

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SERT SERAMİK KATKILARIN Cr_3C_2 -NiCr
SERMETLERİN MEKANİK VE AŞINMA
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Ali ÖZER

DOKTORA TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SERT SERAMİK KATKILARIN Cr_3C_2 -NiCr
SERMETLERİN MEKANİK VE AŞINMA
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Ali ÖZER
DOKTORA TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yard. Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR

GEBZE
2012



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02/11/2012 tarih ve 2012/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/11/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ali ÖZER'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR (GYTE)

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU (GYTE)

ÜYE

: Prof. Dr. Metin USTA (GYTE)

ÜYE

: Doç. Dr. Ali Osman KURT (Sakarya Üni.)

ÜYE

: Doç. Dr. Hasan KURTARAN (GYTE Makina Müh.)

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: SERT SERAMİK KATKILARIN Cr_3C_2 - NiCr SERMETLERİN MEKANİK VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

YAZAR ADI: ALİ ÖZER

Bu çalışmada, Cr_3C_2 - NiCr sermetlere sert seramik katkıları ilave ederek mekanik özelliklerde ve aşınma direncinde iyileştirmeler yapılması ve ticari yönden kullanılabilirlik potansiyellerinin artırılması amaçlanmıştır. Bu sebeple, katkı fazı olarak tetragonal (3Y-TZP) zirkonya, kübik (8Y-Z) zirkonya ve silisyum karbür (SiC) seçilmiş ve ana kompozisyona katkılanmıştır. Gerek ana kompozisyon gerekse katkılı sermetlerin sinterleme kinetikleri incelenmiş, oluşan fazlar X ışınları difraksiyonu ile belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin incelenmesi için elastik modül, sertlik, mukavemet, kırılma tokluğu ve aşınma testleri yapılmıştır. Oluşan fazların ve göreceli yoğunluk değerlerinin ışığında mekanik özellikler irdelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile numunelerin sinterlenme özellikleri, mikroyapısı ve kırılma yüzeyleri incelenmiş; mekanik özellik mikroyapı ilişkisi bu analizler yardımıyla kurulmaya çalışılmıştır. Aşınma testlerinin değerlendirilmesinde de SEM yüzey analizlerinden ve profilometre sonuçlarından yararlanılmıştır. Ana kompozisyonda yoğunlaşma $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sağlanırken, % 2 zirkonya katkılanmış sermetlerde yoğunlaşma $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sağlanmış, daha küçük karbür ve katkı boyutuna sahip, neredeyse teorik yoğunluğa ulaşan bu sermetlerde kırılma tokluğu ve sertlik en yüksek değerine ulaşmıştır. SiC katkılanmış sermetlerde ise mekanik özelliklerde bir iyileşme sağlanamamıştır. Aşınma testlerinde ise en düşük aşınma hızları ana kompozisyonda elde edilmiş, tüm katkılarda ve artan katkı oranlarında, aşınma hızının arttığı görülmüştür. Metal-karbür faz sürekliliğinin katkıları sebebi ile korunamamış olması ve sert fazların yapıda üçlü aşınma sistemi oluşturması nedeniyle malzeme kaybına daha fazla sebep olması aşınma hızı değerlerinin artmasına yol açmıştır.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: THE EFFECT OF HARD CERAMIC REINFORCEMENTS ON THE MECHANICAL AND WEAR PROPERTIES OF Cr_3C_2 -NiCr CERMETS

AUTHOR NAME: ALİ ÖZER

In this study, Cr_3C_2 -NiCr based cermets were reinforced with hard ceramics in order to improve their mechanical and wear properties, as well as to increase the commercial potential of these cermets. Towards this aim, tetragonal (3Y-TZP) zirconia, cubic (8Y-Z) zirconia and silicon carbide (SiC) were chosen as hard reinforcements and added to the master composition. Sintering kinetics of both the master cermet and the reinforced cermets were studied and formed phases were evaluated by X-ray diffraction analysis. Elastic modulus, hardness, three point bending strength and fracture toughness and wear tests were conducted in order to characterize the mechanical properties. The mechanical properties were evaluated in the light of formed phases and relative densities. Sintering behavior, microstructure and fracture surfaces of specimens were examined by SEM; mechanical properties were associated with the microstructure using these analysis results. SEM analysis and profilometer results were used for the evaluation of wear tests. The densification temperature of the master cermet was found to be 1350 °C; while it was 1300 °C for 2 w% zirconia reinforced cermets which led to smaller carbide grains, finer zirconias. This microstructure maximized the fracture toughness and the hardness. On the other hand, there was no improvement in mechanical properties of the SiC reinforced cermets. Best results were obtained from master composition for wear tests; wear rate increased for all reinforcements and increasing reinforcement ratios. The decrease in metal-carbide contiguity due to the hard reinforcements and three body wear system caused higher amount of material removal; therefore an increase in wear rates of reinforced cermets was observed.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada maddi ve manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen saygıdeğer hocam Yrd.Doç.Dr. Yahya Kemal TÜR'e,

Ne söylense boş ama hayatımın son dokuz yılına damgasını vurmuş, aşkla bağlandığım iki oğlumu vermiş, aşkla bağlı olduğum güzel eşim Sevda'ya,

Özellikle doktorayı yazma sürecindeki üstün gayretlerinden (!) dolayı canlarımız oğullarımız Beren Demir'e (5) ve Emre Cansın'a (2),

Yine ne söylense boş ama hayatımın mimarları ve sonsuz desteklerinden dolayı Annem Sakine ve Babam Hasan ÖZER'e,

Beni maddi manevi hiçbir durumda yalnız bırakmayan ve ilerde de bırakmayacağını bildiğim sevgili ve değerli mesai arkadaşlarıma,

GYTE ailesinin değerli mensuplarına, bende emeği olan değerli hocalarıma, bana gösterdikleri sabır için uzmanlarımız, abilerim Adem ŞEN'e ve Ahmet NAZIM'a,

MİNNET ve TEŞEKKÜRLERİMİ SUNARIM.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xix
1. SERMETLER	1
1.1. Sermetlerin Tarihsel Gelişimi	1
1.2. Sermetlerin Genel Özellikleri	2
1.3. Krom Karbürler	8
1.3.1. Cr_3C_2 'nin Mekanik-Isıl-Kimyasal ve Karbotermal Sentezi	10
1.3.2. Cr_3C_2 -Ni(Cr) Tozlarının Birlikte Sentezi ve Sinterlenmesi	10
1.3.3. Cr_3C_2 'nin Kaplama Olarak Kullanılması	12
1.4. Amaç ve Kapsam	13
2. TOZ METALURJİSİ ve SİNERLEME	16
2.1. Toz Metalurjisi	16
2.2. Sinterleme	18
2.3. Sıvı Faz Sinterleme	19
2.3.1. Sıvı Faz Sinterlemeye Etki Eden Faktörler	22
2.3.1.1. Islatma (Kontak) Açısı	22
2.3.1.2. Dihedral Açısı	23
2.3.1.3. Gözeneklilik ve Gözenek Şekli	25
2.3.1.4. Boyun Büyüklüğü ve Şekli	26
2.3.2. Sıvı Faz Sinterlemenin Aşamaları	28

3. DENEYSEL YÖNTEM	30
3.1. Malzeme ve Yöntem	30
3.2. Kompozisyonların Hazırlanması	33
3.2.1. Katkısız Sermet Toz Kompozisyonunun Hazırlanması	33
3.2.2. Tetragonal ve Kübik Zirkonya Nano Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu	35
3.2.3. Katkılı Sermet Kompozisyonlarının Hazırlanması	41
3.3. Kompozisyonların Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu	41
3.3.1. Sinterleme	41
3.3.2. Metalografik Hazırlama	42
3.3.3. X Işınları Analizi	42
3.3.4. Yoğunluk Ölçümleri	43
3.3.5. Mekanik Özellik Ölçümleri	43
3.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Görüntüleme	48
4. ANA SERMET KOMPOZİSYONU	49
4.1. Ana Sermet Kompozisyonun Sinterlenmesi ve XRD Analizi	49
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Görüntüleme	51
4.3. Ana Kompozisyona Sahip Sermetlerin Mekanik Özellikleri	55
4.4. SEM ile Kırık Yüzeyi Görüntülemesi	58
5. TETRAGONAL ZİRKONYA (3Y-TZP) KATKILI SERMETLER	61
5.1. 3Y-TZP Katkılı Sermetlerin Sinterlenmesi	61
5.2. X Işınları Analizi	61
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Görüntüleme	66
5.4. 3Y-TZP Katkılı Sermetlerin Mekanik Özellikleri	78
5.5. 3Y-TZP Katkılı Sermetlerin SEM ile Kırık Yüzeyi Görüntülemesi	85
6. KÜBİK ZİRKONYA (8Y-Z) KATKILI SERMETLER	93

6.1. 8Y-Z Katkılı Sermetlerin Sinterlenmesi	93
6.2. X Işınları Analizi	93
6.3. 8Y-Z Katkılı Sermetlerin SEM ile Yüzey Görüntülemesi	98
6.4. 8Y-Z Katkılı Sermetlerin Mekanik Özellikleri	110
6.5. SEM ile Kırık Yüzeyi Görüntülemesi	116
7. SİLİSYUM KARBÜR (SiC) KATKILI SERMETLER	124
7.1. SiC Tozların Ön Hazırlanması	124
7.1.1. SiC Tozların Öğütülmesi ve SEM Analizi	124
7.1.2. SiC Tozların XRD-FWHM Analizi	126
7.2. SiC Katkılı Sermetlerin X-Işınları Analizi	128
7.3. SiC Katkılı Sermetlerin SEM ile Yüzey Görüntülemesi	131
7.4. SiC Katkılı Sermetlerin Mekanik Özellikleri	137
7.5. SiC Katkılı Sermetlerin SEM ile Kırık Yüzeyi Görüntülemesi	147
8. AŞINMA ÖZELLİKLERİ	152
8.1. Ana Kompozisyonun Aşınma Özellikleri	153
8.2. 3Y-TZP (Tetragonal Zirkonya) Katkılı Sermetlerin Aşınma Özellikleri	161
8.3. 8Y-Z (Kübik Zirkonya) Katkılı Sermetlerin Aşınma Özellikleri	171
8.4. SiC (Silisyum Karbür) Katkılı Sermetlerin Aşınma Özellikleri	180
9. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	191
9.1. Ana Kompozisyon	191
9.2. 3Y-TZP Katkılı Cr_3C_2 -Ni(Cr) Sermetler	192
9.3. 8Y-Z Katkılı Sermetler	193
9.4. SiC Katkılı Sermetler	196
9.5. Toplu Sonuçlar	197
9.6. Öneriler	198

KAYNAKLAR

200

ÖZGEÇMİŞ

207

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Kennametal® firmasının ürettiği bazı kesici takım malzemesi örnekleri. a) Delici karbür kaplama uçlar, b) Delik açıcı ve kılavuz açıcı karbür kaplama uçlar, c) Torna ucu ve tutucusu	8
1.2. Krom karbür fazlarının farklı kristal yapılarının şematik gösterimi. a) Cr_3C_2 , b) Cr_7C_3 , c) Cr_{23}C_6	9
2.1. Toz hazırlama işleminde farklı parçacık boyut aralığı dağılımları	17
2.2. Katı-sıvı-gaz denge durumları için, a) iyi ıslatma, b) kötü ıslatma, c) ıslatma açısı (θ) ile arayüzey enerjilerinin ilişkisinin vektörel ifadesi	23
2.3. Kesişen iki katı tane ve sıvı fazın enerji ilişkisi ve dihedral açının (ϕ) bu enerjilere bağlı vektörel ifadesi	24
2.4. Üç katı tanenin kesiştiği yerdeki dihedral açının sıvı şekline etkisi	25
2.5. İki tane arasındaki boyun büyüklüğünü ve dihedral açığı gösteren şematik model	27
2.6. Temas halindeki iki tanenin boyun büyüklük oranının, katı-katı/katı-sıvı arayüzey enerji oranını ile değişimi	27
2.7. Sıvı faz sinterlemenin aşamalarının grafiksel gösterimi	28
2.8. Geleneksel sıvı faz sinterlemenin üç aşaması ve bu aşamalarda meydana gelen mikroyapısal değişimler	29
3.1. Katkısız toz kompozisyonlarının hazırlanması ve incelenmesinin akış şeması	34
3.2. PEG-Y-Z toz karışımının TG/DTA analizi	37
3.3. PEG-Y-Z toz karışımlarının kalsinasyon döngüsü	38

3.4. PEG-Y-Z toz karışımının dört farklı sıcaklıkta kalsinasyonundan elde edilen XRD desenleri. a) Tetragonal zirkonya, b) Kübik zirkonya	39
3.5. Dinamik rezonans tekniği ile elastik modül ölçümü, veri toplama ve işleme ünitelerinin şematik gösterimi	44
3.6. Vickers sertlik ölçümünün şematik gösterimi ve iz şekli	45
3.7. Üç nokta eğme düzeneğinin şematik gösterimi.	45
3.8. Tek kenardan çentikli çubukla (SENB) kırılma tokluğu deney düzeneğinin şematik gösterimi.	46
3.9. “Hareketli tabla üstünde bilye” metoduyla aşınma testi yapan cihazın şematik gösterimi.	48
4.1. Toz karışımı ve sinterlenmiş numunelerin farklı sıcaklıklardaki XRD analiz deseni	50
4.2. a)1260°C, b) 1300°C, c)1350°C, d)1400°C’de sinterlenmiş numunelerin SEM geri saçınımlı elektron incelemesi (BEC) modunda yüzey fotoları (her fotoğrafın sağ alt köşesinde o sıcaklıktaki sinterlemeden elde edilen göreceli yoğunluk belirtilmiştir).	52
4.3. Ana kompozisyonun (75-25) göreceli yoğunluk ve mekanik özelliklerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi grafiği	57
4.4. Ana kompozisyonun; a) 1260°C, b) 1300°C, c)1350°C, d) 1400°C’de sinterlenmiş numunelerinin kırılma yüzeylerinin SEM-SEI (ikincil elektronlarla inceleme) modu görüntüleri	59
4.5. 1350°C’de sinterlenmiş sermet numunede, karbür tanelerinin tane içi ve taneler arası (inter-transgranular) yarıлма ile gevrek kırılma, taneler arasındaki metal fazın sünek kırılmasının SEM-SEI ile yüksek büyütme görüntüsü	60
5.1. Ağırlıkça %2 3Y-TZP katkılı sermet (73C2Z3) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri	62

5.2. Ağırlıkça %4 3Y-TZP katkılı sermet (71C4Z3) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri	63
5.3. Ağırlıkça %8 3Y-TZP katkılı sermet (67C8Z3) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri	64
5.4. Üç farklı katkı oranında 1300°C'de sinterlenmiş tetragonal zirkonya katkılı sermet kompozisyonlarının XRD analiz deseni	65
5.5. a)1260°C, b)1300°C, c)1350°C, d)1400°C'de sinterlenmiş 73C2Z3 kodlu numunelerin SEM geri saçınımlı elektron incelemesi (BEC) modunda yüzey fotoları (her fotoğrafın sağ alt köşesinde o sıcaklıktaki sinterlemeden elde edilen göreceli yoğunluk belirtilmiştir)	67
5.6. 1350°C'de sinterlenmiş 73C2Z3 sermet numunenin a) yüksek ve b) düşük büyütme SEM-BEC görüntüleri	70
5.7. 73C2Z3 kodlu 1300°C'de sinterlenmiş bir sermet numunenin a) SEM-BEC görüntüsü ve bu bölgeden alınmış, b) Ni ,c) Zr için elementel EDS analizi. (A: Cr (Cr ₃ C ₂); B: Ni+Cr (Ni+ Cr ₃ C ₂); C: Ni(Cr); D: Zr (ZrO ₂).	72
5.8. 71C4Z3 kodlu sermet numunelerin 1300°C ve 1350°C'de 30 dak sinterlenmelerinden alınan SEM-BEC görüntüleri (Sinterleme sıcaklıkları resimlerin solunda, elde edilen yoğunluklar ise sağ tarafında bulunmaktadır	74
5.9. 67C8Z3 kodlu sermet numunelerin 1300°C ve 1350°C'de 30 dak sinterlenmelerinden alınan SEM-BEC görüntüleri (Sinterleme sıcaklıkları resimlerin solunda, elde edilen yoğunluklar ise sağ tarafında bulunmaktadır	74
5.10. 67C8Z3 kodlu 1300°C'de sinterlenmiş bir sermet numunenin, a) SEM-BEC yüzey görüntüsü ve bu bölgeden alınmış elementel EDS analizinin, b) Cr, c) Ni ve d) Zr elementleri için renklendirilmiş görüntüsü.	77
5.11. 3Y-TZP katkılı kompozisyonun mekanik özelliklerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi grafiği	80
5.12. Ağırlıkça %2 3Y-TZP (73C2Z3) katkılı sermet kompozisyonlarının a) 1300°C, b) 1350°C, c) 1400°C'de sinterlenip mukavemet ve/veya kırılma tokluğu deneyleri yapılmış numunelerin SEM-SEI modunda alınmış görüntüleri.	88

5.13. a) 1260°C, b) 1300 °C, c) 1350 °C’de sinterlenmiş 71C4Z3 kodlu sermetin SEM-SEI kırılma yüzeyi görüntüleri	90
5.14. a) 1300°C, b) 1350 °C, c) 1400 °C’de sinterlenmiş 67C8Z3 kodlu sermetin SEM-SEI kırılma yüzeyi görüntüleri	91
6.1. Ağırlıkça %2 8Y-Z katkılı sermet (73C2Z8) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri	94
6.2. Ağırlıkça %4 8Y-Z katkılı sermet (71C4Z8) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri	95
6.3. Ağırlıkça %8 8Y-Z katkılı sermet (67C8Z8) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri	96
6.4. Üç farklı katkı oranında 1350°C’de sinterlenmiş kübik zirkonya katkılı sermet kompozisyonlarının XRD analiz deseni	97
6.5. a)1260°C, b)1300°C, c)1350°C, d)1400°C’de sinterlenmiş 73C2Z8 kodlu numunelerin SEM geri saçınımlı elektron incelemesi (BEC) modunda yüzey fotoları	99
6.6. 1400°C’de sinterlenmiş 73C2Z8 sermet numunenin düşük ve yüksek büyütme SEM-BEC görüntüleri	102
6.7. 73C2Z8 kodlu 1300°C’de sinterlenmiş bir sermet numunenin sertlik deneyi sonucu oluşan çatlağının SEM-BEC görüntüsü ve bu bölgeden alınmış elementel EDS analizi (ağ.%)	105
6.8. 71C4Z8 kodlu sermet numunelerin 1300°C ve 1350°C’de 30 dak sinterlenmelerinden alınan SEM-BEC görüntüleri.	106
6.9. 67C8Z8 kodlu sermet numunelerin 1300°C ve 1350°C’de 30 dak sinterlenmelerinden alınan SEM-BEC görüntüleri (Dairenin içinde soldaki ok bir gözenağı, sağdaki ok bir zirkonya parçacığı ve üstteki ok ise Ni adacığını göstermektedir)	107
6.10. 67C8Z8 kodlu 1400°C’de sinterlenmiş bir sermet numunenin SEM-BEC yüzey görüntüsü ve bu bölgeden alınmış elementel EDS analizi (ağ.%)	109

6.11. 8Y-Z katkılı sermetlerin mekanik özelliklerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi grafiği	111
6.12. Ağırlıkça %2 8Y-Z (73C2Z8) katkılı sermet kompozisyonlarının a) 1260°C, b) 1300°C, c) 1350°C, d) 1400°C’de sinterlenip mukavemet ve/veya kırılma tokluğu deneyleri yapılmış numunelerin SEM-SEI modunda alınmış görüntüleri	118
6.13. a) 1300°C, b) 1350 °C, c) 1400 °C’de sinterlenmiş 71C4Z8 kodlu sermetin SEM-SEI kırılma yüzeyi görüntüleri.	121
6.14. 1400°C’de sinterlenmiş 67C8Z8 kodlu sermet numunede, karbür tanelerinin tane içi ve taneler arası (inter-transgranular) yarılma ile gevrek kırılma yüzeyi SEM-SEI görüntüsü, ok işaretleri Chevron izlerini ve kırılmanın ilerleme yönünü göstermektedir	123
7.1. Satın alınan ve 2 saat öğütülen SiC tozların SEM görüntüleri	124
7.2. Satın alınan ve farklı sürelerde öğütülen SiC tozlarının parçacık boyut analizi sonuçları	125
7.3. Satın alınan ve 2 saat öğütülen SiC tozlarından elde edilen XRD analiz deseni	126
7.4. Ana kompozisyon ve ağırlıkça %2, %4 ve %8 SiC katkılı sermet numunelerin 1350°C’de sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri.	129
7.5. Ni-Si ikili faz diyagramı.	130
7.6. Ana kompozisyonun ve ağırlıkça %2, %4 ve %8 SiC katkılı sermet numunelerin 1350°C’de sinterlenmesinden elde edilmiş SEM-BEC görüntüleri.	132
7.7. Ağırlıkça %2 SiC katkılı sermetin 1350°C’de sinterlenmesinden elde edilen numunenin SEM-BEC görüntüsü ve üzerindeki noktalardan alınan EDS analizi	134
7.8. 73C2S kodlu sermetin 1350°C’de sinterlenmesinden elde edilen numunenin düşük büyütmede (x1000) SEM-BEC görüntüsü.	135

7.9. 71C4S kodlu sermetin 1400°C'de sinterlenmesiyle elde edilmiş numunenin kırık yüzeyinden alınmış SEM-SEI görüntüsü ve EDS analizinin elementlere göre dağılımı.	137
7.10. SiC katkılı kompozisyonların mekanik özelliklerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi grafiği	140
7.11. Üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiş 67C8S kodlu sermet kompozisyonlarının SEM-BEC görüntüsü	144
7.12. Üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiş 67C8S sermet numunelerden elde edilen XRD analiz deseni.	145
7.13. 67C8S kodlu sermetlerin 1550°C'de 80 ve 320 MPa SIP yapılmış numunelerin sinterlenme davranışlarını gösteren SEM-BEC görüntüsü.	146
7.14. Ağırlıkça %2, %4 ve %8 SiC katkılı sermet kompozisyonlarının 1350°C'de sinterlenip mukavemet ve/veya kırılma tokluğu deneyleri yapılmış numunelerin SEM-SEI modunda alınmış görüntüleri.	149
7.15. a) 1350°C, b)1450°C ve c) 1550°C'de sinterlenmiş 67C8S kodlu sermetin SEM-SEI kırılma yüzeyi görüntüleri	150
8.1. Üç sıcaklıkta sinterlenmiş ana kompozisyonun yüzey profilometresi ile taranmış yüzey haritası ve aşınma izlerinin karşılaştırması.	155
8.2. Üç sıcaklıkta sinterlenmiş ana kompozisyonun ve karşıt eleman olarak kullanılan WC-Co bilyenin aşınma hızı karşılaştırması.	156
8.3. Üç sıcaklıkta sinterlenen ana kompozisyonun sürtünme katsayısı grafiği.	157
8.4. Ana kompozisyonun farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerine yapılan aşınma deneylerinden elde edilen aşınma izleri ve yüzey morfolojileri	160
8.5. 3Y-TZP katkılı kompozisyonların farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerinin aşınma testlerinden elde edilen yüzeylerin profilometre ile çıkarılmış aşınma izi haritaları	163

8.6. 3Y-TZP'nin tüm katkı oranlarında 1300°C'de sinterlenen numunelerden 250 m kayma mesafesinde elde edilen sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimleri.	164
8.7. 3Y-TZP'nin tüm katkı oranlarında 1350°C'de sinterlenen numunelerden elde edilen sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimleri.	165
8.8. 3Y-TZP'nin 1300°C ve 1350°C'de sinterlenen numunelerin aşınma hızı değerlerinin katkı oranlarına göre değişimi.	166
8.9. %2 3Y-TZP katkılı sermetlerin a(1, 2): 1300°C'de ve b(1, 2): 1350°C'de sinterlenen numunelerin 100 m kayma mesafesinde aşınmasından elde edilen aşınma izlerinin SEM-BEC görüntüleri	167
8.10. Tüm 3Y-TZP katkılı sermetlerin 1300°C'de ve 1350°C'de sinterlenen numunelerin 100 m kayma mesafesinde aşınmasından elde edilen aşınma izlerinin SEM-BEC görüntüleri.	170
8.11. 8Y-Z katkılı kompozisyonların farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerinin aşınma testlerinden elde edilen yüzeylerin profilometre ile çıkarılmış aşınma izi haritaları.	172
8.12. 8Y-Z'nin tüm katkı oranlarında 1350°C'de sinterlenen numunelerden elde edilen sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimleri	174
8.13. 8Y-Z'nin %4 katkı oranında 1300°C'de sinterlenen numunelerden elde edilen sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimleri	175
8.14. 8Y-Z'nin 1350°C'de sinterlenen numunelerin aşınma hızı değerlerinin katkı oranlarına göre değişimi.	176
8.15. 71C4Z8 kodlu sermetlerin a) 1300°C'de sinterlenmiş numunenin SEM-BEC yüzeyi, b) a'daki numunenin 250 m kayma mesafesinde aşınma izi, c) 1350°C'de sinterlenmiş numunenin SEM-BEC yüzeyi, d) c'deki numunenin 250 m kayma mesafesinde aşınma izi.	177
8.16. Ana ve 8Y-Z katkılı sermetlerin 1350°C'de sinterlenen numunelerin 100 m kayma mesafesinde aşınmasından elde edilen aşınma izlerinin SEM-BEC görüntüleri. a) Ana, b) 73C2Z8, c) 71C4Z8, d) 67C8Z8.	179

- 8.17.** a) %2, b) %4 SiC katkılı sermetlerin 1350°C’de, c) %8 SiC katkılı sermetin 1550°C’de 80 MPa CIP’den sonra sinterlenmiş numunelerin 100 m kayma mesafesinde aşınma testinden sonra profilometreden elde edilen 3 boyutlu harita görüntüleri. 182
- 8.18.** Tüm SiC katkı oranlarında yoğunlaşmış numunelerin 250 m kayma mesafesinde aşınma testi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri 183
- 8.19.** Tüm SiC katkı oranlarında yoğunlaşan numunelerin aşınma hızı değerleri 185
- 8.20.** 73C2S kodlu sermetin 100 m ve 250 m kayma mesafelerinde farklı büyütmelelerdeki SEM-BEC görüntüleri 185
- 8.21.** a) 73C2S-1350°C, b) 71C4S-1350°C, c) 67C8S-1550°C’de yoğunlaşan sermetlerin 100 m kayma mesafesinde aşınmasından elde edilen SEM-BEC görüntüleri 187

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. WC tabanlı sermetlerin bazı mekanik özellikleri	5
1.2. TiC/TiCN tabanlı sermetlerin bazı mekanik özellikleri	6
1.3. Cr ₃ C ₂ tabanlı sermetlerin bazı mekanik özellikleri	7
3.1. Ana kompozisyon ve katkılı kompozitlerin ağırlıkça yüzde oranları ile kompozitlerin hesaplanan teorik yoğunlukları	32
3.2. Sterik yakalama metodu ile üretilen tetragonal ve kübik zirkonya tozların FWHM metodu ile hesaplanan birincil kristal boyutları (nm)	41
5.1. Ana kompozisyon ve 3Y-TZP katkılı sermetlerin yoğunlaştığı sıcaklıklarda yapılan tane sayımı sonuçları	75
5.2. Tetragonal zirkonya katkılı sermetlerin mekanik özellik değerlerinin ana kompozisyonla karşılaştırma tablosu	79
5.3. 1350°C’de sinterlenmiş 3Y-TZP katkılı sermetlere SEM-BEC görüntülerinden küçük kareler metodu ile yapılan hacimsel % oran sayım sonuçları	81
6.1. 8Y-Z katkılı sermetlerin yoğunlaştığı sıcaklıklarda yapılan tane sayımı sonuçları	103
6.2. Kübik zirkonya katkılı sermetlerin mekanik özellik değerlerinin ana kompozisyonla karşılaştırma tablosu.	108
6.3. 1350°C’de sinterlenmiş 8Y-Z katkılı sermetlere SEM-BEC görüntülerinden doğrusal kesişim (lineer intercept) metodu ile yapılan % hacimsel oran sayım sonuçları	112
7.1. SiC katkılı sermetlerin mekanik özellik değerlerinin ana kompozisyonla karşılaştırmalı tablosu	141

1. SERMETLER

1.1. Sermetlerin Tarihsel Gelişimi

II. Dünya Savaşı'ndan sonra, özellikle ABD ve Almanya gibi devletlerin yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek mukavemete sahip malzemeler geliştirmeye olan ihtiyacı ortaya çıktı. Savaş sırasında, Alman bilim adamları alaşımlar yerine kullanılabilecek özellikle oksit bazlı sermetler geliştirdiler. Bilim adamları bu tip malzemelerin yüksek sıcaklık türbin kanatlarında olduğu kadar yeni jet motorlarının yüksek sıcaklık bölümlerinde de kullanılabilirliğinin olduğunu gördüler. Bugünün seramikleri tipik olarak jet motorlarının patlayıcı odalarında kullanılırlar çünkü bu bölgede ısıya dayanıklı bir odacık oluştururlar. Bunun yanı sıra seramik türbin kanatları da geliştirildi. Bu kanatlar çelikten daha hafifti ve kanat birleşimlerinin daha hızlı ivmelenmesine olanak vermekteydi [1].

ABD Hava Kuvvetleri malzeme teknolojisindeki potansiyeli görüp, çeşitli araştırma programlarını en çok destekleyen kuruluşlardan biri oldu. Sermet kelimesi ABD Hava Kuvvetleri tarafından, asıl olarak bir seramik ve bir metal malzemenin birleştirilmesi esasına dayandığı için ortaya atılmıştır. Metallerin temel fiziksel özellikleri süneklik, yüksek mukavemet ve yüksek iletkenliktir. Seramikler de yüksek ergime noktası, kimyasal kararlılık ve özellikle oksidasyon direnci yüksek malzemeler olarak bilinir [1, 2].

Geliştirilen ilk seramik-metal malzeme, seramik kısım olarak magnezyum oksit (MgO), berilyum oksit (BeO), and alüminyum oksit (Al_2O_3) içermekteydi. Bu malzeme $980^{\circ}C$ 'de bile yüksek kırılma mukavemetine sahipti. Ohio State University, $1200^{\circ}C$ 'de bile yüksek sürünme mukavemeti gösteren Al_2O_3 tabanlı sermetleri yapan ilk üniversite idi. Latrobe, PA'da bulunan Kennametal adında bir metal işleme firması da, $980^{\circ}C$ 'de 2800 psi'lik sürünme mukavemeti ve 100 saatlik sürünme kopma süresine sahip çalışma ömrüne sahip ilk TiC sermeti üretmiştir. Jet motorları bu sıcaklıklarda çalıştığından, araştırma geliştirme faaliyetlerinin arttırılması için ek destek sağlanmıştır [3].

Bu seramik metal kompozitlerin üretiminin kalite kontrolünü standartlaştırmak çok zordu. Üretimin küçük paketler halinde ilerlemesi gerekiyordu ve bu paketler içinde bile özellikler çok değişiyordu. Malzemenin kırılması genellikle işleme veya üretim sırasında fark edilemeyen bir kusur sonucu oluyordu [1, 4].

1950lerdeki bu teknoloji, jet motorlarında sadece küçük iyileştirmelerin yapılabileceği bir limite ulaştı. Bundan sonra, motor üreticileri seramik-metal motorlar üretmek için isteksiz hale geldiler. 60larda ilgi silisyum karbür ve silisyum nitrüre kaydı. Her iki malzeme de yüksek termal şok direnci, yüksek mukavemet ve iyi derecede termal iletkenlik göstermekteydiler [1, 5]. 60'ların sonundan sonra WC, TiN, Cr₃C₂ gibi karbür ve nitrür tipi, ZrO₂ gibi oksit yapıları sert seramiklerin özelliklerinin daha iyi anlaşılması ve sinterleme teknolojisinin gelişmesi ile birlikte sermet kompozitlerin araştırılması ve kullanım alanları da genişleyerek devam etmiştir [2, 4-6].

Sermetlerin en yaygın kullanım alanı kesici takım ucu olarak kullanımlarıdır. Buna yönelik ticari markalar da farklı isimler altında patentlenmiş ve kullanıma sunulmuştur. Sermetler seramik-metal bağlantı contası olarak, vakum tüplerinde sızdırmazlık ara elemanı olarak, kimyasal, nükleer veya termoiyonik enerjiyi elektriğe dönüştüren sistemlerde ve katı yakıt hücrelerinde kullanım alanı bulmuştur. Dişçilikte de dolgu ve protez malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Aşınma ve sürtünmeye dayanıklı malzemeler olduklarından fren ve balata mekanizmalarında kullanılırlar [1, 2, 7].

1.2. Sermetlerin Genel Özellikleri

Bir sermet, seramik (ser) ve metal (met) malzemelerden oluşmuş bir kompozit malzemedir. Genellikle bir seramiğin yüksek sıcaklık direnci, sertlik gibi özellikleriyle bir metalin plastik olarak deforme edilebilme özelliklerinin optimal bir birleşimi şeklinde dizayn edilirler. Oksit, borür, nitrür veya karbür formundaki seramikleri bağlayıcı olarak bir metal kullanılır. Genelde kullanılan metaller, yüksek ergime noktasına sahip ve bu tür seramikleri ıslatabilirlikleri yüksek olan nikel, molibden veya

kobalt metalleri'dir. Bu metallerin yanında, çözünürlük sınırları içinde bulunan diğer metaller de alaşımlandırma için kullanılabilir. Malzemenin fiziksel yapısına ve istenilen özelliklere göre sermetler aynı zamanda metal matris kompozitler de olabilir, fakat sermetlerin genellikle metal hacim oranı %20'yi geçmez [4, 7].

Sermetler, yüksek aşınma ve korozyon dirençleri dolayısıyla, tungsten karbür (WC) yerine testerelede ve diğer taşlama cihazlarında kullanılmaktadır. Titanyum nitrid (TiN), titanyum karbonitrid (TiCN), titanyum karbür (TiC) ve benzeri yapılar, düzgün bir şekilde hazırlanırlarsa tungsten karbür gibi öğütme ve taşlamada kullanılabilir. Daha kompleks malzemeler, Sermet 2 veya II olarak adlandırılırlar ve tungsten karbür gibi hem taşlama hem de öğütmede daha uzun çalışma ömrüne sahip olurlarsa kesici takım uçlarında kullanılırlar [8-10].

Bazı sermet çeşitleri geleneksel uzay mekiği malzemeleri olan alüminyum ve diğer metallerden daha etkili bir şekilde yörüngedeki artık/atıkların ve mikrometeorların yüksek hızda darbelerine daha dayanıklı olduklarından uzay mekiği kalkanı olarak da kullanılmaktadır. Bundan başka, sermetler yüksek sıcaklığa maruz kalan rezistörlerin (özellikle potansiyometrelerin), kapasitörlerin ve elektronik bileşenlerin üretiminde kullanılırlar [8, 9].

Tungsten karbür kobalt bağlayıcı fazla sinterlenerek en yaygın kullanılan sermettir. WC-Co'nun en önemli dezavantajı yüksek kesme hızlarından kaynaklanan yüksek sıcaklıklarda (600°C civarında) Co'nun oksitlenmesi ve WC'nin bozunması ile WC-Co bütünlüğünün bozulmasını takiben ani kırılma ile aşındırıcı ucun işlevini kaybetmesidir [11]. Yüksek sıcaklık korozyon direnci Co'dan daha yüksek olan Ni veya alaşımlarının kullanımı ise WC'nin ıslatma özellikleri açısından sorun teşkil etmektedir. Bununla beraber geleneksel yöntemlerle WC'nin Co ile birlikte bile görece yüksek sıcaklıklarda (1500-1600°C) sinterlenebiliyor olması da yüksek enerji tüketimiyle mühendislik olarak uygun olmamaktadır [10, 11]. Bu durum araştırmacıları daha düşük sıcaklıkta sinterlenebilen ve sertlik-mukavemet-kırılma tokluğu-aşınma direnci değerleri WC-Co'ya görece olarak benzer olan başka malzemeleri araştırmaya yöneltmiştir. WC-

Co'a tane inceltici olarak ilave edilen Cr_3C_2 de yüksek ergime noktası sahip, yüksek sıcaklık korozyon direnci olan, sert, yüksek mukavemetli ve Ni metali ve/veya Ni(Cr) alaşımı ile ıslatma açısı çok düşük olan bir refrakter karbürdür. Yapılan çalışmalarda geleneksel yöntemlerle toz metalürjisinden üretimde sinterleme sıcaklığı $1300-1400^\circ\text{C}$ civarında bulunan $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni(Cr)}$ sermetlerinin sertlik-mukavemet-kırılma tokluğu-aşınma direnci değerleri WC-Co'nun biraz altında kalmasına rağmen ekonomik üretilebilirlik açısından önem arz etmektedir [10-12].

Gerek WC'nin tedarikindeki zorluklar gerekse Co'nun çevre ve insan sağlığı açısından olumsuz etkileri gibi problemler araştırmacıları farklı tür karbür fazların üretimi ve kullanımını geliştirmeye itmektedir [13]. Yüksek sinterlenme sıcaklığına sahip WC-Co sistemi hem enerji sarfıyatı hem de çevreye olan zararından dolayı üretimi azaltılarak bırakılma durumuna gelmiştir. Yeni sement karbür malzemelerin benzer özellik göstermeleri ile hem enerji tasarrufu hem de çevreye ve insana verebileceği zararın minimuma indirilebileceği ön görülmektedir [13, 14].

$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni(Cr)}$ sermetler ne kadar da WC-Co ve TiC-NiMo sistemlerinden daha düşük mekanik özelliklere sahip olsalar da; çoğu demir dışı alaşımların, dökme demir ve yapı çeliklerinin tornalanması ve delinmesinde kesici uç olarak rahatlıkla kullanılacak potansiyele sahiptirler. Bu tip karbürler bağlayıcı metal olarak Ni içermesinden dolayı en önemli sınırlama Ni içeren özellikle ostenitik türde paslanmaz çeliklerin işlenmesinde sıkıntılara rastlanabilir. Ni içeren iki malzemenin birbirine sürtünmesi ile adhesif türde aşınma gözlenir. Bu tip aşınma daha çabuk aşındırıcı uç aşınması ile düşük takım ömrüne sebep olabilir.

Tablo 1.1, 1.2 ve 1.3'te sırası ile WC, TiC/TiCN ve Cr_3C_2 tabanlı sermetlerin farklı bağlayıcılar kullanılarak çalışılmış bazı mekanik özelliklerini verilmektedir.

Tablo 1.1. WC tabanlı sermetlerin bazı mekanik özellikleri [15-26]

Malzeme Kodu	Metal içeriği (ağ%)		Yoğunluk (g/cm ³)	Elastik Modül (GPa)	Sertlik (HV ₁₀) (MPa)	Mukavemet (MPa)	Kırılma Tokluğu (MPa·√m)
	Co	Ni					
WC			15.7	690	3400		5-7
WC-6Co	6		14.8	580-610	1550-1900	1620-3000	8-9
WC-8Co	8		14.5	560	1420	1950	13
WC-11Co	11		14.4		1350	2180	
WC-15Co	15		13.9	500	1150	2700	15.5
WC-20Co	20		13.7	480	920	2750	19
WC-6(3Y)ZrO ₂				515	2100		5
WC-6(2Y)ZrO ₂				485	2150		4
WC-10VC	12				1550		11.5
95WC-3TiC-2TaC						2200	8
86WC-6(3Y)ZrO ₂	8		13.6	625	1470		22
86WC-6(3Y)ZrO ₂		8	13.5	618	1480		27
WC-8Ni		8		560	1380	2500-3000	10.5
WC-8Ni-10cBN		8			2200	1650	

Tablo 1.2. TiC/TiCN tabanlı sermetlerin bazı mekanik özellikleri [15, 17, 18, 26, 27]

Malzeme Kodu	Metal içeriği (ağ%)				Yoğunluk (g/cm ³)	Elastik Modül (GPa)	Sertlik (HV ₁₀) (MPa)	Mukavemet (MPa)	Kırılma Tokluğu (MPa·√m)
	Ni	Mo	Fe	Cr					
TiC					4.9	450	3150		5
TiC-20NiMo	10	10			5.54		1650	730	
TiC-30NiMo	15	15			5.68		1590	880	
TiC-40NiMo	20	20			6.03		1360	990	
TiC-50NiMo	25	25			6.54		1340	1120	
TH20A	13	7			5.5	400	1378		11.5
TH40A	26	14			6.02	380	1190		18.2
40 TiC-60 SS			91	9	6.1	300	1150		
60 TiC-40 SS			93	7	5.8	380	1360		15.5
80 TiC-20 SS			91	9	5.4	410	1440		14
TiCN-20Ni	20				5.2		1100-1400	2200	10-13
TiCN-10WC	20						1400	1800	
TiCN-15WC	20						1550	1260	
TiCN-5Mo₂C	20						1400	1600-1800	18
TiCN-3NbC	20						1700	700-1100	3.5-5.5

Tablo 1.3. Cr₃C₂ tabanlı sermetlerin bazı mekanik özellikleri [15-18, 28-31]

Malzeme Kodu	Metal içeriği (ağ%)			Yoğunluk (g/cm ³)	Elastik Modül (GPa)	Sertlik (HV ₁₀) (MPa)	Mukavemet (MPa)	Kırılma Tokluğu (MPa·√m)
	Ni	Fe	Cr					
Cr ₃ C ₂				6.68	370	2200		3-4
Cr ₃ C ₂ -10Ni	10			6.90	350	1480		9.5
Cr ₃ C ₂ -15Ni	15			6.97	340	1410		9.8
Cr ₃ C ₂ -20Ni	20			7.1		1140	1110	13.8
Cr ₃ C ₂ -25Ni	25			7.12		1030	890	
Cr ₃ C ₂ -30Ni	30			7.19	320	980		18.9
Cr ₃ C ₂ -25NiCr	20		5	7.05		1000		
Cr ₃ C ₂ -10NiCr	8		2	6.88		1300		
Cr ₃ C ₂ -15NiFe	12	3		6.98		1250		



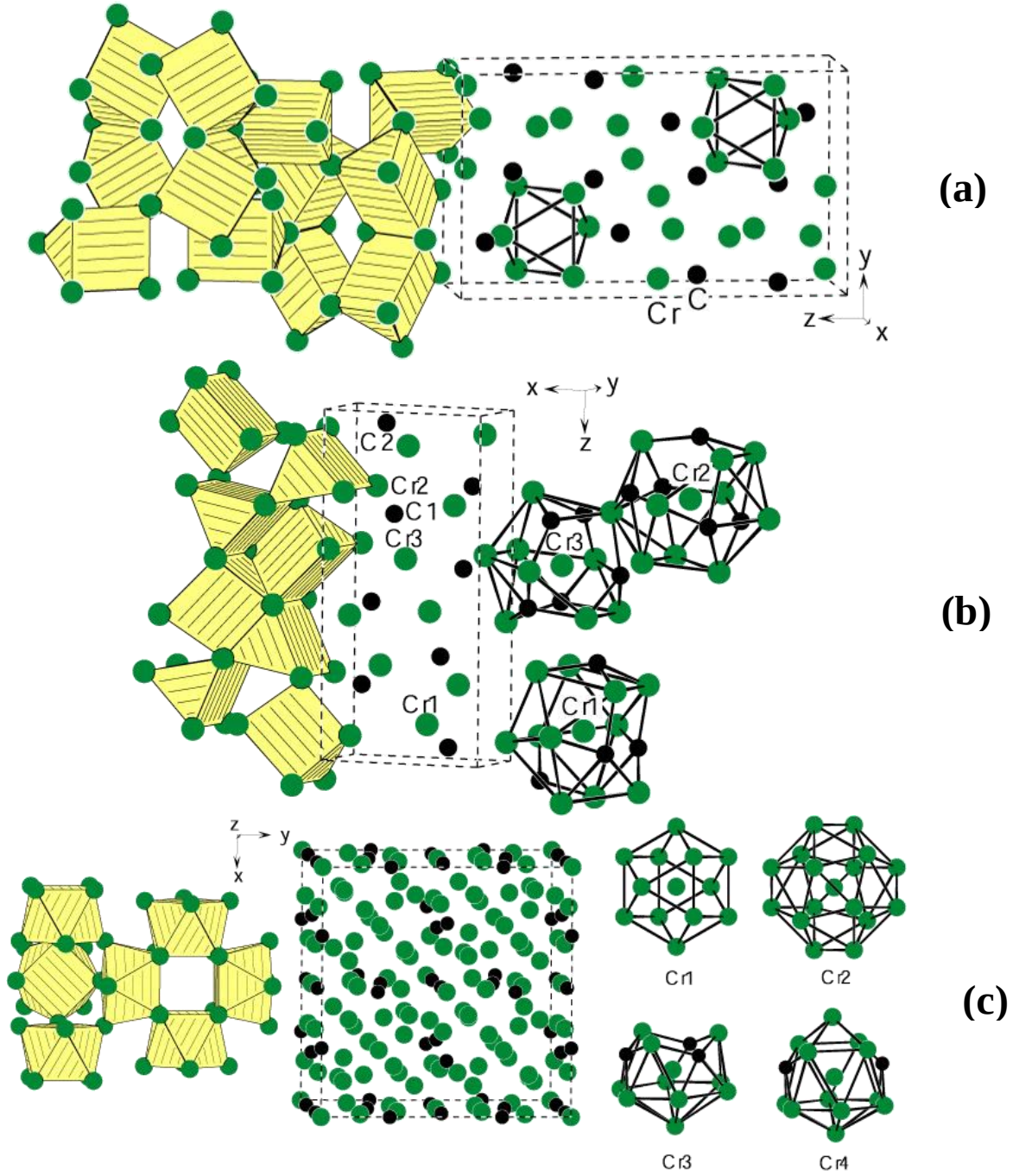
Şekil 1.1. Kennametal® firmasının ürettiği bazı kesici takım malzemesi örnekleri. a) Delici karbür kaplama uçlar, b) Delik açıcı ve kılavuz açıcı karbür kaplama uçlar, c) Torna ucu ve tutucusu [3].

Şekil 1.1’te ticari olarak üretilen bazı delici (a) ve kılavuz açıcı (b) karbür kaplama uçlar ve torna ucu ile tutucusu (c) görülmektedir.

1.3. Krom Karbürler

Krom karbür uç kimyasal kompozisyonunda bulunabilen bir seramik bileşiktir. Bu kompozisyonlar; Cr_3C_2 , Cr_7C_3 ve Cr_{23}C_6 ’dır. Standart koşullarda, koyu gri renkte bir katıdır. Cr_{23}C_6 kübik kristal kafeste ve 10.5 GPa Vickers sertliğine sahiptir [32]. Cr_7C_3 ise ortorombik kristal kafes yapısındadır ve Vickers sertliği 14.5 GPa’dır [33]. Son olarak, Cr_3C_2 bu üç kompozisyonun en kararlısı olup, ortorombik kristal yapıda ve 23.5 GPa Vickers sertliğine sahiptir [11, 33, 34]. Bu özellikleri ile metal alaşımlarına katkı olarak ilave edilebilir. Krom karbür, bir metalin yüzeyine kaplandığında, yüzeye hem aşınma hem de korozyon direnci verir ve bu özelliğini yüksek sıcaklıklarda da sürdürür. Bu tip kaplama uygulamaları için en sert ve genelde en çok kullanılan kompozisyonu Cr_3C_2 ’dir [32].

Şekil 1.2’de Cr-C fazlarının üç farklı kristal yapısının atom dizilimleri ve tekrarlayan en küçük kafes birimleri gösterilmektedir [33].



Şekil 1.2. Krom karbür fazlarının farklı kristal yapılarının şematik gösterimi. a) Cr_3C_2 , b) Cr_7C_3 , c) Cr_{23}C_6 . [33]

1.3.1. Cr_3C_2 'nin Mekanik-Isıl-Kimyasal ve Karbotermal Sentezi

Cinθο ve ark. [35] ve Gomari ve Sharafi [36] krom karbür fazlarından Cr_3C_2 ve Cr_7C_3 'ün mekanik-ısııl sentez ile üretilebileceklerini göstermişlerdir. Böylece doğrudan metal Cr tozu ve C kullanarak atritör değirmenlerde çarpma etkisi ile ani yerel ısı oluşumları ile karbon yayınıını sağlayabildiklerini ve karbon oranının, oluşan karbür fazın çeşidine doğrudan etki ettiğini göstermişlerdir. Ayrıca, Gomari ve Sharafi [36], çalışmalarında doğrudan metal tozları ve karbonun uygun oranlarda değirmenlenmesi ile amorf benzeri ama nanokristal (yaklaşık 20 nm) karbür fazları (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 ve Cr_{23}C_6) üretebildiklerini ifade etmişlerdir. Preiss ve arkadaşları da [37] yaptıkları çalışmada, vanadyum ve krom karbür tozlarını çözültiden edinilmiş başlangıç tozları ile karbotermal olarak sentezleyip, düşük sıcaklıklarda polimer uçurma ısııl işlemi uygulandıktan sonra kalsine ederek nano tozlar üretebildiklerini belirtmişlerdir. Karbür yapıların; Hall katsayısı, elektrik, ısııl iletkenlik ve manyetik duyunluk gibi fiziksel özelliklerinin yüksek olmasından dolayı heterojen katalizör olarak kullanılabilecek malzemeler olduklarına dikkat çekmişlerdir.

Lin ve ark., metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) ile orta sıcaklıklarda indirgeyici gazlarla Cr_3C_2 fazının nano boyutta ürettiklerini bildirmişlerdir. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ön işlem tozundan Cr_3C_2 eldesinde parçalanın oksidin dış yüzeyine yayınan karbon atomları ile kararlı Cr_3C_2 fazının 850°C 'de üretilebildiğini ve bunu, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS) ve Fourier dönüşümlü kızıl ötesi Raman spektroskopisi (FT-IR) gibi analitik metodlar ile ispat ettiklerini göstermişlerdir [38].

1.3.2. Cr_3C_2 -Ni(Cr) Tozlarının Birlikte Sentezi ve Sinterlenmesi

Dercz ve arkadaşları [39], Ni(Cr)-TiC- Cr_3C_2 - Cr_7C_3 kompozit tozunu, Kendiliğinden Oluşın Yüksek Sıcaklık Sentezi (SPHS) ile nano boyutta üreterek, yüksek mukavemet ve yüksek sıcaklık korozyon direncine sahip malzemeler üretmeyi amaçlamışlardır.

Fernandes ve diğerkleri [40], Fe ve Cr metallerinin karbür fazlarının oluşması için karbona yüksek duyarlılıklarının olduğunu ve bir sinterlemede, sıvı faz olarak kullanılacaksa, gevrek ve kompozitin mekanik özelliklerini zayıflatıcı etkilerinin olduğunu göz önünde bulundurulması gerektiğini belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada ise, tungsten karbürü Cr ile sinterlerken, Cr'nin redükleyici ve karbona tungstenden daha duyarlı oluşundan dolayı meydana gelecek Cr-C fazlarının yapıda çözünerek metalik W oluşturma eğiliminden söz etmişlerdir.

Kayuk ve ark. [41], krom karbür tabanlı sert alaşımları farklı bağlayıcı faz oranlarında aşınma deneylerine tabi tutmuşlar ve artan Ni bağlayıcı faz miktarının sürtünme katsayısını düşürdüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca bu alaşımların aşınma davranışlarını yüksek sıcaklıklarda da inceleyerek oluşan oksit tabakalarının Ni artışı ile NiO'dan NiCr_2O_4 şekline dönüştüğünü ve bu oksit tabakalarının da sürtünme katsayısını azaltıcı bir nevi katı yağlayıcı görevi üstlenmesi ile sürtünme katsayılarında ve aşınma hızlarında ciddi bir farklılık gözlenmediğini belirtmişlerdir.

