleme somun pimlerinin ülkemizde üretilebilmesi için literatürde ilk kez kompozit malzeme üretim teknolojisi yaklaşımı kullanılarak ZrO_2-ZrB_2 esaslı pimleri üretmek için gerekli araştırma ve geliştirme çalışmaları başarıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda;

İthal kullanılan seramik merkezleme somun pimlerin karakterizasyonu, ürünün tamamen %3 mol itriya ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalin (3Y-TZP) tanelerinden elde edildiği, yapıya renklendirmek amacıyla belirli oranda kobalt alüminat katkısı yapıldığı XRD, SEM ve TEM analizleriyle doğrulanmıştır.

Kompozit esaslı merkezleme somun pimlerini üretebilmek için 3Y-TZP ve ZrB_2 ana karışım tozlarını kullanarak, şekillendirme katkılarının optimizasyonu sonrasında yoğunluk ve şekillendirme performansı açısından en uygun şekillendirme katkılarının ZrO_2-ZrB_2 karışım tozuna oranla ağırlıkça % 3 Butvar B-90, % 4 PEG ve % 5 Selosol olduğu belirlenmiştir. Tozların farklı basınçlar altında şekillendirilmesi sonucunda basınç artışının yaş yoğunluğu da artırdığı gözlemlenmiş ve 150 MPa basınç altında CIP ile 3 dk. şekillendirilen tozların maksimum yaş yoğunluğa ulaştığı gözlemlenmiştir.

Kompozit esaslı merkezleme somun pimlerinin üretiminde hazırlanan karışımdan bağlayıcı uzaklaştırmak için gerekli ısıl rejimin 400 ºC'de 1 saat olması gerektiği, blokların CNC işlenmesi için uygun yarı sinterleme sıcaklığının ise 1100 ºC'de 2 saat olduğu belirlenmiştir. Yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda ZrO_2-ZrB_2 kompozit esaslı merkezleme somun pimleri argon atmosferi altında 1600 ºC'de 2 saat bekleme süresi sonucunda herhangi bir deformasyon olmadan yüksek yoğunluğa ulaşabilecekleri anlaşılmıştır.

Üretilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimleri, ağırlıkça % ZrB_2 takviye ikincil faz miktarına bağlı olarak sertlikleri 10.30-11.980 GPa, kırılma toklukları ise 10.90-19.19 MPa.$m^{1/2}$ değerleri arasında değişikler göstermiştir. Daha detaylı bir şekilde bakıldığında, sertlik değerlerinde çok fazla bir artış gözlemlenmese de, özellikle %15 ZrB_2 fazı takviyeli numune için referans numuneye göre toklukta %73.57 oranında bir artış açıkça tespit edilebilmektedir. ZrB_2 takviye fazı sırasıyla %20, %25 ve %30 miktarlarına artırıldığında, tokluktaki artışında %108.44, %91.51 ve %205.60 oranında arttığı görülmüştür. Bu tez kapsamında üretilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinde, tokluğun bu derece önemli miktarda artmasında faz dönüşüm ve çatlak yön değiştirme mekanizmalarının aktif olarak rol oynadığı düşünülmektedir.

Referans 3Y-ZrO_2 ve ZrB_2 katkılı kompozit merkezleme somun pimlerine uygulanan XRD faz analiz ve Rietveld kantitatif analiz sonuçları, bünyelerin ZrB_2, t-ZrO_2, m-ZrO_2 ve c-ZrO_2 fazlarını içerdiğini göstermiştir. Bu sonuç, sinterleme sonrasında matris 3Y-ZrO_2 ve ikincil ZrB_2 takviye fazı arasında yeni bir faz oluşumunun gerçekleşmediğini belirtmektedir.

SEM-EDX analizlerine göre, kompozit pimlerin mikroyapıları ağırlıkça %10 ZrB_2 takviyesine kadar homojen bir şekilde mikron boyutlu ZrB_2 fazının mikron altı tanelerden oluşan 3Y-ZrO_2 matris fazı içerisinde dağılması şeklindedir. Ancak bu noktadan ileride, takviye ZrB_2 tanelerinin bir araya gelerek birleşmiş çok taneli bölgesel adacıkların oluştuğu bir mikroyapı ile karşılaşılmıştır. Burada bir kritik diğer nokta ise ağırlıkça %10 ZrB_2 ilavesinden sonra 3Y-ZrO_2 matris fazında tane büyümesinin tespit edilmesidir. Bu büyümüş taneler, sinterleme ile birlikte gelişen t-ZrO_2 taneleri olabileceği gibi ayrıca faz dönüşümüne uğramış c-ZrO_2 taneleri de olabilir. Bu noktada, artan ağırlıkça % ZrB_2 miktarı ile kompozit bünyelerde tespit edilen tokluk değerlerindeki önemli artışın nedenleri, kompozit yapı içerisinde iyi bir şekilde dağıtılmış ZrB_2 takviye fazı, t$\rightarrow$m faz dönüşüm toklaşması sağlayabilecek mikron altı matris 3Y-ZrO_2 tanelerinin olması ve büyük taneli c-ZrO_2 fazının bulunma olasılığı gösterilebilir.