Pirso ve ark. [42] yaptıkları çalışmada, Cr_3C_2 -Ni sermet kompozitini reaktif karbürleme sinterlemesi ile üretebildiklerini ve mekanik aktivasyonu takiben yapılan sıvı faz sinterleme ile asıl tozdan çok daha fazla serbest enerjiye ve dolayısı ile daha yüksek kimyasal aktiviteye sahip olan aktive edilmiş tozun daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebildiğini göstermişlerdir. Üretilen malzemenin tane boyutunun nano mertebesinde olduğunu ve bunun da mekanik özelliklerde ve aşınma direncinde artışa neden olduğunu açıklamışlardır. Takiben, Husseinova ve ark. [28] yaptıkları çalışmada, geleneksel TM yöntemi ve reaktif sinterleme ile üretilen sermetlerin erozif aşınma özelliklerini deneysel olarak incelemiş ve reaktif karbürleme sinterlenmesi ile ürettikleri kompozitlerin geleneksel ile üretilene kıyasla çok daha yüksek parçacık çarpma dayanımına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bunun da yapıdaki nano etkileşimin mukavemetinden ve sertliğinden kaynaklandığını ve bu özelliklerin metal yüzdesindeki artışa daha az duyarlı olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Cr_3C_2 'ün başka sistemlerin sinterlenme özelliklerine etki etmek üzere katkı olarak eklendiği çalışmalar da mevcuttur [43-46]. Lee ve diğerleri [43] düşük oranlarda ilave edilen Cr_3C_2 'nin, WC-Co ile düşük karbonlu çelik arasındaki lehimleme işleminde WC tanelerinin büyümesini engelleyerek yapının kayma mukavemetini (shear strength) arttırdığını belirtmişlerdir. Sun ve arkadaşları [44] yayınladıkları raporda, WC-Co sistemini Cr_3C_2 ilavesi ile kıvılcım plazma sinterleme (Spark Plazma Sintering) tekniği kullanarak nano boyutlu WC taneleri elde edebildiklerini belirtmişlerdir. Bunda Cr_3C_2 'nin ikinci faz parçacığı olarak WC tanelerini durdurucu etkisi olduğunu öne sürmüşlerdir. Çok az miktarlarda katkılanan Cr_3C_2 'nin kırılma tokluğunda ve üç nokta eğme mukavemetinde artış meydana getirdiği, artan miktarlarda ise sinterleme yoğunluğunu düşüren Cr_3C_2 'nin mekanik özellikler üzerinde olumsuz etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Huang ve diğerlerinin [45] yaptığı çalışmada WC-NbC-Co sert metalini VC ve Cr_3C_2 ilavesi ile atımlı elektrik akımı sinterlemesi (pulsed electric current sintering) ile çok kısa sinterleme zamanlarında ve düşük sıcaklıklarda üretebildiklerini ve VC ve Cr_3C_2 'nin WC tane büyümesini engellediklerini göstermişlerdir. Wang ise çalışmasında [46] TiC-Mo₂C-Ni sermetine Cr_3C_2 ilavesi ile sertlikte bir düşüş olmadığını fakat üç nokta eğme mukavemetinde, ortorombik kristal yapıda kristallenmiş Cr_3C_2 'ün çözelti mukavemetlenmesi yapmamasından ve TiC'den daha az sert olmasından dolayı, sistemin mukavemetinde bir miktar azalmaya yol açmıştır.

1.3.3. Cr_3C_2 'nin Kaplama Olarak Kullanılması

Romero ve ark. [47], M2 sertleştirilmiş çelik ve Si dilimler üzerine nanometrik düzeyde Cr_3C_2 fazı kaplayarak amorf benzeri Cr_3C_2 fazı elde ettiklerini belirtmişlerdir. Kaplama kalınlığının 11 nm'lik periyodik dönüşümleri izlediğini ve farklı kalınlık periyotlarında farklı özellikler ortaya çıktığını ileri sürmüşlerdir. Altlık malzeme sertliğinde %30'a varan artış gözlemlenmiş ve bunun karışımlar kuralına uygun şekilde Cr_3C_2 fazının varlığından ileri geldiğini söylemişlerdir.

Sidhu ve arkadaşları [48] tarafından yapılan bir çalışmada, yüksek hızlı oksijen akışı tekniği (HVOF) ile Ni alaşımlarının yüzeyi Cr_3C_2 -NiCr kaplanarak, bu alaşımlarının sülfat tuzlarına karşı yüksek sıcaklık korozyon direncinde önemli artış

olduğu ortaya çıkarılmıştır. Yaptıkları mikrosertlik analizlerinde kaplanan yüzeyde sertlik artışı ile korozyonla birlikte yüksek sıcaklıkta sert tozların çarpmasıyla oluşan erozyon direncinde de artış tespit etmişlerdir. Yaklaşık 100-200 μ m'lik kaplama kalınlığı ile sertliğin 350HV'den 850HV'ye çıkarılabildiğini ve 900°C gibi yüksek sıcaklıklarda bile yüzeyde oksidasyon direncinin 5 katına çıktığını ve oksitlenmeden doğan ağırlık artışında da 4 kat azalma gözlemlemişlerdir.

Espallagras, Murthy ve Li'nin yaptığı farklı çalışmalarda, NiCr bağlayıcı metal faz içeren Cr₃C₂ ve WC sistemlerinin çelik yüzeyine HVOF ile kaplanmasıyla, erozif korozyon özelliklerinin iyileştiğini göstermişlerdir. Farklı tavlama koşullarının farklı açılarda katı parçacık çarpması erozyonuna karşı dayanımını değiştirdiğini, bunun da metal bağlayıcı faz miktarına bağlı olduğunu, kaplama fazının farklılığına göre oksitlenme direncinde de artış sağlandığını bildirmişlerdir [49-51]. Magnani ve ark. da yaptıkları çalışmada, alüminyum alaşım üzerine HVOF ile kaplanan Cr₃C₂-NiCr kaplamanın, alaşımın tuz çözeltilerine karşı direncinin çok iyileştiğini; elektrokimyasal empedans spektroskopisi, açık devre potansiyel ölçümleri ve potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ile belirlemişlerdir [52].

1.4. Amaç ve Kapsam

Krom karbür tabanlı sermetlerin, özelliklerinden kaybetmeden daha düşük sıcaklıklarda üretilerek enerji tasarrufunun artırılması ve farklı katkı seramikleri denenerek, özellikle kırılma tokluğunun ve aşınma direncinin arttırılmaya çalışılması, bu çalışmanın asıl amacını oluşturmaktadır. Literatür verileri göz önüne alındığında, tüm mekanik özellikleri katkılarla beraber çalışılmamış olduğu görülmektedir. Katkıların sinterlenme davranışlarına etkileri ile beraber mekanik özelliklerinin de belirlenmesi de doktora çalışmasının kapsamı içinde yer almaktadır. Böylece bu çalışmanın, literatürdeki büyük bir açığı kapatacak, ileride yapılacak değerlendirmelere ışık tutacak bir çalışma olması ön görülmüştür.

Bu doğrultuda, katkı malzemelerinin ne olması gerektiğine karar verilirken iki önemli madde göz önünde bulundurulmalıdır. Birincisi, eklenecek fazın metal içinde çözünerek metalin sertliğini ve mukavemetini arttırması böylece sermetin mekanik özelliklerine katkıda bulunması düşünülebilir. Bu durum genellikle alaşımlandırma şeklinde bağlayıcı faza çözünebilen bir başka metal ekleme ile elde edilebilir. İkincisi ise eklenecek fazın metal fazda dağılım mukavemetlenmesi (sertleşmesi) yapacak şekilde ince taneler şeklinde dağılması veya metal fazla kısmi çözünürlük ile bir arayüz oluşturmaması, aynı zamanda ana seramik fazın tane boyutunu da engelleyici nitelikte olması istenir [12].

Daha önceden de bahsettiğimiz üzere, WC'nin tedarigi ve Co'nun çevre ve insan sağlığını tehdit edici özellikleri de farklı türde karbür üretimi ve kullanımını arttırmıştır [13]. Bununla beraber düşük sıcaklıkta sinterlenebilen sistemler bulunup, üreticiler için çok önemli olan enerji tasarrufu sağlanması da ön görülmüştür [13, 14].

Katkı malzemesinin yeteri kadar sert ve ana seramik fazın kendi kırılma mukavemetinden daha yüksek kırılma tokluğuna sahip bir seramik olması gerekmektedir. Sertlik-mukavemet-kırılma tokluğu ve aşınma direnci değerlerinin artışına bir seramik faz daha fazla katkı sağlayacağı için çalışmalarda seramik katkı sistem tercih edilmiştir.

Eklenecek seramik fazların seçiminde ise Ni(Cr) metal bağlayıcı fazda hem yayınımla bağlanma özelliğinden hem de ikinci faz partikülü olarak kalabilmesinden dolayı ZrO₂ (zirkonya) seramik faz olarak belirlenmiştir.

Zirkonya, oda sıcaklığında kırılğan bir faz olan monoklinik, orta yüksek sıcaklıklarda (1100°C-2500°C) tok bir faz olan tetragonal ve daha yüksek sıcaklıklarda kararlı, kırılğan fakat çok sert bir faz olan kübik kristal faz gibi üç farklı kristal yapıda bulunabilen özel bir yüksek teknoloji seramik malzemesidir [53].

Doğal halde oda sıcaklığında monoklinik halde olmasına karşın, Y_2O_3 , CeO_2 , MgO veya CaO gibi farklı stabilizatör katkılarıyla diğer formlarda da oda sıcaklığında elde edilmesi mümkündür [54]. Çalışmalarımızda molce %3 (tetragonal) ve %8 (kübik) Y_2O_3 katkılı nano boyutlu ZrO_2 tozlar kullanılarak diğer mekanik özelliklerden kaybetmeden özellikle kırılma tokluğu ve sertlik artışıyla aşınma özelliklerinde iyileşme sağlanması düşünülmüştür. Buna ek olarak bu çalışmanın ekonomik bir değer de kazanması için, muhtemel $Ni-ZrO_2$ [12, 55] ötekiği veya reaksiyonu ile sinterleme sıcaklıklarında da bir miktar düşüş gözlenmesi amaçlanmıştır.

Katkılı sermetlerin üretiminde kullanılan diğer seramik faz ise SiC 'dir. SiC uzun zamandır mühendislik malzemesi olarak kullanılmaktadır [56]. Katkı malzemesi olarak kullanıldığında özellikle metallerin sertliklerini, mukavemetlerini ve aşınma dirençlerini artırıcı bir rol üstlenmektedir [57]. Çalışmamızda da, SiC 'nin gerek Cr_3C_2 'e karbürce, yüksek sıcaklık dayanımı ve sertlik açısından benzemesi gerekse yüksek mekanik özellikleri ile sertlik artışı sağlaması ve aşınma direncine olumlu katkı sağlaması amaçlanmıştır.

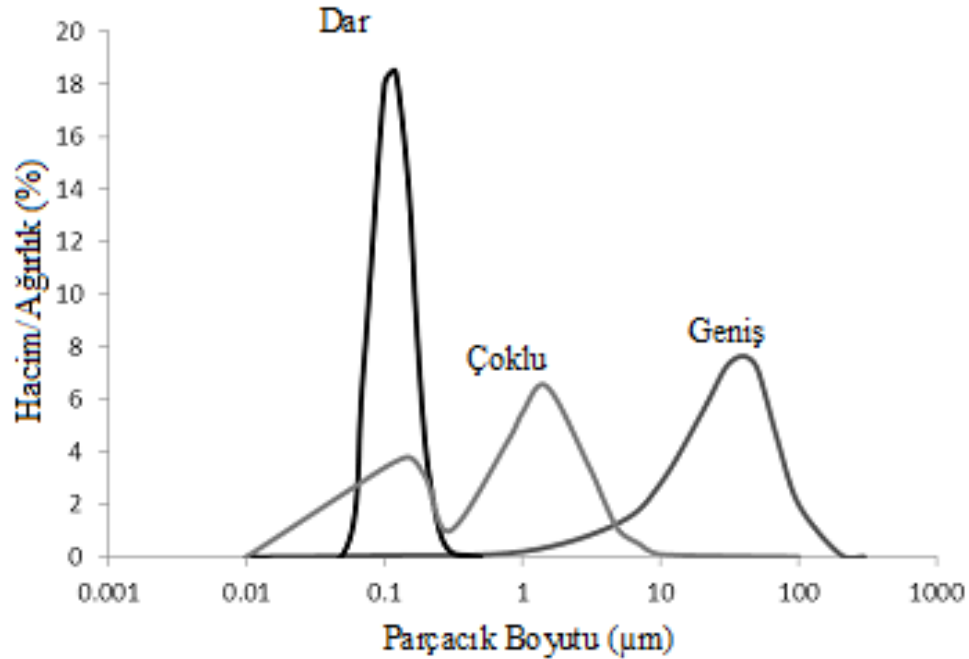
Çalışmalarda ana kompozisyon ile birlikte katkıların da aynı sıcaklıklardaki sinterlenme davranışlarını görmek üzere dört sıcaklık belirlenmiştir. Katkı miktarının da her sıcaklıktaki etkisini incelemek üzere ağırlıkça üç farklı (%2-%4 ve %8) oran belirlenip matris oluşturulmuştur. Her bir sıcaklıkta her bir katkının göreceli-teorik yoğunluk, elastik modül, sertlik, mukavemet, kırılma tokluğu ve aşınma özellikleri incelenerek üç boyutlu matris tamamlanmıştır.

2. TOZ METALURJİSİ ve SİNERLEME

2.1. Toz Metalurjisi

Toz metalurjisi (TM); metalik ve/veya seramik tozların, uygun sıcaklık, basınç ve atmosfer koşullarında birleştirilmesi yolu ile bileşiklerin, yarı bitmiş ve/veya bitmiş ürünlerin yapımında en yaygın kullanılan metoddur. TM'nin diğer üretim yöntemlerine göre birçok avantajı vardır. Avantajlarından bazıları, kompleks şekilli parçaların üretilebilirliği, nihai üründe toz kaybının en aza indirgenmesi, boyut tolerans kontrolünün çok iyi oluşudur. TM, toz üretiminin zor ve pahalı olduğu uygulama alanlarında, net nihai şekillerin üretilebilirliği ile de çok önemli bir avantaja sahiptir. Üretimi ve şekillendirmesi başka yöntemlerle zor olan uygulamalara, refrakter ve reaktif maddeler örnek verilebilir. TM kullanılarak, bu tip malzemeler kat halde sadece sıcaklık uygulanarak yoğunlaştırılır ve uygun mikroyapılar elde edilebilir. TM kullanımı ile düşük sıcaklık, ucuz üretim, yüksek kalite, mukavemet ve boyutsal kontrol özelliklerini bir arada tutarak son şekli verilmiş malzeme yapılması mümkündür [58].

Toz hazırlama süreçleri, tozların uygun boyut aralığına getirilmesi, uygun akıcılıkta elde edilmesi ve uygun şekle sahip olması için yapılan işlemler zincirinden oluşmaktadır. Toz parçacıklarının boyut aralığı, uygun sinterleme koşullarıyla son malzemeye istenen özelliklerin verilebilmesine olanak sağlayacak şekilde olmalıdır. Seramik malzemelerin sinterlemeden sonraki mikroyapılarında benzer tane boyutuna sahip olmaları, bu malzemelerin mekanik, elektrik vb. fiziksel özelliklerini doğrudan etkileyici bir role sahiptir. Şekil 2.1'de, farklı boyuta sahip başlangıç tozlarına ait örnek birer parçacık dağılım grafiği verilmiştir.



Şekil 2.1. Toz hazırlama işleminde farklı parçacık boyut aralığı dağılımları

Özellikle sıvı faz sinterleme ile yoğunlaşma sağlanan sistemlerde, parçacık boyutunun birbirine yakın olması, yani dar dağılım sergilemesi istenir. Yüksek difüzyon hızları ile tane kabalaşmasının, anormal tane büyümesinin engellenmesi, malzemenin istenen özelliklerinde azalmaya neden olmaması gerekir.

Çoklu (bimodal) ve geniş parçacık boyut dağılımlarında ise başlangıç tane boyutu çok büyük olan parçacıklar da bulunduğundan dolayı, büyük tanelerin çok küçük taneleri çözünme-yeniden çökelme mekanizması ile bünyelerine katarak aşırı büyümeleri (abnormal grain growth) kaçınılmaz olacağından, ne homojen bir mikroyapı ne de uygun özellikler sağlanmış olur. Geleneksel seramiklerin sinterlenmesi gibi gerek viskoz akış gerekse katı hal sinterlenme ile üretilen seramik sistemler için parçacık boyut dağılımının geniş veya bimodal olması istisnai bir durum olarak görülebilir. Çünkü geleneksel seramiklerde farklı toz boyutlarının başlangıç toz boyut aralığında bulunması tozların daha sıkı paketlenmesi için de gerekli bir durumdur. Teknik seramiklerde ise değinildiği üzere parçacıkların belli boyut aralığında dar bir dağılımda olması nihai ürünün göstereceği homojen fiziksel özellikler için gereklidir.

Sinterleme işlemi ise sıkıştırılmış tozların yüksek sıcaklıkta yayınma ile yoğunlaştırılması işlemidir [58]. Sinterlemenin oluşum mekanizmaları ve çeşitleri aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

2.2. Sinterleme

Sinterleme, TM'nin en önemli basamağını oluşturmaktadır. Tozların mutlak ergime noktalarının Kelvin cinsinden değerlerinin $2/3$ 'ü ile $3/4$ 'ü arasındaki sıcaklıklara ısıtılıp atom yayınımları ile yoğunlaşmalarına sinterleme denir. Sinterleme hızı küçük sıcaklık değişimlerine bile çok duyarlıdır.

Sıkıştırılmış tozlardaki bağlanma, sadece yüzeylerin birbirine yapışık şekilde durması nedeni ile zayıf bir bağlanmadır. Kristal kafesteki gerek elektrostatik çekim güçleri gerekse kimyasal bağlar gibi kuvvetli bağlar değildir. Bu yüzey tutunmaları sebebi ile parçacıklar nispeten ayrı ayrı durmaktadırlar. Sinterleme ile atom yayınımları söz konusu olduğundan parçacıklar arasında temas alanı artışı ile daha fazla, dolayısıyla daha hızlı atomsal yayınımlar olur.

Sinterleme işlemleri için itici güç, sistemin iç enerjisindeki azalmadır. Bu azalmanın nedeni ise parçacık değme noktalarından tane sınırları oluşması, böylece yüzey alanının azalması, gözeneklerin hacimlerinin azalması ve/veya küreselleşmesi, üretim süreçlerinde meydana gelen dislokasyon gibi kafes kusuru konsantrasyonlarının giderilmesi, çok bileşenli sistemlerde karşılıklı katı çözünürlük veya kimyasal aktiviteden dolayı oluşan konsantrasyon gradyanlarının giderilmesi sıralanabilir [59-62]. İtici güç, kütle taşınımına sebep olacak şekilde, malzeme üzerindeki gerilimi meydana getirir, bu da genellikle yüzey enerjisidir. Birim hacim başına düşen yüzey enerjisi, parçacık yarıçapı ile ters orantılıdır. Ne kadar küçük parçacık varsa, itici güç de o kadar yüksek demektir.

Sinterleme mekanizmaları itici güçten farklı olarak, taşınımın hangi yoldan olacağı ile ilgilidir. Malzemelerde iki tür taşınımı mekanizması mevcuttur. Bunlar,

yüzey taşınımı ve kütle (hacim) taşınımıdır. Yüzey taşınımında malzeme taşınımı yüzeyde başlayıp yüzeyde biter, bu nedenle, parçacıklar arası mesafede bir değişme olmaz (çekme veya yoğunlaşma), sadece boyun bölgesinde büyüme gözlenir. Bu taşınımın etki ettiği sinterleme işleminde yüzey yayını ve buharlaşma-yoğunlaşma yolları ile malzeme taşınımı sağlanır.

Yüzey taşınımının aksine, hacim veya kütle taşınımının etkili olduğu sinterleme durumunda, parçacıklar arası mesafede azalma yani çekme ve yoğunlaşma meydana gelir. Burada parçacık hacminin içinden taşınan madde, ya tane sınırında ya da yüzeyde birikir ve iki tane modeli birbirine yaklaşıp yoğunlaşmaya katkı sağlar. Kütle (hacim) taşınımı (VD), plastik akış (PF), tane sınırı yayını (GBD) ve viskoz akış (VF) gibi taşınım mekanizmalarıyla oluşur. Plastik akış, özellikle dislokasyon yoğunluğu yüksek olan sıkıştırılmış tozlarda özellikle ısıtma periyodunda çok önemlidir. Dislokasyonlar sıcaklıkla yok olma eğiliminde olduklarından, belli bir sıcaklıktan sonra, bu etki de yok olmaya başlar.

Atom yayını olan tüm sistemlerde sıcaklık çok önemlidir. Sıcaklık, Arrhenius tipi Eşitlik 2.1.'deki gibi eşitlikle belirlenen yayınıda üslü ifade şeklinde yer aldığından, küçük değişiklik bile, difüzyonda önemli farklar yaratabilir.

$$D = D_0 \cdot \exp \left(\frac{-Q}{kT} \right) \quad \text{Eşitlik 2.1.}$$

D, cm²/sn cinsinden yayını, D₀, cm²/sn cinsinden doğal yayını katsayısını, Q, kalori cinsinden aktivasyon enerjisini, T, Kelvin cinsinden sıcaklığı ve k ise Boltzman sabitini ifade etmektedir. Ayrıca sinterlemede zamanın diğerlerine göre etkisi daha azdır [59].

2.3. Sıvı Faz Sinterleme

Sıvı faz sinterleme, birçok ticari uygulamada kullanılan metalik ve seramik ürünün üretiminde sıkça kullanılan bir üretim metodudur [60, 63]. Bu üretim metodunun başlıca avantajları; düşük sinterleme sıcaklıkları, hızlı yoğunlaşma ve homojenleşme

karakteridir. Yüksek nihai yoğunluklar ve katı-hal sinterlenmiş malzemelerden daha üstün mekanik veya fiziksel özellikler gösteren sonuç mikroyapıları da önemli avantajlarındandır. Katı parçacıklar arasındaki sıvı faz tarafından oluşturulan hızlı yayılım yollarından dolayı kimyasal homojenleşme sıvı faz sinterleme sırasında daha hızlıdır [64]. Oluşan az miktardaki sıvı faz bile sinterleme işlemine önemli derecede katkıda bulunabilmektedir. Fakat yoğunlaşma hızı, yapıda oluşan sıvı faz miktarına bağlıdır ve bu sıvı faz miktarı da sisteme bağlı olarak hacimce %30'lara kadar olabilmektedir.

Sinterleme işlemi, yapıda sıvı fazın bulunmasına göre geçici (transient) sıvı faz ve kalıcı (permanent) sıvı faz sinterleme diye iki şekilde olabilir. Geçici sıvı faz sinterlemede, oluşan sıvı faz yapıdaki katı faz ile reaksiyona girmekte ve sinterleme işleminin sadece belli süresinde sistemde bulunmaktadır. Bu çeşit sinterleme genellikle alaşım elementlerini homojenleştirmek için uygulanır ve sonuçta bir katı çözelti oluşturulur. Oluşan sıvı faz bileşenler arasındaki temas alanlarını artırır ve yayılımı kolaylaştırır. Kalıcı sıvı faz sinterlemesi ise sert metallerin, yüksek hız çeliklerinin ve birçok seramik sistemin sinterlenmesi sırasında meydana gelir. Buradaki amaç, yüksek mukavemet ve tokluğun bir arada olduğu mümkün olabilecek en yüksek yoğunlaşmaya ulaşmaktır [63].

Sıvı faz sinterlemenin avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır. Teknik açıdan en önemli avantajı sinterleme işleminin hızlı olmasıdır. Yapıda oluşan sıvı faz, katı-hal sinterlemeye nazaran daha hızlı atomik yayılım meydana getirmektedir. Katı parçacıklar sıvı faz tarafından ıslatılmakta, bu ıslatan sıvı fazın etkisi ile ortaya çıkan kılcal kuvvetler parçacıkları birbirlerine doğru çekmekte ve dıştan bir basınç olmaksızın hızlı kompakt yoğunlaşması meydana gelmektedir. Bu sıvı faz ayrıca, parçacıklar arasındaki sürtünmeyi de azaltarak katı parçacıkların hızlı bir şekilde yeniden düzenlenmelerine (rearrangement) olanak sağlamaktadır. Bunlara ek olarak, keskin parçacık köşe ve kenarları yüksek kimyasal potansiyele sahip olmalarından dolayı sıvı faz içerisinde çözünmekte, böylece daha etkili bir ikincil paketlenme meydana gelmektedir. Birçok sinterleme sisteminde, daha yüksek erime sıcaklığına sahip olan faz

aynı zamanda daha sert olan seramik fazdır. Bu tür bir sinterlemenin sonucunda genellikle, sert faz miktarının daha fazla olmasına rağmen, sünek davranışa sahip sinterlenmiş iki fazlı kompozit malzemeler elde edilir. Sıvı faz sinterlemede karşılaşılan en büyük problem sinterleme esnasında fazla miktarda oluşan sıvı fazın kompaktın şeklinin bozulmasına sebep olmasıdır. Yüzey enerjileri sıvı faz sinterleme sırasındaki davranışları saptamadaki en önemli faktördür. İyi bir sinterleme işlemi için minimum gerekli şartlar; (a) düşük ergime sıcaklığına sahip bir sıvı, (b) katının bu sıvı içinde çözünürlüğü ve (c) katı tanelerin sıvı tarafından ıslatılmalarıdır. Bir sıvının bir katıyı ıslatabilmesi için, sistemin serbest enerjisi mutlaka azalmalıdır [6, 7]. Yani, sinterleme işlemi için esas itici güç sistemin toplam yüzey enerjisindeki ($\Delta\gamma$) azalmadır [60-62].

$$\Delta\gamma = \gamma_{KG} + \gamma_{SG} - \gamma_{KS}$$

Eşitlik 2.2.

γ_{KG} : katı/gaz yüzey enerjisi

γ_{SG} : sıvı/gaz yüzey enerjisi

γ_{KS} : katı/sıvı yüzey enerjisi

Sistemde bir enerji azalmasının olabilmesi için;

$$\gamma_{KS} < \gamma_{KG} + \gamma_{SG}$$

Eşitlik 2.3.

şartının sağlanması gerekmektedir. Bunun sonucu olarak, sıvı faz sinterleme ile γ_{KS} 'nin düşük olduğu iyi bir ıslatma meydana getirilebilir [7].

Bu yüzey enerjileri, çözünürlük, yüzey safsızlıkları ve sıcaklık gibi bazı faktörlere bağlıdır ve sıvı faz sinterleme sırasında reaksiyonlar meydana geldikçe, bu enerjilerde de değişme meydana gelebilmektedir [6].

2.3.1. Sıvı Faz Sinterlemeye Etki Eden Faktörler

2.3.1.1. Islatma (Kontak) Açısı

Sıvı faz sinterleme sırasında sıvı bir faz oluştuğunda, mikroyapı katı, sıvı ve gaz fazlarını ihtiva eder. Islatma, bu üç faz arasındaki dengeyi belirler. Kontak (ıslatma) açısı, bu üç fazın arayüz enerjileri arasındaki dengeyi gösteren fiziksel bir büyüklüktür. Şekil 2.2’de iyi ve zayıf ıslatma durumları ile ıslatma açısının arayüz enerjileri ile olan durumu görülmektedir. Katı-sıvı-gaz temas noktasının dengede olabilmesi için, bu üç arayüz enerji vektörünün yatay bileşenleri mutlaka sıfıra eşit olmalıdır. Buradan,

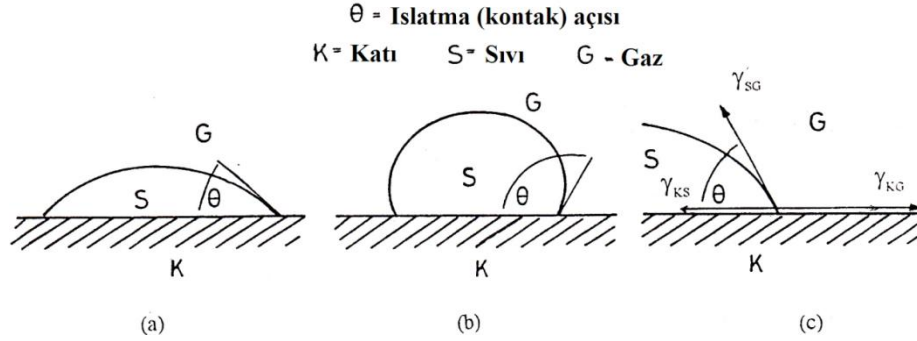
$$\cos\theta = (\gamma_{KS} - \gamma_{KG}) / \gamma_{SG} \quad \text{Eşitlik 2.4.}$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik 2.2 ve 2.4’ü birleştirirsek,

$$\Delta\gamma = (1 + \cos\theta) \cdot \gamma_{SG} \quad \text{Eşitlik 2.5.}$$

eşitliğini elde ederiz. Bu ifadeden, sistem için itici gücün ($\Delta\gamma$), $\cos\theta$ değeri arttıkça yani θ değeri azaldıkça arttığı sonucu çıkarılır. Sıvının katıyı bütünüyle ıslatabilmesi için ıslatma açısının 0° olması gerekir, bu da çok düşük γ_{KS} değerlerinde meydana gelir [60]. Fakat dikkat edilmesi gereken durum, ıslatma açısının ve arayüz enerjilerinin safsızlıklara karşı çok duyarlı olmalarıdır. Yüzey empüriteleri sıvı faz sinterleme sırasında sıvının ıslatma özelliğini önemli derecede değiştirir. Katının sıvı içinde çözünürlüğü, ara faz oluşumu ve ara yayılım, ıslatmanın artmasına yardımcı olur.

Islatan bir sıvı, en düşük serbest enerji pozisyonunda yer almak isteyecektir. Arayüz enerjilerini azaltmak için bu sıvı öncelikle, birim hacim başına en yüksek enerjiye sahip olan daha küçük boşluklara doğru akacaktır (eğer sıvı yüksek bir ıslatma açısına sahip değil ise). Bütün gözenekleri doldurmak için yeterli sıvı olmadığı zaman, ıslatıcı sıvı serbest enerjiyi minimuma indirmek için parçacıkları birbirlerine doğru çekmeye çalışacaktır.



Şekil 2.2. Katı-sıvı-gaz denge durumları için, a)iyi ıslatma, b) kötü ıslatma, c) ıslatma açısı (θ) ile arayüzey enerjilerinin ilişkisinin vektörel ifadesi [11].

Bu etki, parçacıklar arasında, yeniden düzenlenmeye sebep olacak ve sıvı faz sinterlemede hızlı bir başlangıç yoğunlaşması sağlayacaktır [60, 62]. Bunlara zıt olarak, yüksek ıslatma açılı ($\theta > 90^\circ$) sıvı faz sinterleme istenmeyen bir durumdur ve hatta sinterleme işlemini engelleyebilir. Sıvı faz sinterleme sırasında zayıf ıslatma özelliğine sahip bir sıvı oluşumu, ısıtma sırasında kompaktın şişmesine neden olur ve yüzey gözeneklerinden eriyiğin dışa taşması meydana gelir. Bu ifadelerden, ıslatma açısına bağlı olarak sinterleme sırasındaki sıvı faz oluşumu ya yoğunlaşmaya ya da şişmeye sebebiyet verir sonucu çıkarılabilir [60, 61, 63].

2.3.1.2. Dihedral Açısı

Şekil 2.3, iki katı parçacık ile sıvı faz arasındaki dihedral açının (ϕ) şematik gösterimidir. Bu açı, bir katı-katı tane sınırının sıvı faz ile kesiştiği yerde meydana gelir. Bu açı, çok kristalli tanelerin mikroyapıları ve sıvı faz içindeki tanelerin temas noktaları için önemlidir. Amorf katılar için dihedral açı yoktur [61, 62]. Her bir arayüzün enerjisini bir vektör olarak ele alıp, kesişme noktasında bu vektörlerin dikey bileşenlerinin dengede olduğunu varsayarsak, arayüz enerjileri ve dihedral açı arasındaki denge aşağıdaki şekilde olacaktır;

$$\cos (\phi/2) = \gamma_{KK} / 2 \gamma_{KS}$$

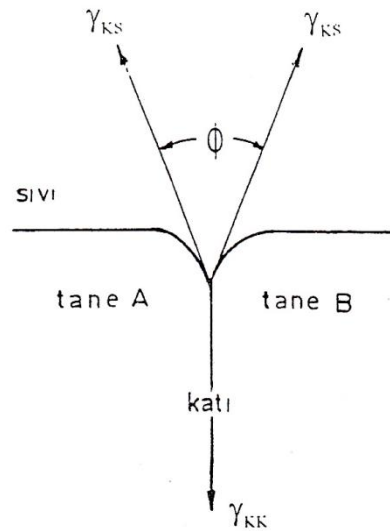
Eşitlik 2.6.

Sıvı fazın, katı tane (veya faz) sınırlarına girebilmesi için de, sınır enerjileri arasında;

$$\gamma_{KK} > 2 \cdot \gamma_{KS}$$

Eşitlik 2.7.

şartının sağlanması gerekmektedir. Küçük dihedral açılar, çok düşük γ_{KS} ve yüksek tane sınırı enerjileri (γ_{KK}) sonucunda meydana gelir. Böylece sıvı faz, sinterleme sırasında katı (çok taneli topak) parçacıkların bölünmesine sebep olur [62, 63].

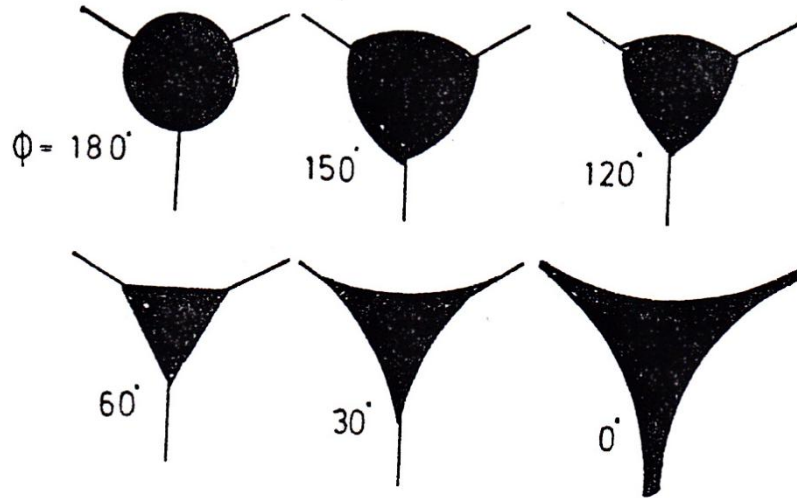


Şekil 2.3. Kesişen iki katı tane ve sıvı fazın enerji ilişkisi ve dihedral açının (Φ) bu enerjilere bağlı vektörel ifadesi [58].

Yüksek açılı tane sınırları için dihedral açısı, bir katı-sıvı özelliğidir. Şekil 2.4, üç katı tanenin kesiştiği bölgedeki sıvının şeklinin, değişen dihedral açısı ile nasıl değiştiğini göstermektedir. Dihedral açısı hem sıvının hem de katının şeklini etkilemektedir. Dihedral açısı sıfıra doğru yaklaştıkça, katı-katı enerjisinin katı-sıvı enerjisine oranı da ikiye doğru yaklaşmaktadır. Eğer bu enerji oranı ikiden büyük ise dihedral açısı sıfıra eşittir ve daha önce değinildiği gibi, sıvı faz katı tane sınırları arasına girecektir. Bu enerji oranının küçük değerlerinde ise, katı-katı tane sınırı enerjisi daha küçük olacağından dolayı tane sınırları arasına sıvı girmesi mümkün olmayacaktır.

Sıvı faz sinterlemedeki yoğunlaşma hem dihedral açıya hem de ıslatma (kontakt) açısına bağlıdır. Genellikle, bu iki açının küçük olduğu durumlarda daha iyi sıvı faz sinterlenmesi meydana gelmektedir [61-63].

ϕ = dihedral açı



Şekil 2.4. Üç katı tanenin kesiştiği yerdeki dihedral açının sıvı şekline etkisi [58].

2.3.1.3. Gözeneklilik ve Gözenek Şekli

Gözenekler sıvı faz sinterlemenin ayrılmaz unsurlarıdır. Toz kompaktında parçacıklar arası boşluklar olarak mevcuttur, ayrıca dengesiz sıvı dağılımı, eşit olmayan yayılım hızları, buhar faz ile reaksiyonlar ve erime olduğu zaman sıvı fazın kılcal yollarla yayılması sonucunda ortaya çıkabilirler. Başlangıç kompaktında sıvı faz olduğu zaman gözenekler mevcuttur. Sıvı oluşmaya ve dar kılcal boşluklara akmaya başladığı zaman gözenekleri elimine etmek için kompakt numunede yeteri miktarda çekme (yoğunlaşma) meydana gelir. Fakat bazı durumlarda bu sıvı yayılması homojen olmaz [65]. Bunun yerine, bu sıvı, kompaktın merkezinde yer tutmaya ve dışa doğru yayılmaya meyillidir, böylece gözenekte radyal bir büyüme olur. Daha önce de belirtildiği gibi, ıslatıcı bir sıvı (eğer küçük ıslatma açısına sahipse) arayüz enerjisini azaltmak için öncelikli olarak küçük gözenekleri dolduracaktır. Büyük gözenekler yerine tercihli olarak daha küçük gözeneklerin doldurulması, eriyiği oluşturan parçacıkların bulundukları yerlerde büyük gözeneklerin oluşmasına sebep olmaktadır

[66]. Sıvı akışı radyal olarak dışarı doğrudur, bunun sonucunda geride küresel bir gözenek bırakmaktadır. Bazı durumlarda eriyik yayılması yoğunlaşma yerine yapıda şişmeye sebebiyet verebilir. Eriyiği meydana getirecek parçacıkların boyutları küçültülerek bu tip bir şişme engellenebilir.

Gözeneklerde sıkışan gazlardan dolayı sıfır gözenekli bir yoğunlaşma elde etmek zordur. Ayrıca son aşamada rijit katı iskelet oluşumu gözeneklerin yok edilmesini engellemektedir. Sıvı faz sinterleme sırasında gözeneklerin şekilleri sürekli değişmektedir. Başlangıç aşamasında gözenekler düzensiz, daha sonra silindirik bir ağ şeklinde ve son aşamada küresel bir şekle ulaşmaktadırlar [61, 67].

2.3.1.4. Boyun Büyüklüğü ve Şekli

Sıvı faz sinterleme sırasında katı taneler arasındaki temas noktaları, dihedral açının yönlendirdiği kararlı bir boyuta kadar büyürler. Şekil 2.5'de, iki tane arasındaki boyun büyüklüğü ve dihedral açı gösterilmektedir. Bu geometriden boyun yarıçapının (X), tane yarıçapına (R) ve dihedral açığa bağımlılığı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir. Fakat bu eşitlik yüzey enerjisinin izotropik olduğu durumlarda geçerlidir. Eğer yüzey enerjisi izotropik değil ise, boyun büyüklüğü oranlarında bir dağılım meydana gelecektir.

$$X=R\sin(\phi/2)$$

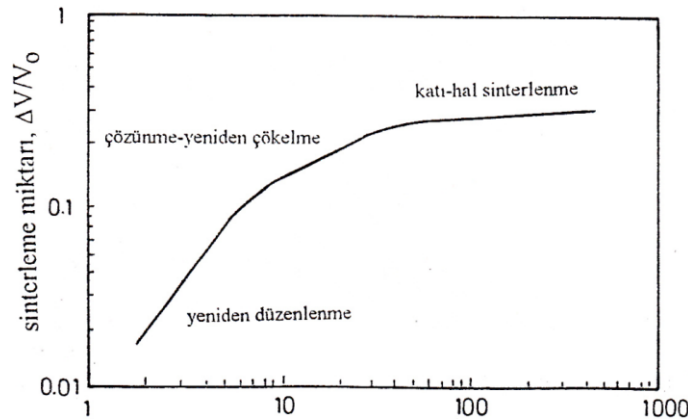
Eşitlik 2.8.

Sonuç olarak boyun büyüklük oranı (X/R) en düşük enerjiye karşılık gelecek şekilde büyüyecektir [60, 61]. Eşitlik 1.11'de verilen ilişkiyle 0°, 30°, 60°, 90°, 120°, 150° ve 180°'lik dihedral açılarda beklenen tane geometrileri ile Şekil 2.6'da verilmiştir.

2.3.2. Sıvı Faz Sinterlemenin Aşamaları

Geleneksel sıvı faz sinterleme süreci birbirini takip eden üç aşama ile açıklanır. Bu aşamalar Şekil 2.7'de şematik olarak gösterilmiştir. İlk olarak karıştırılmış tozlar bir sıvının olduğu sıcaklığa kadar ısıtılır. Sıvı oluşumu ile katı parçacıklar üzerinde ıslatıcı sıvının ortaya koyduğu kılcal kuvvete bağlı olarak hızlı başlangıç yoğunlaşması meydana gelir. Sistem, yüzey enerjisini en düşük konumuna indirmeye çalışırken gözeneklerin giderilmesi gerçekleşir. Yeniden düzenlenme sırasında kompakt, kılcal harekete karşı viskoz bir sıvı gibi davranır. Gözeneklerin giderilmesi kompaktın viskozitesini artırır ve sonuç olarak yoğunlaşma hızı sürekli olarak azalır. Yeniden düzenlenme ile ulaşılacak yoğunlaşma miktarı, parçacık boyutuna, oluşan sıvı miktarına ve katının sıvı içerisindeki çözünürlüğüne bağlıdır.

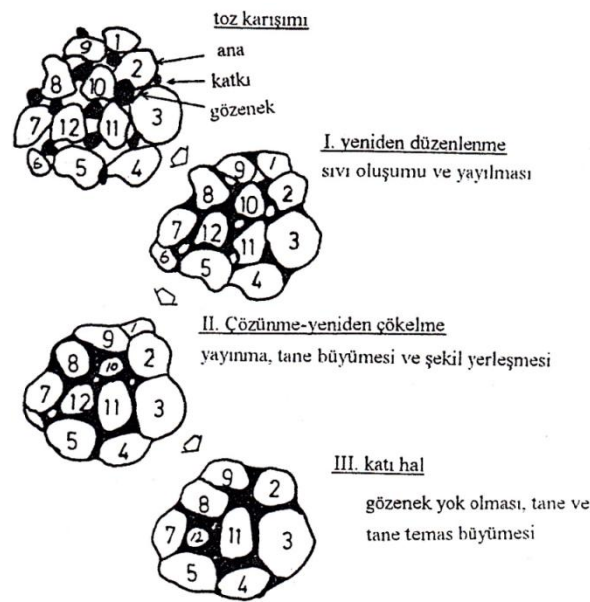
Yeniden düzenlenme ile yoğunlaşma yavaşladıkça çözünürlük ve yayınma etkileri baskın hale gelmeye başlar. Bu çözünme-yeniden çökme sürecinin genel katkısı mikroyapısal irileşmedir. Bir tanenin onu çevreleyen sıvı içerisindeki çözünürlüğü tane boyutu ile ters orantılıdır. Küçük tanelerin daha hızlı çözünmelerinden dolayı yapıda farklı çözünürlük konsantrasyonları meydana gelir. Malzeme yayılım ile küçük tanelerden büyük tanelere doğru taşınır. Bu işlem irileşme yada Ostwald irileşmesi olarak adlandırılır. Çözünme-yeniden çökme, sadece tane irileşmesine değil aynı zamanda yoğunlaşmaya da katkıda bulunur.



Şekil 2.7. Sıvı faz sinterlemenin aşamalarının grafiksel gösterimi [58].

Sıvı faz sinterlemenin son aşaması katı hal kontrollü sinterlemedir. Katı iskelet yapısının varlığı sebebiyle bu aşamada yoğunlaşma yavaştır. Bu süreçte baskın olan kademeler aslında tüm sıvı faz sinterleme süreci sırasında aktiftirler fakat yavaş oluşumları nedeni ile sinterleme çevriminin son kademelerine kadar önem teşkil etmezler. Mikroyapısal irileşme, yayılım yolu ile devam etmesine rağmen katı iskelet yapının direngenliği daha ileri seviyedeki yeniden düzenlenmeyi engeller. Katı taneler arasındaki temas büyümeleri, çözünme-yeniden çökme kontrollü olabileceği gibi katı hal yayılımı yolu ile de olabilir.

Geleneksel kalıcı sıvı faz sinterlemenin bu üç aşaması, anahtar mikroyapısal değişimler ile birlikte Şekil 2.8’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Geleneksel sıvı faz sinterlemenin üç aşaması ve bu aşamalarda meydana gelen mikroyapısal değişimler [58].

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Malzeme ve Yöntem

Bu çalışmada kullanılacak olan ticari Cr_3C_2 , Ni, Cr tozları ve katkı malzemesi olarak kullanılacak tozlardan SiC, Atlantik Mühendislik Ltd.Şti, NJ, ABD'den satın alınmıştır. Tozların ortalama boyutları, Malvern Hydro 2000 cihazında lazer parçacık boyut analizi ile sulu olarak belirlenmiş ve Cr_3C_2 , Ni, Cr, SiC için sırasıyla 4,5 μm , 8 μm , 4 μm ve 5,65 μm olarak bulunmuştur.

Cr_3C_2 tozuna yapılan parçacık boyut analizinde $d_{10}=2 \mu\text{m}$, $d_{50}=4,5 \mu\text{m}$ ve $d_{90}=11 \mu\text{m}$ bulunmuştur. Toz içindeki daha büyük parçacıkları da uygun boyuta getirmek ve daha homojen toz boyut aralığına ulaşarak, teknik seramiklerin başlangıç toz boyutu olan 1-2 μm arası boyuta indirmek için Cr_3C_2 tozuna kuru değirmenleme uygulanmıştır. 2 saatlik değirmenleme sonucunda ortalama toz boyutunun $d_{10}=1,3 \mu\text{m}$, $d_{50}=1,7 \mu\text{m}$ ve $d_{90}=2,3 \mu\text{m}$ olacak şekilde indiği görülmüştür. Daha uzun değirmenleme sürelerinde ise toz boyutunda büyük bir değişim olmadığı fakat toz boyut aralığının genişlediği gözlemlenmiştir. Çok geniş toz boyutuna sahip başlangıç tozu istenmediğinden 2 saatlik kuru değirmenlemeden elde edilen tozlar kullanılmıştır. Bölüm 2'de değindiğimiz gibi geniş toz boyutuna sahip başlangıç tozları, sıvı faz sinterleme sırasında çok küçük tozlar büyükler tarafından çabuk tüketilir. Ani tane büyümesinin bir sonucu olarak çok farklı boyutlarda nihai tanelere sahip tane oluşumuyla gerek yoğunlaşmada gerekse mekanik özelliklerde bir düşüş gözlenir.

Katkı malzemesi olarak kullanılacak tetragonal ve kübik ZrO_2 tozlar, Gülgün ve Kriven tarafından bulunup uygulanan ve polimerle sterik yakalama olarak adlandırılan metodla laboratuvarlarımızda sentezlenmiş ve kullanılmıştır [69, 70]. Bu metod hemen hemen tüm oksit ve karışık oksit tozların sentezi yapılabilecek şekilde kullanılmaktadır [71, 72]. Tetragonal (3Y) ve kübik (8Y) ZrO_2 tozların hazırlanma prosedürüne bu bölümde katkılı sermet kompozisyonlarının hazırlanması kısmında detaylı olarak değinilecektir.

Öncelikle, referans olarak kullanılacak ana kompozisyonun sinterleme kinetiği ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bunlar referans değerleri olarak alınarak, takviyelerin bu değerler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tablo 3.1’de ana kompozisyon ve katkılı kompozitlerin ağırlıkça katkı oranları ve karışımlar kuralı ile hesaplanmış teorik yoğunluklar verilmiştir. Kompoziti oluşturacak toz karışımlarının teorik yoğunluklarını belirlemek için her tozun teorik yoğunluğu ile o toza ait hacim oranları çarpılarak toplanır. Böylece toz karışımından oluşacak kompozit yapının gözeneksiz haldeki yoğunluğu bulunmuş olur. Aşağıdaki denklemde karışımlar kuralının ana kompozisyonumuza (75-25 (Ana)) uyarlanmış şekli görülmektedir.

$$V_{\text{komp}} = V_{\text{Cr}_3\text{C}_2} + V_{\text{Ni}} + V_{\text{Cr}} = 1 \text{ kabul ederek (gözeneksiz yapı);}$$

$$d_{\text{komp}} = d_{\text{Cr}_3\text{C}_2} \cdot V_{\text{Cr}_3\text{C}_2} + d_{\text{Ni}} \cdot V_{\text{Ni}} + d_{\text{Cr}} \cdot V_{\text{Cr}} \quad \text{şeklindedir.}$$

Burada, V, her bir fazın hacimsel oranını, d ise her bir fazın teorik yoğunluğunu belirtmektedir.

Diğer tüm toz karışımlarının teorik yoğunlukları da aynı denklemden yararlanılarak hesaplanmıştır. Tabloda üst satır numuneleri hazırlamakta kullanılan tozları, sol sütun numune kodlarını göstermektedir. Görüldüğü üzere tüm kompozisyonlarda metal miktarı (Ni+Cr) ağırlıkça %25’te sabit tutulurken, seramik faz miktarları (Cr₃C₂+katkı) toplamda ağırlıkça %75 olacak şekilde dizayn edilmiştir. Ana sermet kompozisyonunda ilk sayı ağırlıkça % Cr₃C₂ miktarını, diğeri ise ağırlıkça % Ni(Cr) miktarını belirtmektedir. Katkılı kompozisyonlarda % Ni(Cr) miktarı sabit tutulduğundan belirtilmemiş, bunun yerine ilk sayı ağırlıkça % Cr₃C₂ miktarını, diğeri ise ağırlıkça % katkı miktarını belirtecek şekilde bir kodlama yapılmıştır (örneğin 73C2Z3: ağırlıkça %73 Cr₃C₂-%2 tetragonal ZrO₂(Z3)-%25 Ni(Cr) içeren sermet kompozisyonu anlamına gelmektedir) . Bununla beraber Z3, tetragonal yapıya sahip ZrO₂ katkısını temsil ederken, Z8 ise kübik kristal yapıya sahip ZrO₂ katkısını temsil etmektedir. Farklı yoğunluklara ve ağırlık oranlarına sahip toz karışımları farklı hacim oranları da ortaya çıkaracağından dolayı, karışımlar kuralında hesaplanan teorik yoğunluklarda da karışımdaki tozların yoğunluklarına göre farklılıklar görülmektedir.

Tablo 3.1. Ana kompozisyon ve katkılı kompozitlerin ağırlıkça yüzde oranları ile kompozitlerin hesaplanan teorik yoğunlukları.

Malzemeler→	Cr ₃ C ₂	Ni	Cr	3Y-TZP (tetragonal)	8Y-Z (kübik)	SiC	
Yoğunluk → (g/cm ³)	6.7	8.9	7.2	5.9	5.7	3.2	
Numune Kodu						Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	
75-25	75	20	5			7.06	
73C2Z3	73	20	5	2		7.04	
71C4Z3	71	20	5	4		7.02	
67C8Z3	67	20	5	8		6.98	
73C2Z8	73	20	5		2	7.03	
71C4Z8	71	20	5		4	7.01	
67C8Z8	67	20	5		8	6.96	
73C2S	73	20	5			2	6.90
71C4S	71	20	5			4	6.75
67C8S	67	20	5			8	6.46

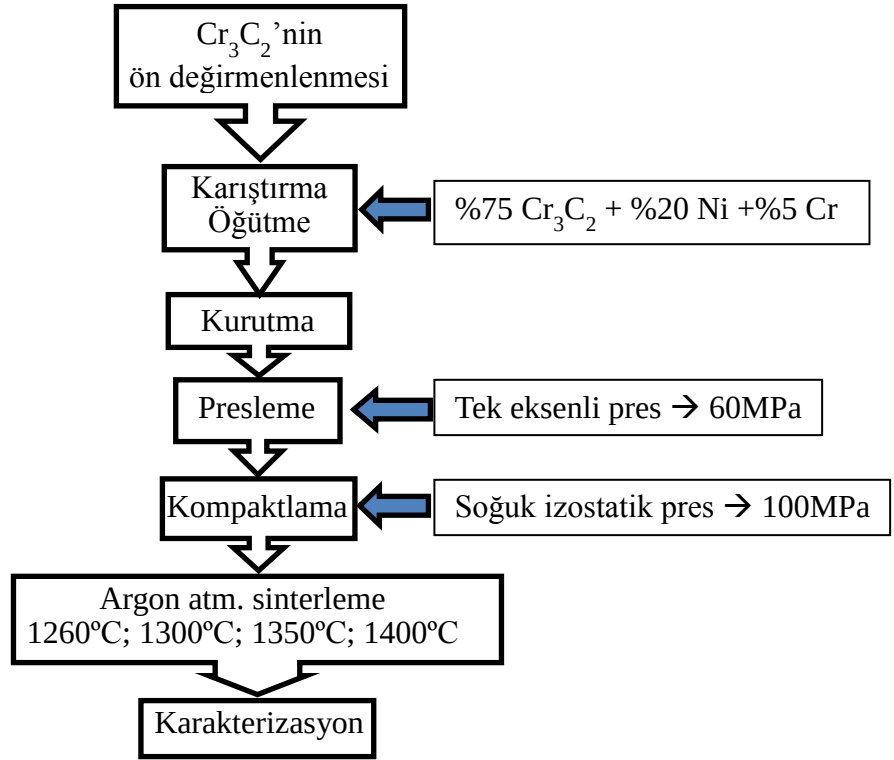
Kısaltmalar: C: Cr₃C₂ ; Z3: tetragonal ZrO₂ ; Z8: kübik ZrO₂ ; S: SiC

3.2. Kompozisyonların Hazırlanması

3.2.1. Katkısız Sermet Toz Kompozisyonunun Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak Cr_3C_2 tozu, karışıma eklenmeden önce kuru öğütmeye tabi tutulmuştur. Böylece hem Cr_3C_2 parçacık boyutunun küçültülmesi hem de toz boyut aralığının daraltılması öngörülmüştür. Başlangıç toz boyutunun mümkün oldukça küçük ve toz boyut aralığının dar olması malzemelerin sinterlenme davranışının ve fiziksel özelliklerinin uygun olması için önemli bir parametredir. Bu amaçla, tozlar 4:1 Cr_3C_2 toz- ZrO_2 bilye oranına sahip olacak şekilde Nalgene® değirmenleme kaplarına yerleştirilmiş ve 2 saat süre ile 180 devir/dak hızda çevrilerek Cr_3C_2 tozlar öğütülmüştür. Şekil 3.1’de katkısız toz karışımlarının hazırlanması ve incelenmesinin akış şeması görülmektedir.

Tozların öğütülmesinde bilyelerin değirmenleme kabının cidarlarına yapışmadan, belli yükseklikten düşerek (kaskat ve katarakt hareketi) öğütmeye maksimum katkı sağlamasına özen gösterilmiştir. 180 devir/dak çevirme hızı ve 2 saatlik değirmenleme süresi, denemeler sonunda en etkili çevirme hızı ve süre olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Katkısız toz kompozisyonlarının hazırlanması ve incelenmesinin akış şeması.

Cr_3C_2 seramik tozun ön öğütülmesinden sonra, metal tozları ile birlikte %75 Cr_3C_2 - %20 Ni-%5 Cr toz yüzde ağırlık oranlarında tartılarak (75-25) beraberce değirmenleme kabına yerleştirilmiştir. Toz karışımı-bilye oranı 4:1 oranında sabit tutulmuştur. Sıvı ortam olarak teknik saflıkta MEK/EtOH (hacimce %66 metiletilketon-%34 etanol) karışımı kullanılmıştır. Sıvı ortamda 6 saat boyunca hem kısmi öğütme hem de homojenleştirme karıştırması için değirmenlenmiştir. Değirmenlemeden sonra toz-MEK/EtOH karışımı, kanatlı mikser ile karıştırılarak, ısı tablası yardımıyla kurutularak bir behere alınmış ve etüvde 12 saat süre ile kurumaya bırakılmıştır.

Kuruyan toz karışımı, spatül ile ezilerek topaklar kırılmış, böylece farklı bölgelerde farklı yoğunluk bölgeleri oluşmasının önüne geçilmeye çalışılmıştır. Toz karışımı, $2,5 \pm 0,01$ g hassasiyette tartılarak paslanmaz çelikten yapılmış kalıplara koyulmuş, böylece ağırlıkça %75 Cr_3C_2 - %20 Ni- %5 Cr toz oranlarına sahip 75-25 olarak kodlanmış toz karışımı elde edilmiştir. Tek eksenli kuru pres cihazında 60 MPa basınç altında sıkıştırılarak 75-25 numunelerine ilk şekli verilmiştir. Presleme sonrası elde edilen göreceli yoğunluk %57'dir. Tek eksenli presi takiben, numunelere 100 MPa'lık soğuk izostatik presleme uygulanarak, numunelere yaş mukavemet (green/handling strength) kazandırılmış ve sinterlenmeye hazır hale getirilmiştir. Yaş numunelerin göreceli yoğunlukları %62 civarındadır.

3.2.2. Tetragonal ve Kübik Zirkonya Nano Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu

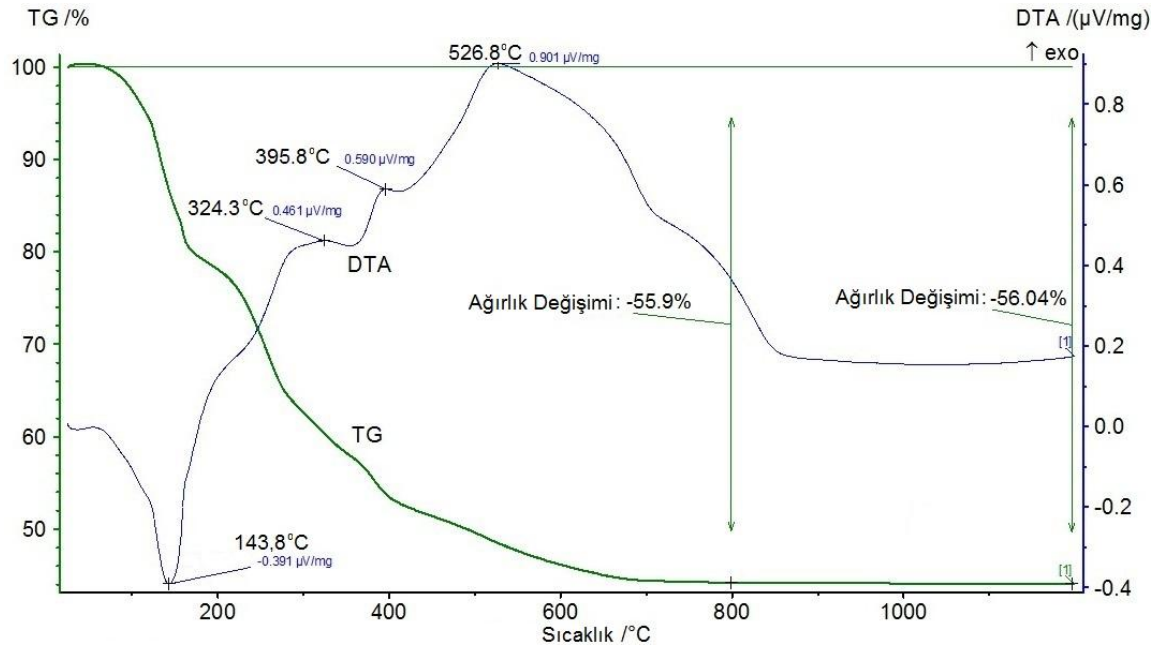
Çalışmada kullanılacak tetragonal ve kübik kristal yapıda zirkonya tozların üretimi için Gülgün ve Kriven tarafından patentlenmiş ve ilk olarak uygulanmış polimerle sterik yakalama metodu kullanılmıştır [69-71].

Tetragonal ve kübik kristal yapıda elde dilecek zirkonya kaynağı olarak zirkonil nitrat hidrat ($\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, molekül ağırlığı: 231,23 g/mol) ve yitrium nitrat hegzahidrat ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, molekül ağırlığı: 383,01g/mol) şeklinde Sigma-Aldrich'ten temin edildi. Yakalayıcı polimer olarak kullanılacak polietilen glikol (PEG-400) sıvı halde Carbowax firmasından, bu tuzları ve PEG-400'ü çözdüğü bilinen analitik saflıkta etanol ise Labor Teknik firmasından satın alındı.

Tetragonal (3Y) ZrO_2 ve kübik (8Y) ZrO_2 üretmek için tozlar ve PEG-400 öncelikle ayrı ayrı etanolde çözüldü ve homojenleşmeleri için manyetik tablada karıştırılmaya devam edilerek belli bir süre beklendi. Çözünen tozlardan Y'li olan Zr'li olana katılarak çözeltinin homojenleşmesi (etanol içinde çözünmemiş madde kalmaması) için bir süre daha beklenip etanol-PEG çözeltisi Y-Z'li çözeltiye damlalıklarla her seferinde 5 ml olacak şekilde eklenerek karıştırılmaya devam edildi. Bütün çözeltiler

birbiri içinde tamamen çözüldükten sonra elde edilen tek çözelti beheri, 50°C'ye sıcakmanyetik tabla ile ısıtılıp aynı zamanda karıştırılmaya devam edilerek etanolün sistemden çeker ocak sayesinde uzaklaşması sağlandı. Etanolün buharlaşması ile birlikte elde edilen balçık kıvamındaki kirli sarı-kahverengi bulamaç etüve alındı ve 1 gün süre ile kurutuldu. Etüvde kurutma sonunda, süngerimsi kahverengi tonda bir PEG-toz karışımı (PEG-Y-Z) elde edildi. Karışım agat havanda ezilerek ufalandı ve Nalgene® değirmenleme şişelerinde ZrO_2 bilyelerle kuru değirmenlemeye tabi tutuldu. Bilye/toz ağırlık oranı 10 olacak şekilde sabit tutuldu. Değirmenleme süresi 1 saat olarak belirlendi. Değirmenden çıkarılan tozlardan her birinden 100 mg, TG/DTA analizi için ayrılırken, gerisi kalsinasyon için poşete koyuldu ve etiketlendi.

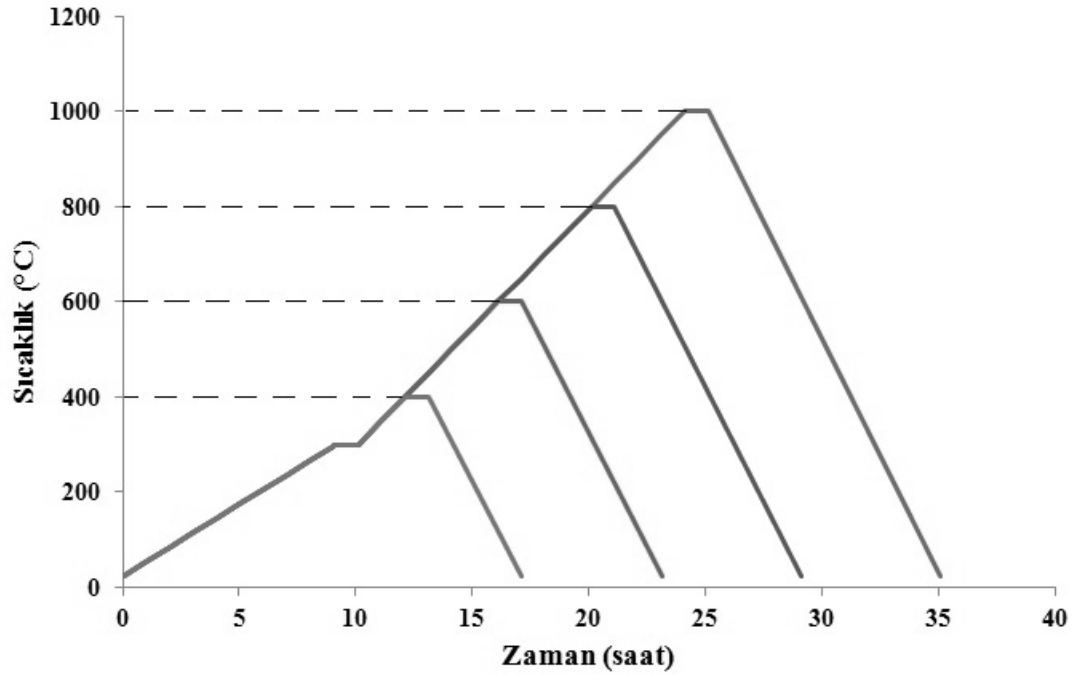
TG/DTA analizi Netzsch ST220 Jupiter marka ve model cihazda 10°C/dak ısıtma hızında 1200°C'ye kadar, içinden kuru hava geçirilen fırın atmosferinde yapılmıştır. Numune krozesine yaklaşık 100 ± 10 mg toz tartılarak koyulmuş, cihazın terazisi için referans krozesine ise yüksek sıcaklıklara kadar hiçbir reaksiyon vermediği bilinen kuru α -alümina tozu koyulmuştur. Şekil 3.2'de polimer-zirkonya karışımının TG/DTA eğrisi görülmektedir.



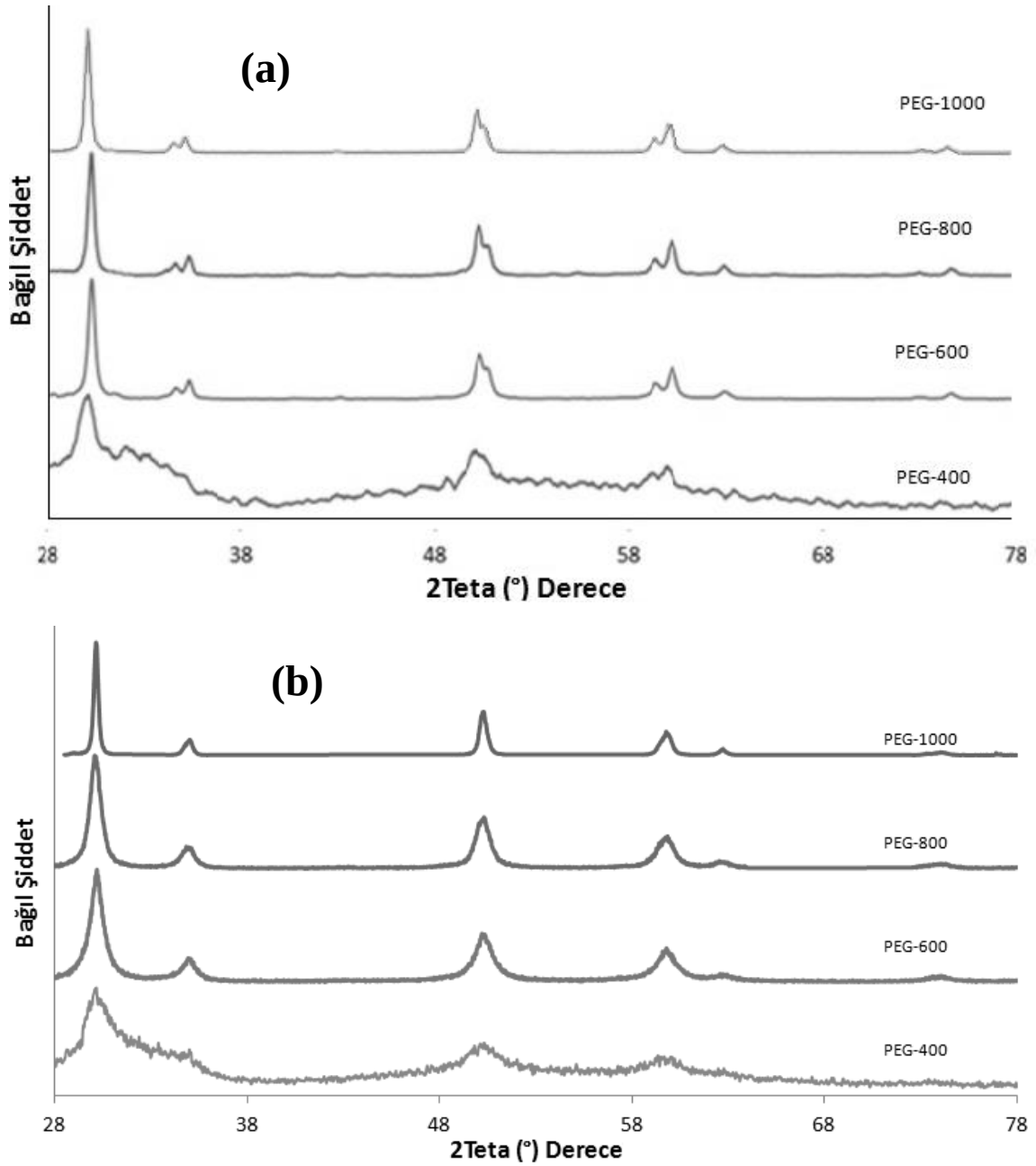
Şekil 3.2. PEG-Y-Z toz karışımının TG/DTA analizi

Şekilde görüldüğü gibi, DTA grafiğinden görülen 143°C'deki endotermik pik toz karışımındaki yüzey suyunun buharlaşmasını göstermektedir. 324°C'de ve 395°C'deki ekzotermik pikler de PEG'in birincil ve ikincil C bağlarının bozunmasını, 526°C'deki ekzotermik pik ise NO_x'in yapıdan uzaklaşmasını temsil etmektedir. TG eğrisi ile belirlenen ağırlık değişimlerinde de suyun buharlaşması ile %15-%20lik bir kayıp gözlenirken, birincil ve ikincil karbon bağlarının bozunması ve uzaklaşması ile ilave %30luk bir kayıp ve nitrat köklerinin uzaklaşması ile de ilave bir %15lik kayıp gözlenmiştir. Toplam ağırlık kaybı 850°C'de %56'ya ulaşmıştır. Bu ağırlık kaybı sulu, nitrat köklü ön bileşikler (precursor) ve polimer bağlayıcı kullandığımızdan dolayı beklenen bir ağırlık kaybıdır.

Daha sonra PEG-Y-Z toz karışımlarının kristalleşme davranışını ve birincil kristal boyutlarını belirlemek için TG/DTA verileri göre dört farklı sıcaklıkta kalsinasyon yapılmıştır. Buna göre 400°C, 600°C, 800°C ve 1000°C, kalsinasyon sıcaklıkları olarak belirlenmiştir. Numuneler 1 ± 0.01 g hassasiyette tartılarak yayvan krozelere koyulmuş, üstleri dış etkenlerden korunmak için kapakla örtülmüş ve kalsinasyon rejimleri uygulanmıştır. Kalsinasyon rejimi; oda sıcaklığından 300°C'ye 0.5°C/dak ısıtma hızı, 300°C'de 1 saat bekleme, kalsinasyon sıcaklığına 1°C/dak hızla çıkıp, üst sıcaklıkta 1 saat bekleme, daha sonra fırında soğutma şeklinde uygulanmıştır. Kalsinasyon rejimi tüm sıcaklıklar için Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. PEG-Y-Z toz karışımlarının kalsinasyon döngüsü



Şekil 3.4. PEG-Y-Z toz karışımının dört farklı sıcaklıkta kalsinasyonundan elde edilen XRD desenleri. a) Tetragonal zirkonya, b) Kübik zirkonya.

Şekil 3.4.'de elde edilen toz karışımının dört farklı sıcaklıkta kalsine edilip agatta etanolle 5 dakika süre ile öğütülmesi ile elde edilmiş X ışınları kırınım desenleri görülmektedir. Şekil 3.4.a saf tetragonal zirkonya fazını temsil ederken Şekil 4.3.b'de

saf kübik zirkonya fazı görülmektedir. 400°C'de yapıda TG/DTA analizinde de görüldüğü gibi henüz uzaklaşmamış polimer kalmış ve yapıda amorf şekilde varlığını sürdürmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı 600°C'ye arttırıldığında ise tozları sterik olarak yakalayan polimer tabakası %90 oranında (600°C'de ağırlık kaybı~ %51) uzaklaştırıldığından dolayı amorf yapı gözlenmemekte, fakat tozların kırınım piklerinde genişleme gözlenmektedir. Bunun da sebebinin nano boyutlu tozların kırınım düzlemlerinin daha geniş 2θ aralığında pik vermesi olduğu düşünülmüş ve kırınım desenlerinden tozların birincil kristal boyutu, Debye-Scherrer denklemi olarak bilinen ve X ışınları cihazının yazılımında FWHM metodu olarak gösterilen metodla hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1) [73].

$$D = 0,9 \cdot \frac{\lambda}{W \cdot \sin \theta} \quad \text{Eşitlik 3.1.}$$

Burada, λ , nm cinsinden dalga boyunu (bu çalışmada Cu K α : 0,15408 nm), W, FWHM denilen, X ışını pikinin orta yüksekliğini radyan cinsinden, θ ise pikinin yansıma açısını tela derece cinsinden verir, Denklemden veriler yerine koyulduğunda, D, birincil kristal boyutu nm (veya x10 Å) cinsinden bulunur.

Yapılan değerlendirmelerde elde edilen veriler Tablo 3.2'de verilmiştir. Yapılan TG/ DTA analizleri ile kalsinasyon-polimer uzaklaştırma deneyleri sonucu elde edilen X ışınları deseni verilerinin de ışığında, her iki faz için polimerin tamamen uzaklaştırıldığı, ağırlık kaybının olmadığı, kristallerin tam olarak belirgin hale geldiği, piklerde herhangi bir kamburluk gözlenmeyen, sıcaklık 1000°C olarak belirlenmiştir. Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada, her iki kristal yapı için de 1000°C'de kalsine edilen ve ortalama 40 nm birincil kristal boyutuna sahip tozlar kullanılmıştır.

Tablo 3.2. Sterik yakalama metodu ile üretilen tetragonal ve kübik zirkonya tozların FWHM metodu ile hesaplanan birincil kristal boyutları (nm).

Sıcaklıklar	Tozlar→	Tetragonal (3Y-TZP) ZrO ₂	Kübik (8Y-Z) ZrO ₂
400°C		10,1±0,8	10,9±1
600°C		25,8±1,4	22,4±0,8
800°C		28,4±2,1	28,5±1,8
1000°C		39,7±2,3	44,2±2,5

3.2.3. Katkılı Sermet Kompozisyonlarının Hazırlanması

Katkı olarak kullanılacak nano tetragonal ve kübik tozların üretimi ve karakterizasyonundan sonra ana kompozisyona eklenmesinde geleneksel toz metalurjisi ile üretim yöntemi uygulanmıştır. Katkısız sermet ana kompozisyonun üretiminden tek farkı Cr₃C₂'nin ön değirmenleme işleminden geçirilmesinin ardından ZrO₂ tozların da uygun miktarlarda tartılarak eklenmesidir. Toz karışımı ZrO₂ bilyeler ile etanol ortamında yaş karıştırma değirmenlemesinden geçirilmiş, kurutulmuş, topaklar ezilmiş, preslenmiş, soğuk izostatik preste kompaktlar oluşturulmuş ve dört sıcaklıkta argon atmosferi altında sinterlenmiştir.

3.3. Kompozisyonların Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu

3.3.1. Sinterleme

Sinterleme koşullarına, Duran ve Eroğlu'nun [30], bir çalışmada yaptıkları TG/DTA analizine göre karar verilmiştir. Buna göre sinterleme kinetiği çalışmaları 1260°C, 1300°C, 1350°C ve 1400°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Sinterlemede dikey tip atmosfer beslemeli Nabertherm® Gero yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Argon atmosferi beslemesi, 20 ml/dak akış hızında kullanılmıştır. Fırının ısıtma ve soğutma

rejimleri sabit olup 5°C/dak'dır ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi tüm deneylerde 30 dk olarak sabit tutulmuştur.

3.3.2. Metalografik Hazırlama

Sinterleme sonrası numuneler fırından alındıktan sonra kodlanarak, sırasıyla 120-320-600 ve 1000 (mesh) numaralı kaba ve ince zımpara işlemlerinden geçirilmiştir. Yüzeyleri daha sonra 9 µm, 3 µm ve 1 µm'lik elmas solüsyon ile parlatılıp, çuhadan geçirilerek taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri ve mekanik testler için hazır hale getirilmiştir. Yüzeylerin mümkün olduğunca zımpara çizgilerinden arıtılmış olmasına özen gösterilmiş, böylece SEM incelemelerinde yapıda farklı anlaşılabilecek çizik ve seramik fazın kırılması gibi kusurların önüne geçilmeye çalışılmıştır. Aynı zamanda yüzeylerin paralel ve yine çiziksiz olması mekanik testlerde boyutsal ölçümlerden kaynaklanan değişimleri ve yüzeydeki kusurlardan doğabilecek farklılıkları minimum seviyeye indirmek için çok önemlidir.

3.3.3. X Işınları Analizi

Sinterlenen numunelerin yüzeyleri parlatıldıktan sonra X ışınları difraksiyonu ile sinterlemeden sonra oluşmuş fazlar belirlenmiştir. Bunun için Rigaku® D-Max 2200 model X ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Cihaz 1,5408 Å monokromatik dalga boyunda CuK α ışıması yapmaktadır. Cihazın çalışma voltajı ve akımı, sırasıyla 40 kV ve 30 mA'dır. Numune yüzeyine gelen ışıma ile numune yüzeyindeki atom düzlemlerinden yansıyan difraksiyonlar, ışın kaynağı ile aynı açıda hareket eden bir dedektör tarafından toplanarak patern oluşturulmakta ve bu paternlerin çözülmesi Jade® 7 bilgisayar programında yapılmaktadır. Bragg kanunu ile belirtildiği gibi numune üzerine gelen ışınlar aynı açıda yansır ve yansıyan ışınlar belli bir şiddette bir dedektör tarafından toplanarak paternler oluşturulur. Bu nedenle aradaki açı 2 θ cinsinden X ekseninde verilir, yansımalar ise göreceli şiddet cinsinden Y ekseninde verilerek X ışınları deseni oluşturulur.

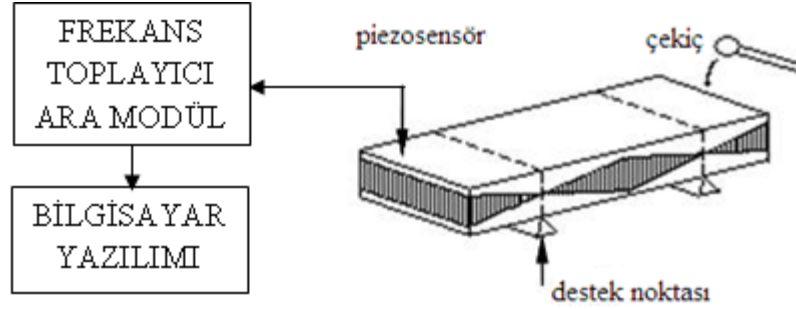
3.3.4. Yoğunluk Ölçümleri

Yüzeyleri birbirine paralel ve iki ucu düz hale getirilen numunelerin yoğunluk ölçümleri hem Arşimet metoduyla hem de hacimsel metotla ölçülmüştür. Arşimet metodunda yaş ağırlığı ölçmek için numuneler su içinde vakumda sabit süre bekletilmiştir. Numunelerden çıkan hava kabarcıkları gözlemlenerek oluşan kabarcıkların yüzeyden uzaklaşması için belli aralıklarla kısa süreli titreşimler uygulanmıştır. Havanın yerine dolan su miktarının değerlendirildiği ölçümle atmosfere açık gözenekler ölçülebilmektedir. Bu nedenle bu metod düşük ve orta relatif yoğunluklardaki sinterlenmiş numunelerin ölçümünde çok hassastır. Hacimsel ölçüm ise, genel olarak numunede hacim kaplayan toplam malzeme ağırlığını ölçtüğü için, minimum hacimdeki maksimum ağırlık daha yüksek yoğunluk demektir ve sinterlenme oranına bağımlı değildir.

3.3.5. Mekanik Özellik Ölçümleri

Numunelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için dinamik rezonans tekniği ile elastik modül ölçümleri, Vickers mikrosertlik testi, 3 noktadan eğme mukavemeti testi, tek kenardan çentikli çubukla kırılma tokluğu testi ve hareketli tabla üstünde bilyeli aşınma testi uygulanmıştır.

Sinterlenen numunelerin elastik modülleri, GrindoSonic® marka Mk5 “Industrial” model cihazda dinamik rezonans tekniği ile ASTM E1876-94 standartlarına uygun olarak ölçüldü. Şekil 3.5.’de elastik modül ölçüm mekanizması ve veri işleme üniteleri şematik olarak görülmektedir.



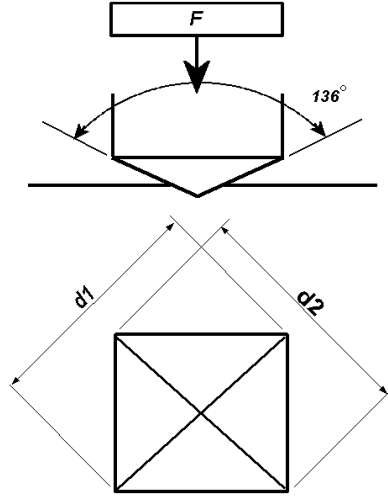
Şekil 3.5. Dinamik rezonans tekniği ile elastik modül ölçümü, veri toplama ve işleme ünitelerinin şematik gösterimi.

Sertlik testleri Instron® marka Wolpert Testor 2100 model mikrosertlik cihazında 10 kg yük malzeme üzerine 10 sn uygulanarak yapılmıştır. Deneylerde elmas piramit uç kullanılmıştır. Elmas ucun köşegenleri arasındaki açı 136° olup, Vickers sertlikleri Eşitlik 3.2'den hesaplanmış ve Şekil 3.6'da gösterildiği gibi izler elde edilmiştir.

$$HV = 0.01819 \cdot \frac{F}{d_{ort}^2} \quad \text{Eşitlik 3.2.}$$

Burada, F , kg cinsinden yükü, d_{ort} ise mm^2 cinsinden iki köşegen uzunluğunun aritmetik ortalamasını temsil etmektedir. Denklem sonucunda veriler GPa cinsinden verilmiştir.

Seramik esaslı malzemelerin mukavemetlerini geleneksel çekme testleri ile belirlemek, çekme kafalarının hizalanasındaki zorluklar, çenelerin numune tutarken gerilim yoğunlaşması oluşturması gibi nedenlerden dolayı çok zordur. Malzemelerin 3 nokta eğme mukavemetleri Instron® 5569 model çekme-basma test cihazında 20 mm destek mesafesi ile ölçülmüştür. Tüm deneylerde cihazın üst çene inme hızı 0,05 mm/dak olarak sabit tutulmuştur.

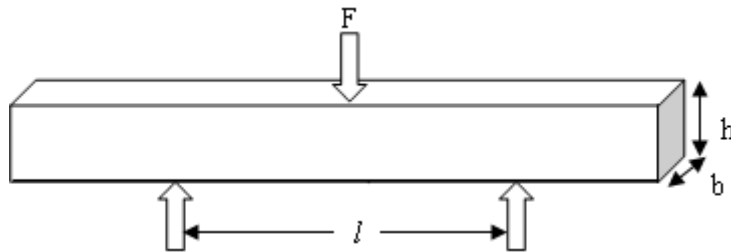


Şekil 3.6. Vickers sertlik ölçümünün şematik gösterimi ve iz şekli

Üç nokta eğme testinden elde edilen maksimum yükler, Eşitlik 3.3’de yerine koyularak eğme mukavemeti MPa biriminde hesaplanmıştır. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad \text{Eşitlik 3.3.}$$

Burada; F , Newton cinsinden yükü; l , b ve h ise mm cinsinden, sırasıyla pinler arasında kalan destek mesafesini; numunenin genişliğini ve numune yüksekliğini belirtmektedir. Formüldeki birimler yerine koyulunca, σ , MPa biriminde bulunur.



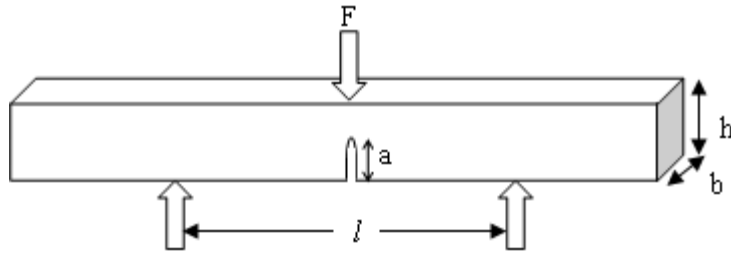
Şekil 3.7. Üç nokta eğme düzeneğinin şematik gösterimi

Sermetlerin çentikli kırılma tokluğu deneyleri de mukavemet testlerinin yapıldığı deney düzeneği ile yapılmıştır. Numunelerin yüksekliğinin ortalama olarak üçte birine

kadar açılan, 80 μm eğrilik çapına sahip çentiklerden çatlak ilerlemesiyle kırılmaya neden olan yükler, Eşitlik 3.4’de yerine koyularak, numune kalınlığından bağımsız, düzlemsel gerilim yoğunlaşma faktörü (plane strain stress intensity factor), K_{IC} değeri $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ birimi cinsinden hesaplanmıştır. Şekil 3.8’de gerilim yoğunlaşma faktörü K_{IC} ’nin deney düzeneği, çentik şekli ve açıklığı gösterilmiştir [74].

$$K_{IC} = \frac{3.F.l.\sqrt{a}}{2.b.h^2} (1.93 - 3.07q + 14.53q^2 - 25.11q^3 + 25.80q^4) \quad \text{Eşitlik 3.4.}$$

Burada; a , mm cinsinden kenardan açılan çentik yüksekliğini; q ise a/h yani çentik yüksekliğinin numune yüksekliğine oranını temsil etmektedir. Formüldeki diğer simgeler, mukavemet testindeki değişkenleri ifade eder.



Şekil 3.8. Tek kenardan çentikli çubukla (SENB) kırılma tokluğu deney düzeneğinin şematik gösterimi.

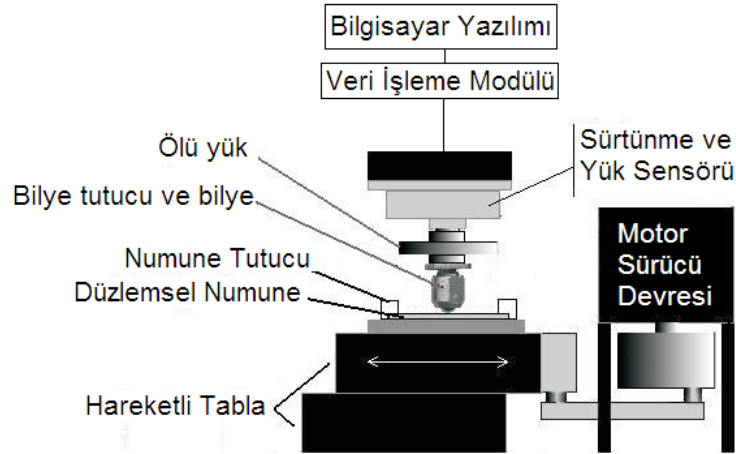
Son olarak da, sermetlerin aşınma özellikleri “hareketli tabla üstünde bilye” (ball on reciprocating flat) tipi aşınma testi uygulayabilen CSM[®] Tribometre cihazı ile belirlenmiştir. Deney, sabit pozisyonda ölü yük altında numune yüzeyine baskı yapan bir bilyenin, belli bir genlikte salınım hareketi yapan düzlemsel bir numuneyi aşındırmaya çalışması esasına dayanır. Deneylerde aşındırıcı (karşıt) uç olarak WC-%6Co kompozisyona sahip 6 mm’lik bilye kullanılmıştır. Aşınma düzlemine normal ölü yük 10 N olarak sabit tutulmuştur. Aşınmanın eşit yüklerde doğrusallığını belirlemek için sürtünme mesafesi değiştirilmiştir. Sürtünme mesafeleri 100 m ve 250 m olarak belirlenmiştir. Hareketli tablanın genliği 1 cm olacak şekilde ayarlanmış ve kayma hızı 10 cm/dak olarak sabit tutulmuştur. Ortam sıcaklığı $25\pm 1^\circ\text{C}$ ve havanın nem oranı $40\pm 5\%$ de sabit tutulmuştur. Aşınma deney düzeneği Şekil 3.9’de gösterilmiştir.

Numunelerin yüzeyleri aşınma testleri için mikron altı alümina (100-500 nm) ile parlatıldı. Ortalama yüzey pürüzlülükleri 200 nm seviyelerine getirildi.

Aşınma yüzeyi profilleri, Dektak® 8 marka profilometre ile belirlenmiştir. Numunenin yüzeyinde oluşan aşınma kanalının, normal yüzey düzleminden çıkarılmasıyla elde edilen alan, tribometrenin TriboX 2.9F yazılımında aşınan numune alanı olarak yerine yazılarak, Eşitlik 3.5'den belirlenen V_p değeri Eşitlik 3.6'da yerine koyularak, Eşitlik 3.6'dan aşınma hızı $\text{mm}^3/\text{N}/\text{m}$ birimi cinsinden bulunmuştur. Deney sonlarında karşıt elemanın da aşınma izi ölçülerek yine aynı yazılıma girilen değerlerle, aşağıda verilen Eşitlik 3.6'dan karşılaştırmalı olarak sermet aşınma hızları yine $\text{mm}^3/\text{N}/\text{m}$ cinsinden belirlenmiştir. Her aşınma deneyi üç kez tekrarlanmış; aşınma hızı ve sürtünme katsayısı değerlerinin ortalamaları alınmıştır.

Her deney sonunda Veeco Dektak 8 ile yüzey pürüzlülükleri ve tepe-vadi seviyeleri ölçülmüştür. Ortalama yüzey pürüzlülükleri R_a ile gösterilirken, numune yüzeylerinin maksimum ve minimum (tepe-vadi) seviyelerini gösteren değer ise R_t olarak adlandırılmaktadır.

$$WR = \frac{V_p}{P / N} \quad \text{Eşitlik 3.5.}$$



Şekil 3.9. “Hareketli tabla üstünde bilye” metoduyla aşınma testi yapan cihazın şematik gösterimi.

3.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Görüntüleme

Numunelerin mekanik testlerinden sonra gerek parlatılmış yüzey gerekse kırılma yüzeyi görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (Philips XL-30 FEG) ile incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobunda parlatılmış yüzey görüntüleri için geri saçınımli elektron kontrastıyla (BEC) inceleme modu kullanılmıştır. Bu modun avantajı numunelerin yüzeylerindeki faz (atom yoğunluğu) farkından ortaya çıkan özelliklerin daha rahat görüntülenebilmesidir. Ayrıca kimyasal dağlamaya gerek kalmadan tane sınırlarından da kolaylıkla görüntü alınabilmektedir. Numunelerin kırılma yüzeyi görüntüleri ise ikincil elektronlarla inceleme (SEI) modunda yapılmıştır. Bu modun avantajı ise yüzeyde yükseklik farkından dolayı oluşan yüzey özelliklerinin daha kolay görüntülenebilmesidir. Bu mod, derinlik odaklaması yapılarak farklı yüzey yüksekliklerinin net görüntülenmesine olanak sağlanmaktadır. Numune yüzeylerinden elementel analiz yapmak için ise enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) (Team EDAX, Apollo SDD) yapılmış ve sinterlemeden sonra oluşan farklı fazlar ve elementlerin dağılımları üzerine fikir elde edilmeye çalışılmıştır.

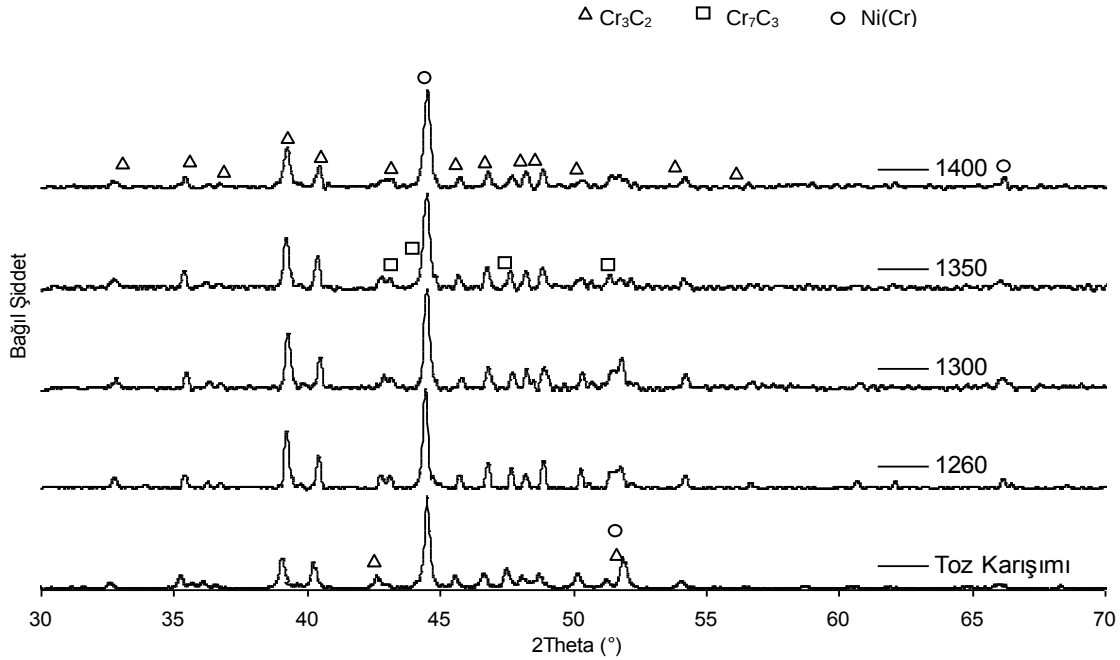
4. ANA SERMET KOMPOZİSYONU

4.1. Ana Sermet Kompozisyonun Sinterlenmesi ve XRD Analizi

Bu bölümde 75-25 (ağırlıkça %75 Cr_3C_2 -%25 Ni(Cr) kodlu ana sermet karışımının sinterleme özellikleri, mikroyapısal ve mekanik özellikleri incelenecektir. Toz hazırlama işlemlerinde geçirilerek, preslenip, CIP yapılarak belirli bir yaş mukavemet kazandırılan numune kompaktlarının sinterleme işlemi dört farklı sıcaklıkta yapılarak ana kompozisyonun sinterleme kinetiği incelenmiştir.

Deneyler için Eroğlu ve Duran [30] tarafından TG-DTA eğrileriyle belirlenen sıcaklıklar göz önünde bulundurulmuş ve 1260°C, 1300°C, 1350°C ve 1400°C olarak dört farklı sıcaklıkta sinterleme yapılmıştır. Sinterlemede gaz beslemeli Nabertherm® marka dikey tüp fırın kullanılmıştır. Isıtma ve soğutma hızı tüm deneylerde 5°C/dk olarak sabit tutulmuştur. Maksimum sıcaklıkta bekleme süresi 30 dak olarak belirlenmiştir. Numunelerin sinterleme işleminden sonraki faz oluşumları XRD analizi ile belirlenmiş ve karşılaştırmalı olarak Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Şekil 4.1’den görüldüğü üzere, toz karışımının x-ışınları deseninde metal toz olarak nikelin çok baskın olduğu görülmektedir. Seramik tozun metal tozdan farklı kristal yapıda olmasından dolayı tüm pikleri görülmesine rağmen şiddetleri düşüktür. Bunun da toz boyutunun küçük olmasıyla piklerin genişlemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Burada Ni içerisinde artan sıcaklıkla gerek Cr gerekse Cr-C fazlarının çözünmesi ile nikelin (111) düzleminden, 44° 2θ’da yansıyan ana pikinin bir miktar sola kaydığı görülmektedir. X ışınları analizinde belli bir fazın bazı piklerinin sola kayması o pikin yansıdığı düzlemde farklı bir atomun kristali genişlettiğini gösterir [73].



Şekil 4.1. Toz karışımı ve sinterlenmiş numunelerin farklı sıcaklıklardaki XRD analiz deseni.

Ayrıca toz karışımıyla karşılaştırıldığında, artan sıcaklıklarda, Cr_3C_2 birincil kristal boyutu (primary crystallite size), boyun oluşumuyla tozların birleşerek büyümesi nedeniyle (toz karışımından, 1260°C ve yukarısına) arttığı için, Cr_3C_2 'nin ana piklerinin şiddetinde artış görülmüştür. Cr_3C_2 'nin sıvı faz içinde çözünmesi sonucu Cr ve C atomlarının sıvı fazda çökme hızlarındaki farklılıklardan dolayı, X ışınları deseninde Cr_7C_3 fazı da görülmeye başlamıştır. Cr_7C_3 fazının ana pikinin nikelin ana piki ile çakışmasından dolayı, sıcaklıkla beraber nikelin ana pikindeki asimetriklik ve Cr_7C_3 'ün diğer önemli piklerine bakılarak da oluşumu hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. 1350°C ve 1400°C 'de $42,5^\circ$ ve $42,8^\circ$ 2θ 'da ise Cr_3C_2 ile aynı kristal yapıya sahip Cr_7C_3 fazının piklerinin birleşerek yeni bir faz oluşturdukları söylenebilir. Aynı durumun $51,8^\circ$ ve 52° 2θ 'da Ni ile Cr_3C_2 arasından da olduğu görülmektedir.

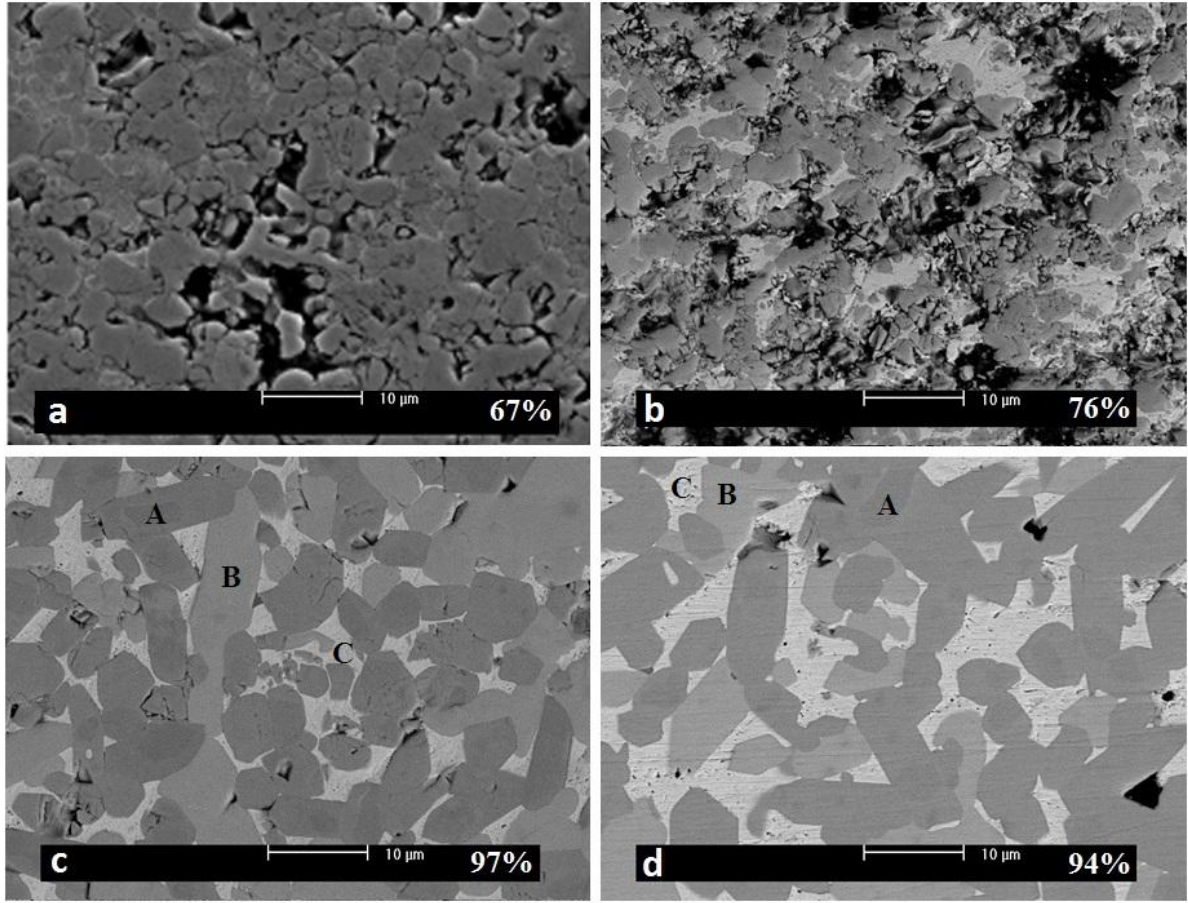
Numunelerin X ışınları analizinin ardından numunelerdeki faz oluşumlarını ve yüzey özelliklerini belirlemek amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey

incelemesi, enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDS) ile de faz ve element analizi yapılarak numunelerin içyapı özellikleri belirlenmiştir.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Görüntüleme

Şekil 4.2’de dört farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve bu görüntülerdeki bölgelerden elde edilmiş enerji dağılımlı spektrometre analizleri görülmektedir.

Şekil 4.2a’da 1260°C’de 30 dak süre ile sinterlenmiş numunenin SEM yüzey fotoğrafı görülmektedir. Metal fazın kısmi ergimesi ve/veya yumuşaması ile yüksek viskozitede tane aralarında bağlayıcı olarak davrandığı, fakat düşük sıcaklıktan dolayı yüksek viskoziteye sahip bağlayıcı fazın tane aralarındaki boşlukları dolduramadığı görülmüştür. Çözünme-yeniden çökelme mekanizmasının henüz etkin hale gelmediği ve yoğunlaşma yerine sadece boyun oluşumu yani yüzey difüzyonu ve buharlaşma-yoğunlaşma mekanizmasının etkin olduğu düşünülmektedir. Gözenekler çok geniş boşluklar şeklinde atmosfere açık ve şekilsiz olarak dağılmıştır. Tane boyutu, başlangıç toz boyutuna benzerdir (2-3 μm). Yoğunlaşma mekanizmalarının etkin olmaması, tanelerin sadece yüzeysel tutunması ve iki tane arasındaki mesafenin boyun oluşumu ile azalmasından dolayı göreceli yoğunluk %67’ye (ölçülen yoğunluk $\approx 4,73 \text{ g/cm}^3$) kadar çıkabilmiştir.



Şekil 4.2. a)1260°C, b) 1300°C, c)1350°C, d)1400°C’de sinterlenmiş numunelerin SEM geri saçınımlı elektron incelemesi (BEC) modunda yüzey fotoları (her fotoğrafın sağ alt köşesinde o sıcaklıktaki sinterlemeden elde edilen göreceli yoğunluk belirtilmiştir).

Şekil 4.2b’de 1300°C’de 30 dak süre ile sinterlenmiş numunelerin SEM yüzey fotoğrafı görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla metal bağlayıcı fazın viskozitesinin düşmesi, boyun bölgelerinin büyüyerek daha büyük taneler oluşmasına, tane boyutunun büyümesine, tane sınır alanının azalarak numunede sınırlı da olsa bir çekme meydana gelmesine ve yoğunluğun artmasına (göreceli yoğunluk: %76, ölçülen teorik yoğunluk $\approx 5,4 \text{ g/cm}^3$) neden olmuştur. Sıvı fazın çözündürme kabiliyetinin artması ile tane aralarında daha rahat hareket etmesi ve yüzey difüzyonunun yanı sıra çözünme-yeniden çökeltme mekanizması da devreye girmiş böylece sıvı faz içinde taneler büyümeye devam etmiştir. Gözenekler hala atmosfere açık fakat daha yuvarlağa yakın ve daha küçük boyuttadır. Tane boyutu bu aşamada 2-5 μm civarındadır. Tanelerin birbirine

temas alanlarının çok olmamasından dolayı yuvarlak veya oval şekilde sıvı fazın olduğu yerlerde yer yer başlangıç tozuna benzer tane boyutuna sahip şekilde kalmışlardır. Tanelerde keskin köşelerin bulunmaması, sıvı fazın yüzey difüzyonu, buharlaşma-yoğunlaşma ve çözünme-yeniden çökme mekanizmaları ile temas noktalarında yüksek stresli bölgelerden daha düşük stresli bölgelere malzeme taşıyarak tane büyümesine neden olduğunu gösterir. Tanelerin birbirine değdiği bölgelerde ise farklı kontrasta sahip, yani farklı yoğunlukta ve element miktarlarına sahip, XRD’de de görülen birleşik faz oluşumları göze çarpmaktadır.