Yapılan L, a, b testleri sonucunda artan ağırlıkça % ZrB_2 miktarı ile birlikte ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerinin siyahlık derecesinin de arttığı belirlenmiştir.

Tez kapsamında üretilen ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerin bazıları Endüstriyel uygulama denemeleri için otomotiv sektöründe faaliyet gösteren bir yan sanayi firmasında işletme koşullarında test edilmiştir. Deneme sonuçlarından ürün performansı incelenmiş olup, 35000 kaynaklama performansına sahip numunelerin üretildiği doğrulanmıştır. Bu tez de kullanılan pim üretim yaklaşımı ve süreci ile literatürde ilk kez kompozit esaslı merkezleme somun pimlerinin üretilebilirliği ortaya konmuştur.

Bu tezdeki verilerin ileriki çalışmalara yol gösterebilmesi açısından, ZrO_2-ZrB_2 kompozit merkezleme somun pimlerine benzer yeni kompozitler üretmek için 3Y-TZP matris fazı yerine CeO_2 ve MgO gibi oksitlerle kısmi veya tamamen stabilize edilmiş yeni ZrO_2 matris fazlar ve ZrB_2 takviye ikincil fazı yerine ise farklı metal diborit (TiB_2 ve MgB_2) içeren bileşenler kullanılabilir. Bununla birlikte, bu çalışmanın yığın hazırlama kademesinde granül hazırlamak amacıyla elekler kullanılmıştır. Fakat gelecek çalışmalarda püskürtmeli kurutucu kullanımıyla daha homojen bir mikroyapı elde edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abbas, H.A., Hamad, F.F., Mohamad, A.K., Hanafi, Z.M., Kilo, M., (2008), Structural Properties of Zirconia Doped With Some Oxides, Diffusion Fundamentals 8.

Amiriyan, M., Ramesh, S., Tolouei, R., Kelvin Chew, W.J., Purbolaksono, J., Hassan, M.A., Hamdi, M. ve Teng, W.D., (2013), Densification Behavior of Y-TZP Containing Zirconium Diboride Composites, Journal of Ceramic Processing Research, cilt. 14, No.3, s.288-291.

Bakshi, S.D., B. Basu., S.K. Mishra., (2006), Fretting Wear Properties of Sinter-HIPed ZrO2–ZrB2 Composites, Composites: Part A, 37, 1652–1659.

Basu, B., Vleugels, J., Van Der Biest, O., (2002), Development of ZrO–ZrB2 Composites, Journal of Alloys and Compounds, 334, 200–204.

Basuw, B. ve T. Venkateswaran., (2006), Microstructure and Properties of Spark Plasma-Sintered ZrO2–ZrB2, J. Am. Ceram. Soc., 89 [8], 2405–2412.

Carter, C.B. ve Norton, M.G., (2007), Ceramic Material:Science and Engineering, Springer Press, ISBN 0387462708, s. 716.

Dudnik, E.V., Tsukrenko, V.V., Shevchenko, A.V., Ruban, A.K. ve Lopato, L.M., (2011), Properties of Nanocrystalline ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-CoO-Al_2O_3 Powders, Inorganic Materials, cilt 47, 1107-1110.

Fabris, S., Paxton, A. T., Finnis, M. W., (2008), A Stabilization Mechanism of Zirconia Based on Oxygen Vacancies Only, Acta Materialia, 5171-5178.

Garvie, R.C., Hannink, R.H.., Pascoe, R.T., (1975), Ceramic steel, Nature, 258, 703-4.

Ge, Q. L., Lei, T. C., Mao J. F. ve Zhou,Y., (1993), In Situ Transmission Electron Microscopy Observations of the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of ZrO2 in Al2O3-ZrO2 (2 mol % Y2O3) Composites, J. Mat. Sc. Lett., 12, 819.

Göçmez, H., (2007 – 2009), "Düşük Sıcaklıkta Nanokristal Tetragonal Zirkonya Bazlı Seramiklerin Sentezlenmesi ve Topaklanma Probleminin Önlenilmesi" TÜBİTAK Proje No: 107M367.

Gocmez. H. ve Fujimori. H., (2008), Synthesis and Characterization of ZrO2-MgO Solid Solutions by Citrate Gel Process, Materials Science and Enginering, 148, 226-229.

Gocmez, H., Fujimori, H., Tuncer, M., Gokyer, Z. ve Duran, C., (2010), The Preparation and Characterization of Al2O3/ZrO2 Nanocrystalline Composite by a Simple Gel Method, Materials Science and Engineering, 173, 80-83.

Gremillard, L., Epiciir, T., Chevalier, J., Fantozzi, G., (2000), Microstructural Study of Silica-Doped Zirconia Ceramics, Acta mater., 48, 4647–4652.

Gupta, T.K., Bechtold, J.H., Kuznickie, R.C., Cadoff, L.H., Rossing, B.R.., (1978), Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia, Journal of Materials Science, 13, 1464.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hampshire S., (2007), Silicon Nitride Ceramics–Review of Structure, Processing and Properties, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 24, 43–50.