Sermet sistemlerinin sinterlenmesinde dikkat edilecek konulardan biri de, sermeti oluşturan seramik ve metal fazların ısı genleşme farklılıklarından dolayı oluşabilecek artık gerilmelerdir. Parçacıkla matris arasındaki termal genleşme katsayıları farklılığından doğan bu artık gerilmeler, çatlak kapatma (crack shielding) ile malzemenin tokluğuna katkıda bulunan bir mekanizma oluşturabilir [31, 75, 76]. Cr_3C_2 -Ni(Cr) sistemindeki bileşenlerden Ni'nin termal genleşme katsayısı (CTE) $13,4 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ ve Cr_3C_2 'nin termal genleşme katsayısı ise $11,7 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ 'dir. Bu iki değer birbirine çok yakın olduğundan, sistemde ısı genleşme farklılığından dolayı oluşabilecek tokluk artışının etkisi çok azdır [31].

Şekil 4.2c’de 1350°C ’de 30 dak sinterlenmiş ana sermet kompozisyonunun SEM yüzey fotoğrafı görülmektedir. 1350°C ’de ani viskozite düşmesi ile sıvı bağlayıcı faz, kapiler etki ile boşluklara çekilip gözeneklerin elimine edilmesine ve hızlı bir yoğunlaşmaya neden olmuştur. Sıvı fazdan büyüyen taneler, birbirilerine temas ederek tane sınırı alanları oluşturmuş, tane sınırı alanlarının azalması ile sinterlemenin itici gücü azalmış, bu arada %97 yoğunluğa ulaşılmıştır. Bu aşamada ortalama tane boyutu $4-6,5 \mu\text{m}$ civarındadır ve anizotropik büyüme görülmeye başlanmıştır. Anizotropik tane büyümesinin görülmesi nedeniyle ortalama tane boyutu ve narinlik oranı, 100 tanenin en-boy oranları küçük kareler metodu ile sayılarak yapılmış ve ortalama tane boyutu $5,5 \mu\text{m}$ ve ortalama narinlik oranı da (aspect ratio) 1,6 civarında bulunmuştur. Narinlik oranı minimum 1 olan taneler olduğu gibi maksimum narinlik oranı 3,7 olan taneler de görülmüştür. Gözenek boyutu $1 \mu\text{m}$ ’den daha küçük ve gözenekler sadece üçlü tane

sınırlarındadır. Sıvı fazın bulunduğu yerlerde gözenek uzaklaştırma hızı en hızlı olduğundan bu bölgelerde gözenek bulunmamakta, gözenekler sadece üçlü tane sınırlarında görülmektedir. Bu da gözeneklerin hacim difüzyonu ile çözünerek uzaklaşma eğiliminde olduğunun ve tanelerin daha fazla büyümesine engel olduklarının bir göstergesidir.

Şekil 4.2c'deki numuneye yapılan EDS incelemelerinde üç farklı faz görülmüştür. Ana seramik faz olarak Cr_3C_2 fazı görülmüştür (A). A'da yapılan nokta analizinde ağırlıkça %99 civarında Cr elementi dolayısıyla Cr_3C_2 bileşiği ve %1 Ni görülmüştür. Bu faza ek olarak, XRD'de de gözlenen, ara yoğunluğa ve farklı kristal yapıya sahip açık gri renkte görülen fazlar daha belirgin şekilde görülmüştür (B). B'de yapılan EDS analizinde ise ağırlıkça %74 Cr ve %26 Ni bulunmuş ve ortalama yoğunluğu $7,5 \text{ g/cm}^3$ civarında olan bir faz karışımının olduğu saptanmıştır. Son olarak C noktasından yapılan EDS analizinde ise, ağırlıkça %78 Ni ve %22 Cr içeren bir sıvı fazın varlığı belirlenmiştir. SEM-BEC incelemelerinde daha açık renk görülen faz, daima daha yüksek atom yoğunluğuna yani daha fazla geri saçınımına uğrayan fazdır. Bundan dolayı SEM incelemelerinde nikelce yoğun fazlar ($\sim 8,5\text{-}9 \text{ g/cm}^3$) en açık renk olarak görülürken, Cr_3C_2 'ce yoğun fazlar ($6,7\text{-}7 \text{ g/cm}^3$) daha gri ve ikisinin karışımı şeklindeki fazlar ise ($7,6\text{-}8 \text{ g/cm}^3$) açık gri görülmektedir. Şekil 4.2b'de çok etkin şekilde görülmesi bile Şekil 4.2c'de bu farkı açık bir biçimde görmek mümkündür. Elementlerin yüzde hacim oranlarından C bölgesinin ortalama yoğunluğunun $8,6 \text{ g/cm}^3$ civarında olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.2d'de ise 1400°C 'de 30 dak sinterlenmiş numunenin SEM yüzey fotoğrafı görülmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte sıvı faz içinde mobilite de artmış ve gözenekler tane sınırlarından sıvı faza hareket ederek birleşmeye ve büyümeye başlamıştır. Gözenek boyutundaki artışa karşın gözenek sayısındaki azalma ile tanelerin büyümesini engelleyen küçük gözenekler ortadan kalkmış ve taneler daha hızlı büyüme başlamışlardır. Küçük kareler sayım metodu ile yapılan ortalama tane boyutu ve narinlik oranı hesaplamasında da ortalama tane boyutunda çok büyük bir artış olmamasına rağmen ($5,5\mu\text{m}$ 'den $7 \mu\text{m}$ 'a), ortalama narinlik oranı 1350°C 'de 1,6'dan 1400°C 'de 1,9'a yükselmiştir. Ayrıca maksimum narinlik oranında da 1350°C 'de 3,7'den

1400°C’de 5,2’ye artış olmuş böylece karbür tanelerin anizotropisi birbirlerine temas ederek daha çabuk büyümelerine neden olmuştur.

Harcanarak yok olan küçük gözeneklerin içindeki gazın kısmi basıncı, yeni oluşan büyük gözenekten daha fazla olduğundan, büyük gözeneklerin yok edilmesi daha zor olmakta ve yapıda bir miktar şişme (swelling) ile birlikte yoğunlukta da bir miktar düşüş gözlenmektedir. Sinterlemeyi anlattığımız Bölüm 2’de de değindiğimiz gibi, yüksek sinterleme sıcaklıklarında gözenek boyutunun büyüyerek (pore coalescence) yoğunlaşmaya negatif etki ettiği bu duruma “engellenmiş yoğunlaşma” (de-densification) denir.

4.3. Ana Kompozisyona Sahip Sermetlerin Mekanik Özellikleri

75-25 kodlu ana sermet kompozisyonun mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla dinamik titreşim cihazıyla elastik modül, 10 kg yükleme altında sertlik, 3 nokta eğme test cihazı ile mukavemet ve çubuk şeklindeki numunelere bir kenarından çentik açılarak yine 3 nokta eğme test cihazı ile kırılma tokluğu deneyleri yapılmıştır.

Şekil 4.3a’da dört farklı sinterleme sıcaklığından elde edilen göreceli yoğunluk değerleri ile elastik modül ve mukavemet değerleri verilmiştir. Seramik tabanlı malzemelerin mekanik özelliklerine yapıdaki gözeneklerin boyutlarının, dağılımının ve oranının çok etkilediği bilinmektedir. Yoğunluğun en yüksek olduğu 1350°C’de (%97) gerek elastik modül (314 GPa) gerekse mukavemet (810 MPa) değerleri de maksimum değerlerine ulaşmışlardır.

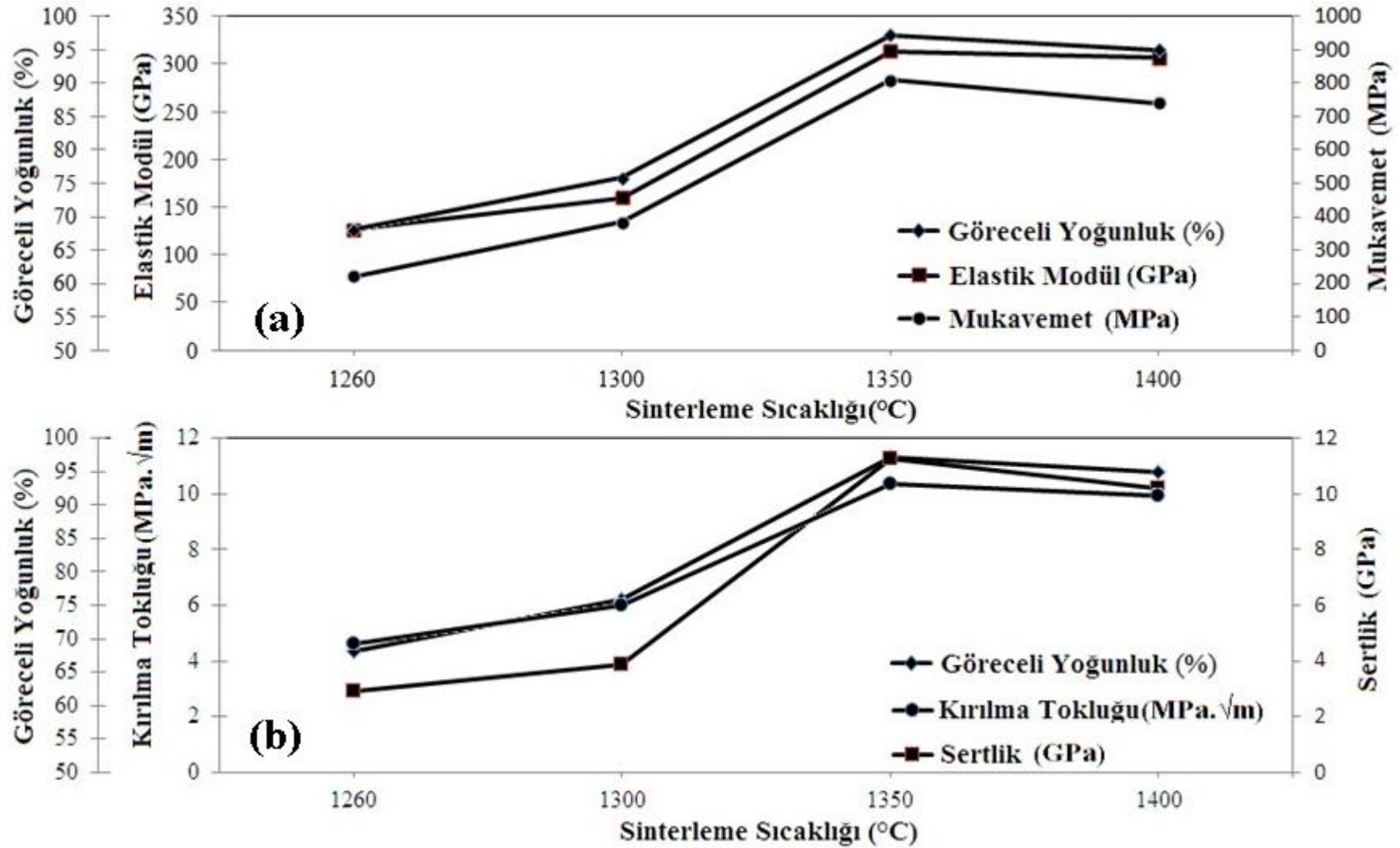
Elastik modül ölçümleri dinamik titreşim metodu ile yapılmıştır. Bu teknik numune boyutlarındaki asimetriye de bağlıdır, bu nedenle malzemelerin boyut ölçümleri de mümkün olduğunca hassas olmalıdır. En az 8 numuneden iki uzun yan yüzeyden değerler alınmış ve ortalaması alınarak elastik modül verileri oluşturulmuştur.

1350°C’de en yüksek yoğunluk elde edildikten sonra, 1400°C’de görülen tane ve gözenek büyümesi sebebiyle meydana gelen engellenmiş yoğunlaşma ile yoğunluk %94’e kadar düşmüş ve elastik modül değerlerinde de 304 GPa’a gerileme görülmüştür.

Şekil 4.3a’da mukavemet değerleri de elastik modüle benzer şekilde göreceli yoğunluktaki artışı izlemiş ve 1350°C’de 810 MPa’lık bir mukavemetle maksimuma ulaşmıştır. Artan sıcaklıkla beraber 1400°C’de tanelerin anizotropik büyümesi ile birlikte seramik fazın metal fazla olan üç boyutlu ağ yapısı azalmış, bu da yapıda oluşan çatlakların daha çabuk kırılmaya sebep olmasına yol açmıştır. Daha düşük sıcaklıklarda ise yapıdaki gözenekler ve boyun oluşturmuş taneler daha zayıf halkalar olduklarından, kırılma bu noktalardan ani olarak gerçekleşmiş ve mukavemet değerleri 200-400 MPa arasında kalmıştır.

Şekil 4.3b’de ise kırılma tokluğu ve sertlik değerleri, göreceli yoğunluk ile karşılaştırmalı olarak çizilmiştir. Yukarıdaki paragrafta değindiğimiz elastik modül ve mukavemet değerleri gibi kırılma tokluğu ve sertlik de benzer bir davranış göstermişlerdir. Kırılma tokluğu düşük sinterleme sıcaklığına sahip numunelerde 4-6 MPa√m civarında bulunmuştur. Gözenek oranının çok yüksek olduğu bu sıcaklıklarda seramik tanelerin tokluğa katkısı neredeyse hiç yoktur, bağlayıcı fazın üç boyutlu ağının sıvı faz henüz tam olarak oluşmadığından kurulmamış olması da tokluğun 4-6 MPa√m değerlerinde kalmasına yol açmıştır.

Artan sıcaklıkla yoğunluktaki ani artış, tokluk değerlerinde de artış sağlamış ve 1350°C’de 10,4 MPa√m değeri ile maksimum yapmıştır. Metal bağlayıcı fazın sıvı faza geçerek tüm seramik taneleri çevrelemesi ve üç boyutlu ağ yapısını oluşturması tokluk artışındaki en önemli etkidir. Sinterleme sıcaklığının 1400°C’ye çıkarılmasıyla yapıda meydana gelen gözenek artışı ve tane büyümesi kırılma tokluğunu olumsuz yönde etkilemiştir (9,9 MPa√m). Özellikle tanelerdeki anizotropi oranının artışı ile tokluk açısından daha zayıf olan seramik tanelerden ilerleyen bir çatlak, daha uzun mesafeler kat ederek kırılmaya sebep olabilmekte, bunun da diğer mekanik özelliklerle birlikte toklukta düşüşe neden olduğuna inanılmaktadır.



Şekil 4.3. Ana kompozisyonun (75-25) göreceli yoğunluk ve mekanik özelliklerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi grafiği

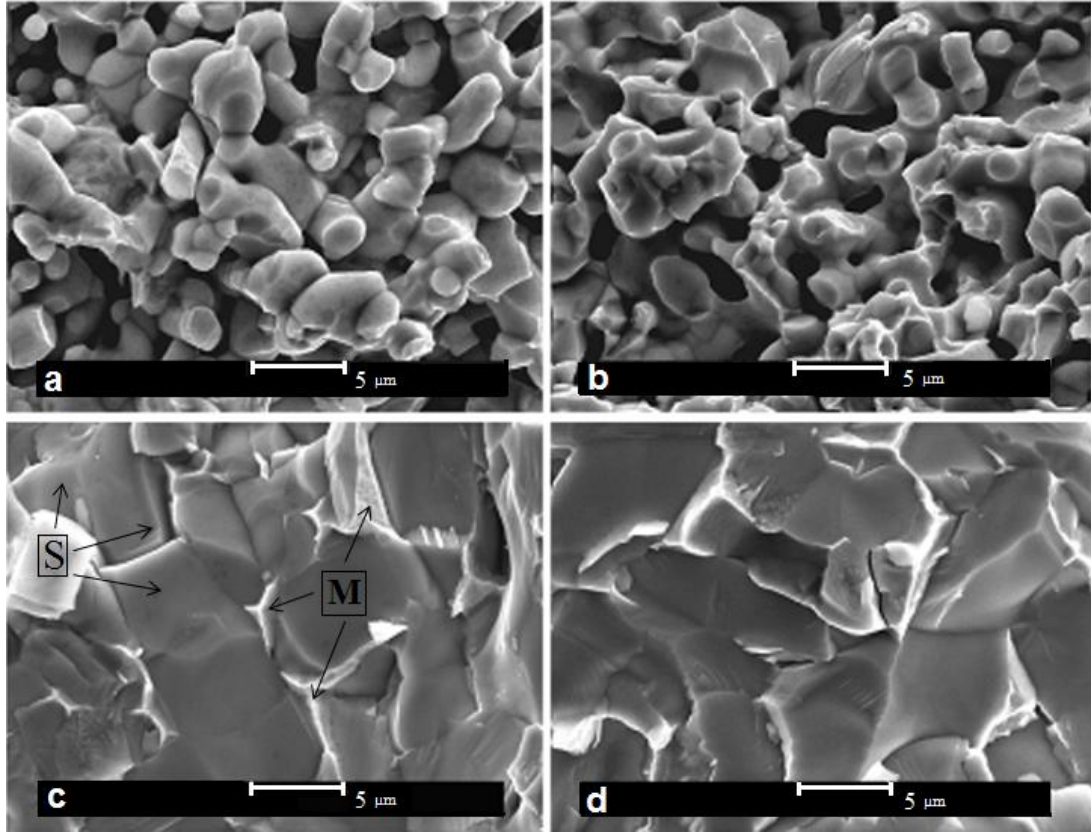
Şekil 4.3b'deki sertlik değerleri de düşük sıcaklıklarda 2-4 GPa seviyesinde kalmıştır. Buna sebep olarak, yine gözenek oranını yüksekliği, seramik fazın entegrasyonunun oluşmamış olması ve metal fazın düşük sertliği gösterilebilir. %97'ye yükselen göreceli yoğunlukla, sertlik de diğer mekanik özellikler gibi hızla artarak 1350°C'de 11,5 GPa'a ulaşarak maksimum yapmış, artan tane boyutuyla azalan tane sınırı, artan gözenek oranı ve metalin düşük sertliğinden dolayı bir miktar düşüş göstererek 11 GPa'a gerilemiştir. Sertlik bir anlamda da ezilmeye ve bölgesel deformasyona direnç olduğundan, yüksek sertliği sağlayan seramik fazın mümkün olduğunca çok ve eş eksenli tanelere sahip olması ve buna ilaveten gözenek oranının minimuma indirilmiş olması da yüksek sertlik elde etmek için çok önemlidir. Sıvı faz sinterlemede metal bağlayıcı faz kullanıldığından sermetlerin sertlik değerleri metal faz oranı nispetinde düşüş göstermektedir.

4.4. SEM ile Kırık Yüzeyi Görüntülemesi

Şekil 4.4'de dört farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin SEM ikincil elektronlarla modunda elde edilmiş kırılma yüzeyi görüntüleri yer almaktadır.

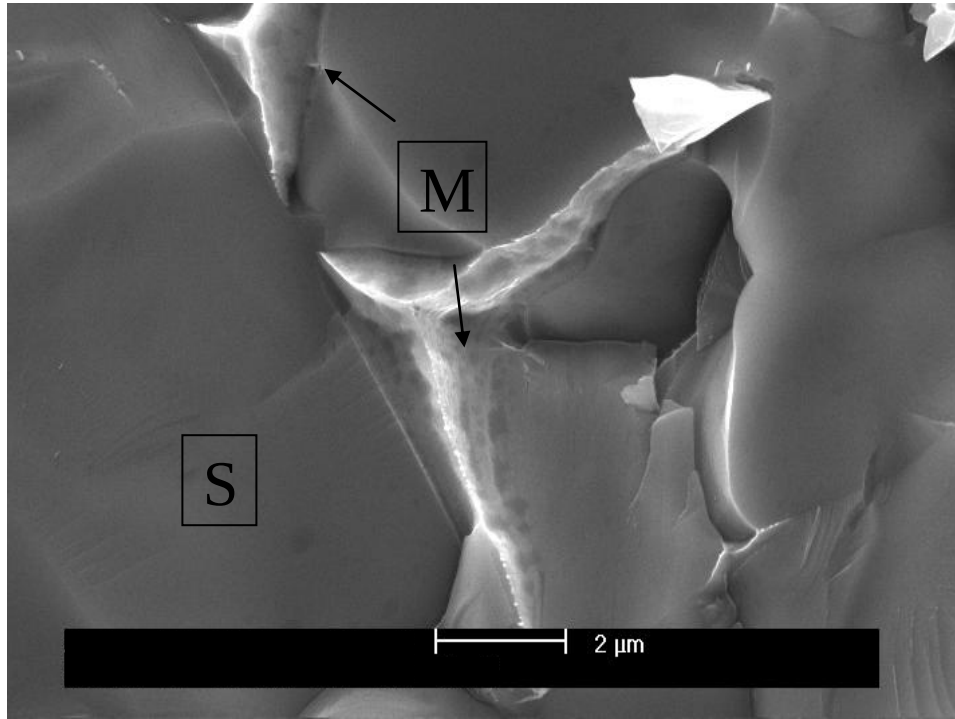
Şekil 4.4a, 1260°C'de sinterlenmiş numunenin kırılma yüzeyi görülmektedir. Seramik fazda boyun bölgeleri oluşmaya başlamış, metal faz ise belli bölgelerde yığın şeklinde bulunmaktadır. Taneler arasındaki gözenekler büyük boyutlu ve şekilsizdir. Ortalama tane boyutu başlangıç toz boyutuna yakın olmakla beraber metal fazın seramik fazla bütünlüğü sağlanmadığından dolayı mukavemet ve kırılma tokluğu değerlerinde yüksek değerler elde edilememiştir.

Şekil 4.4b'de 1300°C'de sinterlenmiş numunenin kırılma yüzeyi görülmektedir. Boyun oluşumları devam etmekle beraber, metal fazın seramikle bütünlüğü daha fazla sağlanmış olup tane büyüklüğü artmıştır.



Şekil 4.4. Ana kompozisyonun; a) 1260°C, b) 1300°C, c) 1350°C, d) 1400°C’de sinterlenmiş numunelerinin kırılma yüzeylerinin SEM-SEI (ikincil elektronlarla inceleme) modu görüntüleri.

Şekil 4.4c’de 1350°C’de %97 göreceli yoğunluğa ulaşmış numunelerin kırılma yüzeyi görülmektedir. Bağlayıcı metal fazla seramik fazın bütünlüğü sağlanmış yani metal faz seramik tanelerini sararak yoğunlaşmaya katkı sağlamıştır. Seramiğin taneler arası ve tane içi (S) kırılma ile kırıldığı, üçlü tane sınırlarındaki metal fazın (M) ise sünek davranış göstererek kırıldığı görülmektedir. Şekil 4.4d’de ise 1400°C’de engelli yoğunlaşmadan dolayı %94 göreceli yoğunluğa erişmiş numunelerin kırılma yüzeyi görülmektedir. Tane sınırlarında ve üçlü bölgelerde metal faz sünek kırılma göstermiş ve yine seramik fazda gevrek kırılma ana kırılma mekanizması olarak görülmektedir. Şekil 5’te de metal fazın sünek kırılmaya ile kırıldığı yüksek büyütmede SEM-SEI görüntüsü ile gösterilmiştir.



Şekil 4.5. 1350°C’de sinterlenmiş sermet numunede, karbür tanelerinin tane içi ve taneler arası (inter-transgranular) yarıma ile gevrek kırılma, taneler arasındaki metal fazın sünek kırılmasının SEM-SEI ile yüksek büyütme görüntüsü.

Son mekanik özellik olarak test edilen, hareketli tabla üzerinde bilye metoduyla aşınma özelliklerine ise katkılı sermetlerle birlikte son bölümde değinilecektir.

5. TETRAGONAL ZİRKONYA (3Y-TZP) KATKILI SERMETLER

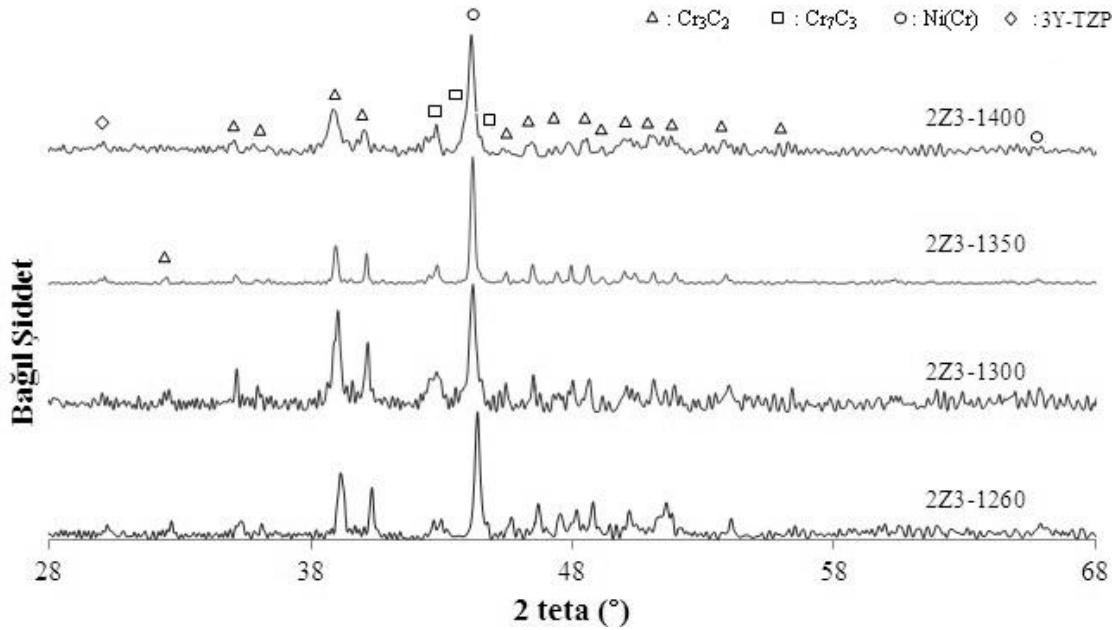
5.1. 3Y-TZP Katkılı Sermetlerin Sinterlenmesi

Bu bölümde ağırlıkça %2, %4 ve %8 3Y-TZP katkılanmış, %75'e ulaşmak için kalan miktarı Cr_3C_2 içeren ve ağırlıkça %25 Ni(Cr) metal bağlayıcı miktarı sabit tutulan sermetlerin sinterlenme davranışları, mikroyapıları ve mekanik özelliklerine değinilecektir.

Toz hazırlama işlemlerinde geçirilerek, tüm malzemelerle beraber tartılan tetragonal ZrO_2 (3Y-TZP), sırasıyla karıştırma değirmenlemesi, kurutma, kalıplama ve presleme işlemlerinden geçirilerek, CIP yapılarak belirli bir yaş mukavemet kazandırılıp numune kompaktları elde edilmiştir. Sinterleme işlemi ana kompozisyonda olduğu gibi, karşılaştırma yapılabilmesi için argon atmosferinde, $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ile ve sinterleme sıcaklığında 30 dak beklenmek suretiyle dört farklı sıcaklıkta yapılarak sinterleme kinetiği incelenmiştir.

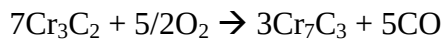
5.2. X Işınları Analizi

Sinterlenmiş numuneler zımparalanıp kaba parlatma (9 mikron elmas solüsyonla) işleminden geçirildikten sonra X ışınları analizi ile elde edilen fazlar belirlenmeye çalışılmıştır [73].



Şekil 5.1. Ağırlıkça %2 3Y-TZP katkılı serset (73C2Z3) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri

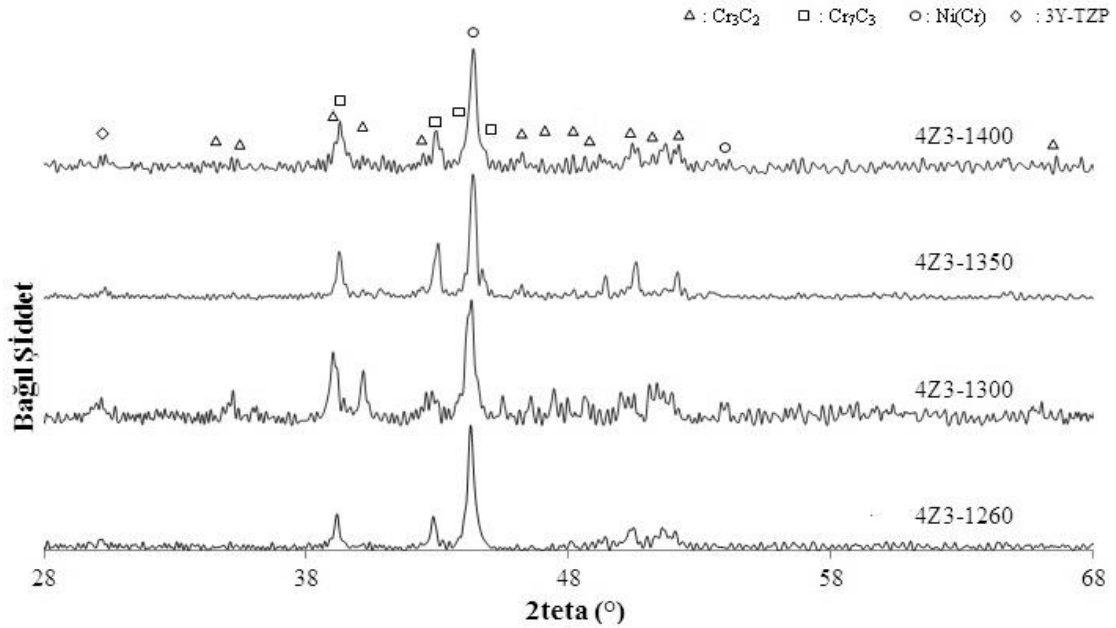
Ağırlıkça %2 tetragonal zirkonya ilave edilmiş serset kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilmiş XRD deseni Şekil 5.1’de gösterilmiştir. X ışınları deseninde hakim seramik fazın Cr_3C_2 , metal fazın ise bağlayıcı olarak kullanılan $\text{Ni}(\text{Cr})$ fazı olduğu görülmektedir. Şekilden, artan sıcaklıkla birlikte $42,5^\circ 2\theta$ ’daki Cr_7C_3 fazının da çözünme yeniden çökme mekanizmasının özelliğinden dolayı oluşma eğiliminde olduğu görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda farklı çözünme ve çökme hızlarına sahip Cr ve C atomlarından dolayı bu fazın görülmesi sıvı faz sinterleme mekanizmasıyla kaçınılmaz olmaktadır. Yapıdaki kalıntı oksitlerle (Ni yüzeyinde NiO), ZrO_2 ’nin Ni ’yi redükleme kabiliyetinden dolayı, ortaya çıkan oksijenin varlığı, ayrıca kromun ve karbonun oksijene afinitesi çok yüksek olduğundan, Cr_7C_3 ’ün, Cr_3C_2 ’nin birinci oksitlenme ürünü olarak oluşması da beklenebilir. Cr_7C_3 ’ün oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir [77].



1300°C ’de ve artan sıcaklıklarda ise Cr_7C_3 oluşumu artmıştır. Nikelin $44,2^\circ 2\theta$ ’daki ana pikinin asimetrisi, bu pikin sola kayması (Ni ’nin farklı elementleri çözmesi

ile latisin genişlemesi) ve Cr_3C_2 'nin iki ana pikinin şiddetlerinin azalıp genişlemeleri (1400°C) Cr_7C_3 piklerinin varlığını göstermektedir.

Katkı malzemesi olan tetragonal zirkonya (3Y-TZP), bu ağırlıkça yüzde oranında (hacimce $\sim\%2,5$) XRD'nin analiz sınırları altında sadece gürültü seviyesinde kalmıştır, fakat $30^\circ 2\theta$ 'daki ana pikinin varlığıyla, yapıda bulunduğu düşünülmektedir.

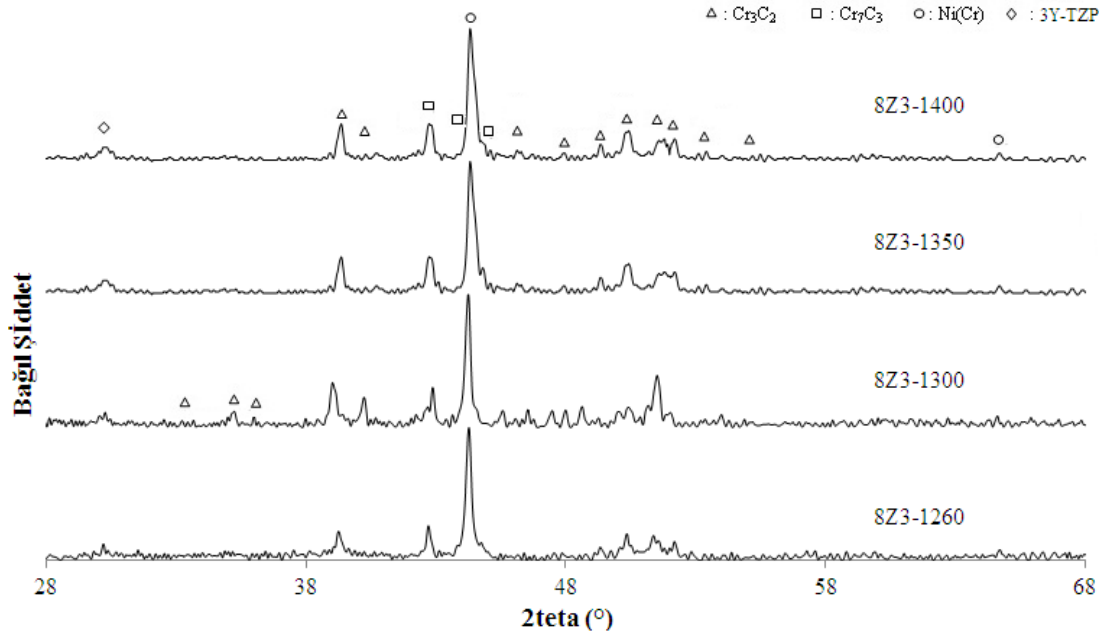


Şekil 5.2. Ağırlıkça %4 3Y-TZP katkılı sermet (71C4Z3) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri

Ağırlıkça %4 3Y-TZP katkılı sermet kompozisyonunun dört sıcaklıkta sinterlenmesi sonucu elde edilmiş XRD deseni Şekil 5.2'de gösterilmiştir. ZrO_2 miktarı artışı ile birlikte oksit miktarında da bir miktar artış olmuştur. Malzeme işleme süreçlerinden de gelen kalıntı oksitlerden dolayı da Cr_7C_3 ana seramik faz olarak 1260°C 'lerde görülmektedir. 1300°C 'de olası bir faz ayrışmasıyla ve/veya oksitlenme reaksiyonunun kısmen yavaşlaması veya durmasıyla, aynı zamanda yoğunlaşma ile Cr_3C_2 fazının pikleri de görülmüştür. Artan sıcaklıklarda ise gerek $39^\circ 2\theta$ 'daki pikin ortaya çıkması gerekse $44,2^\circ 2\theta$ 'daki pikin simetrisinin her iki yönde de bozularak Cr_7C_3 piklerinin baskın hale gelmesi ile yapıda ortorombik kristal yapıda Cr_7C_3 ana faz olarak görülmüştür.

Ağırlıkça %4 katkılanan tetragonal zirkonya, hacimce %5 civarında bir katkı miktarına denk gelmektedir. Bu oran XRD'nin analiz sınırlarında olduğundan 30° 2θ 'daki tetragonal zirkonyaya ait ana pik yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığında kadar kararlı halde kalabildiği ölçüde daha net görülebilmektedir.

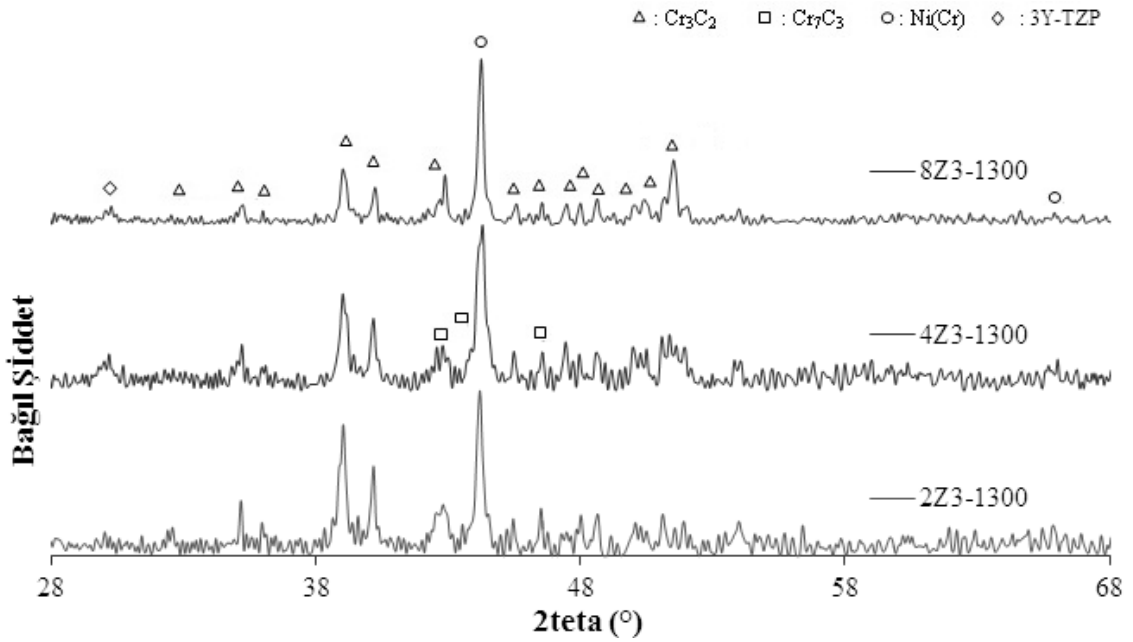
Şekil 5.3'te 67CZ3 kodlu, ağırlıkça %8 3Y-TZP katkılı sermetlerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesinden elde edilmiş XRD desenleri görülmektedir. 1260°C 'de yine Cr_7C_3 piki baskın bir şekilde görülmüş fakat 1300°C 'de yine faz ayrışmasıyla ve/veya Cr_7C_3 oluşumunun durmasıyla ve yoğunlaşma ile Cr_3C_2 fazı yine görülmüştür. 1350°C 'de yoğunlaşmanın devam etmesi ve çözünme yeniden çökme mekanizması ile farklı hızlarda çökelen Cr-C fazlarından, Cr_7C_3 oluşumu tekrar baskın hale gelmiştir. Artan sıcaklıkla Ni'nin ana piki olan (111) $44,2^\circ$ (2θ) pikinin sağa doğru genişlemesi, aynı 2θ değerinde ana piki olan Cr_7C_3 'ün sistemde bulunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.3. Ağırlıkça %8 3Y-TZP katkılı sermet (67C8Z3) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri

Sistemdeki ZrO_2 ağırlık oranı %8'e ulaştığı için (hacimce ~%10) zirkonyanın 30° 2θ ana pikini yapıda görmek kolaylaşmıştır. 1260°C 'de çok düşük şiddetli bir

pikinin görülmesinin sebebi olarak ise %76 civarında göreceli yoğunluğa sahip malzemenin yüzeyindeki boşluklardan çok miktarda ZrO_2 'dan difraksiyon alınamaması olduğu düşünülmektedir. ZrO_2 yerine sistemde baskın olan karbür faz ve tüm fazları çevreleyen metal fazın piklerinin görülmesi daha olasıdır.



Şekil 5.4. Üç farklı katkı oranında 1300°C'de sinterlenmiş tetragonal zirkonya katkılı sermet kompozisyonlarının XRD analiz deseni

Şekil 5.4'te ise 1300°C'de sinterlenmiş-yoğunlaşmış ve ağırlıkça %2, %4 ve %8 3Y-TZP içeren sermetlerin XRD desenlerinin bir karşılaştırması görülmektedir. Artan ZrO_2 oranı ile yapıda oksit faz miktarında belirgin bir artış meydana gelmiştir. Bununla beraber Cr_3C_2 piklerinin şiddetleri de Cr_7C_3 piklerinin benzer açılarda olmalarından böylece üst üste çakışmış olmasından dolayı düşmüş fakat genişlemiştir. Artan Cr_7C_3 miktarı ile Ni'nin oda sıcaklığında dahi bu fazda ağırlıkça %6 çözünürlüğü bulunduğundan, sistemdeki göreceli miktarında bir düşüş olmuş ve Ni'nin ikincil piklerinin şiddetinde azalma (51,8° (2θ)) görülmüştür. Buna karşın artan ZrO_2 oranıyla, 30°'deki (2θ) (111) ZrO_2 'nın ana pikinin şiddetinde bir miktar artış gözlenmiştir. 1400°C'de bu artışın görülmemesinin sebebinin yüksek sıcaklıktan dolayı tetragonal ZrO_2 'nın XRD'de görülebileceği üzere bir kısmının monoklinik faza ayrışması ve

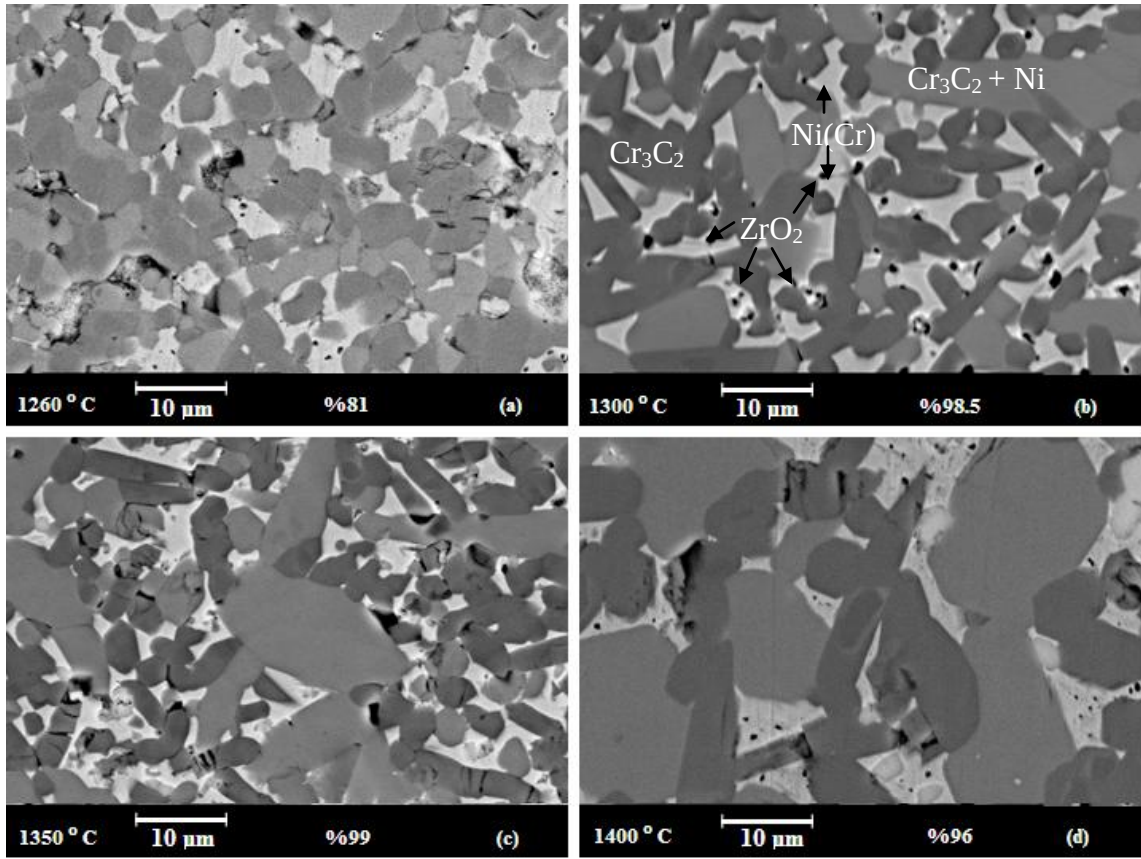
tetragonal pikin şiddetini kaybetmesi olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında Ni(Cr) matris içinde bir miktar çözünüp ($\text{Ni}_x\text{O}_{1-x}\cdot\text{Zr}_y\text{O}_{2-y}$) [11, 12], toz işleme proseslerinden gelen oksijeninin de, Cr_7C_3 oluşumu için harcandığı reaksiyon sonunda oluşan CO ve/veya CO_2 'nin ise yapıda çözünmeyip sıvı fazın taşıma kabiliyeti sayesinde uzaklaştırıldığına inanılmaktadır [12, 77, 78].

5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Görüntüleme

Numunelerin X ışınları analizinin ardından numunelerdeki faz oluşumlarını ve yüzey özelliklerini belirlemek amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey incelemesi yapılmıştır.

Şekil 5.5’de dört farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve bu görüntülerdeki bölgelerden elde edilmiş enerji dağılımlı spektrometre analizleri görülmektedir.

Şekil 5.5a’da 1260°C ’de 30 dak süre ile sinterlenmiş numunenin SEM yüzey fotoğrafı görülmektedir. Metal bağlayıcı fazın, ZrO_2 ile yaptığı ötektik sonucu ergimesi ve/veya viskozitesinin düşmesi ile tane aralarında bağlayıcı olarak davrandığı görülmektedir. Çözünme-yeniden çökme mekanizması ile sıvı fazdan büyüyen taneler bulunmakta fakat tanelerin birbirlerine değerek (faceted) büyüdüğü bölgelerde metal fazın üç boyutlu ağ yapısının henüz kurulamadığı ve boşlukları dolduramadığı görülmektedir. Seramik tane sınırlarında ve tane aralarında, yaş şekillendirmeden kalan büyük ve şekilsiz, açık gözenekler yer almaktadır. Oluşan sıvı fazda çok küçük noktalar şeklinde fark edilen taşınan gözeneklerden de anlaşıldığı üzere, XRD analizinde de değinildiği gibi, sistemde çözünmeyen gazlar, sıvı faz sayesinde yoğunlaşmaya katkı sağlamak üzere uzaklaştırılarak sistemden dışarı atılmaktadır. Göreceli yoğunluk %81 (ölçülen yoğunluk: $5,65 \text{ g/cm}^3$) civarında ölçülmüştür. Ortalama tane boyutu, başlangıç toz boyutuna benzerdir ($2\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$), fakat yapıda sıvı fazdan hızlı büyümüş taneler de bulunmaktadır.



Şekil 5.5. a)1260°C, b)1300°C, c)1350°C, d)1400°C’de sinterlenmiş 73C2Z3 kodlu numunelerin SEM geri saçınımı elektron incelemesi (BEC) modunda yüzey fotoları (her fotoğrafın sağ alt köşesinde o sıcaklıktaki sinterlemeden elde edilen göreceli yoğunluk belirtilmiştir).

Şekil 5.5b’de 1300°C’de 30 dak süre ile sinterlenmiş numunelerin SEM yüzey fotoğrafı görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla metal bağlayıcı faz eriyip viskozitesi aniden düşmüş, sinterleme için itici güç olan tane sınırını azaltma eğilimiyle, malzemede hızlı bir yoğunlaşma gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde ortalama göreceli yoğunluk $98,5 \pm 0,5$ değerindedir. Sıvı fazın sinterlemeye bu kadar hızlı katkı sağlaması ile bazı taneler sıvı faz içinde, katkı yapılan zirkonyanın da tane büyümesini engelleyici etkisiyle, izole halde kalmış ve ortalama tane boyutunun artmasına engel olmuştur. Zirkonya parçacıkları bu aşamada çok büyümemiş ve küçük taneli karbür yapısının oluşumunda önemli rol oynamışlardır.

Karbür taneleri anizotropik büyüme eğiliminde olduklarından ve sıvı fazda rahat hareket edebildiklerinden, başka bir tane ile karşılaştıklarında uygun şekilde bir araya gelerek daha da büyük/anizotropik taneler oluşturabilirler.

Tane boyutu, SEM yardımıyla tane sayımı metodu ile hesaplanıp, ortalaması alınmış, ayrıca tanelerin anizotropik büyümesini derecelendirmek için narinlik oranı hesaplaması da boy/en oranı ölçülerek yapılmıştır. Tüm oranlar için tane sayım sonuçları, ortalama tane boyutu ve narinlik oranlarını içerecek şekilde Tablo 5.1’de verilmiştir. 1300°C’de sinterlenen 73C2Z3 sermet numunelerde ortalama tane boyutu 4,2 μm , en büyük ve en küçük taneler ise 12,3 μm ve 2,5 μm olarak bulunmuştur. Ortalama narinlik oranı (boy/en) ise 1,5 olarak bulunmuştur. En büyük ve en küçük narinlik oranları ise 3,4 ve 1 olarak hesaplanmıştır.

Gözenekler daha çok ZrO_2 ’nin yoğun olduğu bölgelerde görülmüş, bunun sebebinin de ZrO_2 ’nin sinterlenme-yoğunlaşma esnasında ve soğuma sırasında nikel ve karbür fazdan daha çok çekerek etrafında boşluk bırakması olduğu düşünülmektedir. Zirkonya öbekleri şeklinde kümelenen zirkonya nano tozlar, kendi içlerinde sinterlenerek bazı bölgelerde nikel bağlayıcı fazdan bazı bölgelerde ise tane sınırında öbeklendiği karbür fazdan ayrılma şeklinde gözenek oluşumuna sebep olmuşlardır. Zirkonyanın sinterlenerek kendi iç bölgesinde boşluklar bıraktığı, soğuma sırasında metal faz akıcılığını yitirdiği için de oraya akmasını engellediği alanlardan doğan gözenekler de mevcuttur.

Altıgen şeklinde sıvı fazda izole kalmış karbür tanelerinin keskin köşelere sahip olmaları, sıvı fazın karbür fazın etrafını tamamen sararak diğer tanelerle olan temasını kesmesi böylece yüksek stres bölgelerini engellemesi ile mümkündür. Bu tanelerde çözünme-yeniden çökelme mekanizması, tane sınırı difüzyonundan daha etkindir ve katı hal sinterlemeye geçmeden hızlı bir yoğunlaşma sağlamak için yeterlidir. Bu tanelerin büyümesi sadece başka bölgelerden taşınan malzeme ile sağlanabilmekte, bu da tanelerin daha eş eksenli büyümesine neden olmaktadır. Tanelerin birbirine değdiği bölgelerde ise farklı kontrasta sahip, yani farklı yoğunlukta ve element miktarlarına

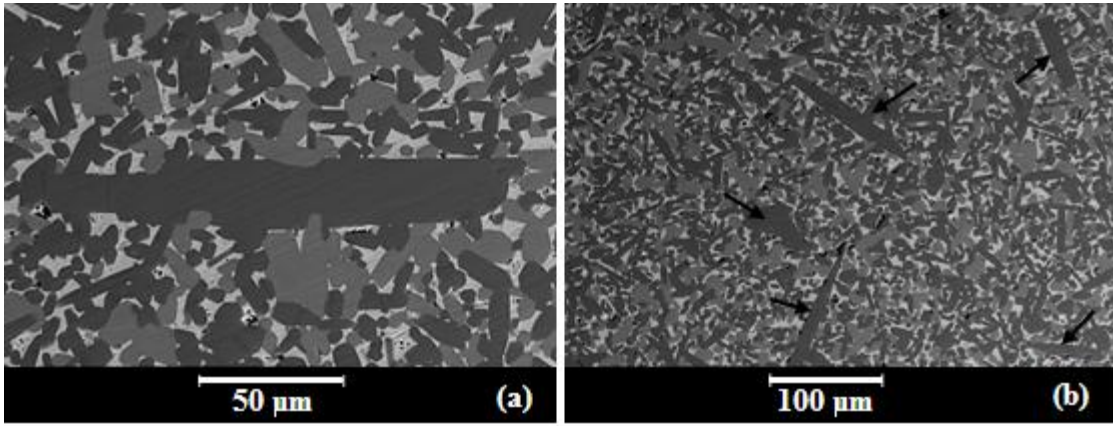
sahip, XRD’de de görülen Cr_7C_3 , $\text{Ni}+\text{Cr}_3\text{C}_2$ gibi birleşik faz oluşumları göze çarpmaktadır.

Şekil 5.5c’de 1350°C ’de 30 dak sinterlenmiş ana sermet kompozisyonunun SEM yüzey fotoğrafı görülmektedir. 1350°C ’de viskozitenin daha da düşmesi ile sıvı bağlayıcı faz sayesinde, kapiler etki ile boşluklar doldurulup gözeneklerin elimine edilmesine devam edilmiştir. Yoğunluk bu aşamada teorik yoğunluğa çok yakın hesaplanmıştır, fakat ölçümde kapalı gözenekler hesaba katılamadığı için %0,5 lik bir yanılma payı vardır. Bu sıcaklıkta göreceli yoğunlukların %99 seviyesinde olduğu hesaplanmıştır. Sıvı fazdan büyüyen karbür taneleri, birbirilerine daha çok temas ederek daha büyük tane sınırı alanları oluşturmuş, tane sınırı alanlarının azalması ile sinterlemenin itici gücü de azalmaya başlamıştır.

Yapılan tane sayımı ile Tablo 5.1’de verilen değerler doğrultusunda, ortalama tane boyutu $4,3\ \mu\text{m}$, en büyük ve en küçük taneler ise $24\ \mu\text{m}$ ve $2,1\ \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Ortalama narinlik oranı (boy/en) ise 1,9 olarak bulunmuştur. En büyük ve en küçük narinlik oranları ise 5,7 ve 1 olarak hesaplanmıştır. Anlaşılabacağı üzere, 1350°C ’de sinterlenen numunelerde ortalama tane boyutu sadece $0,1\ \mu\text{m}$ daha büyümesine rağmen, tanelerin narinlik oranında (grain aspect ratio) 1,5’den 1,9’a artış vardır. En büyük narinlik oranlarında ise 3,4’den 5,7’e bir artış olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin ise ortorombik karbür tanelerinin boyuna uzama ile büyüme eğiliminde olmalarından ileri geldiği düşünülmektedir. Bunu destekler şekilde en büyük tane boyutlarında da $12,3\ \mu\text{m}$ ’den $24\ \mu\text{m}$ ’ye artış söz konusudur. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında gerek sıvı fazın taşıma kabiliyeti ile çözünme-yeniden çökme mekanizmasının aktif olması gerekse ZrO_2 tozlarının topaklanarak tane büyümesini engelleyici rolünün azalması tanelerin büyümesinin nedenleri olarak gösterilebilir.

Şekil 5.6’da 73C2Z3 kodlu sermetlerin 1350°C ’de sinterlenmesiyle elde edilen aşırı uzamış ve büyümüş karbür tanelerinin küçük ve büyük büyütme SEM-BEC görüntüleri görülmektedir. Şekil 5.6a’da görüldüğü gibi bazı karbür taneleri etrafındaki daha küçük taneleri harcayarak uygun kristalografik yönlenmede büyümektedirler. Şekil

5.6b’de ise aynı numuneden düşük büyütmede alınan SEM-BEC görüntüsü görülmektedir. Burada da ok işareti ile gösterilmiş taneler ortorombik büyüme göstermişler ve belli yönlerde ortalama 100-200 μm boyutunda taneler oluşturmuşlardır. Bunun sebebinin zaten belli yönlerde büyüme eğilimine olan karbür tanelerinin sıvı fazın malzeme taşıma kabiliyeti ile kendinden küçük ve belli yönlerde temas halindeki taneleri daha çabuk harcaması olduğuna inanılmaktadır. Bu büyüme mekanizması Ostwald kabalaşması (Ostwald ripening) olarak bilinip, sıvı fazdan bazı tanelerin yönlendirilmesinden ve etrafındaki tanelerin küçük eğrilik yarıçapından yararlanarak daha hızlı atom ve/veya yerel boşluk difüzyonu ile büyümesi anlamına gelmektedir.

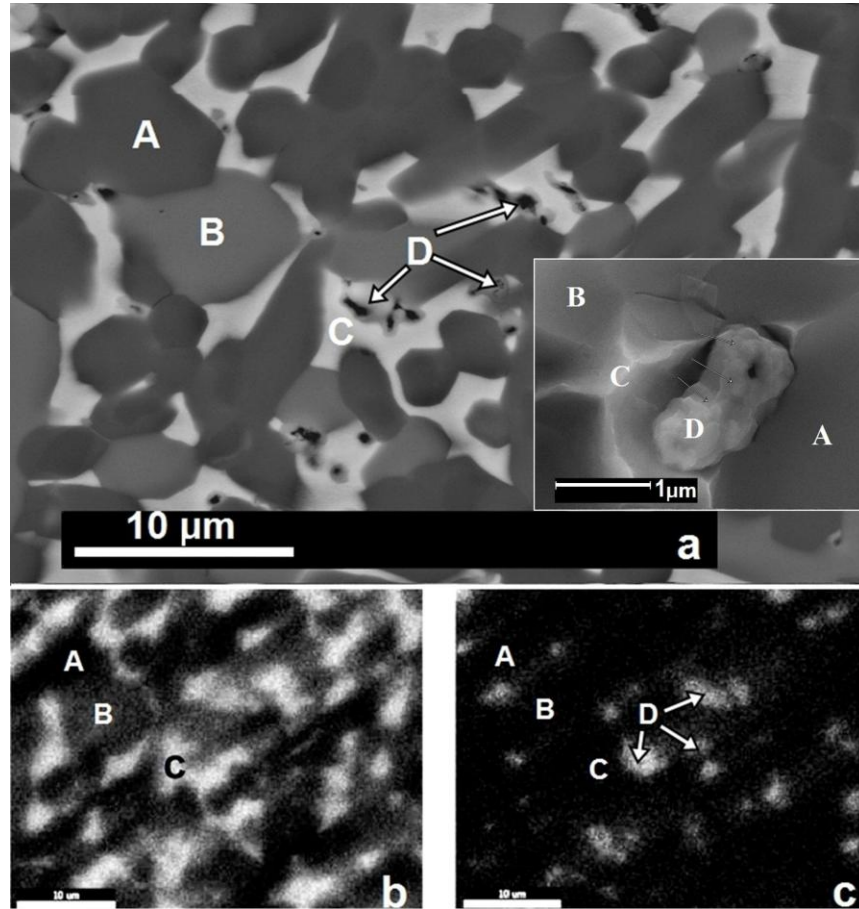


Şekil 5.6. 1350°C’de sinterlenmiş 73C2Z3 sermet numunenin a) yüksek ve b) düşük büyütme SEM-BEC görüntüleri.

Şekil 5.7’de sermet numuneye yapılan EDS incelemesinde üç farklı faz görülmüştür. Bunlardan birincisi A ve B ile gösterilen Cr yoğun fazlardır ve bu taneler Cr_3C_2 ve/veya Cr_7C_3 seramik fazlarını temsil etmektedir. A ile B’nin birbirinden farkı ise içerdiği Ni elementidir. A bölgesinde yani daha koyu gri görülen bölgelerde Ni eser miktarda (<%1) iken, açık gri bölgelerde Ni içeriği yaklaşık olarak %10-15 ve Zr içeriği de %1-2 olarak bulunmuştur. SEM-BEC modunda bu yapının daha açık gri görünmesi, içerdiği Ni elementi ile yoğunluğunun artması ve atomca daha yoğun fazların daha fazla elektron saçınımı yapmasına bağlanmıştır. Buradan, açık gri karbür fazın Ni çözündürüp, Ni ile reaksiyona giren Zr’yi de yapıda bulundurduğu sonucu çıkarılabilir. Bu nedenle bu bölgedeki SEM-EDS incelemelerinde nikelce yoğun fazlar ($\sim 8,5 \text{ g/cm}^3$)

ile en açık renk olarak görülürken, Cr_3C_2 'ce yoğun fazlar ($6,8-7,1 \text{ g/cm}^3$) daha koyu gri ve ikisinin karışımı şeklindeki fazlar ise ($7,5-7,9 \text{ g/cm}^3$) açık gri görülmektedir. İkinci olarak Ni'ce zengin C fazı görülmektedir. Numunede üç boyutlu ağ yapısına sahip matris fazıdır ve bu sayede karbür tanelerini bir arada tutmaktadır. Ni içerisinde çözünmüş Cr ve/veya Cr-C fazları, ayrıca Ni ile reaksiyona girmiş Zr element ve bileşiklerinden dolayı Ni içerisinde ağırlıkça %20 Cr ve %1-5 Zr olduğu EDS analizinde görülmüştür. Üçüncü faz ise Zr yoğun fazdır, bu da sisteme katılan ZrO_2 toz öbeklerini temsil etmektedir. Kırık görüntüsünde de görüldüğü üzere tane sınırlarında ve metal fazla birlikte bulunan ZrO_2 topağı, daha küçük nano tozlardan yoğunlaşarak oluşmuştur.

Şekil 5.8'de ağırlıkça %4 3Y-TZP katkılı (71C4Z3) sermet kompozisyonunun en yoğun olduğu iki sıcaklıktaki SEM-BEC görüntüleri yer almaktadır. Soldaki resim 1300°C 'de sinterlenmiş numuneyi gösterirken, sağdaki resimde 1350°C 'de sinterlenmiş numune görülmektedir. Numunelerin ortalama göreceli yoğunlukları sırası ile $98 \pm 0,5$ ve $98,5 \pm 0,5$ olarak görüntülerde de belirtilmiştir.



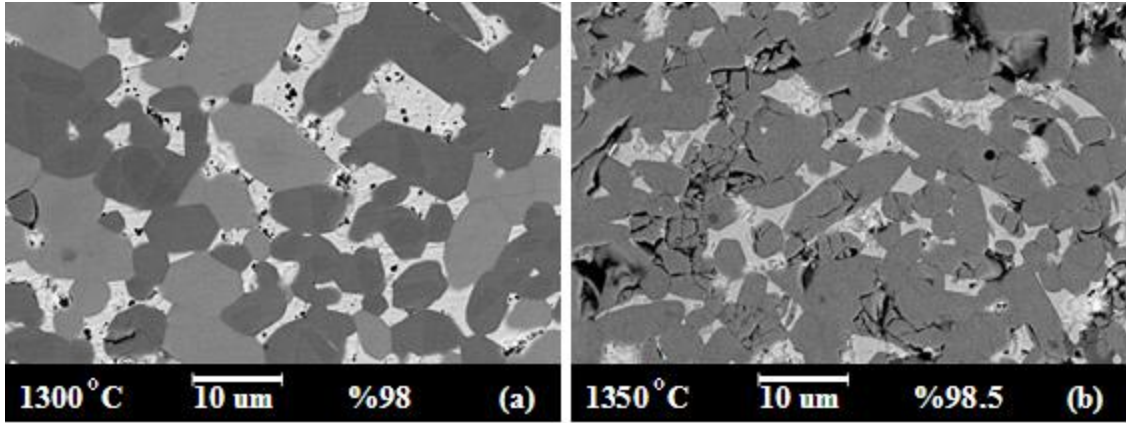
Şekil 5.7. 73C2Z3 kodlu 1300°C’de sinterlenmiş bir sermet numunenin a) SEM-BEC görüntüsü ve bu bölgeden alınmış, b) Ni, c) Zr için elementel EDS analizi. (A: Cr (Cr_3C_2); B: Ni+Cr (Ni+ Cr_3C_2); C: Ni(Cr); D: Zr (ZrO_2). Küçük resim ZrO_2 öbeklerinin daha küçük kristallerden oluştuğunu gösteren kırık görüntüsüdür.

1300°C’de, karbür tanelerin boyutlarının ve narinlik oranlarının 1350°C’de sinterlenmiş numuneye göre daha küçük olduğu görülmektedir. Bununla beraber ağırlıkça %4 oranında 3Y-TZP parçacıklarının (topaklarının) boyutlarının da 1300°C’de daha küçük ve dağılımının daha homojen olduğu söylenebilir. Tablo 5.1’den görüldüğü üzere, yapılan tane sayımı sonuçlarında 1300°C’de ortalama tane boyutu 6,5 μm ve ortalama narinlik oranı 1,5 hesaplanmıştır. En büyük tane boyutu 21 μm ve en yüksek narinlik oranı ise 2,7’dir. Artan sıcaklıkla tane boyutu, artan sıvı faz mobilitesi ile tanelerin etrafının daha iyi sarılması sebebi ile sabit kalmasına rağmen, narinlik oranındaki artış 3Y-TZP tanelerin kendi içlerinde yoğunlaşmaları ve sıvı fazda daha hızlı taşınabilmelerinden dolayı boyutlarında artışla birlikte homojen dağılımların

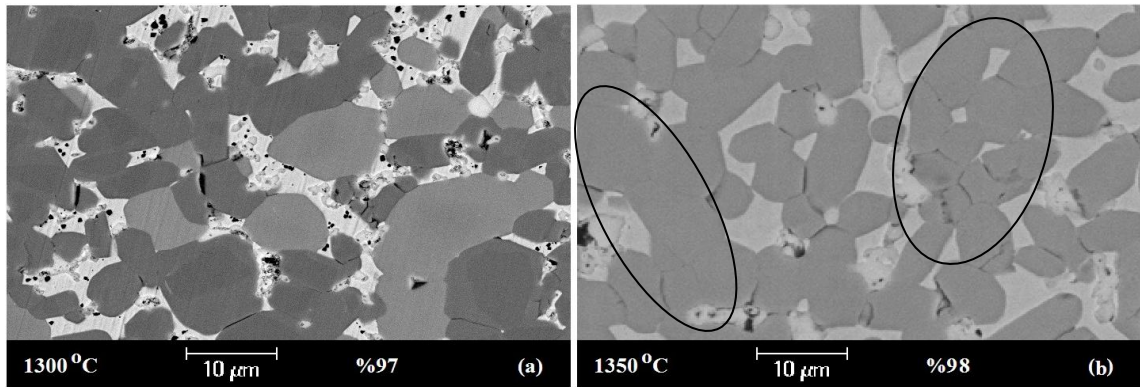
azalmasına bağlanmaktadır. 1350°C’de, tabloda da görüldüğü üzere, ortalama tane boyutu 6,4 ve ortalama narinlik oranı ise 1,6 olarak ölçülmüştür. Bununla beraber karbür fazın büyümesini engelleyici görev yapan 3Y-TZP tanelerinin birleşip yoğunlaşması ile bazı ortorombik Cr_3C_2 taneleri, aşırı büyümeyi tetikleyen yüksek sıcaklık ve sıvı faz yardımıyla kendinden küçük komşu taneleri kendilerine katarak (harcayarak) büyümeye başlamışlardır. En büyük tane boyutu bu sıcaklık için de 21 μm bulunmasına rağmen, ortalama narinlik oranında (1,6) ve en yüksek narinlik oranında artış (3,3) görülmüş ve bu farklılığın mekanik özelliklerde, özellikle kırılma tokluğunda farklılık oluşturacağı düşünülmüştür. 1350°C’de sinterlenmiş 71C4Z3 numunesinin görüntüsünde ayrıca tanelerin birbirlerine daha yaklaşmış olarak görülmesi de toklukta düşüş görüleceğinin kanıtıdır. Çünkü daha kısa metal faz mesafesi ile çatlak daha az enerji kaybına uğrayacak ve zaten zayıf olan seramik faza girerek daha düşük enerji ile kırılmaya devam edecektir.

SEM-BEC modunda alınan görüntüde 1300°C’de sinterlenmiş numunede farklı kontrasta sahip karbür taneleri bulunduğu, fakat 1350°C’de sinterlenmiş numunede herhangi bir faz farklılığı göze çarpmamaktadır. Bunun, XRD analizinde 71C4Z3 için 1350° C’de tek faz olarak görülen Cr_7C_3 fazının yapıya hakim olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

Şekil 5.9’da ağırlıkça %8 3Y-TZP oranında kübik zirkonya katkılı (67C8Z3) sermet kompozisyonun en yoğun oldukları iki sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerinden alınan SEM-BEC görüntüleri yer almaktadır. Soldaki resim 1300°C’de sinterlenmiş numuneyi gösterirken, sağdaki resimde 1350°C’de sinterlenmiş numune görülmektedir. Numunelerin ortalama göreceli yoğunlukları sırası ile $97 \pm 0,5$ ve $98 \pm 0,5$ olarak görüntülerde de belirtilmiştir.



Şekil 5.8. 71C4Z3 kodlu sermet numunelerin 1300°C ve 1350°C’de 30 dak sinterlenmelerinden alınan SEM-BEC görüntüleri (Sinterleme sıcaklıkları resimlerin solunda, elde edilen yoğunluklar ise sağ tarafında bulunmaktadır.



Şekil 5.9. 67C8Z3 kodlu sermet numunelerin 1300°C ve 1350°C’de 30 dak sinterlenmelerinden alınan SEM-BEC görüntüleri (Sinterleme sıcaklıkları resimlerin solunda, elde edilen yoğunluklar ise sağ tarafında bulunmaktadır.)

Tablo 5.1. Ana kompozisyon ve 3Y-TZP katkılı sermetlerin yoğunlaştığı sıcaklıklarda yapılan tane sayımı sonuçları.

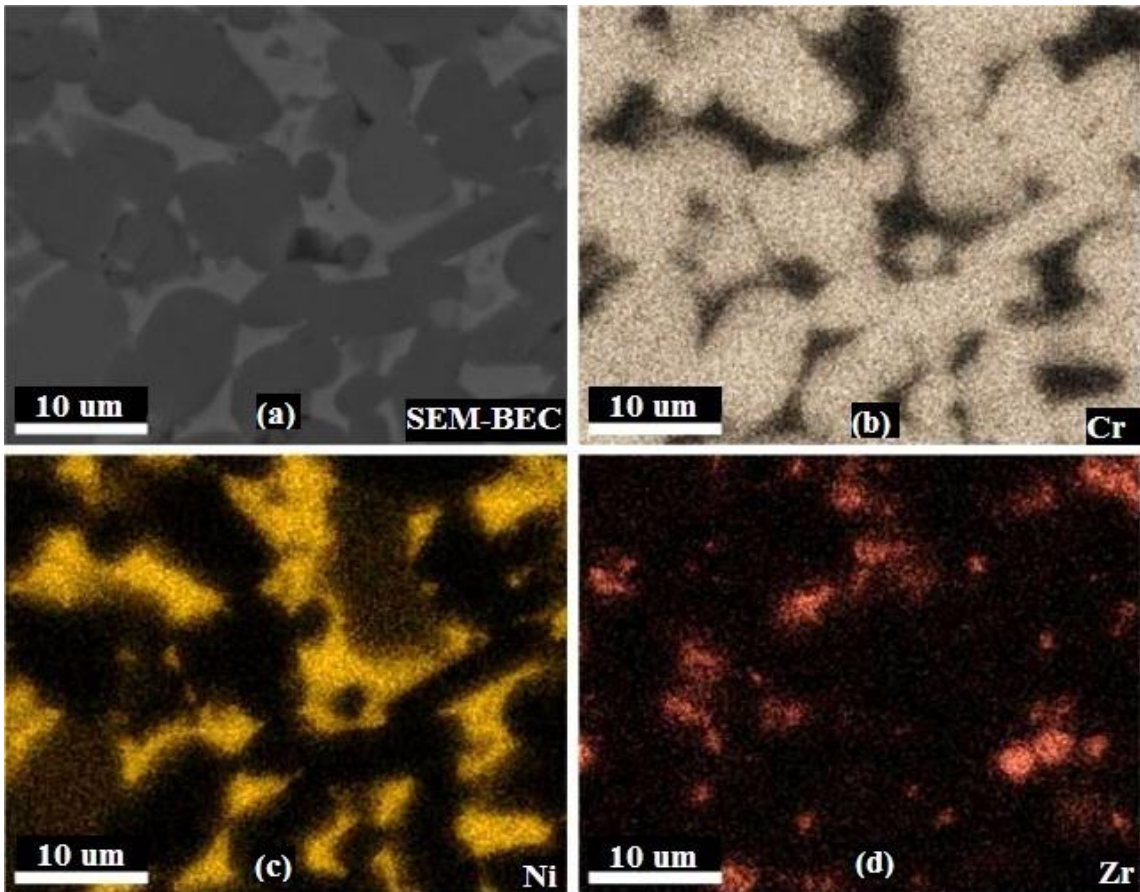
	Ana		73C2Z3		71C4Z3		67C8Z3	
Sıcaklık (°C)	Ortalama Tane Boyutu, μm (max)	Ortalama Narinlik Oranı (max)	Ortalama Tane Boyutu, μm (max)	Ortalama Narinlik Oranı (max)	Ortalama Tane Boyutu, μm (max)	Ortalama Narinlik Oranı (max)	Ortalama Tane Boyutu, μm (max)	Ortalama Narinlik Oranı (max)
1300	ölçülemedi	2<N.O.<1	4,2 (12,3)	1,5 (3,4)	6,5 (21)	1,5 (2,7)	6,4 (19,5)	1,6 (2,7)
1350	5,5	1,6	4,3 (24)	1,9 (5,7)	6,4 (21)	1,6 (3,3)	7,9 (29,5)	1,8 (3,7)

1300°C’de, karbür tanelerin boyutlarının ve narinlik oranlarının 1350°C’de sinterlenmiş numuneye göre küçük olduğu görülmektedir. Bununla beraber ağırlıkça %8 oranında 3Y-TZP topaklarının boyutlarının da 1300°C’de daha küçük ve dağılımının daha homojen olduğu söylenebilir. Artan sıcaklıkla tane boyutu ve narinlik oranında artış görülmüştür. Bunun sebebinin de 3Y-TZP tanelerinin kendi içlerinde yoğunlaşmaları ve sıvı fazda daha hızlı taşınabilmelerinden dolayı boyutlarında artışla birlikte artık dağılımın homojen olmadığı düşünülmektedir. Çünkü 3Y-TZP’nin homojen dağılımda 1300°C’de görüldüğü üzere, karbür fazın büyümesini engelleyici görev yapmaktadır. 3Y-TZP tanelerinin birleşip yoğunlaşması ile sağdaki resimde farklı kontrasta sahip karbür tanelerinin aralarında yer alan 3Y-TZP partikülleri, 2-3 µm boyut aralığına ulaşmıştır. Bu durum katkı tozunun, karbür tanelerinin büyümesini engelleyici rolünün azaldığını göstermektedir. Nitekim aşırı büyümeyi tetikleyen yüksek sıcaklık ve sıvı faz ile gerek kendinden küçük komşu taneleri kendilerine katarak (harcayarak) gerekse artan 3Y-TZP miktarı ile sıvı fazın Cr-C ve Zr-O çözünürlüğünün değişmesinden dolayı yapıda tek faz şeklinde görülen olası Cr₇C₃ fazı aşırı büyüme (abnormal grain growth) eğilimindedir. Hatta görüldüğü üzere, sıcaklık arttırılsaydı veya bekleme süresi daha da uzatılsaydı, elips ile gösterilen taneler, arada sıvı fazı hapsedecek şekilde hızlı bir şekilde büyümeye devam edecekleri düşünülmektedir.

Tablo 5.1’de görüldüğü gibi, yapılan tane sayımıyla, 67C8Z3 kodlu sermette 1300°C’de sinterleme sonucunda ortalama tane boyutu 6,3 µm ve ortalama narinlik oranı ise 1,6 bulunmuştur. En büyük ve en küçük tane boyutu ise 19,5 µm ve 2,8 µm olarak hesaplanmıştır. En yüksek narinlik oranı ise 2,7 olarak bulunmuştur. 1350°C’de sinterleme sonucunda ise ortalama tane boyutu 7,9 µm ve ortalama narinlik oranı ise 1,8 bulunmuştur. En büyük ve en küçük tane boyutu ise 29,5 µm ve 2,7 µm olarak hesaplanmıştır. En yüksek narinlik oranı ise 3,7 olarak bulunmuştur.

Şekil 5.10’da 67C8Z3 kodlu bir sermet numunenin SEM-BEC modda alınmış görüntüsü ve bu bölgeden alınmış EDS analizinin sonuçları görülmektedir. (a) kodlu resim EDS analizi yapılacak bölgenin SEM-BEC görüntüsünü, (b), Cr’ce zengin elementel analizi, (c), Ni’ce zengin fazı ve (d) ise Zr’ce zengin fazı göstermektedir.

SEM-BEC görüntüsünde, Şekil 5.4.'deki XRD analizinde belirtildiği ve Şekil 5.5'de de bahsedildiği gibi 1300°C'ye yükselen sinterleme sıcaklığı ile Cr_7C_3 oluşumu farklı renkte kontrasta sahip fazların ortaya çıkması ile azalmıştır. Farklı renkte kontrasta sahip fazlardan koyu gri olan faz Ni içermeyen olası Cr_3C_2 fazını, açık gri faz ise ağırlıkça %10-15 Ni içeren ve Ni çözünürlüğü ve Ni'de çözünürlüğü daha fazla olan Cr_7C_3 fazının yapıda beraber bulunabileceğini göstermektedir. Elementel analiz olarak ağırlıkça Cr miktarı %79, Ni miktarı %15 ve Zr miktarı da %6'dır.



Şekil 5.10. 67C8Z3 kodlu 1300°C'de sinterlenmiş bir sermet numunenin, a) SEM-BEC yüzey görüntüsü ve bu bölgeden alınmış elementel EDS analizinin, b) Cr, c) Ni ve d) Zr elementleri için renklendirilmiş görüntüsü.

Görüldüğü üzere Ni, Cr'nin olmadığı yerlerde yoğun olarak görülmekte hatta Cr'nin yoğun olduğu bölgelerin sınırlarında da Ni hala yoğun bir şekilde görülmektedir. Bu oluşum Ni ile Cr fazları arasındaki tane sınırında etkileşimle ilgili bir fikir vermesi

açısından önemlidir [79]. Ayrıca Ni'nin, açık gri fazların içerisindeki varlığı da daha az yoğun beyaz noktaların Cr elementi ile aynı bölgelerde (Cr_3C_2 ve/veya Cr_7C_3) toplanmasından da anlaşılabilmektedir. Bundan başka Zr fazlarının (ZrO_2) gerek sıvı fazda taşınım, gerekse çözünme yeniden çökme mekanizmaları ile daha aglomere olup büyüdüğü, faz miktarının XRD sonuçlarında da belirtildiği üzere %6 civarında kaldığı gözlemlenmiştir [78]. Bu sıcaklıkta topaklanmış ZrO_2 toz boyutunun (cluster size) 2-5 μm arasında olduğu görülmektedir.

5.4. 3Y-TZP Katkılı Sermetlerin Mekanik Özellikleri

3Y-TZP katkıli sermet kompozisyonlarının mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla dinamik titreşim cihazıyla elastik modül, 10 kg yükleme altında sertlik, 3 nokta eğme test cihazı ile mukavemet, çubuk şeklindeki numunelere bir kenarından çentik açılarak yine 3 nokta eğme test cihazı ile kırılma tokluğu deneyleri ve hareketli tabla metodu ile WC aşındırıcı uç kullanılarak aşınma deneyleri yapılmıştır.

Yoğunluğun en yüksek olduğu 73C2Z3 kodlu sermette 1350°C 'de $99 \pm 0,5$ göreceli yoğunluk, 307 GPa'lık elastik modül, 860 MPa'lık mukavemet, 11,4 GPa sertlik ve yine aynı sermette fakat 1300°C 'de $12,1 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ değerleriyle maksimum değerlerine ulaşmışlardır.

Şekil 5.11 tüm Z3 katkıli sermetlerin göreceli yoğunluklarının ve mekanik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerini ana kompozisyonla karşılaştırmalı grafikler halinde gösterirken, Tablo 5.2 ise sıcaklığa bağlı verilerini göstermektedir.

Şekil 5.11a'da dört farklı sinterleme sıcaklığından elde edilen göreceli yoğunluk değerleri artan sinterleme sıcaklıklarına göre verilmiştir. Buna göre, katkısız sermette görülen kademeli yoğunlaşma davranışı katkıli sermetlerde görülmeyp, ara aşama hızlı bir şekilde geçilmiş ve 1300°C 'de bile $98,5 \pm 0,5$ göreceli yoğunluğa (73C2Z3) ulaşılabilmiştir. Bunun sebebinin, sisteme katılan tetragonal zirkonya (3Y-TZP)

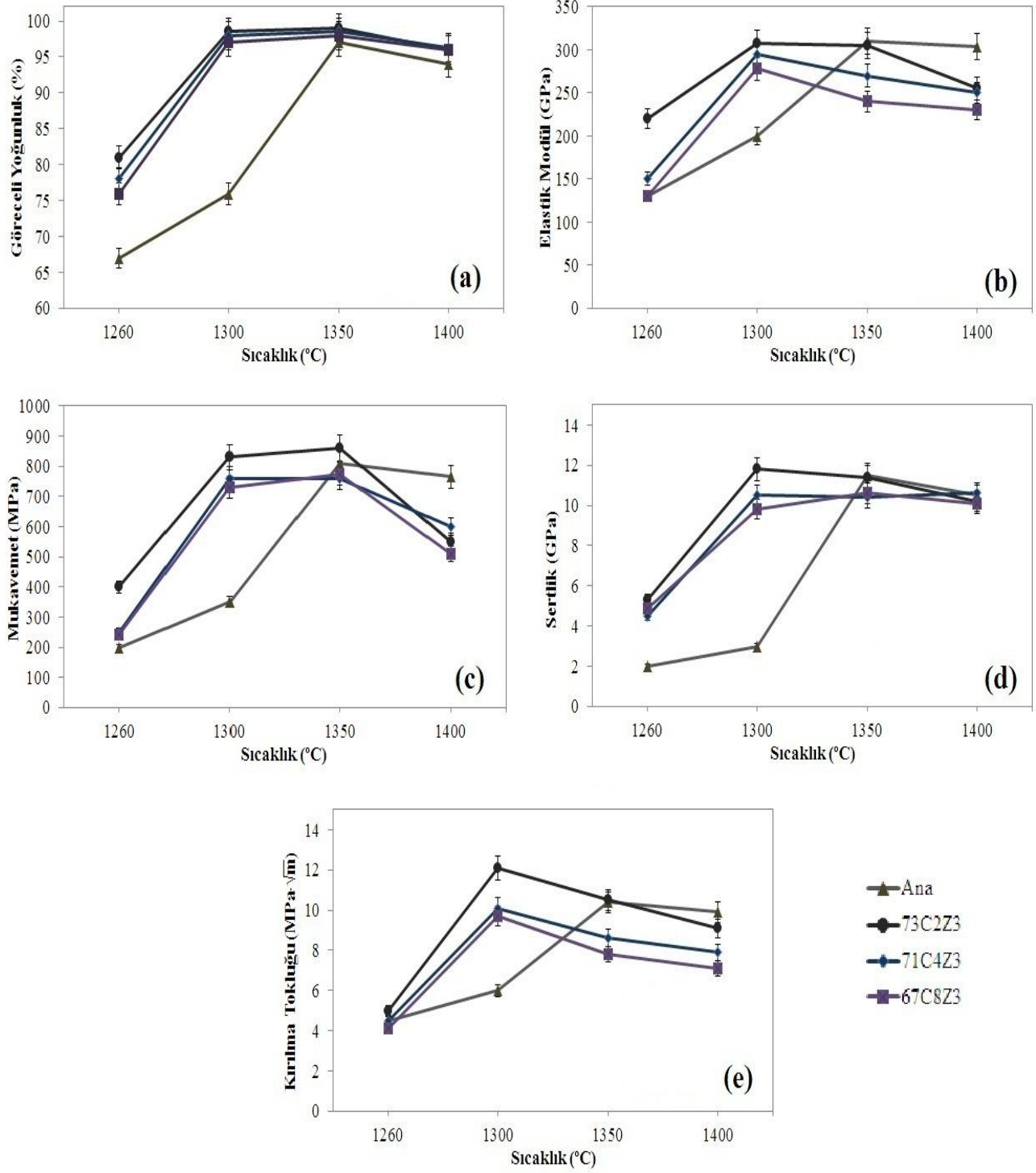
nano tozlarının nikel bağlayıcı faz ile etkileşerek olası bir düşük sıcaklıkta ergime (ötektik) davranışı göstermiş olmasına inanılmaktadır [11, 12].

2. bölümde de değindiğimiz üzere, sıvı faz sinterlemede çözünme-yeniden çökme mekanizması aktif olduğunda, tane şekil yerleşmesini takiben yoğunlaşma hemen olabilmekte ve son aşama olan katı hal sinterleme ile taneler belli kristalografik düzlemlerde yönlendirilerek daha da büyümeye devam etmektedir. Sıvı fazın seramik tanelerini ıslatma açısı ve dihedral açısı düşürüp çok iyi ıslattığı, Şekil 5.5, 5.8 ve 5.9’da özellikle 1300°C’de sinterlenmiş numunelere bakıldığında belirgin bir şekilde görülmektedir. 3Y-TZP katkılı sermetlerle katkısız sermet kompozisyonlarındaki tane şekil yerleşimleri arasındaki temel fark ıslatabilme özelliğinin katkısız sermetlerde düşük kalmasıdır. Tetragonal zirkonyanın da yardımı ile katkılı sermetlerin 1300°C’de %98-99 civarı göreceli yoğunluklara erişmeleri mümkün olmuştur. Katkı tozlarının tane büyümesini engelleyici rolüne ilaveten, metal fazın ıslatma ve dihedral açısını düşürerek tanelerin arasında daha rahat dolaşmasını sağlaması, metal fazla daha hızlı etkileşime girerek olası bir ötektik oluşturması yoğunlaşmanın ani ve yüksek olmasını sağlamıştır.

Tablo 5.2. 1350°C’de sinterlenmiş 3Y-TZP katkılı sermetlere SEM-BEC görüntülerinden küçük kareler metodu ile yapılan hacimsel % oran sayım sonuçları.

Numune Kodu	Hesaplanmış hacimsel % 3Y-TZP	Ölçülmüş hacimsel % 3Y-TZP
73C2Z3	2,39	2,06
71C4Z3	4,76	5,35
67C8Z3	9,46	8,94

Tablo 5.2 küçük kareler metodu ile SEM görüntülerinden yapılmış sayım sonuçlarını göstermektedir. Buna göre, artan zirkonya miktarıyla hesaplanan ve ölçülen zirkonya miktarlarında farklılık görülmemektedir. Zirkonyanın yapıda varlığını koruduğu ve/veya çok az miktar reaksiyona girdiği düşünülmektedir.



Şekil 5.11. 3Y-TZP katkılı kompozisyonun mekanik özelliklerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi grafiği

Tablo 5.3. Tetragonal zirkonya katkılı sermetlerin mekanik özellik değerlerinin ana kompozisyonla karşılaştırma tablosu

	Göreceli Yoğunluk (%),				Elastik Modül (GPa),				Mukavemet (MPa),				Sertlik (GPa),				Kırılma Tokluğu			
	SS: %2				SS: %5				SS: %9				SS: %10				(MPa·√m), SS: %4			
Sıcaklıklar(°C)	1260	1300	1350	1400	1260	1300	1350	1400	1260	1300	1350	1400	1260	1300	1350	1400	1260	1300	1350	1400
75-25 (Ana)	67	76	97	94	130	200	314	304	200	350	810	765	2	3	11,5	10,5	4,5	6	10,4	9,9
73C2Z3	81	98,5	99	96	220	307	305	255	400	830	860	550	5,3	11	11,4	10,2	5	12,1	10,5	9,1
71C4Z3	78	98	98,5	96	150	295	270	250	405	760	760	600	4,5	10,5	10,4	10,6	4,5	10,1	8,6	7,9
67C8Z3	76	97	98	96	130	278	240	230	325	730	775	510	4,9	9,8	10,6	10,1	4,1	9,7	7,8	7,1

SS: Standart Sapma yüzde oranları.

Sinterleme sıcaklığının 1400°C'ye çıkması ile artık taneler gibi gözeneklerin de kendinden küçüğü harcayarak daha da büyüdüğü bir durum ortaya çıkmıştır. Hatta hızlı tane büyümesi ile bazen gözenekler tane içinde hapsolmakta ve artık yok edilemeyecek kadar uzak mesafeler oluşmakta ve bu elimine edilemeyen gözeneğin içi sistemde çözünemeyen bir gazla dolu ise artan kısmi basınç sebebi ile şişme olmakta ve yoğunlukta da bir miktar düşüş gözlenmektedir. Burada yine 3Y-TZP parçacıklarının topak haline gelerek birleşmelerinden dolayı tanelerin büyümesini engelleyici bir diğer faktör olan küçük (nano) boyutlu toz katkısının da ortadan kalktığını, böylece tanelerin sıvı faz sayesinde daha hızlı büyüme eğilimine girdiklerini ve yoğunluktaki düşüşe bu durumun da sebep olduğunu belirtmekte yarar vardır.

Şekil 5.11b'de elastik modül değerleri sinterleme sıcaklığına bağlı olarak verilmiştir. Seramiklerde gözeneklerin oranı ve dağılımı numuneden numuneye farklılıklar gösterdiğinden en az 8 numuneden iki uzun yan yüzeyden değerler alınmış ve ortalaması alınarak elastik modül verileri oluşturulmuştur.

Tetragonal zirkonya eklenmiş $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni(Cr)}$ sermetlerde 1300°C ve 1350°C'lerde en yüksek yoğunluklar %98,5-%99 ile elde edildikten sonra, 1400°C'de devam eden tane büyümesi ve gözenek oluşumu sebebiyle meydana gelen engellenmiş yoğunlaşma (de-densification) ile yoğunluk %96'ya kadar düşmüştür. Elastik modül değerlerinde de katkılı sermetler için en yüksek 307 GPa'dan en düşük 255 GPa'a (73C2Z3 için) gerileme görülmüştür. 1400°C'de düşen yoğunluk ve zirkonyanın kendi düşük elastik modülünün (207 GPa) bu düşüşe neden olduğu düşünülmektedir. XRD'de gözlenen olası faz ayrışması da bu durumu desteklemektedir. 1260°C gibi daha düşük sinterleme sıcaklıklarında %81 civarında göreceli yoğunluklar elde edildiğinden gözenek miktarı artmış, bundan dolayı da 71C4Z3 ve 67C8Z3 kodlu sermet kompozisyonları için sırasıyla 105 GPa ve 130 GPa gibi daha düşük elastik modül değerleri gözlenmiştir.

Şekil 5.11c'de mukavemet değerleri de elastik modüle benzer şekilde göreceli yoğunluktaki artışı izlemiş ve 1300°C ve 1350°C'de 73C2Z3 kodlu sermet için sırasıyla 830±61 MPa ve 860±78 MPa'lık mukavemet değerleri ile maksimuma ulaşmıştır. Artan

sıcaklıkla beraber 1400°C’de tanelerin anizotropik büyümesi ile birlikte seramik fazın metal fazla olan üç boyutlu ağ yapısının azaldığı, bunun da yapıda oluşan çatlakların daha çabuk kırılmaya sebep olmasına yol açacağı düşünülmektedir. Yani bir seramik taneye giren çatlak daha az enerji ile birbiri ile temas halindeki diğer seramik tanelerinde de daha uzak mesafeler kat edip, kritik gerilme şiddet faktöründe belirlenen çatlak boyunu geçerek ani kırılmaya sebep olacaktır. Grafikten de görüldüğü üzere artan ZrO₂ oranı ile 1400°C’de mukavemet değerleri daha düşüktür (67C8Z3 için 510 MPa), bunun sebebinin de artan ZrO₂’nin Ni’nin viskozitesini düşürerek daha hızlı bir madde taşınımına sebep olması böylece gerek karbür tanelerinin gerekse ZrO₂ öbeklerinin daha hızlı büyümesine yol açması olduğu düşünülmektedir. Bu durum aynı zamanda gözeneklerin de büyüyerek sayılarının azalması ile (pore coalescence) karbür fazlarının büyümesine engel olamaması ve yapıda daha fazla şişme (göreceli yoğunluk: %96) olmasına yol açmaktadır (engellenmiş yoğunlaşma: de-densification).

Şekil 5.11d’de sertlik değerleri de sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak verilmiştir. 1260°C’de katkısız sermetlerde yoğunlaşma sağlanamadığı için sertlik 2 GPa seviyesinde kalmıştır. Fakat katkılı sermetlerde bu düşük sinterleme sıcaklığında bile ZrO₂ katkısı ile yoğunluklar metal fazın kısmi üç boyutlu ağ yapısını kurması ile %81-%76 arasında elde edilmiş, böylece sertlikte de 5,3 GPa ile 4,5 GPa arasında değerler gözlemlenmiştir. Bazı bölgelerde yerel olarak kurulmuş üç boyutlu ağ yapısı gerek küçük karbür tane boyutu eldesi gerekse metal fazın taneleri bir arada tutması ile sertlik artışına katkıda bulunmuştur. Metal fazın görece düşük sertlikte olmasından öte yararı, seramik fazın küçük tane boyutu oluşturması ve taneleri bir arada tutmasıdır. 1300°C’de yine 73C2Z3 kodlu sermette tane şekil yerleşmesi ile ani artan göreceli yoğunluk, tanelerin de göreceli olarak küçük kalması ile sertliği 11±0,5 GPa’a yükseltmiştir. 1350°C’de devam eden yoğunlaşma ile %99 ±0.5 göreceli yoğunluklar elde edilmiş ve 73C2Z3 kodlu numunelerde ortalama 11,4 ±0,5 GPa sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Burada 3Y-TZP’nin yoğunluğa katkı yaparak sistemin devamlılığını bozmayacak miktarda olması asıl önemli parametredir. Çünkü artan katkı oranlarında da %98±0,5 ve üzeri göreceli yoğunluklar elde edilmesine rağmen sertlik değerleri yine 10 ±0,5 GPa civarında seyretmiştir. Yani 11,4 ±0,5 GPa’lık ortalama sertliğin ana kompozisyonun

teorik yoğunluğa bu tane boyutu ile ulaştığında elde edilmesi gereken sertlik olduğu düşünülebilir. Bunu destekler şekilde, 1400°C'ye artan sıcaklıkla gerek tane ve gözenek büyümesi gerekse 3Y-TZP katkıların kabalaşması ve sayısının azalması ile sertlikler ana kompozisyonun 1400°C'deki 10,5 GPa olan sertliğinin civarında bulunmuştur ($10 \pm 0,5$ GPa).

Şekil 5.11e'de ise kırılma tokluğu değerleri sinterleme sıcaklıkları ile karşılaştırmalı olarak çizilmiştir. 1260°C gibi düşük sinterleme sıcaklığına sahip numunelerde K_{IC} , $5 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ civarında bulunmuştur. Gözenek oranının çok yüksek olduğu bu sıcaklıkta, seramik tanelerin tokluğa katkısı neredeyse hiç yoktur, bağlayıcı fazın üç boyutlu ağının sıvı faz henüz tam olarak oluşmadığından kurulmamış olması da tokluğun bu değerlerde kalmasına yol açmıştır. 1300°C'ye artan sıcaklıkla yoğunluktaki ani artış, tokluk değerlerinde de artış sağlamış ve 73C2Z3 kodlu numunede 1300°C'de ortalama $12,1 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ değeri ile 3Y-TZP katkılı sermetler içinde en yüksek değerine ulaşmıştır. Metal bağlayıcı fazın sıvı faza geçerek tüm seramik taneleri çevreleyebilmesi ve üç boyutlu ağ yapısını oluşturması tokluk artışındaki en önemli etkidir. Göreceli yoğunluğun özellikle 73C2Z3 kodlu sermetlerde 1300°C'de $98,5 \pm 0,5$ seviyesine ani artışı, sıvı fazın daha etkin bir şekilde yapıdaki karbür taneleri izole halde bırakmasına sebep olmuştur.

Sinterleme sıcaklığının 1350°C çıkmasıyla artan yoğunlaşmaya karşın, tane boyutu büyümesi ve narinlik oranı artışı, seramik faz etrafındaki metal faz miktarının ve/veya sistemin üç boyutlu ağ yapısının kısmen bozulmasına yol açmış, bu da tüm mekanik özellikler gibi kırılma tokluğunun da düşüş eğilimine girmesine sebep olmuştur. 1350°C ve devamında 1400°C'ye çıkan sinterleme sıcaklıklarında yapıda meydana gelen anizotropik aşırı tane büyümesi kırılma tokluğunu olumsuz yönde etkilemiştir (67C8Z3 için $7,1 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$). Özellikle tanelerdeki anizotropi oranının artışı ile tokluk açısından daha zayıf olan seramik tanelerden ilerleyen bir çatlak, daha uzun mesafeler katederek kritik çatlak boyunu aşp ani kırılmaya sebep olabilmekte, bunun da diğer mekanik özelliklerle birlikte toklukta da düşüşe neden olduğuna inanılmaktadır.

67C8Z3 kodlu sermet kompozisyonunda da yüksek 3Y-TZP oranı sebebiyle metal-karbür-oksit seramik katkı uyumsuzluğu oluşmuş, yapı yoğunlaşmasına rağmen yüksek 3Y-TZP oranı nedeniyle fazlar arasında uyumsuzluk görülmüştür.

Bu katkı oranında ayrıca XRD’de de belirtildiği gibi yüksek 3Y-TZP oranlarında ve yüksek sıcaklıkta yapılan sinterlemeler sonucunda da 67C8Z3 katkılı sermet kompozisyonunda %8,9 civarında 3Y-TZP görüldüğü ve sistemde oda sıcaklığında da çözünmeden kaldığı görülmüş ve 1350°C’deki görüntülere hacimsel sayım yapılarak belirlenmiştir ve Tablo 5.2’de verilmiştir.

5.5. 3Y-TZP Katkılı Sermetlerin SEM ile Kırık Yüzeyi Görüntülemesi

Şekil 5.12’de üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin SEM ikincil elektronlarla inceleme (SEI) modunda elde edilmiş kırılma yüzeyi görüntüleri yer almaktadır.

Şekil 5.12(a1), 1300°C’de sinterlenmiş numunenin 10 mikron büyütmedeki kırılma yüzeyini gösterirken 5.12(a2) ise 2 mikron büyütmedeki görüntüsünü göstermektedir. Devam eden resimlerde de harfin yanındaki (1) küçük büyütme, (2) ise büyük büyütme görüntüsünü ifade etmektedir. Küçük büyütmeler kırılma yüzeyi ve tanelerin genel karakteristiklerini görmek için tercih edilirken, büyük büyütmeler katkılanan tozların büyüme ve topaklanma karakteristiklerini belirlemek üzere tercih edilmiştir. Her resmin sol tarafında hangi sıcaklıkta sinterlendiği, ortasında mikrometre skalası ile elde edilen göreceli yoğunluk değeri ve en sağında ise şekil kodlaması gösterilmektedir.

Şekil 5.12(a1)’de 1300°C’de sinterlenmiş numunelerde %98,5 göreceli yoğunluklara ulaşılmış, tane şekil yerleşimi sonucunda ani yoğunluk artışı ile nispeten küçük taneli, sıvı fazın gözenekleri doldurduğu bir yapı görülmüştür. Katkı malzemesi

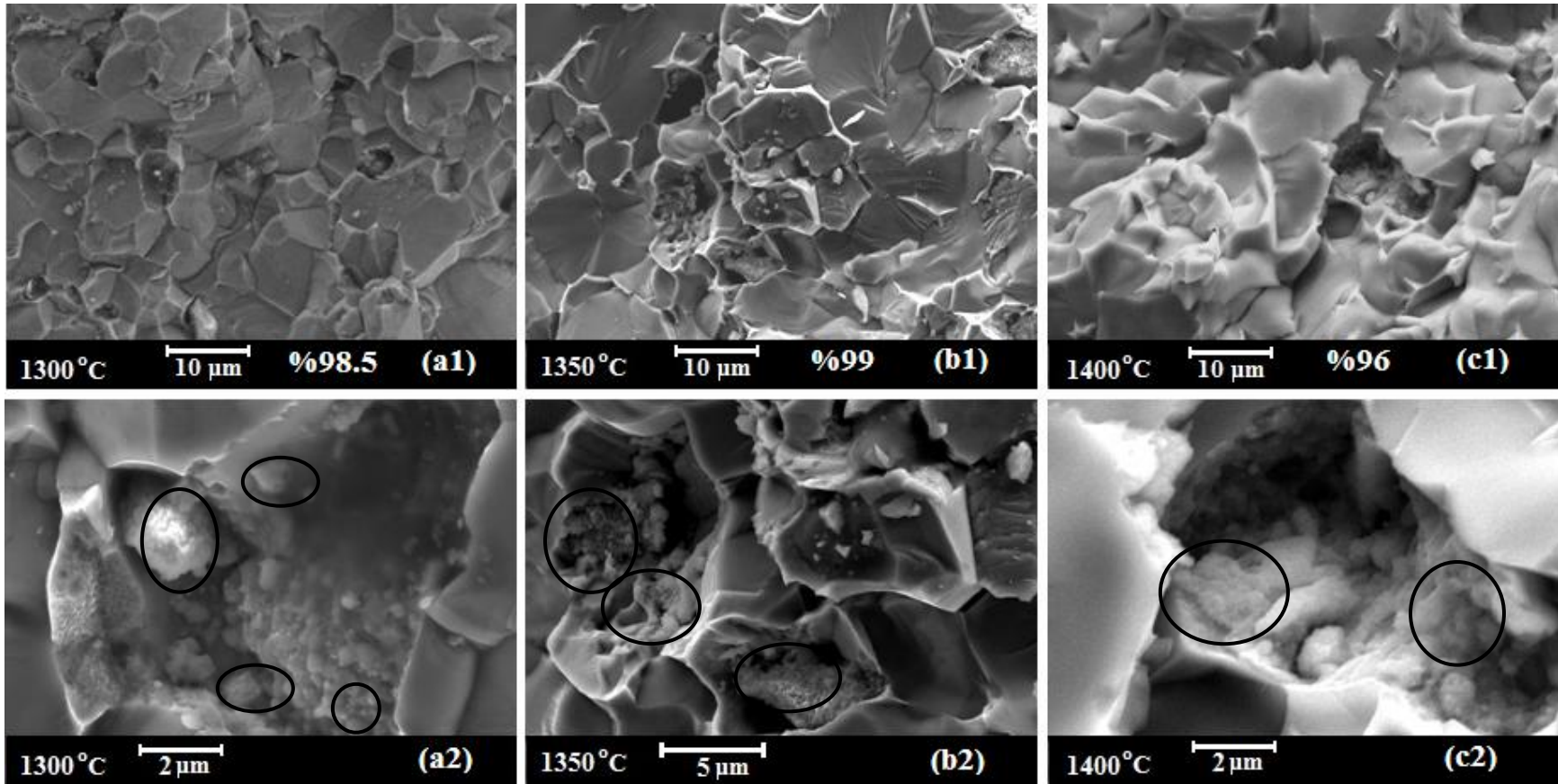
olarak kullanılan 3Y-TZP tozlarının mikron altı tozlar şeklinde kaldığı ve tane sınırları ile metal fazda kristaller şeklinde bulunduğu belirlenmiştir. Şekil 5.12(a2)'de görüldüğü üzere, sıvı fazın karbürle oluşturduğu yüzeye tutunan ZrO_2 tozlarının bir difüzyon tabakası yaptığı görülmektedir. Bunun sebebinin Ni'nin ve Cr_3C_2 'nin işleme şartlarından gelen oksit tabakalarının ZrO_2 tarafından redüklenerek Ni'nin sıvı faza geçirilmesinde rol oynaması olduğu düşünülmektedir. Sıvı faz yine sünek kırılma ile yapıdan dışarı çekilmek suretiyle gerek mukavemet gerekse kırılma tokluğuna katkıda bulunmuştur. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere 73C2Z3 kodlu bu sermet kompozisyonunda, sıvı faz eldesi ile yüksek yoğunluğa küçük tane boyutu ile ulaşılmış ve nikel fazın homojen dağılımının gerçekleşmiştir. Bu mikroyapı ile sistemin $1300^\circ C$ 'deki kırılma tokluğunun (K_{Ic}) $12,1 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ seviyesinde elde edilmesini sağlamıştır.

Bu tokluğa karşılık mukavemet değerleri de $830 \pm 61 \text{ MPa}$ seviyesinde bulunmuştur. Seramik tabanlı malzemelerde lineer elastik kırılma teorisine göre kritik çatlak boyu, $a=Y \cdot \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma} \right)^2$ formülünden hesaplanmaktadır. 830 MPa 'lık mukavemete sahip bir malzemenin kırılma tokluğu $12,1 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ ise, kritik çatlak (özür) boyu (Y , geometrik faktörü 1 alınmıştır) yaklaşık $213 \mu m$ 'dir. Kritik çatlak boyu, $1350^\circ C$ 'de sinterlenmiş numunelerde ise 860 MPa mukavemet ve $10,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ kırılma tokluğuna sahip bir malzeme için yaklaşık olarak $146 \mu m$ olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere kırılma tokluğundaki %15'lik bir düşüş, çatlak boyunda %35'lik bir azalmaya ve yapının ani kırılmaya daha yatkın olmasına yol açmıştır.