Hannink, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle, B.C., (2000), Transformation Toughening in Zirconia Containing Ceramics, J. Am. Ceram. Soc.83(3), 461-487.

https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_diboride

http://www.doceram.com/en/DOCeram.html

Kellya, J.R, Denry, I., (2008), Stabilized Zirconia as a Structural Ceramic: An overview, Dental Materials, 24, 289-298.

Kelly, J.R. ve Denry, I., (2008), Stabilized Zirconia as a Structural Ceramic: An Overview, Dental Materials, 24, 289-298.

Kelvin Chewa, W.J., Amiriyan, M., Yaghoubi, A., Ramesh, S., Purbolaksono, J., Tolouei, R., Tenge, W.D., Agrawal, D.K., (2014), Ceramics International, 40, 13313–13320.

Kimel, R. A., (2004), Yttria Tetragonally Stabilized Zirconia: Aqueous Synthesis and Processing, Marcel Dekker, Inc.

Kuo, C.W., Shen, Y.H., Wen, S. B., Lee, H.E., Hung, I.M., Huang, H.H., Wang, M.C., (2011), Phase Transformation Kinetics of 3 mol% Yttria Partially Stabilized Zirconia (3Y-PSZ) Nanopowders Prepared by a Non-İsothermal Process, Ceramics International, s. 341-347.

Mukhopadhyay, Basu, A., B., Bakshi, S.D., Mishra S.K.., (2007), International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 25, 179–188.

Piconi, C., Maccauro, G., (1999), Zirconia as a Ceramic Biomaterial, Biomaterials, 20, 1-25.

Raghavan S., Krishnaswamy R., (2001), United States Patent, No: US6,175,097 B1.

Rahaman, M. N., (1995), Ceramic Processing and Sintering, s. 279.

Richerson, D. W., (1992), Modern Ceramic Engineering, Third Edition.

Ryu, J-H., Kil, H-S., Song, J-H., Lim, D-Y., (2010), S-B Cho: Glycothermal Synthesis of 3 Mol% Yttria Stabilized Tetragonal ZrO2 Nanopowders at Low Temprature Without Minerallizers, Journal of the European Society, cilt. 30, s. 1211-1221.

Shukla, S. ve Seal, S., (2003), Phase Stabilization in Nanocrystalline Zirconia, Rev. Adv.Materials Science, 5, 117-120.

Srinivasan, R., De Angelis, R. J., Ice, G., Davis, B.H., (1991), Identification of Tetragonal and Cubic Structures of Zirconia Using Synchrotron X-Radiation Source, J. Mater. Res., cilt. 6, No. 6, Jun.

Stevens, R.,(2000), Zirconia and Zirconia Ceramics, Second Edition, s.18-19-21.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sumin Z., (2008), Densification, Microstructure, and Mechanical Properties of Zirconium Diboride Based Ultra-High Temperature Ceramics, Doctoral Dissertations, Fall, Missouri University of Science and Technology.

Tan, Z.H., ve Guo, X., (2015), Synthesis and Characterization of Highly Dispersed YSZ Particles With Diameter ≤5nm,Ceramics International, 4953-4958.

Trunec, M., Castkova, K. ve Roupcova, P., (2013), Effect of Phase Structure on Sintering Behavior of Zirconia Nanopowders, J. Am. Ceram. Soc., 96 (12), 3720-3727.

Tsubakino, H., (2005), Isothermal Tetragonal to Monoclinic Phase Transformation in a Zirconia-Yttria System, Materials Transactions, s.1443-1451.

Tuncer, M., (2011), "Nanokristal Zirkonya İçerikli Kompozitlerin Sentezi ve Topaklanma Probleminin Önlenilmesi" Dumlupınar üniversitesi.

Wampers H., (2008), High Performance Ceramics for Welding Technology, CFI-Ceramic Forum International, 85, E40-E42.

Weijie, Li, Xinghong, Zhang, (2009) , Changqing Hong, Wenbo Han, Jiecai Han, Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of ZrB2–ZrO2 Ceramics, Journal of the European Ceramic Society 29 779–786.

Witek, S.R., Butler, E.P., (1986), Zirconia Particles Coarsening and The Effect of Zirconia Additions on The Mechanical Properties of Certain Commercial Aluminas, J. Am. Ceram. Soc., 69, 523-9.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Uyruk	: T.C.
Adı Soyadı	: Ceyhun ÜŞÜMEZEL
Doğum Yeri ve Tarihi	: Eskişehir / 20.07.1989

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi	: Dumlupınar Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
Bildiği Yabancı Diller	: İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar	: Paşabahçe / Eskişehir; Çinikop / Kütahya; NG Kütahya Seramik / Kütahya
Projeler	: 1005 kodlu 213M284 nolu Tübitak Projesi

İletişim

E-Posta Adresi	: ceyhunusumezel@gmail.com
Tel No	: +90 554 463 78 34