Şekil 5.12(b1) ve (b2)'de $1350^\circ C$ 'de sinterlenmiş 73C2Z3 numunenin kırılma yüzeyi görülmektedir. Artan sıcaklıkla yine taneler büyümeye ve zirkonya topakları metal ceplerinde ve karbür fazların boşluklarında birleşerek büyümeye devam etmişlerdir. Hem Ni hem de Cr, oksitlenme durumları için Ellingham diyagramında ZrO_2 'nin çok üzerinde eğriler verirler. Bunun sonucu olarak, altta kalan faz daha yukarıdakileri indirgeyebileceğinden, ZrO_2 , sistemdeki oksitleri CO ve/veya CO_2 (sistemde çözünmeye gazlar) olarak dışarı atmakta da görevlidir. Sıvı fazın sayesinde

daha da büyüyen taneler, tane içi ve/veya taneler arası yarıлма ile kırılarak kırılma tokluğuna katkı sağlamamışlardır. Büyüyen zirkonya topakları da refrakter özelliklerinden dolayı ayrı tozlar olarak sinterlenmeden sıvı ceplerinde kalmış (elips ile gösterilen bölgelerde), kırılma tokluğuna herhangi bir katkı sağlayamadan kalmışlardır ($2 \mu\text{m} > d_{3Y-TZP} > 500 \text{ nm}$; d, parçacık boyutu). Burada kırılma tokluğundaki $10,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 'ye düşüşün tane boyutunun büyümesinden ve katkı tozlarının engelleyici topaklanması ile engelleyici etkilerinin azalmasından ileri geldiği söylenebilir. Düşüş gösteren kırılma tokluğunun tersine mukavemet değerlerinde, %99 göreceli yoğunluğa ulaşılmasından dolayı metal fazın devam eden etkisi ile sınırlı bir artma ($860 \pm 78 \text{ MPa}$) görülmektedir. Bu sıcaklıkta ölçülen hacimsel 3Y-TZP oranı %2,06 civarındadır, bunun da 3Y-TZP katkının metal fazda topaklar şeklinde metalin tokluğunu bir miktar düşürdüğü düşünülmüştür.

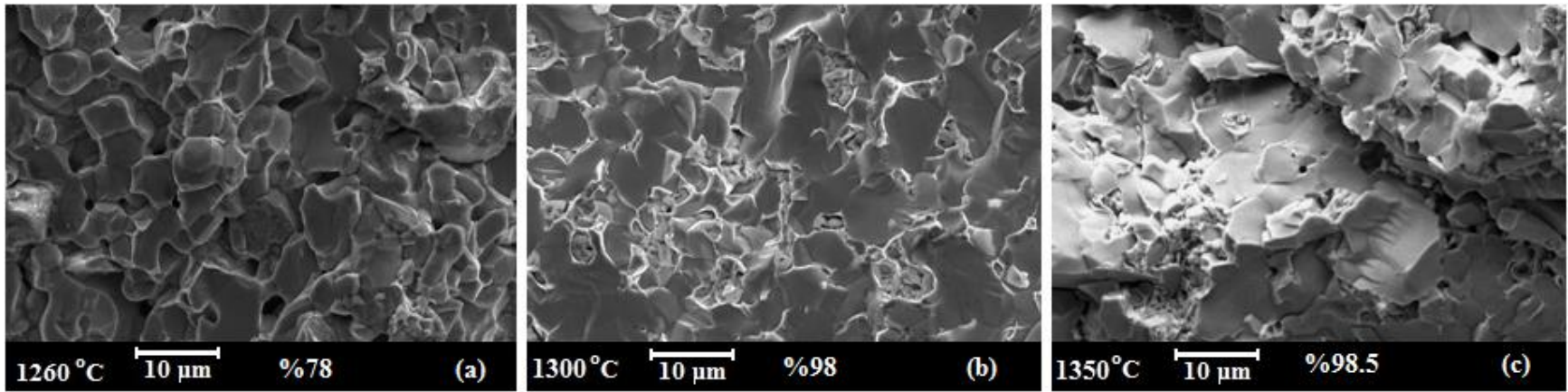
Şekil 5.12(c1) ve (c2)'de 1400°C 'de sinterlenmiş 73C2Z3 kodlu sermetlerin kırılma yüzeylerinin küçük ve büyük büyütme görüntüleri yer almaktadır. Mukavemet ve kırılma tokluğundaki değerlerde belirgin düşüşler görülmesine karşın, gerek karbür fazın ve zirkonyanın içsel sertliklerinden gerekse zirkonyanın etkileştiği ve diğer fazların içinde çözündüğü metal fazın sertliğinin de bir miktar artması ile birlikte 73C2Z3 sermetlerde 1400°C 'de engellenmiş yoğunlaşma ile tüm mekanik özelliklerde düşüş görülmüştür. Kırılma tokluğundaki düşüşün devam etmesinin hem tanelerin daha da büyümesinden hem de yoğunluktaki düşüşten kaynaklandığı söylenebilir.



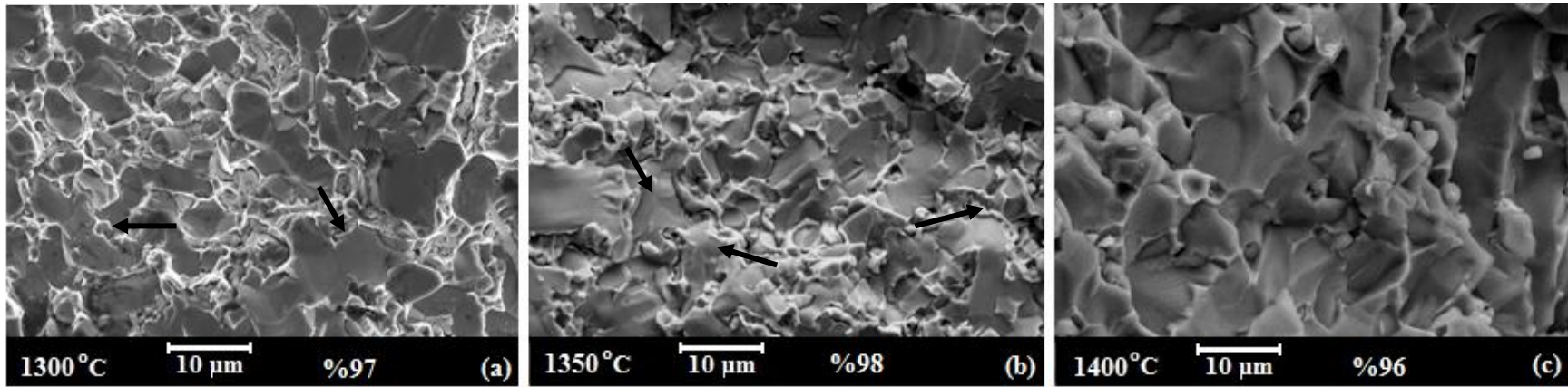
Şekil 5.12. Ağırlıkça %2 3Y-TZP (73C2Z3) katkılı sermet kompozisyonlarının a) 1300°C, b) 1350°C, c) 1400°C’de sinterlenip mukavemet ve/veya kırılma tokluğu deneyleri yapılmış numunelerin SEM-SEI modunda alınmış görüntüleri.

Şekil 5.13’de 71C4Z3 kodlu sermet kompozisyonunun sırasıyla 1260°C, 1300°C ve 1350°C’de sinterlenmesi ile elde edilmiş numunelere ait SEM-SEI kırılma yüzey görüntüleri görülmektedir. 1260°C’de düşük yoğunluktan dolayı bu kompozisyondaki yüzey görüntüsü 73C2Z3’ün Şekil 5.12(a1) kırılma yüzeyine benzer bir görünüm sergilediği görülmüştür. %78 göreceli yoğunluğa sahip numune gözenekli yapısı nedeni ile gerek elastik modül ve mukavemet gerekse sertlik ve tokluk bakımından da diğer numunelerle benzer değerlerdedir. 1300°C’de teorik yoğunluğa yaklaşan bu sistemde taneler nispeten küçük ve eşeksensli, zirkonya katkı tozları tane aralarında ve sıvı faz ceplerinde yine nano boyutlarda kalmış, bu da özellikle toklukta ortalama $10,1 \pm 0,5$ MPa· $\sqrt{m}$ gibi göreceli yüksek bir değere ulaşılmasını sağlamıştır. Şekilden de görüldüğü üzere, 1350°C’de aşırı tane büyümesi ile kırılma tokluğu değerleri $8,6$ MPa· $\sqrt{m}$ ’ye gerilemiş, buna karşın benzer mukavemet değerleri görülmesi ile numunenin çatlak boyuna duyarlılığının arttığı belirlenmiştir.

Teorik yoğunluk civarına erişen, hem karbür tane büyüklüğü hem de katkı toz boyutu ve oranı belli sınırlar içinde kalan numunelerde tokluk değerleri daima yüksek bulunmuştur. Şekil 5.2 ve Tablo 5.1’de de görüldüğü üzere, katkı oranının %2-3 aralığında ve zirkonya katkı toz boyutunun da artan sıcaklık sebebi ile bir miktar artış göstererek 100 nm-500 nm civarlarında elde edilmesi ile yoğunlukta teorik yoğunluklara erişilmektedir. Bu oranlarda sıvı faz içerisinde çözünen ve çökelen tozların miktarları birbirine yakın olduğu durumlarda kırılma tokluğunda %18’e varan bir artış gözlenmiştir.



Şekil 5.13. a) 1260°C, b) 1300 °C, c) 1350 °C’de sinterlenmiş 71C4Z3 kodlu sermetin SEM-SEI kırılma yüzeyi görüntüleri.



Şekil 5.14. a) 1300°C, b) 1350 °C, c) 1400 °C’de sinterlenmiş 67C8Z3 kodlu sermetin SEM-SEI kırılma yüzeyi görüntüleri.

Şekil 5.14 67C8Z3 kodlu sermetin yoğunlaştığı sıcaklıklardaki kırılma yüzey görüntülerini göstermektedir. Buna göre 1300°C’de (a) %97 yoğunlaşan sistemde daha eşeksenli büyümüş taneler görülmektedir. Ayrıca yapıda metal faz homojen dağılmış, bununla beraber tetragonal zirkonya tozlarının da sıvı fazı takip eden şekilde homojen dağıldığı düşünülmektedir. Nispeten küçük karbür taneleri daha fazla tane sınırı alanı ortaya çıkarmış ve mukavemet değerlerinin de 700 MPa’nın üzerinde görülmesini sağlamıştır. 1350°C (b) ve 1400°C’de (c) sinterlenmiş tetragonal zirkonya katkılı kompozisyonlarda ise aşırı tane büyümesi oklarla işaret edildiği gibi sürmüş, hatta 1400°C’de bazı tanelerin etrafındaki daha küçük taneleri harcayarak hem uzunlamasına hem de genişlemesine büyüdüğü, bu esnada da 3Y-TZP tozlarının topaklanarak daha da büyüdüğü görülmüştür. Taneler arasında görülen açık renkli bölgelerin EDS ile nikel olduğu belirlenmiş, fakat nikelin tokluğa katkısının, tane sınır alanları azaldığından ve büyük tanelere giren çatlakların daha az enerji ile uzun mesafeler kat etmesinden dolayı azaldığı sonucu çıkarılabilir.

Son mekanik özellik olarak test edilen, hareketli tabla üzerinde bilye metoduyla aşınma özelliklerine ise katkısız ve katkılı sermetlerle birlikte son bölümde değinilecektir.

6. KÜBİK ZİRKONYA (8Y-Z) KATKILI SERMETLER

6.1. 8Y-Z Katkılı Sermetlerin Sinterlenmesi

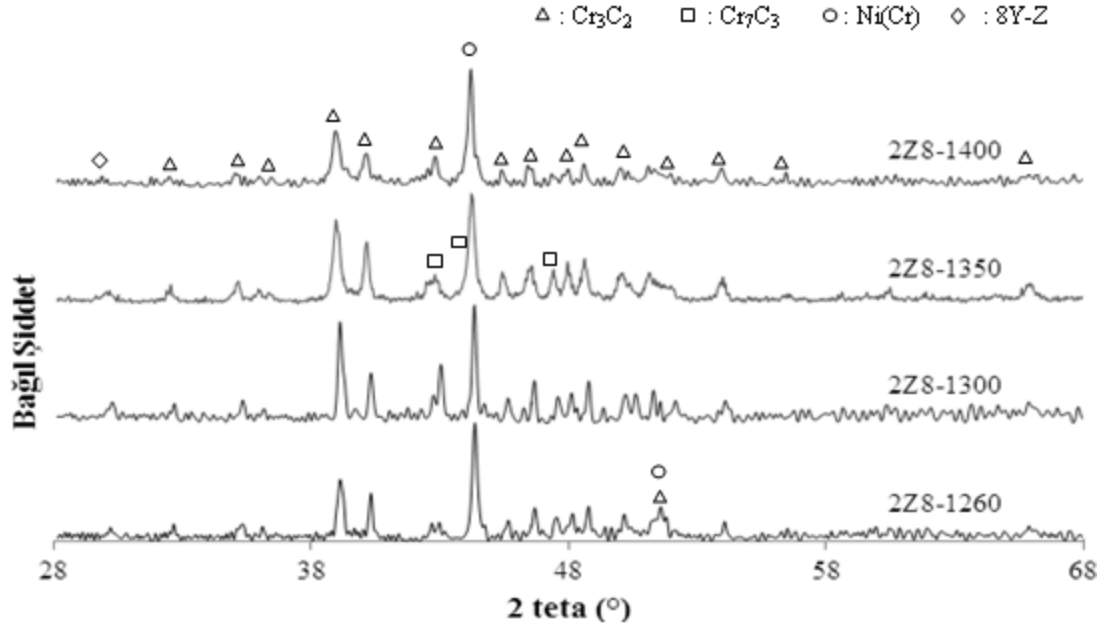
Bu bölümde ise ağırlıkça %2, %4 ve %8 8Y-Z katkılanan, %75 ağırlıkça orandan geriye kalan miktarı Cr_3C_2 içeren ve ağırlıkça %25 Ni(Cr) metal bağlayıcı miktarı sabit tutulan katkılı sermetlerin sinterlenme davranışları, mikroyapıları ve mekanik özelliklerine değinilecektir.

Toz hazırlama işlemlerinden geçirilerek, diğer tozlarla tartılan laboratuvarımızda sentezlenmiş kübik ZrO_2 (8Y-Z), yine önce karıştırma değirmenlemesi, kurutma, kalıplama ve presleme işlemlerinden geçirilerek, CIP yapılarak belirli bir yaş mukavemet kazandırılıp numune kompaktları elde edilmiştir. Sinterleme işlemi yine tüm kompozisyonlarda olduğu gibi, karşılaştırma yapılabilmesi için dört sıcaklıkta yapılarak sinterleme kinetiği ve davranışları incelenmiştir. Sinterleme atmosferi olarak argon kullanılmış, ısıtma hızı ve bekleme süresi $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ ve 30 dak olarak sabit tutulmuştur.

6.2. X Işınları Analizi

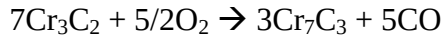
Sinterlenmiş numuneler zımparalanıp kaba parlatma (9 mikron elmas solüsyonla) işleminden geçirildikten sonra X ışınları analizi ile elde edilen fazlar belirlenmeye çalışılmıştır. [73].

Ağırlıkça %2 kübik zirkonya ilave edilmiş sermet kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilmiş XRD deseni Şekil 6.1’de gösterilmiştir. X ışınları deseninde hakim seramik fazın Cr_3C_2 , metal fazın ise bağlayıcı olarak kullanılan Ni(Cr) fazı olduğu görülmektedir.



Şekil 6.1. Ağırlıkça %2 8Y-Z katkılı sermet (73C2Z8) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri

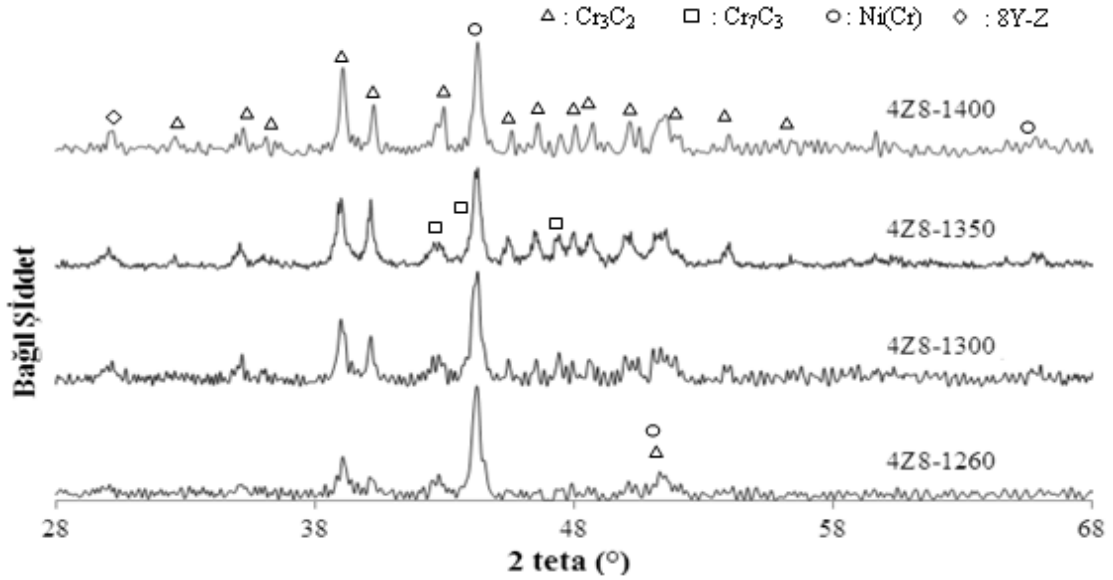
Şekilden, artan sıcaklıkla birlikte $42.5^\circ 2\theta$ 'daki Cr_7C_3 fazının da çözünme yeniden çökme mekanizmasının özelliğinden dolayı oluşma eğiliminde olduğu görülmektedir. Farklı çözünme ve çökme hızlarına sahip Cr ve C atomları sayesinde bu fazın görülmesi kaçınılmazdır. Ayrıca yapıdaki kalıntı oksitler ve ZrO_2 'nin de bir miktar çözünmesi kaynaklı ve ayrıca kromun oksijene ilgisi çok yüksek olduğundan, Cr_7C_3 'ün, Cr_3C_2 'nin birinci oksitlenme ürünü olarak oluşması da beklenebilir. Cr_7C_3 'ün oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir [77].



1350°C ve 1400°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda ise Cr_7C_3 oluşumu hissedilir derecede artmıştır. Nikelin $44.2^\circ 2\theta$ 'daki ana pikinin simetrisinin bozulması, bu pikin sola kayması ve Cr_3C_2 'nin iki ana pikinin şiddetlerinin azalıp genişlemeleri Cr_7C_3 piklerinin varlığını ispatlamaktadır.

Katkı malzemesi olan kübik zirkonya (8Y-Z), bu ağırlıkça yüzde oranında (hacimce $\sim\%2.5$) XRD'nin analiz sınırları altında sadece gürültü seviyesinde kalmıştır,

fakat $30^\circ 2\theta$ 'daki ana pikinin varlığıyla, yapıda bulunduğundan bahsedilebilir. Artan sıcaklıklarla 8Y-Z'nin pik şiddetinin azalması, nikelle reaksiyon vermesine ve/veya çözünmesine bağlanabilir.



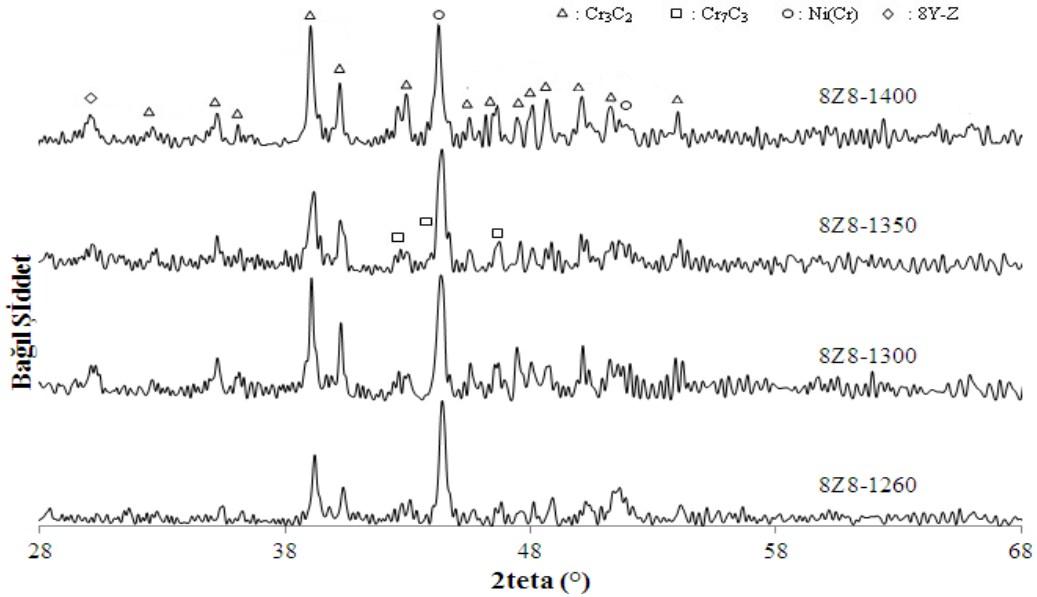
Şekil 6.2. Ağırlıkça %4 8Y-Z katkılı sermet (71C4Z8) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri

Ağırlıkça %4 8Y-Z katkılı sermet kompozisyonunun dört sıcaklıkta sinterlenmesi sonucu elde edilmiş XRD deseni Şekil 6.2.'de gösterilmiştir. Ni yine bağlayıcı faz olarak yapıda etkinliğini sürdürürken, ZrO_2 miktarı artışı ile birlikte oksit miktarında da bir miktar artış olmuştur. Ni-O-Zr etkileşimi ile yapıda farklı fazların görülmesi olasıdır. Ana seramik faz olarak görülen Cr_3C_2 'ye ilaveten malzeme işleme süreçlerinden gelen kalıntı oksitlerden dolayı da Cr_7C_3 'ün oluşumu $1260^\circ C$ 'de başlamıştır. $1300^\circ C$ 'de de baskın seramik faz Cr_3C_2 olmasına rağmen Cr_7C_3 'ün artışı devam etmiş ve $44.2^\circ 2\theta$ 'daki pikin simetrisi her iki yönde de Cr_7C_3 pikleri bulunmasından dolayı bozulmuştur. Artan sıcaklıklarda Cr_7C_3 oluşumu yapıdaki sınırlı oksit miktarı sebebiyle durmuştur.

Ağırlıkça %4 katkılanan kübik zirkonya, hacimce %5 civarında bir katkı miktarı demektir. Bu oran XRD'nin analiz sınırlarında olduğundan $30^\circ 2\theta$ 'daki kübik

zirkonyaya ait ana pik yüksek sıcaklıklarda daha net görülebilmektedir. 1260°C’de daha geniş (pick broadening) görülmesinin sebebi ise hem tozların nano boyutta ve henüz birleşip büyümemiş olması hem de yapıdaki gözeneklerden dolayı zirkonyanın difraksiyon yapamaması olabilir.

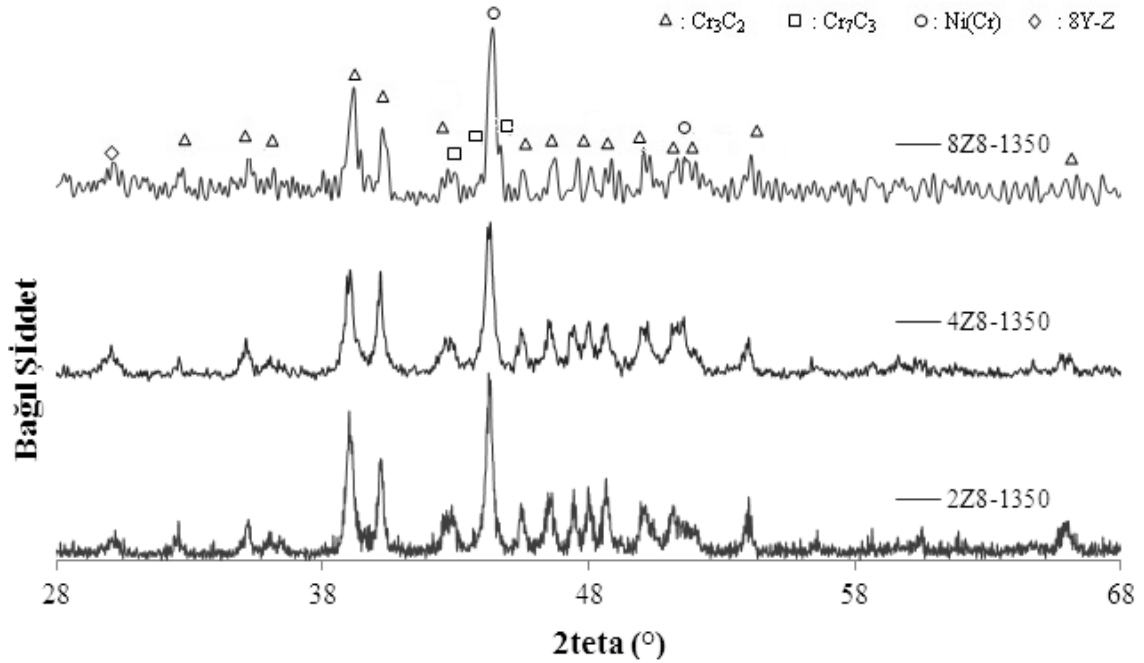
Şekil 6.3’te 67C8Z8 kodlu, ağırlıkça %8 8Y-Z katkılı sermetlerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesinden elde edilmiş XRD desenleri görülmektedir. Artan sıcaklıkla Ni’nin ana piki olan (111) 44,2° (2θ) pikinin sola kayması, metal fazın sistemdeki diğer elementleri (Cr, C gibi) çözdüğünden, latis parametresinin genişlediğini göstermektedir. Bunun yanı sıra Cr_7C_3 oluşumunun da artan sıcaklıkla arttığı, ana Cr_7C_3 piki olan 44,2° (2θ) pikinin, Ni’nin ana 44,5° (2θ) pikinin sol tarafını (shoulder-omuz) asimetrik hale getirdiği görülmektedir. Diğer piklerinin de Cr_3C_2 ’nin ana pikleri olan 39° (2θ) ve 40° (2θ) piklerinin sağ tarafını asimetrik hale getirmesinden, yapıda Cr_7C_3 varlığından bahsetmek mümkündür.



Şekil 6.3. Ağırlıkça %8 8Y-Z katkılı sermet (67C8Z8) numunelerin farklı sıcaklıklardaki sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri

Sistemdeki ZrO_2 ağırlık oranı %8'e ulaştığı için (hacimce %10) zirkonyayı yapıda görmek kolaylaşmıştır. $1260^\circ C$ 'de hiç zirkonya görülememesinin sebebi olarak ise hem %75 civarında göreceli yoğunluğa sahip malzemenin yüzeyindeki boşluklardan ZrO_2 'nin difraksiyon yapamaması hem de zirkonyanın nano boyutta olması olduğu düşünülmektedir. ZrO_2 yerine sistemde baskın olan karbür faz ve tüm fazları çevreleyen metal fazın piklerinin görülmesi daha olasıdır.

Şekil 6.4'te ise $1350^\circ C$ 'de sinterlenmiş ve ağırlıkça %2, %4 ve %8 8Y-Z içeren sermetlerin XRD desenlerinin bir karşılaştırması görülmektedir. Artan ZrO_2 oranı ile yapıda oksit faz miktarındaki belirgin bir artış meydana gelmiştir. Bununla beraber Cr_7C_3 oluşum eğilimi artmıştır.



Şekil 6.4. Üç farklı katkı oranında $1350^\circ C$ 'de sinterlenmiş kübik zirkonya katkılı sermet kompozisyonlarının XRD analiz deseni

Artan ZrO_2 miktarı ile Cr_7C_3 'ün sistemdeki göreceli miktarında da bir miktar artış olmuş, beraberinde Cr_3C_2 'nin ikincil piklerinde yok olma ($66^\circ (2\theta)$) ve/veya şiddetinde azalma görülmüştür. Buna karşın artan ZrO_2 oranıyla, ZrO_2 30° 'deki (2θ)

(111) ana pik şiddetinde herhangi bir artış gözlenmemiştir. Bunun sebebinin ise, artan oranlarda ZrO_2 'nin $Ni(Cr)$ matrisle reaksiyona girip, bir reaksiyon ürünü oluşturması ($Ni_xO_{1-x}Zr_yO_{2-y}$) [11, 12], toz işlemeden gelen yüzey oksijeninin Cr_7C_3 oluşumu için harcandığı, reaksiyon sonunda oluşan CO ve/veya CO_2 'nin ise yapıdan sıvı faz sayesinde uzaklaştırıldığına inanılmaktadır [77, 80].

6.3. 8Y-Z Katkılı Sermetlerin SEM ile Yüzey Görüntülemesi

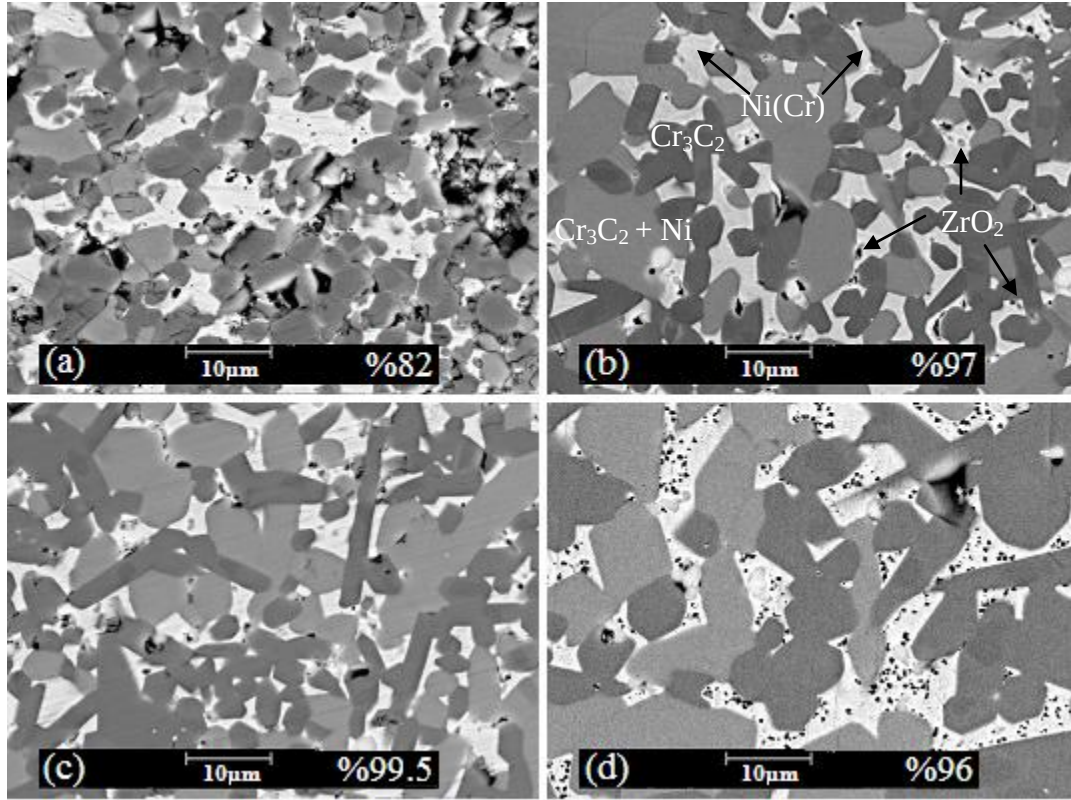
Numunelerin X ışınları analizinin ardından numunelerdeki faz oluşumlarını ve yüzey özelliklerini belirlemek amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey incelemesi yapılmıştır.

Şekil 6.5'de dört farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve devamındaki şekillerde de bu görüntülerdeki bölgelerden elde edilmiş enerji dağılımlı spektrometre analizleri görülmektedir.

Şekil 6.5a'da $1260^\circ C$ 'de 30 dak süre ile sinterlenmiş numunenin SEM yüzey fotoğrafı görülmektedir. Metal bağlayıcı fazın, ZrO_2 ile yaptığı ötektik sonucu ergimesi ve/veya viskozitesinin düşmesi ile karbür taneleri arasında bağlayıcı faz olarak davrandığı görülmektedir. Çözünme-yeniden çökme mekanizması ile sıvı fazdan büyüyen taneler yapıda bulunmakta fakat tanelerin birbirlerine değerek (faceted) büyüdüğü bölgelerde metal fazın üç boyutlu ağ yapısının henüz kurulamadığı ve gözeneklerin doldurulmadığı görülmektedir. Seramik tane sınırlarında ve tane aralarında, yaş şekillendirmeden kalan büyük ve şekilsiz, açık gözenekler yer almaktadır. Oluşan sıvı fazda çok küçük noktalar şeklinde fark edilen taşınan gözeneklerden de anlaşıldığı üzere, sistemdeki çözünmeyen gazlar, sıvı faz sayesinde yoğunlaşmaya katkı sağlamak üzere uzaklaştırılarak sistemden dışarı atılmaktadır.

Göreceli yoğunluk bu sıcaklıkta 73C2Z8 kodlu sermette %82 (ölçülen yoğunluk: 5.7 g/cm^3) civarında bulunmuştur. Ortalama tane boyutu, başlangıç toz boyutuna

benzerdir (2-3 μm), fakat yapıda sıvı fazdan dolayı göreceli olarak hızlı büyümüş taneler de bulunmaktadır.



Şekil 6.5. a)1260°C, b)1300°C, c)1350°C, d)1400°C’de sinterlenmiş 73C2Z8 kodlu numunelerin SEM geri saçınımlı elektron incelemesi (BEC) modunda yüzey fotoları (her fotoğrafın sağ alt köşesinde o sıcaklıktaki sinterlemeden elde edilen göreceli yoğunluk belirtilmiştir).

Şekil 6.5b’de 1300°C’de 30 dak süre ile sinterlenmiş numunelerin SEM-BEC modunda alınmış yüzey fotoğrafı görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla metal bağlayıcı fazın viskozitesi aniden düşmüş, sinterleme için itici güç olan tane sınırını azaltma eğilimiyle, malzemede hızlı bir yoğunlaşma gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde ortalama göreceli yoğunluk $97 \pm 0,5$ değerindedir. Sıvı faz, sinterlemeye bu kadar hızlı katkı sağlaması ile bazı tanelerin sıvı içinde izole halde kalmasına ve tane şekil yerleşmesi ile ortalama tane boyutunun artmasına engel olmuştur.

Karbür taneleri anizotropik büyüme eğiliminde olduklarından ve sıvı fazda rahat hareket edebildiklerinden, başka bir tane ile karşılaştıklarında uygun şekilde bir araya

gelerek daha da büyük/anizotropik taneler oluşturma eğilimindedirler. Tane boyutu, SEM görüntüsünden tane sayımı metodu ile hesaplanıp, ortalaması alınmış, ayrıca tanelerin anizotropik büyümesini derecelendirmek için narinlik oranı hesaplaması da boy/en oranı ölçülerek yapılmış, sonuçlar Tablo 6.1’de verilmiştir. 1300°C’de sinterlenen 73C2Z8 sermet numunelerde ortalama tane boyutu 5,6 μm , en büyük ve en küçük taneler ise 14,8 μm ve 3,1 μm olarak bulunmuştur. Ortalama narinlik oranı (boy/en) ise 1,6 olarak bulunmuştur. En büyük ve en küçük narinlik oranları ise 4,1 ve 1 olarak hesaplanmıştır.

Gözenekler daha çok ZrO_2 ’nin yoğun olduğu bölgelerde görülmüştür. Bunun sebebinin de ZrO_2 ’nin sinterlenme-yoğunlaşma esnasında ve soğuma sırasında nikel ve karbür fazdan daha çok çekerek etrafında boşluk bırakması olduğu düşünülmektedir. Zirkonya öbekleri şeklinde kümelenen zirkonya nano tozlar, kendi içlerinde sinterlenerek bazı bölgelerde nikel bağlayıcı fazdan bazı bölgelerde ise tane sınırlarında öbeklendiği karbür fazdan ayrılma şeklinde gözenek oluşumuna sebep olmuşlardır. Zirkonyanın sinterlenerek kendi iç bölgesinde boşluklar bıraktığı, soğuma sırasında ise metal faz akıcılığını yitirdiği için de oraya akmasını engellediği alanlardan doğan gözenekler de mevcuttur.

Altıgen benzeri karbür tanelerinin keskin köşelere sahip olmaları, sıvı fazın karbür fazın etrafını tamamen sararak diğer tanelerle olan temasını kesmesi böylece yüksek stres bölgelerini engellemesi ile mümkündür. Bu durum aynı zamanda taneler arasındaki dihedral açının ve ıslatma açısının düşmesi ile mümkündür. Bölüm 2’de de tartışıldığı üzere dihedral açı iki tane arasındaki boyun oluşumu ve bu taneler arasına bir sıvı faz girebilme ihtimalini belirleyen açıdır. Açı ne kadar küçülürse araya bir sıvı fazın girmesi de o kadar kolay olmaktadır, çünkü taneler birbirlerinden ayrılma eğilimindedirler. Islatma açısı ise bir sıvının bir katıyı ne kadar ıslattığı yani reaksiyona girme eğilimini belirler. Düşük ıslatma açısı, sıvının katı üzerine iyi yayıldığı ve reaksiyona girme eğiliminin yüksek olduğunun göstergesidir. Bu tanelerde çözünme-yeniden çökme mekanizması, tane sınırı difüzyonundan daha etkindir ve katı hal sinterlemeye geçmeden hızlı bir yoğunlaşma sağlamak için yeterlidir. Bu tanelerin

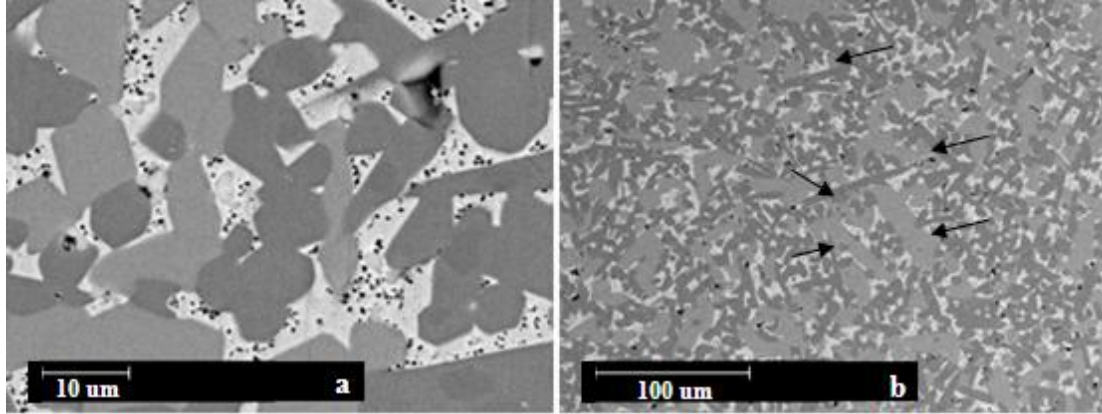
büyümesi sadece başka bölgelerden taşınan malzeme ile sağlanabilmekte, bu da tanelerin eş eksenli büyümesine neden olmaktadır. Tanelerin birbirine değdiği bölgelerde ise farklı kontrasta sahip, yani farklı atom yoğunluğunda ve element miktarlarına sahip, XRD’ de görülen Cr_7C_3 , $\text{Ni}+\text{Cr}_3\text{C}_2$ gibi birleşik faz oluşumları göze çarpmaktadır.

Şekil 6.5c’de 1350°C ’de 30 dak sinterlenmiş 73C2Z8 kodlu sermet kompozisyonunun SEM-BEC yüzey fotoğrafı görülmektedir. 1350°C ’de viskozitenin daha da düşmesi ile sıvı bağlayıcı faz sayesinde, yine kapiler etki ile boşluklar doldurulup gözeneklerin elimine edilmesine devam edilmiştir. Yoğunluk bu aşamada teorik yoğunluğa çok yakın hesaplanmıştır, fakat ölçümde kapalı gözenekler hesaba katılamadığı için %0,5’lik bir yanılma payı vardır. Bu sıcaklıkta göreceli yoğunlukların %99,5 seviyesinde olduğu hesaplanmıştır. Sıvı fazdan büyüyen karbür taneleri, birbirilerine daha çok temas ederek daha büyük tane sınırı alanları oluşturmuşlardır.

Tablo 6.1’de tane ölçüm verilerine göre, 1350°C ’de sinterlenen numunelerde ortalama tane boyutu $6,7\ \mu\text{m}$, en büyük ve en küçük taneler ise $22\ \mu\text{m}$ ve $3,3\ \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Ortalama narinlik oranı (boy/en) ise 1,86 olarak bulunmuştur. En büyük ve en küçük narinlik oranları ise 8,8 ve 1,1 olarak hesaplanmıştır. Anlaşılabacağı üzere, 1350°C ’de sinterlenen numunelerde ortalama tane boyutu ve tanelerin narinlik oranında (grain aspect ratio) %20’lik bir artış gözlenmiştir. En büyük narinlik oranlarında ise 4,1’den 8,8’e yani iki katından daha fazla bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu farklılığın ortorombik karbür tanelerinin boyuna uzama ile büyüme eğiliminde olmalarından ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bunu destekler biçimde en büyük tane boyutlarında da $14,8\ \mu\text{m}$ ’den $22\ \mu\text{m}$ ’ye artış söz konusudur.

Şekil 6.5d’de ise 1400°C ’de sinterlenmiş 73C2Z8 kodlu sermetin SEM-BEC görüntüsü bulunmaktadır. Engellenmiş yoğunluktan dolayı göreceli yoğunluk %96 olarak ölçülmüştür. Sıvı fazdan aşırı büyümüş karbür taneleri, metal faz içerisinde siyah noktalar olarak görülen kabarcık şeklindeki oluşumlar yoğunluğun düşmesine sebep olmuştur. Sıvı fazın taneler etrafındaki ıslatma karakteristiği çok değişmemesine rağmen

tanelerin aşırı büyümesi sonucu birbirine değme bölgeleri oluşturdukları ve büyümeye devam ettikleri görülmektedir. Sıvı faz içerisinde ve karbür tane sınırlarında aglomere olmuş ve yoğunlaşmış zirkonya topakları da bulunmaktadır. Küçük siyah noktalar şeklinde görülen gözenek şeklindeki kabarcıkların oksijenin reaksiyona girmesiyle ortaya çıkan ve elimine edilemeyerek dışarı taşınan CO ve/veya CO₂ gaz kabarcıkları oldukları düşünülmektedir.



Şekil 6.6. 1400°C’de sinterlenmiş 73C2Z8 sermet numunenin a) düşük ve b) yüksek büyütme SEM-BEC görüntüleri.

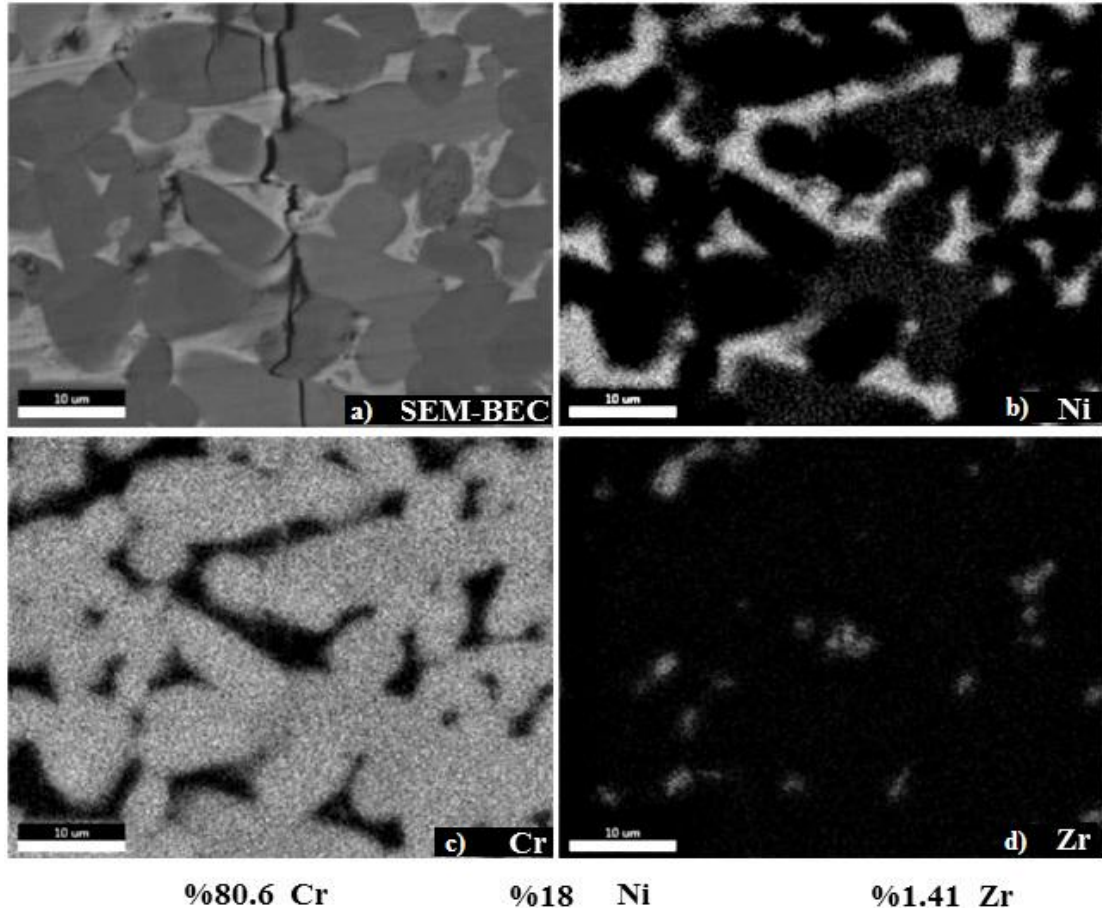
1400°C’de sinterlenmiş sermette daha büyük karbür taneleri yapıda görülmüş ve bunların mekanik özellikleri olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Bu görüntünün yetersiz kaldığı düşünülmüş ve Şekil 6.6.’da 73C2Z8 kodlu sermetlerin 1400°C’de sinterlenmesiyle elde edilen aşırı uzamış ve büyümüş karbür taneleri görülmektedir. Ok işaretiyle gösterilen taneler yapıda farklı gerilim yoğunlaşması bölgeleri oluşturmaktadır. Rastgele yönlenmiş şekilde fakat anizotropik olarak büyümüş karbür tanelerinin birbirine değme ihtimalini arttırmış ve çatlak ilerlemesinin daha kolay olmasına sebep olmuştur.

Tablo 6.1. 8Y-Z katkılı sermetlerin yoğunlaştığı sıcaklıklarda yapılan tane sayımı sonuçları.

73C2Z8			71C4Z8		67C8Z8	
Sıcaklık (°C)	Ortalama Tane Boyutu, μm (max)	Ortalama Narinlik Oranı (max)	Ortalama Tane Boyutu, μm (max)	Ortalama Narinlik Oranı (max)	Ortalama Tane Boyutu, μm (max)	Ortalama Narinlik Oranı (max)
1300	5,6 (14,8)	1,6 (4,1)	5,3 (15,4)	1,5 (4,4)	5,5 (16,7)	1,6 (3,9)
1350	6,7 (22)	1,9 (8,8)	7,4 (29,3)	2 (4,7)	7,2 (23,7)	1,9 (3,95)

Şekil 6.7’de sermet numuneye yapılan EDS incelemesinde üç farklı faz görülmüştür. Metal bağlayıcı faz nikel, sarı ile gösterilmiştir. Numunede üç boyutlu ağ yapısına sahip matris fazıdır ve bu sayede karbür taneleri bir arada tutmaktadır. Ni içerisinde çözünmüş Cr ve/veya Cr-C fazları ile Zr element ve bileşiklerinden dolayı Ni içerisinde ağırlıkça %20 Cr ve %3-5 Zr olduğu EDS analizinde görülmüştür. Ana seramik faz olarak, beyaz (açık gri) renkte Cr elementinin yoğun görüldüğü yerlerde Cr_3C_2 ve/veya Cr_7C_3 fazı olduğu öngörülmüştür.

İki tür yoğun Cr içeren bölgeye rastlanmıştır. Bunlardan birincisinde SEM görüntüsünde koyu gri görünen bölgelerde %1-3 ağırlıkça Ni görülmüş, açık gri bölgelerde ise Cr içerisinde %15 Ni ve %1 civarında Zr elementine rastlanmıştır. Ayrıca beyaz ile gösterilmiş Ni-EDS analizinde de beyaz rengin az yoğun olduğu bölgelerde Cr fazlarının bulunduğu, bunun da karbür fazında Ni olmasından ileri geldiği söylenebilir. Böylece, açık gri karbür fazın Ni çözündürüp, Ni içerisinde çözünmüş Zr’yi de yapıda bulundurduğu sonucu çıkarılabilir. Bu tür karbür bir yapı, Ni’yi içerisinde oda sıcaklığında bile çözdüğü bilinen Cr_7C_3 fazı olduğuna inanılmaktadır [81]. Daha önce de belirtildiği gibi SEM-BEC incelemelerinde daha açık renkte görülen faz, daima daha yüksek atom yoğunluğuna yani daha fazla geri saçınımına uğrayan fazdır. Bu nedenledir ki, bu bölgedeki SEM incelemelerinde nikelce yoğun fazlar ($\sim 8,5 \text{ g/cm}^3$) en açık renk olarak görülürken, Cr_3C_2 ’ce yoğun fazlar ($6,8-7,1 \text{ g/cm}^3$) daha gri ve ikisinin karışımı şeklindeki fazlar ise ($7,5-7,9 \text{ g/cm}^3$) açık gri görülmektedir.



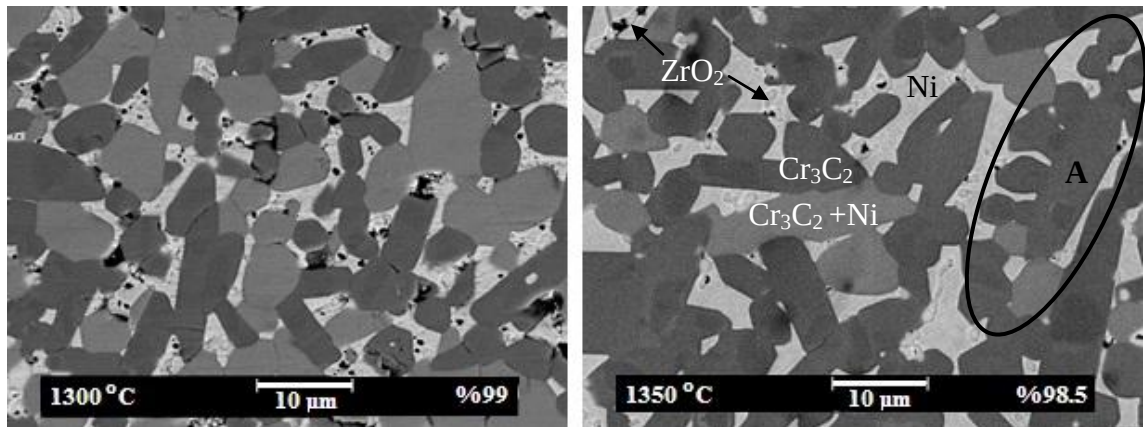
Şekil 6.7. 73C2Z8 kodlu 1300°C’de sinterlenmiş bir sermet numunenin sertlik deneyi sonucu oluşan çatlağının, a) SEM-BEC görüntüsü ve bu bölgeden alınmış b) Ni, c) Cr ve d) Zr için elementel EDS analizi (ağ.%).

Şekil 6.8’de ağırlıkça %4 8Y-Z katkılı (71C4Z8) sermet kompozisyonunun en yoğun olduğu iki sıcaklıktaki SEM-BEC görüntüleri yer almaktadır. Soldaki resim 1300°C’de sinterlenmiş numuneyi gösterirken, sağdaki resimde 1350°C’de sinterlenmiş numune görülmektedir. Numunelerin ortalama göreceli yoğunlukları sırası ile %99 ±0,5 ve %98,5 ±0,5 olarak görüntülerde de belirtilmiştir.

1300°C’de, karbür tanelerin boyutlarının ve narinlik oranlarının 1350°C’de sinterlenmiş numuneye göre daha küçük olduğu görülmektedir. Bununla beraber ağırlıkça %4 oranında 8Y-Z parçacıklarının (topaklarının) boyutlarının da 1300°C’de daha küçük ve dağılımının daha homojen olduğu söylenebilir. Aniden artan sıvı fazda dihedral açı ve ıslatma açısı birden düşmüş ve yapıdaki karbür taneleri izole halde

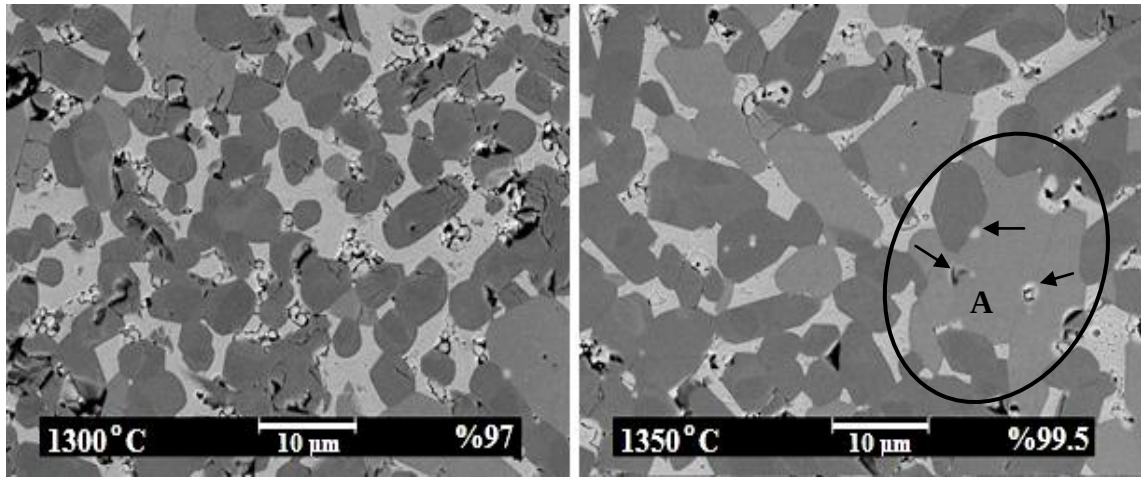
kalmıştır. Yapıda karbür tanelerinin altıgen benzeri olarak sıvı fazda kalması hem dihedral açının düşük yani tanelerin arasına sıvı fazın rahatlıkla girdiğinin hem de ıslatma açısının düşük yani sıvının karbür fazları yeterince düşük açıda ıslatarak reaksiyona girme eğiliminin arttığının göstergesidir.

Artan sıcaklıkla gerek tane boyutu gerekse narinlik oranında bir artış ve beraberinde 8Y-Z tanelerinde de kendi içlerinde yoğunlaşmaları ve sıvı fazda daha hızlı taşınabilmelerinden dolayı boyutlarında artışla birlikte homojen dağılımın da azaldığı görülmüştür. Tablo 6.1'den görüldüğü gibi, 1300°C'de ortalama tane boyutu 5,3 μm ve en büyük tane boyutu 15,4 μm olarak bulunmuştur. Ortalama narinlik oranının ise 1,5 ve en yüksek narinlik oranı ise 4,4 olduğu tespit edilmiştir. 1350°C'de ise ortalama tane boyutu 7,4 μm ve en büyük tane boyutu 29,3 μm bulunmuş, ortalama narinlik oranı 2 ve en yüksek narinlik oranı da 4,7 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.8. 71C4Z8 kodlu sermet numunelerin 1300°C ve 1350°C'de 30 dak sinterlenmelerinden alınan SEM-BEC görüntüleri (Sinterleme sıcaklıkları resimlerin solunda, elde edilen yoğunluklar ise sağ tarafında bulunmaktadır).

Şekil 6.9'da ağırlıkça %8 8Y-Z oranında kübik zirkonya katkılı (67C8Z8) sermet kompozisyonun en yoğun oldukları iki sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerinden alınan SEM-BEC görüntüleri yer almaktadır. Soldaki resim 1300°C'de sinterlenmiş numuneyi gösterirken, sağdaki resimde 1350°C'de sinterlenmiş numune görülmektedir. Numunelerin ortalama göreceli yoğunlukları sırası ile $97 \pm 0,5$ ve $99,5 \pm 0,5$ olarak görüntülerde de belirtilmiştir.



Şekil 6.9. 67C8Z8 kodlu sermet numunelerin 1300°C ve 1350°C’de 30 dak sinterlenmelerinden alınan SEM-BEC görüntüleri (Dairenin içinde soldaki ok bir gözeneği, sağdaki ok bir zirkonya parçacığı ve üstteki ok ise Ni adacığını göstermektedir).

1300°C’de, karbür tanelerin boyutlarının ve narinlik oranlarının 1350°C’de sinterlenmiş numuneye göre çok daha küçük olduğu görülmektedir. Tablo 6.1’de verildiği üzere, 1300°C’de ortalama tane boyutu 5,5 µm ve en büyük tane boyutu 16,7 µm ölçülmüştür. Ortalama narinlik oranı 1,6 ve en yüksek narinlik oranı ise 3,9 olarak belirlenmiştir. Bununla beraber ağırlıkça %8 oranında 8Y-Z parçacıkların topaklarının boyutlarının da 1300°C’de daha küçük ve dağılımının daha homojen olduğu söylenebilir. Artan sıcaklıkla tane boyutu ve narinlik oranında artış görülmüştür. 1350°C’de ortalama tane boyutu 7,2 µm ve en büyük tane boyutu 23,7 µm’dir. Ortalama narinlik oranı ise 1,9’a yükselmiş, en yüksek narinlik oranı 3,95 olarak ölçülmüştür.

Gerek ortalama tane boyutları ve en büyük tane boyutları, gerekse ortalama narinlik oranı artışı 1350°C’de daha etkin biçimde görülmektedir. Bunun sebebinin de 8Y-Z tanelerinin kendi içlerinde yoğunlaşmaları ve sıvı fazda daha hızlı taşınabilmelerinden dolayı hem kendi boyutlarında artışla hem de karbür tanelerinin büyümesi ile birlikte homojen dağılımın azalması olduğu düşünülmektedir. Çünkü 8Y-Z homojen dağılımda 1300°C’de görüldüğü üzere, karbür fazın büyümesini engelleyici görev yapmaktadır. 8Y-Z topaklarının birleşip yoğunlaşması ile sağdaki resimde elipsle gösterilen (A) bazı Cr_3C_2 taneleri aşırı büyüme tetikleyen yüksek sıcaklık ve sıvı faz

ile kendinden küçük komşu taneleri kendilerine katarak (harcayarak) büyüme göstermektedir. Ayrıca artan 8Y-Z miktarı ile sıvı fazın Cr-C ve Ni-Zr-O'nun reaksiyona girme ihtimali ve miktarının artmasından dolayı da büyüme eğiliminde oldukları söylenebilir. Hatta görüldüğü üzere, A tanesi o kadar hızlı büyümüştür ki, ok işaretleriyle gösterildiği gibi yeni oluşan düzensiz şekilli tane içerisinde bir gözenek, bir 8Y-Z parçacığı ve bir miktar sıvı faz hapsolmuştur. Sinterleme devam etseydi, elipsin alt ve üst kısmında da belirgin şekilde görüldüğü gibi yine sıvı fazın ve ZrO_2 parçacıklarının hapsolacağı, diğer tanelerle birleşmenin devam edeceği ve tanenin daha da büyüyeceği düşünülmektedir.

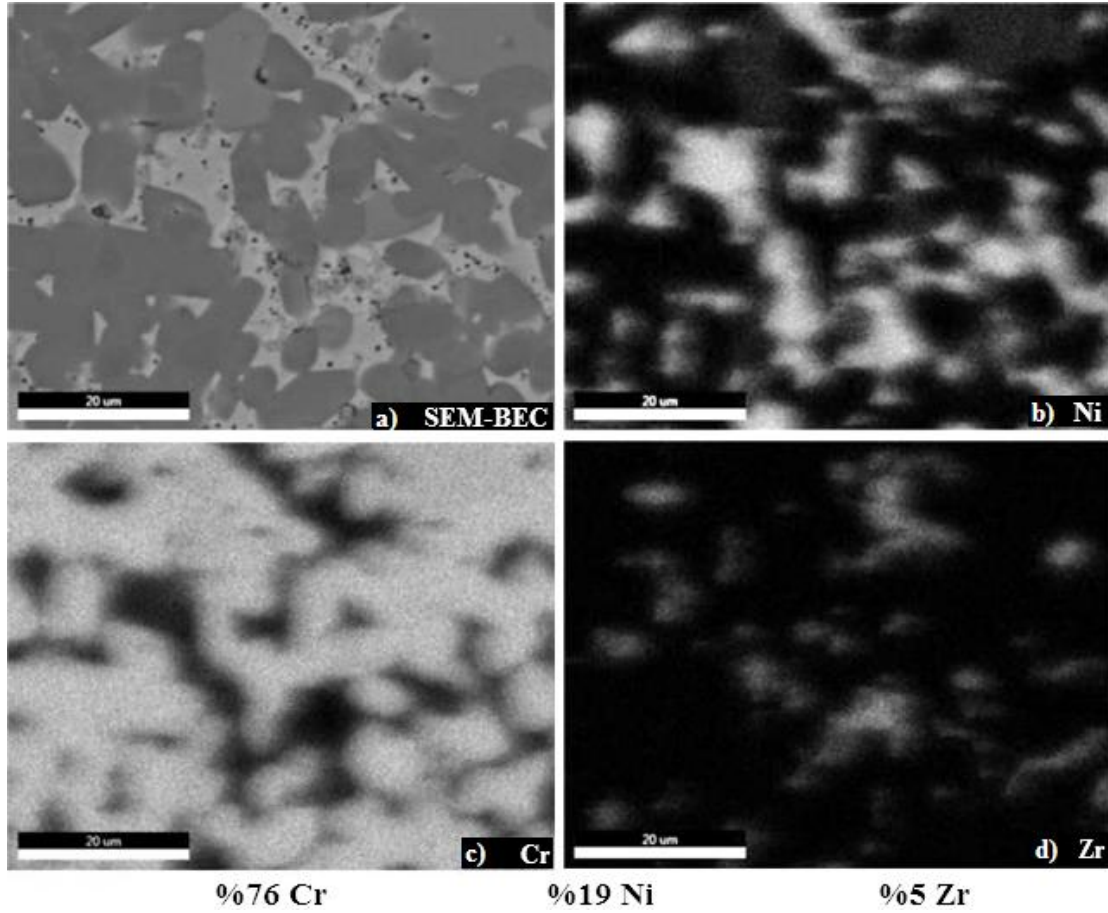
Kübik zirkonya katkısında XRD'de de belirtildiği gibi yüksek 8Y-Z oranlarında ve yüksek sıcaklıkta yapılan sinterlemeler sonucunda da 67C8Z8 katkılı sermet kompozisyonunda %5 civarında 8Y-Z görüldüğü belirlenmiştir. Kalan katkının metal fazla reaksiyona girdiği ve/veya çözünerek kaldığı düşünülmüş ve 1350°C'deki görüntülere hacimsel sayım yapılarak belirlenmiştir. Tablo 6.2'de hesaplanmış ve ölçülmüş hacimsel oranları verilmiştir.

Tablo 6.2. 1350°C'de sinterlenmiş 8Y-Z katkılı sermetlere SEM-BEC görüntülerinden doğrusal kesişim (lineer intercept) metodu ile yapılan % hacimsel oran sayım sonuçları.

Numune Kodu	Hesaplanmış hacimsel % 8Y-Z	Ölçülmüş hacimsel % 8Y-Z
73C2Z8	2,5	1,1
71C4Z8	4,9	2,7
67C8Z8	9,7	3,9

Şekil 6.10'da 67C8Z8 kodlu bir sermet numunenin SEM-BEC modda alınmış görüntüsü ve bu bölgeden alınmış EDS analizinin sonuçları görülmektedir. Bu şekildeki SEM-BEC görüntüsünde, Şekil 6.5'de de bahsedildiği gibi 1400°C'ye yükselen sinterleme sıcaklığı ile Cr_7C_3 oluşumu eğilimi daha da artmakta, çözünmeyen CO

ve/veya CO₂ gazının taşınması esnasında yapıda şişme meydana gelmektedir. Görüldüğü üzere, Ni, Cr'nin olmadığı yerlerde yoğun olarak görülmekte hatta Cr'nin yoğun olduğu bölgelerin sınırlarında da Ni hala yoğun bir şekilde görülmektedir. Bu oluşum Ni ile Cr fazları arasındaki etkileşimle ilgili bir fikir vermesi açısından önemlidir [79]. Bundan başka Zr fazlarının (ZrO₂) gerek sıvı fazda taşınım, gerekse çözünme yeniden çökelme mekanizmaları ile aglomere olup daha da büyüdüğü ve faz miktarının XRD sonuçlarında da belirtildiği üzere %5 civarında kaldığı gözlemlenmiştir [80]. Bu sıcaklıkta ZrO₂ topaklanmış tane boyutunun (cluster size) 5 µm ve üzeri olduğu görülmektedir.



Şekil 6.10. 67C8Z8 kodlu 1400°C’de sinterlenmiş bir sermet numunenin, a) SEM-BEC yüzey görüntüsü ve bu bölgeden alınmış, b) Ni, c) Cr ve d) Zr için elementel EDS analizi (ağ.%).

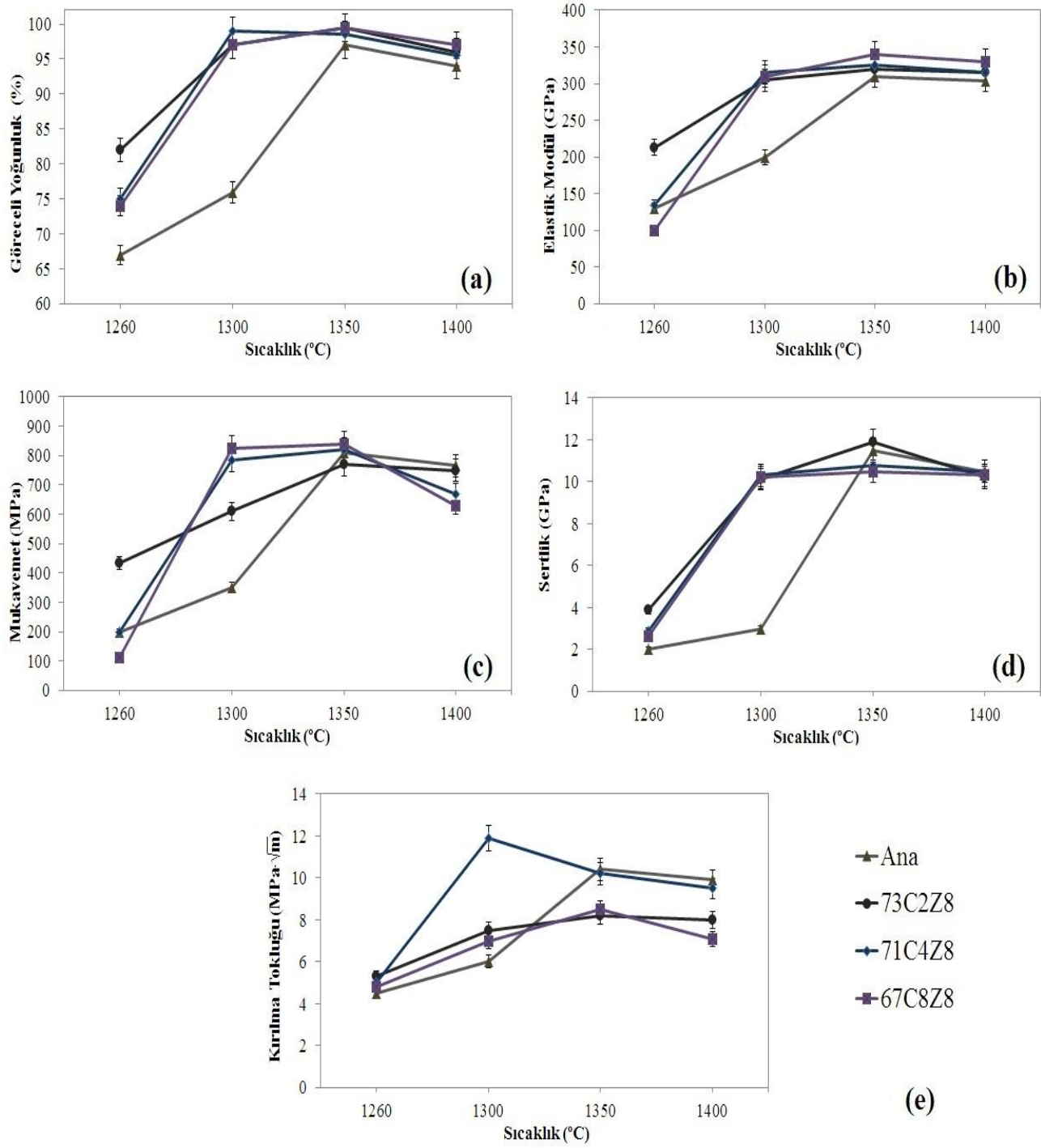
Küçük gözeneklerin içindeki gazın kısmi basıncı, yeni oluşan büyük gözenekten daha fazla olduğundan, büyük gözeneklerin yok edilmesi daha zordur. Bu nedenle 1400°C’de sinterlenmiş numunelerde sıvı fazda çözünme-yeniden çökelme ile farklı hızlarda taşınan Cr-C fazlarından C ve reaksiyona girmiş ZrO_2 ’nin oksijeninin oluşturduğu CO/CO₂’nin yapıda çözünmemesi ve tamamen uzaklaştırılamaması nedeni ile bir miktar şişme (swelling) ile birlikte göreceli yoğunlukta da düşüş gözlemlenebilir. Bilindiği üzere, yüksek sinterleme sıcaklıklarında gözenek boyutunun büyüyerek (pore coalescence) yoğunlaşmaya negatif etki ettiği bu duruma “engellenmiş yoğunlaşma” (de-densification) denmektedir.

6.4. 8Y-Z Katkılı Sermetlerin Mekanik Özellikleri

8Y-Z katkıli sermet kompozisyonlarının mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla dinamik titreşim cihazıyla elastik modül, 10 kg yükleme altında Vickers sertlik, 3 nokta eğme test cihazı ile mukavemet, çubuk şeklindeki numunelere bir kenarından çentik açılarak 3 nokta eğme test cihazı ile kırılma tokluğu deneyleri ve hareketli tabla metodu ile aşınma deneyleri yapılmıştır.

Yoğunluğun en yüksek olduğu 73C2Z8 ve 67C8Z8 kodlu sermette 1350°C’de %99,5 ±0,5 göreceli yoğunluk; 67C8Z8 kodlu sermette 340 GPa’lık elastik modül ve 840 MPa’lık mukavemet ve 73C2Z8 kodlu sermette 11,9 GPa sertlik ve 71C4Z8 kodlu sermette de 11,9 MPa $\sqrt{m}$ değerleriyle maksimum değerlerine ulaşmışlardır.

Şekil 6.11 tüm Z8 katkıli sermetlerin göreceli yoğunluklarının ve mekanik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerini ana kompozisyonla karşılaştırmalı olarak grafikler halinde gösterirken, Tablo 6.3 ise sıcaklığa bağlı verilerini göstermektedir.



Şekil 6.11. 8Y-Z katkılı sermetlerin mekanik özelliklerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi grafiği

Tablo 6.3. Kübik zirkonya katkılı sermetlerin mekanik özellik değerlerinin ana kompozisyonla karşılaştırma tablosu

	Göreceli Yoğunluk (%), SS: %2				Elastik Modül (GPa), SS: %5				Mukavemet (MPa), SS: %9				Sertlik (GPa), SS: %10				Kırılma Tokluğu (MPa·√m), SS: %4			
Sıcaklıklar (°C)	1260	1300	1350	1400	1260	1300	1350	1400	1260	1300	1350	1400	1260	1300	1350	1400	1260	1300	1350	1400
75-25 (Ana)	67	76	97	94	130	200	314	304	200	350	810	765	2	3	11,5	10,5	4,5	6	10,4	9,9
73C2Z8	82	97	99,5	96	213	305	320	315	435	610	770	710	3,9	10,1	11,9	10,2	5,3	7,5	8,2	8
71C4Z8	75	99	98,5	95,5	135	315	325	315	200	785	820	670	2,9	10,3	10,8	9,9	5	11,9	10,2	9,5
67C8Z8	74	97	99,5	97	100	310	340	330	110	825	840	630	2,6	10,2	10,5	10,3	4,8	7	8,5	7,1

SS: Standart Sapma yüzde oranları.

Şekil 6.11a'da dört farklı sinterleme sıcaklığından elde edilen göreceli yoğunluk değerleri artan sinterleme sıcaklıklarına göre verilmiştir. Buna göre, katkısız sermette görülen kademeli yoğunlaşma davranışı katkılı sermetlerde görülmeyip, ara aşama hızlı bir şekilde geçilmiş ve 1300°C bile %99 göreceli yoğunluğa ulaşılabilmiştir. Bunun sebebinin, sisteme katılanan kübik zirkonya nano tozlarının tetragonal zirkonyaya benzer şekilde nikel bağlayıcı faz ile etkileşerek olası bir düşük sıcaklıkta ergitme (ötektik) davranışı göstermiş olmasına inanılmaktadır [11, 12].

2. bölümde de değindiğimiz üzere, sıvı faz sinterlemede çözünme-yeniden çökme mekanizması aktif olduğunda, tane şekil yerleşmesini takiben yoğunlaşma hemen olabilmekte ve son aşama olan katı hal sinterleme ile büyüyen taneler yönlenmeye ve daha da büyümeye devam etmektedir. Sıvı fazın seramik tanelerini ıslatma açısının ve taneler arası dihedral açının düştüğü, Şekil 6.5, 6.8 ve 6.9'da özellikle 1300°C'de sinterlenmiş numunelere bakıldığında belirgin bir şekilde görülmektedir. 8Y-Z katkılı sermetlerle katkısız sermet kompozisyonlarının tane şekil yerleşimleri arasındaki fark, 1300°C'de katkılı sermetlerin %98-99 civarı göreceli yoğunluklara erişmelerine sebep olmuştur. Bu sıcaklıkta teorik yoğunluğa yakın değerlere ulaşılmasında en önemli rolü, sisteme nano boyutta katılanan 8Y-Z tozları oynamıştır. Katkı tozlarının tane büyümesini engelleyici etkisinin yanında, metal fazın ıslatma açısını ve dihedral açıyı düşürmesi de yoğunlaşmaya katkı sağlamıştır. Tanelerin arasında daha rahat dolaşır hale gelen metal fazın zirkonya ile daha hızlı etkileşime girerek olası bir ötektik oluşturması, yoğunlaşmanın ani ve yüksek olmasını sağlamıştır.

Sinterleme sıcaklığının 1400°C'ye çıkması ile artık gözenekler de taneler gibi daha da büyümeye hatta hızlı tane büyümesi ile gözenekler tane içinde hapsolmakta ve artık yok edilemeyecek kadar uzak mesafeler oluşmakta ve yoğunlukta bir miktar düşüş gözlenmektedir. Burada yine 8Y-Z parçacıklarının topak haline gelerek birleşmelerinden dolayı tanelerin büyümesini engelleyici özelliğinin ortadan kalktığını, böylece tanelerin sıvı faz sayesinde daha hızlı büyüme eğilimine girdiklerini ve yoğunluktaki düşüşe bu durumun da sebep olduğunu belirtmekte yarar vardır.

Şekil 6.11b’de elastik modül değerleri sinterleme sıcaklığına bağlı olarak verilmiştir. Seramiklerde gözeneklerin oranı ve dağılımı numuneden numuneye farklılıklar gösterdiğinden en az 8 numuneden iki uzun yan yüzeyden değerler alınmış ve ortalaması alınarak elastik modül verileri oluşturulmuştur.

Kübik zirkonya eklenmiş $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni(Cr)}$ sermetlerde de 1300°C ve 1350°C ’lerde en yüksek yoğunluklar %99-%99,5 ile elde edildikten sonra, 1400°C ’de devam eden tane büyümesi ve gözenek oluşumu sebebiyle meydana gelen engellenmiş yoğunlaşma ile yoğunluk %96’ya kadar düşmüştür. Elastik modül değerlerinde de katkılı sermetler için en yüksek 340 GPa’dan (67C8Z8) en düşük 315 GPa’ya (73C2Z8) gerileme görülmüştür. Bu gerilemiş elastik modül değerleri bile katkısız sermetlerin en yüksek elastik modül değerlerinden yüksektir (314 GPa). Zirkonyanın elastik modülü 200 GPa olmasına rağmen, yoğunlaşan 8Y-Z katkılı sermetlerin elastik modüllerinin artması, sermetlerin teorik yoğunluğa ulaşmasına ve ZrO_2 ’nin yapıda reaksiyona girerek etkisinin kaybolmasına bağlanmıştır. Bölüm 5’de tartışıldığı üzere, aynı oranlarda katkılanan 3Y-TZP tozunda, elastik modülün artan katkı oranı ile düşmesi, 3Y-TZP’nin 8Y-Z gibi bir reaksiyona girmediğini düşündürmüştür.

Şekil 6.11c’de mukavemet değerleri de elastik modüle benzer şekilde göreceli yoğunluktaki artışı izlemiş ve 1300°C ve 1350°C ’de 67C8Z8 kodlu sermet için sırasıyla 825 ± 60 MPa ve 840 ± 73 MPa’lık mukavemet değerleri ile maksimuma ulaşmıştır. Artan sıcaklıkla beraber 1400°C ’de tanelerin anizotropik büyümesi ile birlikte seramik fazın metal fazla olan üç boyutlu ağ yapısı azaldığı, bunun da yapıda oluşan çatlakların daha çabuk kırılmaya sebep olmasına yol açacağı düşünülmektedir. Yani bir seramik taneye giren çatlak daha az enerji ile birbiri ile temas halindeki diğer seramik tanelerinde de daha uzak mesafeler kat edip, kritik gerilme şiddet faktöründe belirlenen çatlak boyunu geçerek ani kırılmaya sebep olacaktır. Grafikten de görüldüğü üzere artan ZrO_2 oranı ile 1400°C ’de mukavemet değerleri daha düşüktür, bunun sebebinin de artan ZrO_2 ’nin Ni’nin viskozitesini düşürerek daha hızlı bir madde taşınımına sebep olması böylece gerek karbür tanelerinin gerekse ZrO_2 öbeklerinin daha hızlı büyümesine yol açması olduğu düşünülmektedir. Bu durum aynı zamanda

gözeneklerin de büyüyerek sayılarının azalması ile (pore coalescence) karbür fazlarının büyümesine engel olamaması ve yapıda daha fazla şişme (göreceli yoğunluk: %96) olmasına yol açmaktadır (engellenmiş yoğunlaşma: de-densification).

Şekil 6.11d’de sertlik değerleri de sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak verilmiştir. 1300°C’de tane şekil yerleşmesi ile ani artan göreceli yoğunluk, tanelerin de göreceli olarak küçük kalması ile sertlik $10 \pm 0,5$ GPa’a yükseltmiştir. 1350°C’de devam eden yoğunlaşma ile $99,5 \pm 0,5$ göreceli yoğunluklar elde edilmiş ve 73C2Z8 kodlu numunelerde ortalama $11,9 \pm 0,5$ GPa sertlik değerlerine ulaşmıştır. Burada 8Y-Z’nin yoğunluğa katkı yaparak sistemin devamlılığını bozmayacak miktarda olması asıl önemli parametredir. Çünkü artan katkı oranlarında da %99 ve üzeri göreceli yoğunluklar elde edilmesine rağmen sertlik değerleri yine $10,5 \pm 0,5$ GPa civarında seyretmiştir. Yani $11,9$ GPa’lık ortalama sertliğin ana kompozisyonun teorik yoğunluğa bu tane boyutu ile ulaştığında elde edilmesi gereken sertlik olduğu düşünülmektedir. Bu dediğimizi destekler şekilde, 1400°C’ye artan sıcaklıkla gerek tane ve gözenek büyümesi gerekse 8Y-Z katkıların kabalaşması ve sayısının azalması ile sertlikler yine ana kompozisyonun 1400°C’deki $10,5$ GPa olan sertliğinin de altında bulunmuştur ($10 \pm 0,5$ GPa).

Şekil 6.11e’de ise kırılma tokluğu değerleri sinterleme sıcaklıkları ile karşılaştırmalı olarak çizilmiştir. 1260°C gibi düşük sinterleme sıcaklığına sahip numunelerde K_{Ic} , $5 \pm 0,5$ MPa $\cdot\sqrt{m}$ civarında bulunmuştur. 1300°C’ye artan sıcaklıkla yoğunluktaki ani artış, tokluk değerlerinde de artış sağlamış ve 71C4Z8 kodlu numunede 1300°C’de ortalama $11,9 \pm 0,5$ MPa $\cdot\sqrt{m}$ değeri ile 8Y-Z katkılı sermetler içinde en yüksek değerine ulaşmıştır. Göreceli yoğunluğun özellikle 71C4Z8 kodlu sermetlerde 1300°C’de $99 \pm 0,5$ seviyesine ani artışı, sıvı fazın daha etkin bir şekilde yapıdaki karbür taneleri izole halde bırakmasına sebep olmuştur. 1300°C’de diğer katkılı sermetlerde göreceli yoğunluğun %97’de kalması ve kübik zirkonyanın kırılma tokluğunun da düşük olması göz önünde bulundurulduğunda, ana kompozisyonundan daha düşük değerler elde edilmiştir.

Sinterleme sıcaklığının 1350°C çıkmasıyla devam eden yoğunlaşmaya karşın, devam eden tane boyutu büyümesi ve narinlik oranı artışı seramik faz etrafındaki metal faz miktarının ve/veya sistemin üç boyutlu ağ yapısının kısmen bozulması yol açmış, bu da tüm mekanik özellikler gibi kırılma tokluğunun da düşüş eğilimine girmesine sebep olmuştur. Kübik zirkonyanın sertliğinin yüksek fakat kırılma tokluğunun 3-5 MPa·√m civarında olması yapıda meydana gelen anizotropik aşırı tane büyümesi kırılma tokluğunu olumsuz yönde etkilemiştir (9,5 MPa√m). Özellikle tanelerdeki anizotropi oranının artışı ile tokluk açısından daha zayıf olan seramik tanelerden ilerleyen bir çatlak, daha uzun mesafeler kat ederek kritik çatlak boyunu aşıp ani kırılmaya sebep olabilmekte, bunun da diğer mekanik özelliklerle birlikte toklukta da düşüşe neden olduğuna inanılmaktadır. 67C8Z8 kodlu sermet kompozisyonunda da yüksek 8Y-Z oranı sebebiyle metal-karbür-oksit seramik katkı uyumsuzluğu oluşmuş, yapı yoğunlaşmasına rağmen yüksek 8Y-Z oranı nedeniyle metalde daha fazla kırılma tokluğu ve metal fazın tokluğa katkısı azalmıştır.

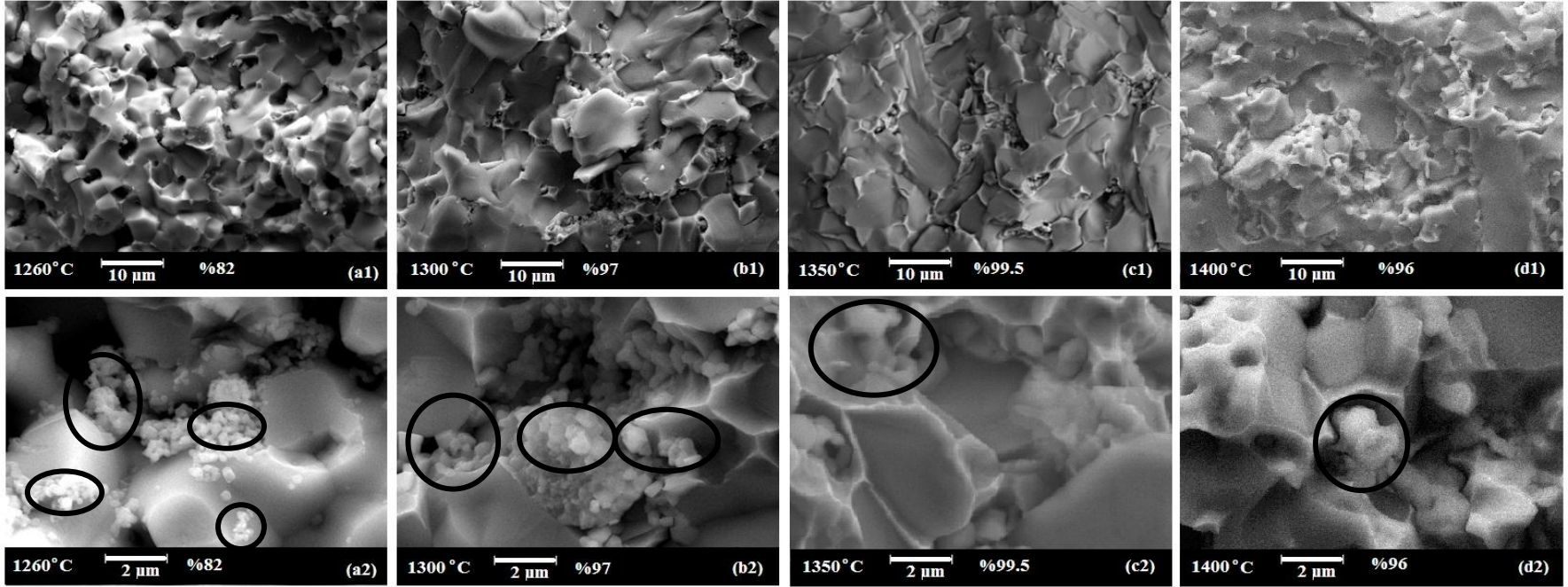
6.5. SEM ile Kırık Yüzeyi Görüntülemesi

Şekil 6.12’de dört farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin SEM ikincil elektronlarla inceleme (SEI) modunda elde edilmiş kırılma yüzeyi görüntüleri yer almaktadır.

Şekil 6.12(a1), 1260°C’de sinterlenmiş numunenin 10 mikron büyütmedeki kırılma yüzeyini gösterirken 6.12(a2) ise 2 mikron büyütmedeki görüntüsünü göstermektedir. Devam eden resimlerde de harfin yanındaki (1) küçük büyütme, (2) ise büyük büyütme ifade etmektedir. Küçük büyütme kırılma yüzeyi ve tanelerin genel karakteristiklerini görmek için tercih edilirken, büyük büyütme katkılanan tozların büyüme ve topaklanma karakteristiklerini belirlemek üzere tercih edilmiştir. Her resmin sol tarafında hangi sıcaklıkta sinterlendiği, ortasında mikrometre skalası ile elde edilen göreceli yoğunluk değeri ve en sağında ise şekil kodlaması gösterilmektedir.

Şekil 6.12(a1)'de 1260°C'de sinterlenmiş numunelerde elde edilen %82 göreceli yoğunlukla, daha önce mukavemet grafiğini tartışırken belirttiğimiz gibi, gözenekler silindirik şekle yakın ve atmosfere açık şekilde kalmış ve taneler büyümüş boyun bölgelerinden kırılarak düşük mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir. 6.12(a2)'de ise katkılanan 8Y-Z parçacıklarının dağılımı ve boyutları görülmektedir. Ortalama parçacık boyutu 100-200 nm civarında ve sıcaklık artışı ile topaklanmanın devam ettiği bazı parçacık topaklarının 1 µm civarına kadar büyüdüğü görülmektedir. Başlangıçta toz boyutunun XRD verilerinden elde edilen FWHM (full width at half maximum-orta yükseklikte tam genişlik) analizi ile 40 nm olduğu saptanmıştı. Bu sıcaklıkta görülen 100 nm parçacık boyutu da bu verileri doğrular şekilde artan sıcaklıkla tozların birleşerek büyüdüğü yönündeki düşüncelerimizi doğrulamaktadır.

Şekil 6.12(b1) ve (b2)'de 1300°C'de sinterlenmiş numunenin kırılma yüzeyi görülmektedir. Tane şekil yerleşimi sonucunda ani yoğunluk artışı ile (%97) nispeten küçük taneli, sıvı fazın gözenekleri doldurduğu görülmüştür. Katkı malzemesi olarak kullanılan 8Y-Z tozlarının mikron altı tozlar şeklinde kaldığı ve tane sınırları ile metal fazda kübik kristaller şeklinde bulunduğu belirlenmiştir. Şekil 6.12(b2)'de görüldüğü üzere, sıvı fazın oluşturduğu ceplerde zirkonya taneleri konuşlanmış ve kendi içinde sıvı fazdan sinterlenerek büyümeye devam etmişlerdir. Sıvı faz yine sünek kırılma ile yapıdan dışarı çekilmek suretiyle gerek mukavemet gerekse kırılma tokluğuna katkıda bulunmuştur. Fakat 73C2Z8 kodlu bu sermet kompozisyonunda kübik zirkonyanın düşük kırılma tokluğuna sahip olması ve ani sıvı faz eldesiyle, nikel matrisle olası reaksiyonu ve/veya çözünmesi, kırılma tokluğunun $7,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ civarında elde edilmesine neden olmuştur. Bu nispeten düşük kırılma tokluğunun bir diğer sebebi de, nispeten düşük göreceli yoğunluk (%97) ve katkı seramik fazın topaklanarak tane aralarındaki kırılmayı engelleyici rolünün azalması gösterilebilir.



Şekil 6.12. Ağırlıkça %2 8Y-Z (73C2Z8) katkılı sermet kompozisyonlarının a) 1260°C, b) 1300°C, c) 1350°C, d) 1400°C’de sinterlenip mukavemet ve/veya kırılma tokluğu deneyleri yapılmış numunelerin SEM-SEI modunda alınmış görüntüleri.

Şekil 6.12(c1) ve (c2)'de 1350°C'de sinterlenmiş yine 73C2Z8 kodlu sermetlerin kırılma yüzeylerinin küçük ve büyük büyütme görüntüleri yer almaktadır. Artan sıcaklıkla yine taneler büyümeye ve zirkonya topakları metal ceplerinde birleşerek büyümeye devam etmişlerdir. Sıvı fazın sayesinde daha da büyüyen taneler tane içi ve/veya taneler arası yarıлма ile kırılarak kırılma tokluğuna katkı sağlamamışlardır. Büyüyen zirkonya topakları da refrakter özelliklerinden dolayı ayrı tozlar olarak sinterlenmeden sıvı ceplerinde kalmış (elips ile gösterilen bölgelerde), kırılma tokluğuna herhangi bir katkı sağlayamadan kalmışlardır ($1\ \mu\text{m} > d_{8Y-Z} > 500\ \text{nm}$; d, parçacık boyutu). Burada kırılma tokluğundaki $8,2\ \text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ 'ye yükselişin teorik yoğunluğa ulaşılmasından elde edildiği söylenebilir. Düşük kırılma tokluğu ile mukavemet değerlerinde de nispeten düşük değerler (770 MPa) görülmüştür. Bu sıcaklıkta ölçülen hacimsel 8Y-Z oranı %1 civarında kalmış, bunun da yapıdaki bir kısım 8Y-Z katkının metal fazla reaksiyona girmesi veya çözünerek metalin tokluğunu bir miktar düşürdüğü düşünülmüştür.

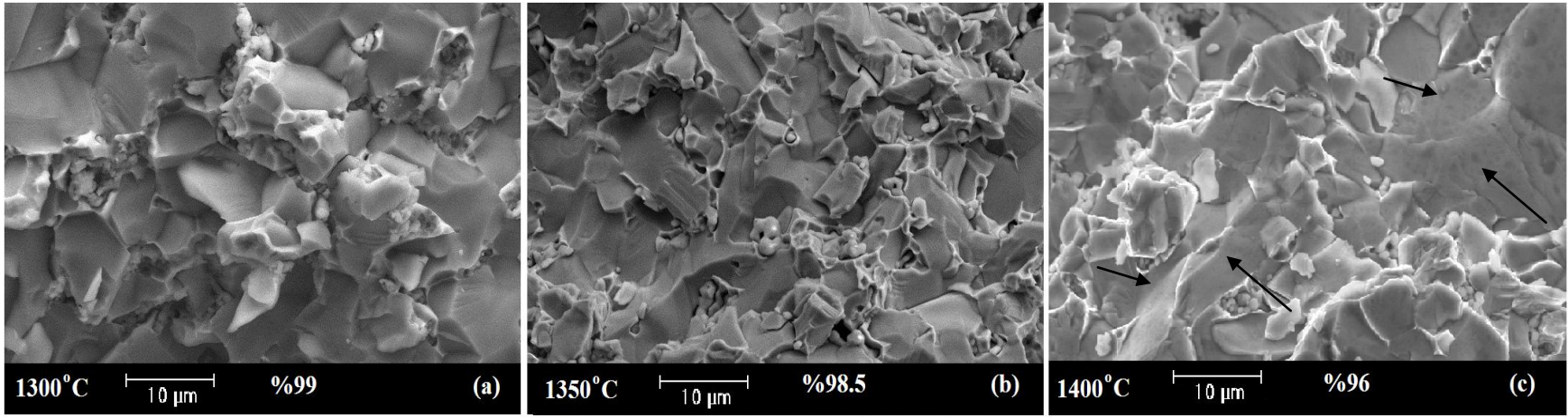
Mukavemet ve kırılma tokluğundaki değerlerde belirgin düşüşler görülmesine karşın, gerek karbür fazın ve kübik zirkonyanın içsel sertliklerinden gerekse zirkonyanın ve diğer fazların içinde çözündüğü metal fazın sertliğinin de bir miktar artması ile 73C2Z8 kodlu sermetlerde sertlikte 11,9 GPa'a ulaşan değerler görülmüştür. Kırılma tokluğunun geliştirilememesinin nedeninin gerek karbür ve zirkonya fazlarının gerekse metalde daha fazla çözünmüş diğer faz ve elementlerden dolayı artan sertlik dolayısıyla oluşan kırılğan karakterden kaynaklandığı da söylenebilir.

Şekil 6.12(d1) ve (d2)'de 1400°C'de %96'a gerilemiş göreceli yoğunluğa sahip numunelerin kırılma yüzeyi görülmektedir. Anizotropik büyüme eğilimindeki karbür taneleri, zirkonyanın tane büyümesini engelleyici etkisinin azalması ve sıvı fazın çözünme-yeniden çökme mekanizması ile taşıma kabiliyetinin artan sıcaklıkla artmasıyla, aşırı büyümüş taneler meydana getirmiştir. Bunun sonucu olarak da kırılma tokluğu ve mukavemet değerlerinde yine düşüş gözlenmiş, $8\ \text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ 'lık bir K_{IC} ve 710 MPa'lık mukavemet değerlerine ulaşılabilmiştir. Yine elipsler ile işaretlenmiş bölgelerde metal ceplerinde daha da büyük zirkonya topakları ($2\ \mu\text{m} > d_{8Y-Z} > 1\ \mu\text{m}$; d,

parçacık boyutu) gözlenmiş ve tane boyutu ve narinlik oranları da görüntülerden de anlaşılacağı üzere daha artmasına neden olmuştur. Bunun sonucu olarak da çatlak ilerlemesinde daha az enerjiye ihtiyaç duyulmasından dolayı kırılma tokluğu ve mukavemet değerlerinde belli bir düşüş görülmüştür.

Şekil 6.13’de 71C4Z8 kodlu sermet kompozisyonunun sırasıyla 1300°C, 1350°C ve 1400°C’de sinterlenmesi ile elde edilmiş numunelere ait SEM-SEI kırılma yüzey görüntüleri görülmektedir. 1260°C’de düşük yoğunluktan dolayı bu kompozisyonadaki yüzey görüntüsü de 73C2Z8’in (a1) kırılma yüzeyine benzer bir görünüm sergilediği için şekle alınmamıştır. %75 göreceli yoğunluğa sahip numune gözenekli yapısı nedeni ile gerek elastik modül ve mukavemet gerekse sertlik ve tokluk bakımından da diğer numunelerle benzer değerlerdedir. 1300°C’de (a) neredeyse teorik yoğunluğa ulaşan bu sistemde taneler nispeten küçük ve eşekslenli, zirkonya katkı tozları tane aralarında ve sıvı faz ceplerinde yine nano boyutlarda kalmış, bu durum da özellikle toklukta ortalama $11,9 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ gibi yüksek bir değere ulaşılmasına katkı sağlamıştır.

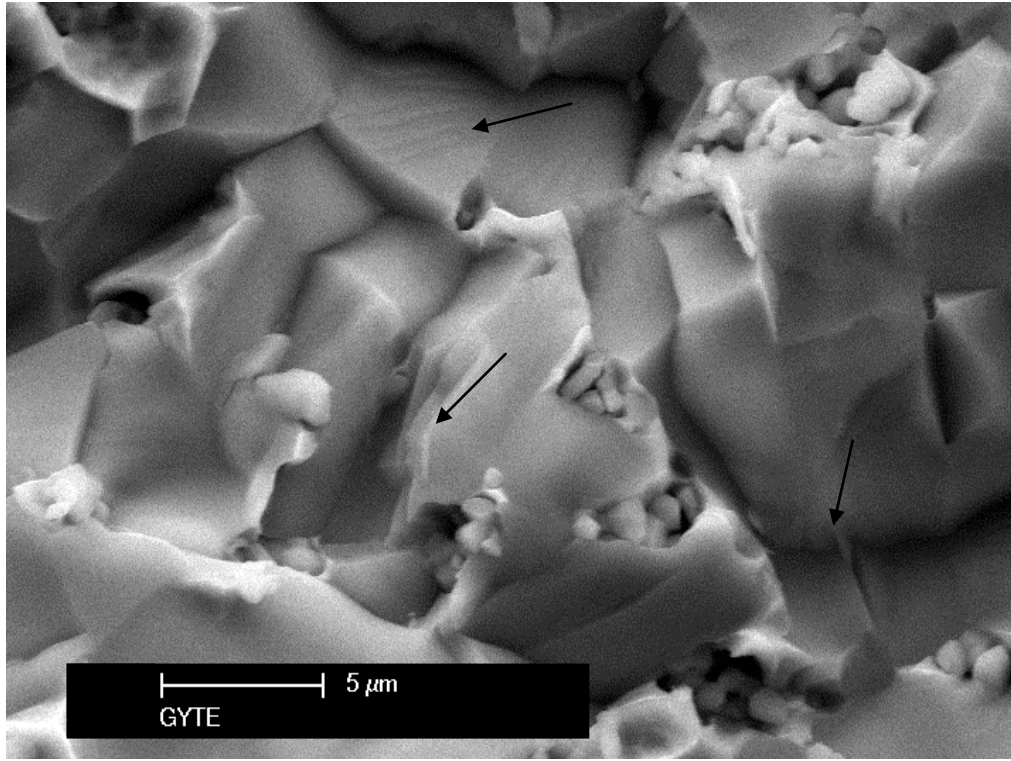
Yüksek göreceli yoğunluğa ulaşmış, hem karbür tane büyüklüğü hem de katkı toz boyutu ve oranı belli sınırlar içinde kalan numunelerde tokluk değerleri daima yüksek bulunmuştur. Şekil 6.2 ve Tablo 6.2’de de görüldüğü üzere, katkı oranının %2-3 aralığında ve zirkonya katkı toz boyutu da artan sıcaklık sebebi ile bir miktar artış göstererek 100 nm-500 nm civarlarında elde edilmesi ile yüksek göreceli yoğunluklara erişilmektedir. Bu oranlarda sıvı faz içerisinde çözünen ve çökelen tozların miktarları birbirine yakın olduğu durumlarda kırılma tokluğunda %15’e varan bir artış belirlenmiştir.



Şekil 6.13. a) 1300°C, b) 1350 °C, c) 1400 °C’de sinterlenmiş 71C4Z8 kodlu sermetin SEM-SEI kırılma yüzeyi görüntüleri.

1350°C (b) ve 1400°C’de (c) sinterlenmiş kübik zirkonya katkılı kompozisyonlarda ise aşırı tane büyümesi oklarla işaret edildiği gibi sürmüş, hatta 1400°C’de bazı tanelerin etrafındaki daha küçük taneleri harcayarak hem uzunlamasına hem de genişlemesine büyüdüğü, bu esnada da 8Y-Z tozlarının topaklanarak daha da büyüdüğü görülmüştür. Taneler arasında görülen açık renkli bölgelerin EDS ile nikel olduğu belirlenmiş, fakat nikelin tokluğa katkısının, tane sınır alanları azaldığından ve büyük tanelere giren çatlakların daha az enerji ile uzun mesafeler kat etmesinden dolayı azaldığına inanılmaktadır.

Şekil 6.14’de 67C8Z8 kodlu sermet kompozisyonun 1400°C’de sinterlenmesiyle elde edilen numunenin kırık yüzeyi görülmektedir. Okla işaretli taneler üzerindeki Chevron izleri, çatlağın tanelere girerken ve/veya çıkarken izlediği yol ve tanelerin kırılma şekilleri hakkında bilgi vermektedir. Buna göre Chevron izleri tanelerin tane içi yarıлма ile kırıldığı gevrek kırılma mekanizmasında dardan geniş giden çizgiler şeklinde deformasyon bölgeleri olarak gözükmemektedir. Aşağıdaki SEM görüntüsünde, tane içi yarıлма ile kırılmanın olduğu bölgeler arasında da taneler arası kırılma gözlenmekte ve bunun da seramik malzemelerde gevrek kırılma mekanizmalarından biri olduğu bilinmektedir.



Şekil 6.14. 1400°C’de sinterlenmiş 67C8Z8 kodlu sermet numunede, karbür tanelerinin tane içi ve taneler arası (inter-transgranular) yarıma ile gevrek kırılma yüzeyi SEM-SEI görüntüsü, ok işaretleri Chevron izlerini ve kırılmanın ilerleme yönünü göstermektedir

Son mekanik özellik olarak test edilen, hareketli tabla üzerinde bilye yoluyla aşınma özelliklerine ise katkısız ve katkılı sermetlerle birlikte son bölümde değinilecektir.

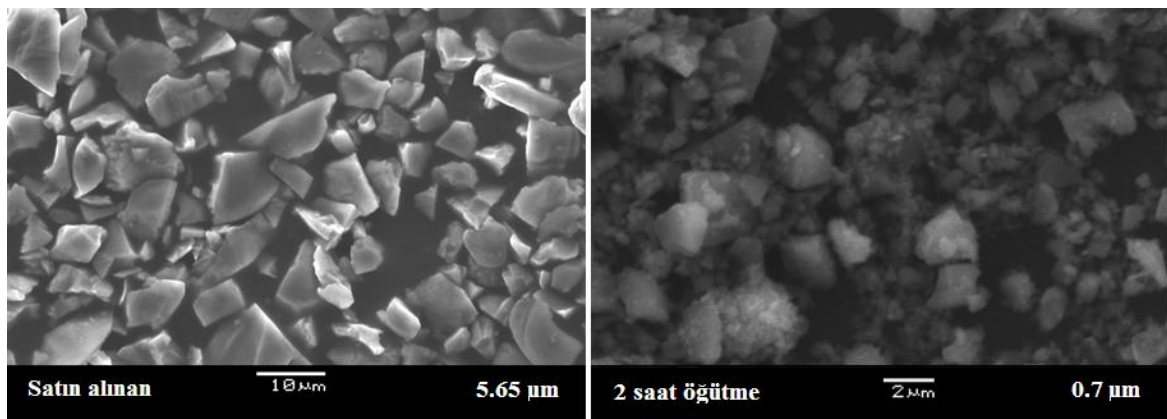
7. SİLİSYUM KARBÜR (SiC) KATKILI SERMETLER

7.1. SiC Tozların Ön Hazırlanması

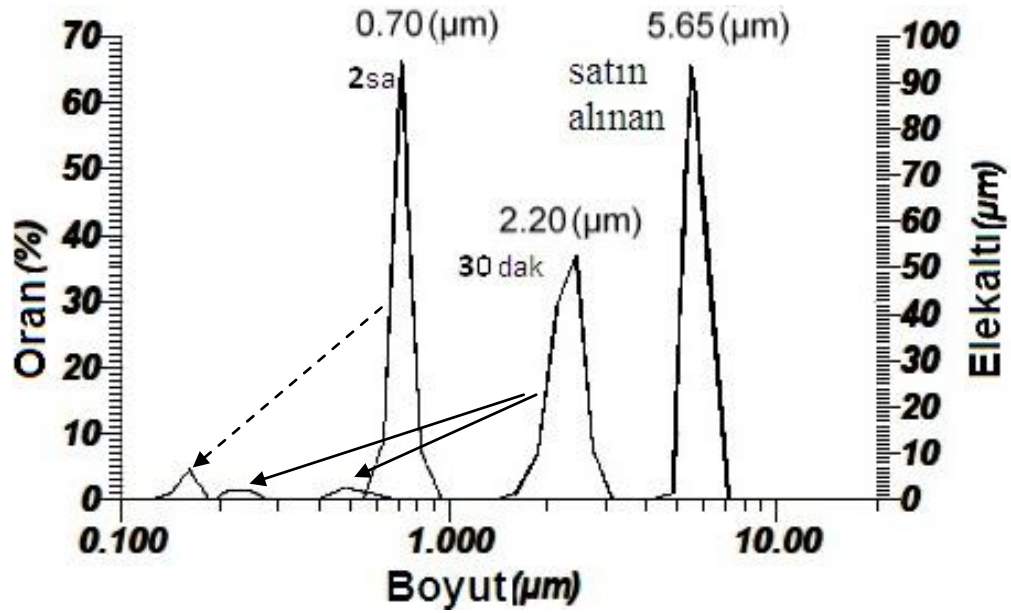
Bu bölümde ağırlıkça %2-%4 ve %8 SiC katkılanmış, %75'e ulaşmak için kalan miktarı Cr_3C_2 içeren ve ağırlıkça %25 Ni(Cr) metal bağlayıcı miktarı sabit tutulan sermetlerin sinterlenme davranışları, mikroyapıları ve mekanik özelliklerine değinilecektir.

7.1.1. SiC Tozların Öğütülmesi ve SEM Analizi

SiC tozların farklı sürelerde 600 d/dak hızda öğütülmesinin ardından SEM ile toz boyutundaki değişim ve toz morfolojisi görüntülenmiştir. Daha sonra parçacık boyut dağılımları ise, lazer parçacık boyut analizi cihazı ile ölçülmüştür. Şekil 7.1'de satın alınan ve 2 saat öğütülen tozların SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 7.2'de ise 0,7 μm 'e kadar kuru öğütülerek boyutu indirilmiş tozların parçacık boyut analizi sonuçları görülmektedir. Şekil 7.2'de düz oklar 30 dak'lık öğütmeye ait daha küçük tozların ikincil dağılımını, çizgili ok ise 2 saatlik öğütmeden elde edilen ikincil boyut dağılımını göstermektedir.



Şekil 7.1. Satın alınan ve 2 saat öğütülen SiC tozların SEM görüntüleri.



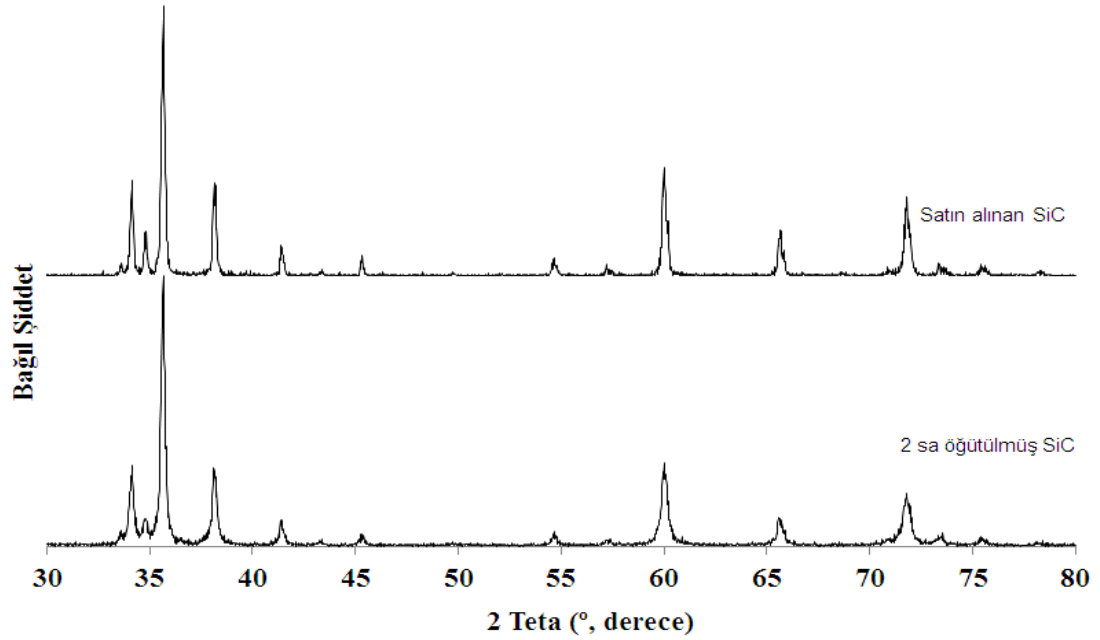
Şekil 7.2. Satın alınan ve farklı sürelerde öğütülen SiC tozlarının parçacık boyut analizi sonuçları.

Şekil 7.1’de satın alınan SiC tozların keskin köşeli düzensiz şekilli olduğu görülmektedir. 2 saat gezegensel değirmenleme ile öğütme sonrasında ise tozların daha küresele yakın ve keskin köşelerin büyük ölçüde yok olduğu taneler şeklinde olduğu görülmektedir.

Şekil 7.2’de ise ilk 30 dakikada SiC tozlar, 5,65 µm parçacık boyutundan 2,2 µm’e indirilmiştir. Öğütmenin böyle hızlı olmasının, tozların keskin köşeli olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. İlk 30 dakikada tozlar ilk boyutlarının %40’ına kadar öğütülebilmiş, artan sinterleme zamanında da keskin köşelerin azalmasından kaynaklı olarak tozlar 2 saat sonunda 0,7 µm’e indirilebilmiştir.

7.1.2. SiC Tozların XRD-FWHM Analizi

Şekil 7.3'e SiC tozların satın alınan ve 2 saat öğütülen tozlarının XRD analiz deseni karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 7.3. Satın alınan ve 2 saat öğütülen SiC tozlarından elde edilen XRD analiz deseni.

XRD analiz deseninde öğütme sonrasında herhangi bir oksitlenme veya zirkonya pikine rastlanmamıştır. SiC tozun 2 saat öğütülmesinden sonra alınan XRD deseninde piklerin şiddetlerinin bir miktar düştüğü ve orta yüksekliklerinin değiştiği fark edilmiş ve iki duruma da FWHM analizi yapılarak birincil toz boyutu hakkında fikir edinilmeye çalışılmıştır. XRD desenlerine yapılan FWHM analizinde, satın alınan SiC toz boyutu 5,65 μm olmasına rağmen, FWHM ile hesaplanan birincil kristal (toz) boyutunun 510 nm olduğu, 0.7 μm olarak ölçülen toz boyutunun ise 76 nm'lik birincil kristal boyutuna denk geldiği hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan hareketle daha küçük tozların birleşerek SiC topaklarını oluşturmaları, XRD analizinde bu tozların her birinin difraksiyonundan gelen piklerin okunmasından dolayı pik genişlemesinin görülmesine neden olmuştur.

Toz hazırlama işlemlerinde geçirilerek 0,7 μm ortalama parçacık boyutunda elde edilen SiC, tüm malzemelerle beraber tartılarak toz karışımı oluşturulmuştur. Toz karışımları sırasıyla karıştırma değirmenlemesi, kurutma, kalıplama ve presleme işlemlerine tabi tutulup, SIP (320 MPa) yapılarak belirli bir yaş mukavemet kazandırılıp numune kompaktları oluşturulmuştur. Sinterleme işleminin yine ana kompozisyonda olduğu gibi, karşılaştırma yapılabilmesi için dört farklı sıcaklıkta yapılması ve sinterleme kinetiğinin incelenmesi öngörülmüştür.

Fakat %8 SiC katkılı sermette 1350°C ve 1400°C'de de yoğunlaşmanın sağlanamaması sebebi ile bu katkı oranında sinterleme kinetiği çalışmaları 1550°C sıcaklığa kadar devam ettirilmiştir. Bu katkı oranında ağırlıkça %8 SiC, hacimce %19 civarında SiC demektir. SiC'nin refrakter özelliği ve Ni ile farklı fazlar oluşturmamasından kaynaklı olarak yapıda sinterlenmeye engel (constraint sintering) olduğu düşünülmektedir. 1550°C'de de %92 civarında düşük bir göreceli yoğunluğa ulaşılmasından sonra toz hazırlamadan sonra kompaktlara uygulanan CIP işleminin toz karışımında gerilme yoğunlaşması farklılıklarını giderdiği belirlendi. Yoğunlaşma sağlanamamasının sebebi olarak SiC tanelerinin kompakt numune içinde farklı gerilme bölgeleri oluşturmaması olduğu düşünülmüştür. Sinterleme için itici güçlerden biri de farklı yoğunlukta gerilme bölgeleri olmasıdır [58, 82]. Farklı yoğunlukta kalıntı gerilme bölgeleri, sinterleme esnasında çekme gerilmelerin maruz kalarak numunenin tamamının sinterlenebilmesine fakat asıl çekme oluşan bölgede ise daha hızlı tane büyümesine sebep olmaktadır [2, 58]. Bu nedenle, hem tek eksenli preslemeden ve kalıp sürtünmelerinden dolayı oluşan kalıntı gerilme bölgelerinin tamamen elimine edilememesi hem de numuneye bir miktar yaş mukavemet (handling/green strength) sağlanması amacı ile CIP basıncı 80 MPa'ya düşürüldü. Böylece numune kompaktının kolayca tutulabilecek kadar mukavemetli fakat kalıntı gerilme bölgelerinin yok edilmediği öngörüldü.

Sinterleme kinetiği çalışmalarında ana kompozisyonda da yapıldığı gibi argon atmosferi taşıyıcı ve koruyucu gaz olarak 20 ml/dak akış hızında kullanılmış, 5°C/dak

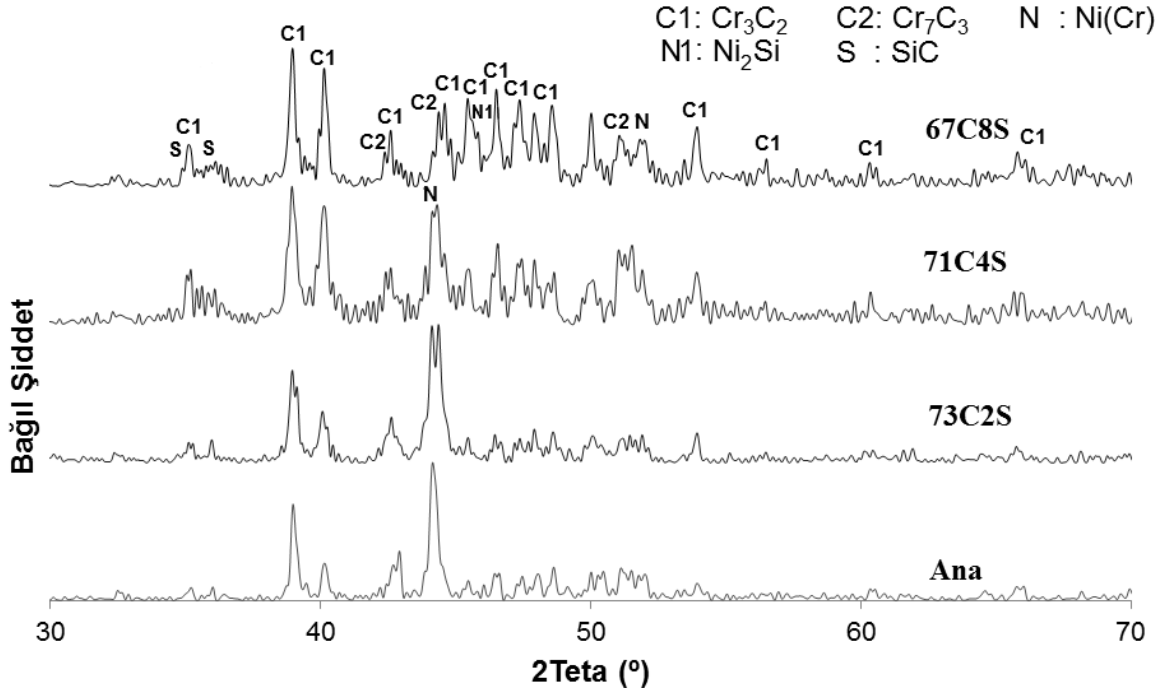
ısıtma hızı ile ve sinterleme sıcaklığında 30 dak beklenmek suretiyle farklı sıcaklıklarda sinterlemeler yapılmıştır.

7.2. SiC Katkılı Sermetlerin X-Işınları Analizi

Sinterlenmiş numuneler zımparalanıp kaba parlatma (9 mikron elmas solüsyonla) işleminden geçirildikten sonra X ışınları analizi ile elde edilen fazlar belirlenmeye çalışılmıştır.

Şekil 7.4’de ana sermet kompozisyonu ve 3 farklı toz oranında 1350°C’de sinterlenmiş SiC katkılı sermetlerin XRD analiz desenleri görülmektedir. Ana kompozisyonun sinterlenmesinden elde edilen XRD deseninde metal bağlayıcı faz Ni ile birlikte Cr_3C_2 fazının baskın seramik fazı olduğu görülmektedir. Sınırlı miktarda Cr_7C_3 oluşumu da gerek 44,2° 2 θ daki Ni pikinin iki tarafındaki pik genişlemesinden gerekse Cr_3C_2 ’nin 38° 2 θ daki ana pikinin sağ tarafındaki asimetriden anlaşılmıştır.

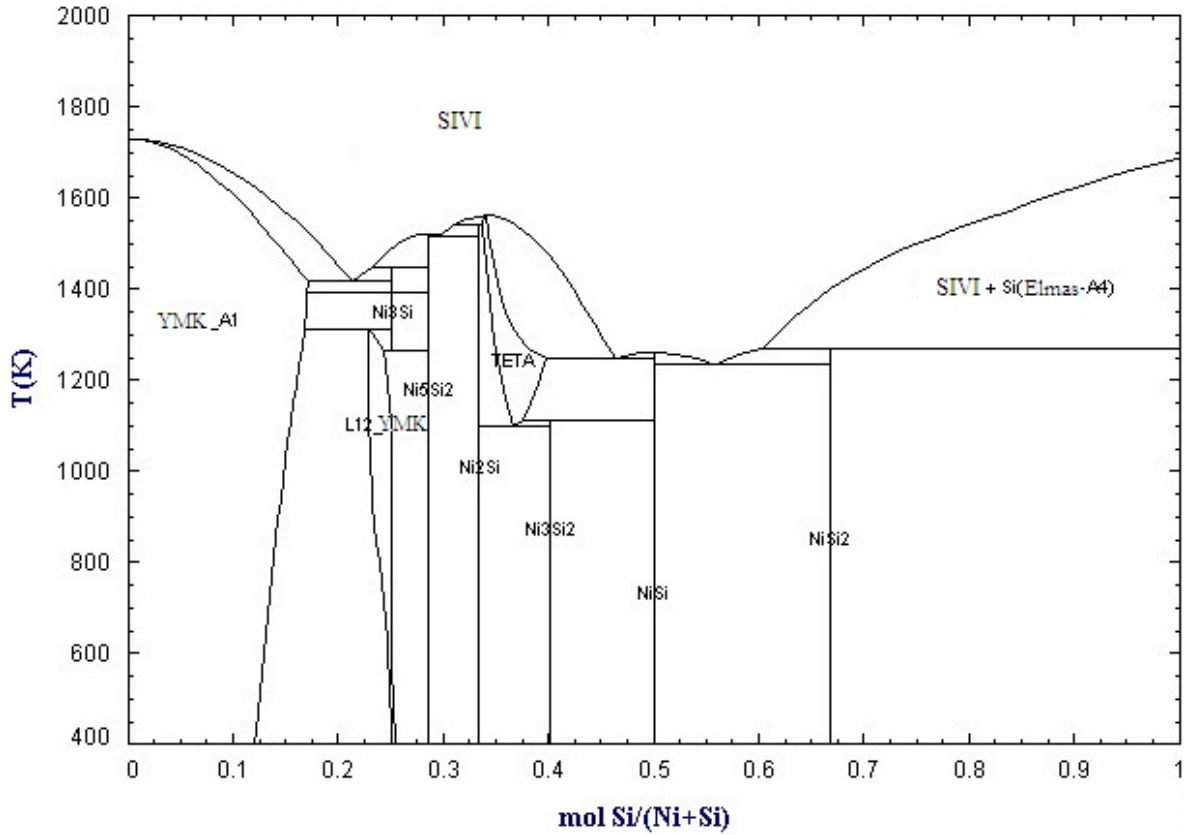
Ağırlıkça %2 SiC (hacimce % 4,4) katkılanmış 73C2S kodlu sermetin XRD deseninde yine baskın seramik fazın Cr_3C_2 ve metal fazın Ni(Cr) alaşımı olduğu görülmektedir. Ni pikinden ayrılarak ortaya çıkan Cr_7C_3 ana pikinin yanı sıra 38° ve 42,5° 2 θ daki Cr_3C_2 ana piklerinin de asimetriyelerinden dolayı Cr_7C_3 oluşumunun hissedilir oranda arttığı düşünülmektedir. Ni’nin Si’yi (ağırlıkça %7) oranında oda sıcaklığında çözdüğü bilinmektedir. Sıvı fazdan taşınan Si’nin Ni’de çözünerek katı çözelti oluşturması, SiC piklerinin görülmemesinin temel nedeni olarak görülmektedir.



Şekil 7.4. Ana kompozisyon ve ağırlıkça %2, %4 ve %8 SiC katkılı sermet numunelerin 1350°C’de sinterlemelerden elde edilmiş XRD analiz desenleri.

Artan katkı oranlarında (71C4S), Cr_3C_2 ve Cr_7C_3 fazlarının etkisi de artmıştır. Ni metal fazın, gerek Si çözünürlüğü gerekse Ni_2Si intermetalliği oluşturma eğilimi nedeniyle azalmasından dolayı seramik fazlar yüzde olarak artmıştır. İntermetalik fazların difraksiyonlarının süperlatis diziliminden dolayı daha düşük şiddetlerde olduğu bilinmektedir [73]. Ni, Si’yi oda sıcaklığında ağırlıkça %7 oranında çözebilmektedir, %4 SiC ağırlık oranında da SiC piklerinin çok düşük şiddette görülmesine sebep olarak Ni’nin Cr çözmesi ile Si’nin latise girmesini engellemesi ve çözünürlüğü azaltması gösterilebilir. Şekil 7.5’de Ni-Si ikili faz diyagramı görülmektedir.

Aynı şekilde artan oranlarda (67C8S) Cr_3C_2 ve Cr_7C_3 fazlarının oranı artmış, Ni bağlayıcı faz uygun miktardaki Si ile reaksiyona girerek stokiometrik Ni_2Si intermetalliğini oluşturmaya başlamıştır. Cr_3C_2 ’nin sistemde miktarının artması ve Ni’nin Si ile reaksiyona girerek bir intermetalik oluşturmaya sonucu, bu oranda sıvı faz miktarının yetersizleştiği ve sistemin sinterlenemediği görülmüştür.



Şekil 7.5. Ni-Si ikili faz diyagramı [83].

Şekil 7.5'de Ni'nin Si çözünürlüğünün oda sıcaklığında molce %12 (ağırlıkça %5,3) olduğu görülmektedir. 1400 K'de (1127°C) maksimum çözünürlük molce %17'ye (ağırlıkça % 7,8) çıkmakta ve azalan sıcaklıkla farklı intermetalik fazlar oluştuğu gözlenmektedir. %2 ve %4 SiC katkılarında yapıda farklı intermetalik fazların görülmemesi ya da oranları çok az olduğu için XRD'de görülmemesinin sebebi de bu çözünürlük sınırından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sistemde var olan Cr metalinin de Ni'nin Si çözünürlüğünü olumsuz etkilemesi olasıdır.

Artan oranda (%8) SiC katkılamaında ise Ni₂Si fazının görülmeye başlaması da yapının molce %33 Si içermesi ile mümkündür. Molce %33 Si, ağırlıkça %17 Si'ye denk gelmektedir. Ni'nin sistemde toplam oranı çözündürdüğü Cr ile birlikte ağırlıkça %25 olduğu bilinmektedir. İlave edilen SiC ağırlıkça %8 ve Si'nin sistemde toplam

ağırlıkça oranı %5,33'tür ($\text{Si/SiC}=\%66,6$). 5,33'ün toplam Ni miktarı olan 25'e oranı ise %21'e denk gelmektedir. Bu oran da fazların birbirleri içerisinde çözünme-çökelme şartları göz önüne alındığında Ni_2Si oluşumu için yeterli bir miktardır.

7.3. SiC Katkılı Sermetlerin SEM ile Yüzey Görüntülemesi

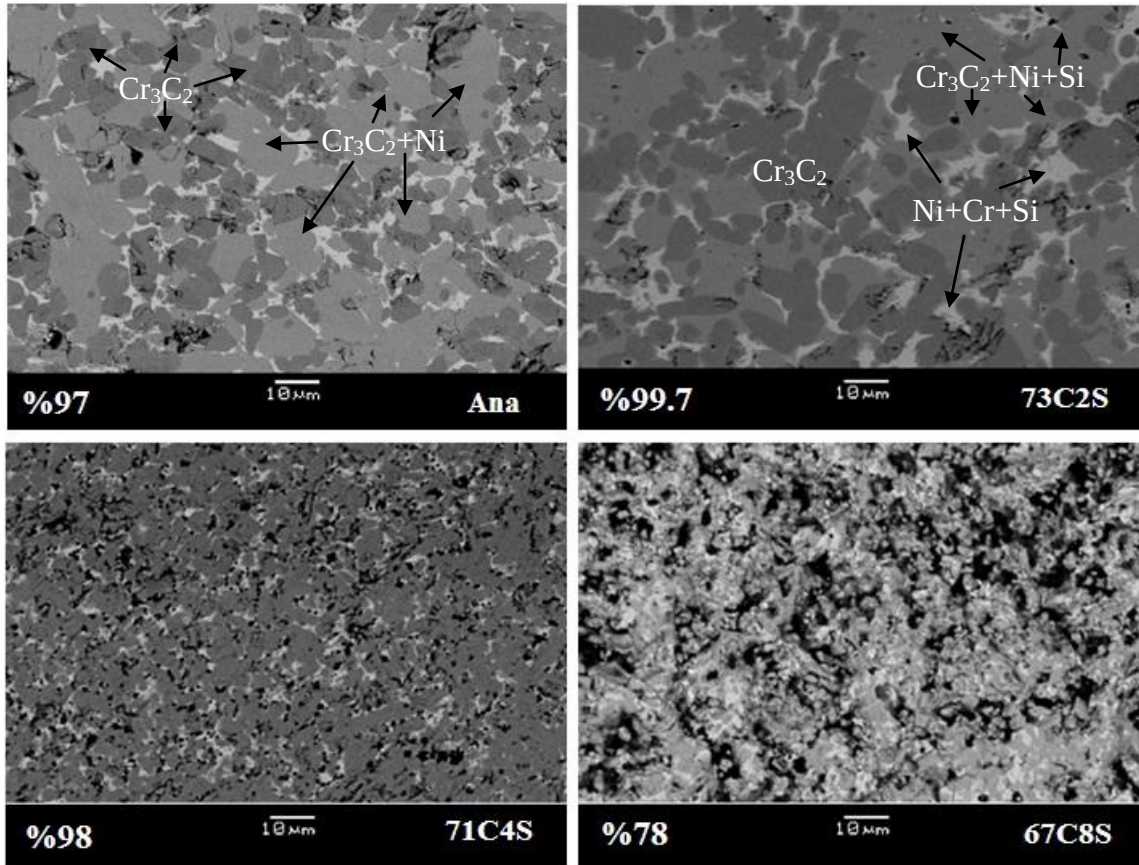
Numunelerin X ışınları analizinin ardından numunelerdeki faz oluşumlarını ve yüzey özelliklerini belirlemek amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey incelemesi yapılmıştır.

Şekil 7.6, ana kompozisyon ve %2, %4 ve %8 SiC katkıli sermetlerin 1350°C 'de sinterlenmesinden elde edilen numunelerin SEM-BEC görüntüleri ve göreceli yoğunlukları verilmiştir.

Ana kompozisyonun yoğunlaştığı 1350°C sıcaklıkta yapılan EDS analizinde, koyu gri ile görülen fazların Cr_3C_2 , açık gri fazların ise $\text{Cr}_3\text{C}_2+\text{Ni}$ karışımı olduğu görülmüştür. Metal bağlayıcı fazın içinde çözündüğü veya karışım şeklinde bulunduğu açık gri tanelerin koyu grilere göre daha hızlı büyüdüğü ve koyu gri taneleri de büyürken kendine kattığı düşünülmektedir. Metal fazın oda sıcaklığında çözünürlüğünün Cr_7C_3 ve/veya Cr_3C_2 için farklı olması ile farklı hızlarda büyüme görülmüştür. Koyu gri karbür taneleri Si ve/veya SiC çözünürlüğü sayesinde dikdörtgen şekline benzer büyüme göstermiştir. Ayrıca koyu gri fazların, sıvı fazın dihedral açısının da düşmesi ile izole halde ve diğer fazdan daha yuvarlak olduğu gözlenmiştir. Aşırı tane büyümesi ile büyümüş ve içerisinde Ni bulunan daha az koyu Cr_7C_3 veya $\text{Ni}+\text{Cr}_3\text{C}_2$ olduğu düşünülen fazın, içerisinde Ni bulunmayan asıl Cr_3C_2 ile değme bölgelerinde (faceted) açık gri fazla birleşerek taneler daha da büyüttükleri düşünülmektedir.

Hızlı yoğunlaşma ve tane büyümesini engelleyici herhangi bir ikinci faz partikülünün bulunmamasından dolayı aşırı büyüme eğiliminde olan taneler bazen gözenekleri de içeri alacak kadar hızlı büyüyerek gözeneği yok edilmesini

zorlaştırmışlardır. 1350°C’de sinterlenen 73C2S kodlu sermetin sinterlenmesinde ise gerek Ni’nin Si’yi çözmesi, gerekse Cr_3C_2 içerisinde olası bir SiC çözünürlüğü nedeniyle sıvı fazın yoğunlaşmaya katkı sağladığı ve aşırı tane büyümesine neden olduğu görülmektedir.



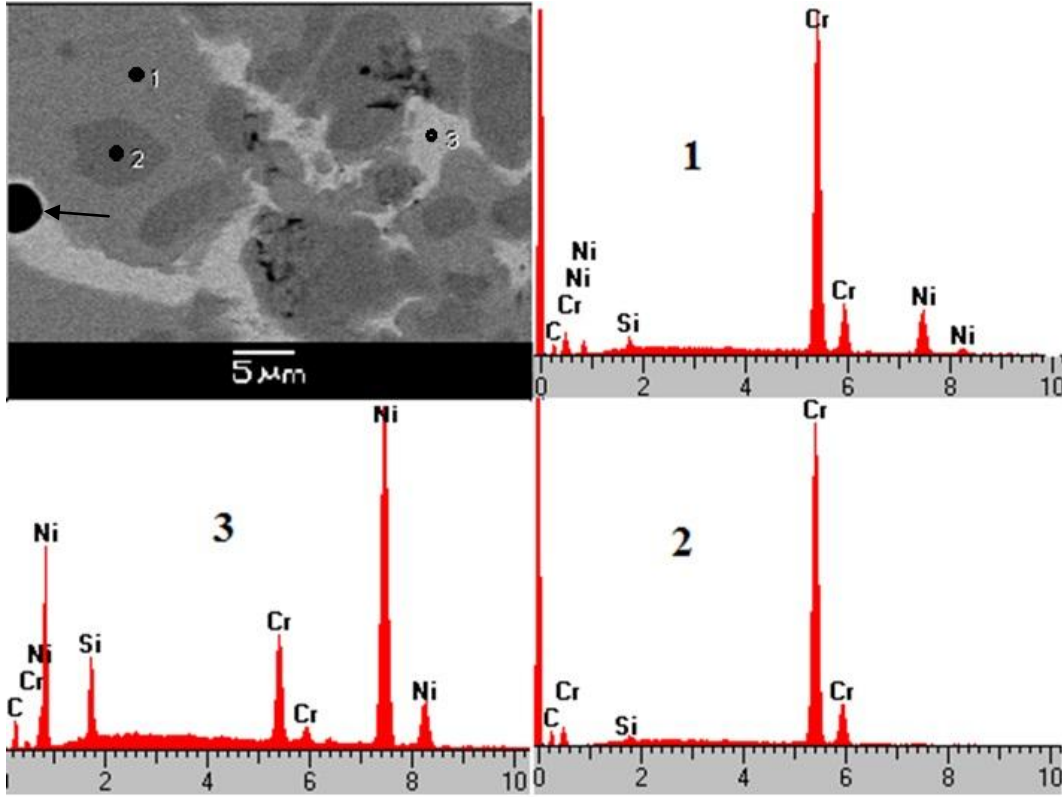
Şekil 7.6. Ana kompozisyonun ve ağırlıkça %2, %4 ve %8 SiC katkılı sermet numunelerin 1350°C’de sinterlenmesinden elde edilmiş SEM-BEC görüntüleri.

Şekil 7.6’da 71C4S kodlu %98 göreceli yoğunluğa ulaşmış sermet numune görülmektedir. Yoğunlaşan bu numunede de karbür taneleri eş eksenli fakat bir noktadan birbirlerine değecek şekilde büyümüşlerdir. Aralarda küçük siyah noktaların SiC partikülleri olduğu gözlenmiştir. Oklarla gösterildiği gibi daha şekilsiz ve dağınık görülen bölgelerin ise gözenekler olduğu anlaşılmaktadır. %4 ağırlıkça katkı oranında Ni’nin Si çözünürlük bölgesi aşılmış ve yapıda SiC taneleri çökelmeye başlamıştır.

Ni'nin Si çözmesi ile Cr-C çözünürlüğünün de değişmesi olasıdır. Karbür tanelerinin Ni çözünürlüğü de aynı oranda değişmiştir ve daha eş eksenli bir büyüme gözlenmiştir. SiC'nin yoğunluğu sistemdeki diğer fazlardan çok düşük olmasından dolayı, SiC'nin siyah ve diğerlerinin de atomsal yoğunluklarına göre göreceli olarak daha açık görülmeleri normaldir. Anlaşılabacağı üzere, 73C2S numunesinin SEM görüntüsüne göre daha açık renkte tek faz şeklinde görülen fazların $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Ni}(\text{Cr})$ fazına ek olarak bir miktar da Si içermesi olasıdır. Metal bağlayıcı faz olan Ni ise sistemdeki oranı azalmış ve %10 civarında bir sıvı faz görülmektedir.

Şekil 7.6'da 67C8S kodlu sermetin yoğunluğunun 1350°C 'de %78'de kaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin ise SiC tanelerinin refrakter özelliklerinden dolayı sinterlemeyi engelleyici rol oynamaları olduğu düşünülmektedir. Yapı hem düzensiz ve atmosfere açık gözeneklere sahip hem de hacimce %17 civarında SiC içerdiği için Cr_3C_2 tanelerinin Ni tarafından ıslatılmaları ve Ni'nin sıvı faza geçmesi engellenmiştir.

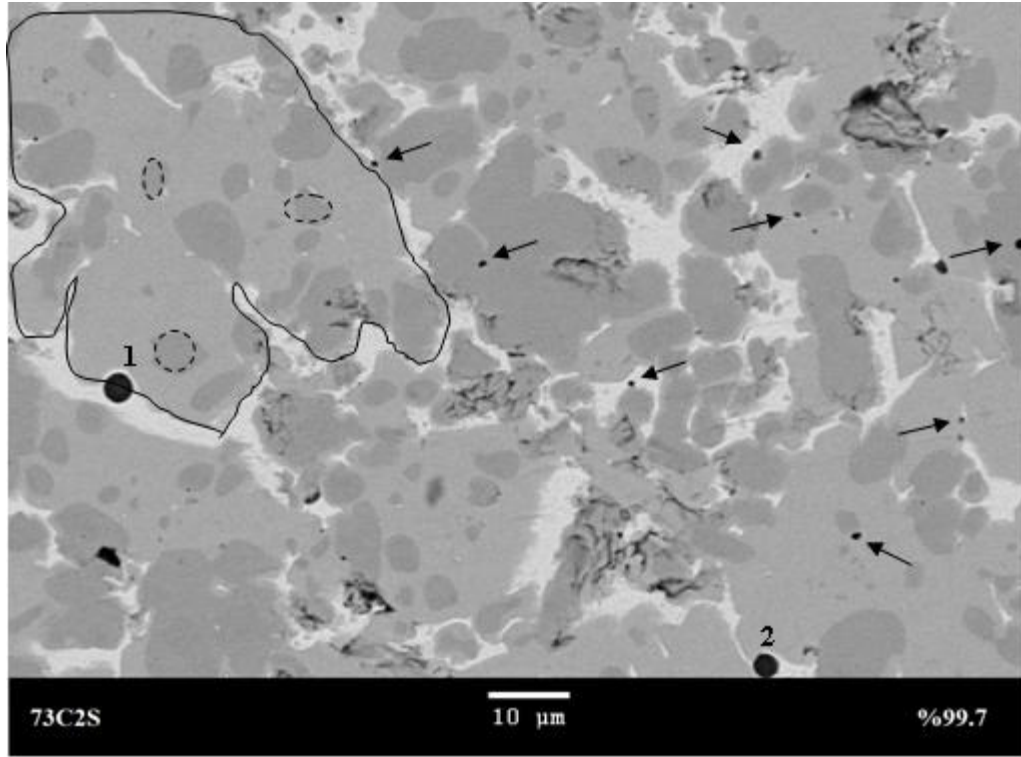
Şekil 7.7, 1350°C 'de sinterlenmiş 73C2S sermet numunenin SEM-BEC görüntüsünü ve 1, 2 ve 3 numaralı noktalardan alınan EDS analizindeki farklılıkları göstermektedir. SEM görüntüsünde 1 numaralı bölgede, açık gri renkte aşırı büyümüş Cr_3C_2 tabanlı taneye ait EDS analizi görülmektedir. Buna göre, tanenin ağırlıkça %84 Cr, %11 Ni ve %5 Si içerdiği görülmüştür. Bu da gerek karbür fazın Ni çözünürlüğünün gerekse Ni'nin karbür fazı çözünürlüğünün Si ile değiştiğinin göstergesidir. 2 numaralı bölgenin EDS analizinde ise ağırlıkça %96 Cr ve % 4 civarında Si bulunmuştur. Bu da koyu gri görünen yapıların atom yoğunluğunun Si-C içeriğinden dolayı açık gri faza göre daha düşük olduğunun göstergesidir.



Şekil 7.7. Ağırlıkça %2 SiC katkılı sermetin 1350°C'de sinterlenmesinden elde edilen numunenin SEM-BEC görüntüsü ve üzerindeki noktalardan alınan EDS analizi.

3 numaralı bölgede ise beyaz görünen fazın Ni tabanlı olduğu görülmüştür. 3 numaralı bölgenin EDS analizinde %83 Ni, %11 Cr ve %6 Si bulunmuştur. Ni'nin Si çözünürlüğünün % 7 olduğu bilinmektedir. Ni'nin oda sıcaklığında gerek Cr çözünürlüğü gerekse Si çözünürlüğü bu oranların üzerinde olduğu için yapıda ikincil fazlara (intermetalik, çökelti) rastlanmamıştır.

Ok ile gösterilen küresel gözeneğin de yapıda hızlı tane büyümesi ile birlikte hızlı gözenek büyümesi sonucu (pore coalescence) elimine edilemeyecek kadar büyüdüğü görülmüştür. Tane büyümesi sonucunda sıvı faz içinde izole kalan gözenek, sıvı fazda taşınmak suretiyle taneden taneye geçmekte ve içerisindeki gazın yapıda yavaş çözünmesi sonucu küçülerek yok edilmekte veya yüzeye taşınmaktadır. Şekil 7.7'deki SEM görüntüsünün daha küçük büyütmedeki görüntüsü Şekil 7.8'de verilmiştir.



Şekil 7.8. 73C2S kodlu sermetin 1350°C'de sinterlenmesinden elde edilen numunenin düşük büyütmede (x1000) SEM-BEC görüntüsü.

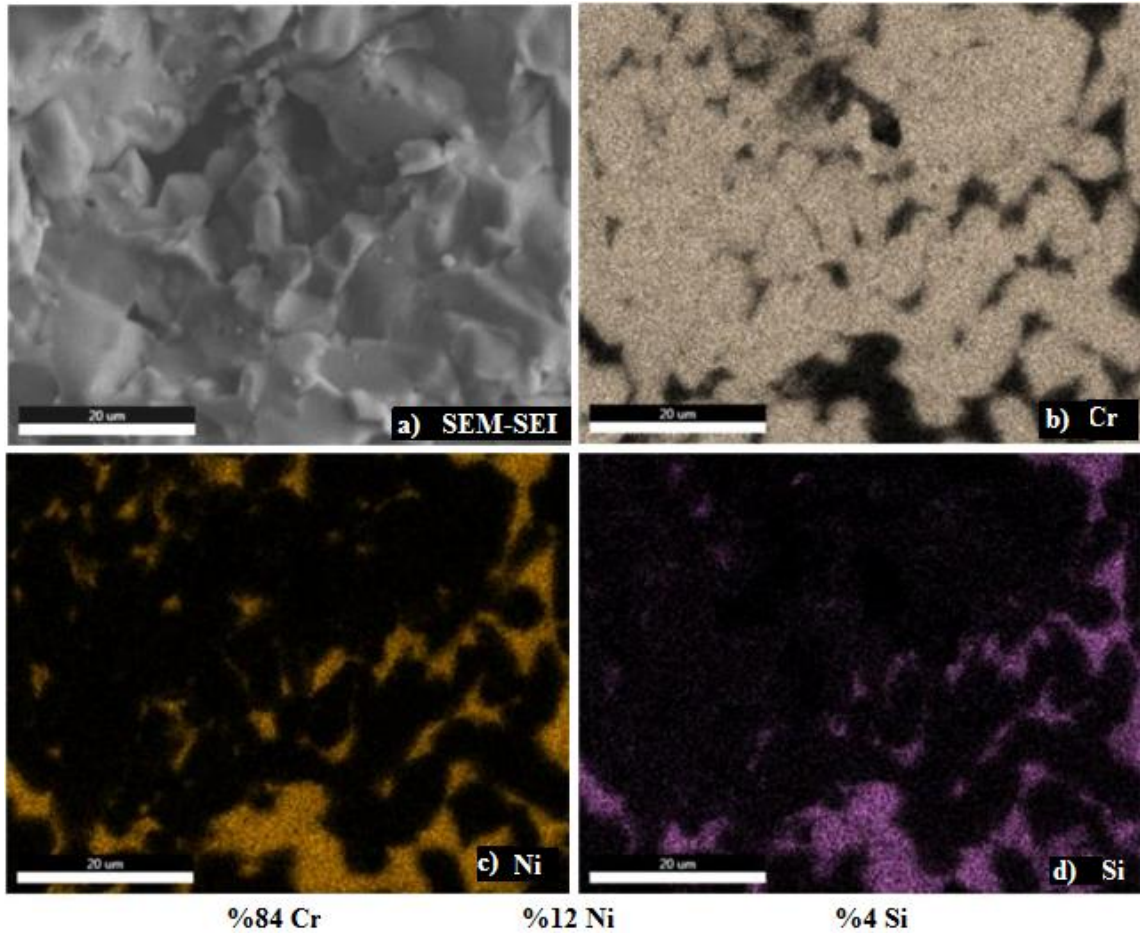
Şekil 7.8'de 1350°C'de sinterlenmiş ağırlıkça %2 SiC katkılı sermetin SEM-BEC görüntüsü verilmiştir. Görüldüğü üzere hemen hemen tüm karbür taneleri aşırı büyümüştür. Sıvı fazın çözme kabiliyetinin Si ilavesi ile değişmesiyle asıl karbür fazının etrafına malzeme transferi ile taşınması tane büyümesini hızlandırmıştır. Diğer yandan büyüyen tanelerin içinde kalan ayrık bölgelerin çizgili elipslerle gösterildiği gibi $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{SiC}$ içerdiği bilinmektedir. Ortalama toz boyutu 2-5 mikron civarında olan fazlardan büyüdükları ve yaklaşık 5 mikronluk taneler oluşturdıkları görülmektedir. Bu fazların etrafında yine Cr'ce zengin bir Cr-Ni-Si ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni(Cr)-SiC}$) fazının büyüyerek ayrı bir karbür fazı şeklinde büyümesini sürdürmesi ile serbest çizim şeklinde gösterildiği gibi tane büyümesi devam etmiştir. Bu faz büyürken arasından bulunan sıvı fazı da kendisine katıp içerde hapsederek ve/veya sıvı fazın tane içine difüze olması ile büyüme hızının daha da arttığı düşünülmektedir. Birbirine bir noktada değmeye

başlayan büyüyen fazlar sıvı faz sayesinde birleşerek içinde ayrı Cr-Si bölgeleri olan kompleks şekilli tek karbür tanesi haline gelmişlerdir.

1 ve 2 ile gösterilen gözenekler de hızlı tane büyümesi sonucu tane sınırından ayrılarak gözenek sürüklenmesi ile sıvı fazda taşınıp yüzeyde yok edilmeye çalışılan gözeneklerdir. Aşırı tane büyümesi sonucu karbür taneleriyle karşılaşan gözenekler sıvı fazın etrafını sarmasıyla tane içine izole halde ilerlemeye devam etmiştir. Etrafındaki Ni'nin difüze olması ile de oklarla gösterildiği gibi tane içinde atom yayılımı ile elimine edilip daha küçük gözenekler şeklini alarak yok olmaya başlamışlardır.

Şekil 7.9, 71C4S kodlu sermetin 1400°C'de sinterlenmesinden elde edilmiş numunenin kırık yüzeyinden alınmış SEM-SEI görüntüsü ve buradan alınan EDS analizinin elementlere göre dağılımı görülmektedir.

Şekil 7.9'da Cr elementinin yoğun olduğu bölgelerin Cr_3C_2 tabanlı fazlar olduğu düşünülmektedir. Şekil 7.7 ve 7.8'e benzer şekilde büyük karbür taneleri arasında Ni'ce yoğun bölgeler bulunmaktadır. Ni'ce yoğun bölgelerde aynı zamanda silisyum elementi de görülmüştür. Burada Ni-Si fazlarının sıvı fazı oluşturduğu, yani Ni(Cr, Si) veya Ni_2Si benzeri bir sıvı faz oluşumundan bahsedilebilir. Si'nin daha az yoğun olduğu bölgelerde ise karbür fazı etrafında/içinde gerek parçacıklar gerekse fazda çözünmüş ve/veya birlikte bulunduğu anlaşılmaktadır. Elementel EDS analizinden elde edilen verilere göre bu bölge %84 Cr (Cr_3C_2 ve Ni içinde Cr), %12 Ni (sıvı faz ve Cr_3C_2 içinde Ni) ve %4 Si (Ni içinde Si ve SiC) içermektedir.



Şekil 7.9. 71C4S kodlu sermetin 1400°C'de sinterlenmesiyle elde edilmiş numunenin kırık yüzeyinden alınmış, a) SEM-SEI görüntüsü ve b) Cr, c) Ni ve d) Si için EDS analizinin elementlere göre dağılımı.

7.4. SiC Katkılı Sermetlerin Mekanik Özellikleri

SiC katkılı sermet kompozisyonlarının mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla aynı mekanik deneyler tekrarlanmıştır.

Yoğunluğun en yüksek olduğu 73C2S kodlu sermette 1350°C'de $99,4 \pm 0,5$ göreceli yoğunluk, 319 GPa'lık elastik modül, 12,1 GPa sertlik ve $9,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 'lik kırılma tokluğu ve 67C8S'nin 1550°C'de yoğunlaştırılması ile elde edilen numunelerde ise 823 MPa'lık mukavemet değerleriyle maksimum değerlerine ulaşmışlardır.

Şekil 7.10 tüm SiC katkıli sermetlerin göreceli yoğunluklarının ve mekanik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerini ana kompozisyonla karşılaştırmalı grafikler halinde gösterirken, Tablo 7.1 ise sıcaklığa bağlı verilerini göstermektedir.

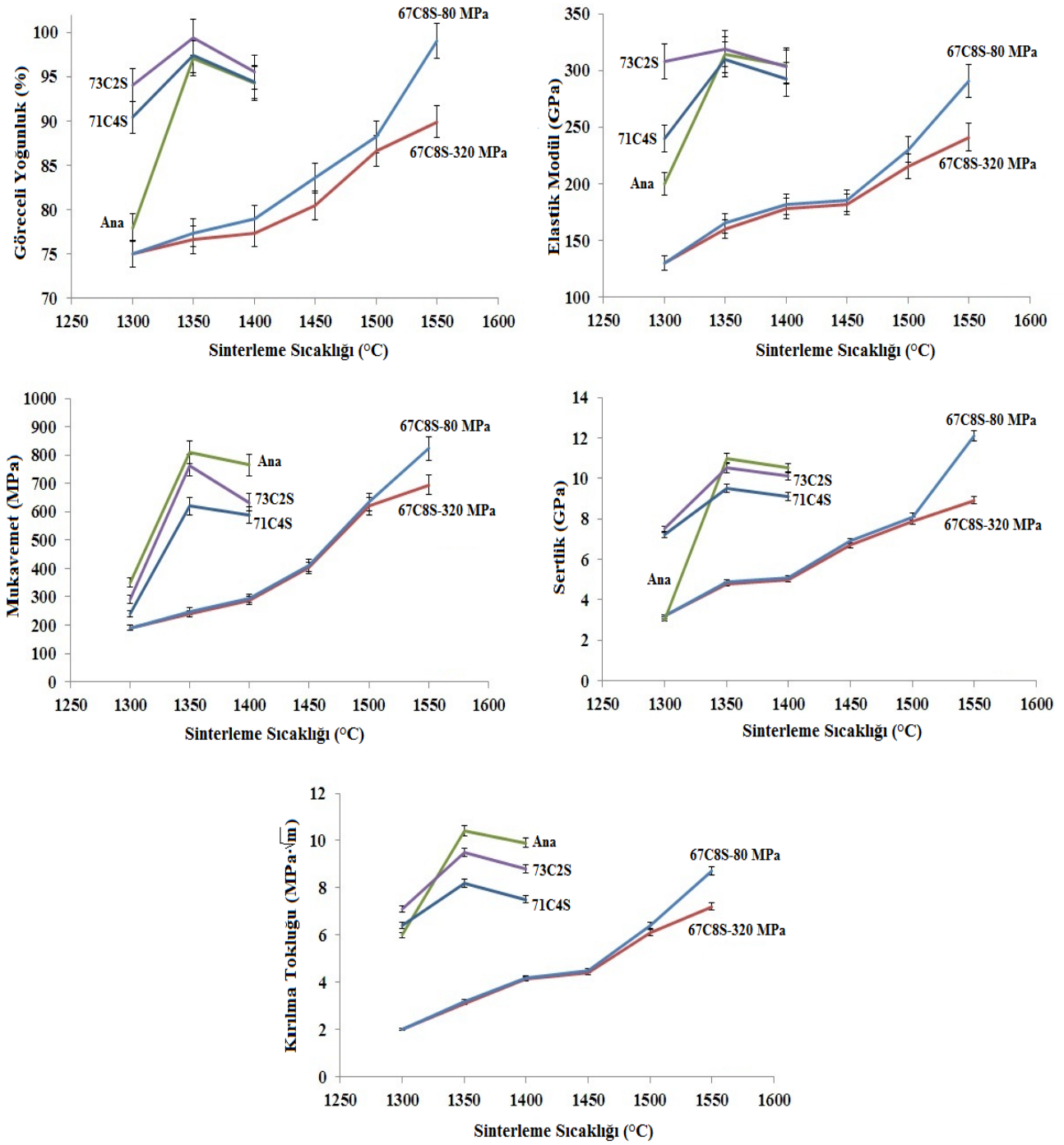
Ağırlıkça %2 ve %4 SiC katkıli sermetlerde yoğunlaşma özellikleri üç farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Bunun sebebi, daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşmanın ana kompozisyonla olduğu gibi düşük kalması (%65-70) ve mikroyapıda ana kompozisyonla benzerlik göstermesi, ayrıca daha yüksek sıcaklıklarda ise aşırı tane büyümesinden dolayı yoğunlaşmada geri dönüşün görülmesidir. Bu nedenle %2 ve %4 SiC katkıli sermetlerin sinterleme kinetiği çalışmaları 1300°C, 1350°C ve 1400°C'de yapılmıştır. %8 SiC katkıli sermette ise sinterleme kinetiği çalışmaları 50°C aralıklarla, 1300'den başlanarak 1550°C'de yoğunlaşma sağlanana kadar sürdürülmüştür. Aynı zamanda değiştirilen CIP basıncının da etkisi grafiklerde verilmiştir.

Şekil 7.10a'da üç farklı sinterleme sıcaklığında elde edilen göreceli yoğunluk değerleri, sinterleme sıcaklıklarına göre verilmiştir. Buna göre, 1300°C'de sinterlenemeyen katkısız sermette görülen kademeli yoğunlaşma davranışı katkıli sermetlerde görülmeyip, ara aşama hızlı bir şekilde geçilmiş ve 1300°C'de bile %94,5 $\pm$ 0,5 göreceli yoğunluğa 73C2S kodlu sermette ulaşılabilmiştir. Artan sıcaklıkla yoğunlaşması devam eden 73C2S, 1350°C'de teorik yoğunluk civarına yoğunlaşmıştır. Bunun sebebinin, sisteme katılan mikron altı SiC tozlarının nikel bağlayıcı faz ile etkileşerek Ni'nin gerek Si gerekse C çözündürmesi sonucu katı çözelti oluşturmasıyla ergime sıcaklığını 1250°C civarına düşürmesi olduğuna inanılmaktadır [83, 84].

Sıvı faz sinterlemede çözünme-yeniden çökme mekanizması aktif olduğunda, tane şekil yerleşmesini takiben yoğunlaşma hemen olabilmekte ve son aşama olan katı hal sinterleme ile taneler daha da büyümeye devam etmektedir. Sıvı fazın seramik tanelerini ıslatma açısını ve dihedral açığı düşürüp çok iyi ıslattığı, Şekil 7.6, 7.7 ve 7.8'de sinterlenmiş numunelere bakıldığında belirgin bir şekilde görülmektedir. SiC katkıli sermetlerle katkısız sermet kompozisyonlarındaki tane şekil yerleşimleri arasındaki temel fark ıslatabilme özelliğinin katkısız sermetlerde düşük kalmasıdır.

SiC'nin Ni ile etkileşimi ile katkılı sermetlerin 1350°C'de %98-99 civarı göreceli yoğunluklara erişmeleri mümkün olmuştur. Katkı tozlarının Ni içinde çözünmesi ile tane büyümesini engelleyici rolü ortadan kalkmıştır. Metal fazın ıslatma ve dihedral açısını değiştirerek tanelerin birbirine değme noktalarında aniden tutunmaları ve/veya arasında daha rahat dolaşmasını sağladığı düşünülmektedir. Metal fazla daha hızlı etkileşime girerek Ni(Cr, Si) katı çözeltilisi oluşturması ve faz diyagramında görüldüğü üzere ergime noktasını düşürmesi, yoğunlaşmanın ani ve yüksek olmasını sağlamıştır.

Görülen hızlı tane büyümesi ile bazen gözenekler tane içinde hapsolmakta ve artık yok edilemeyecek kadar uzak mesafeler oluşmakta ve bu elimine edilemeyen gözenegin içi sistemde çözünemeyen bir gazla dolu ise artan kısmi basınç sebebi ile şişme olmakta ve yoğunlukta da bir miktar düşüş gözlediği literatürde de belirtildiği gibi görülmektedir [2]. SiC'nin Ni içinde çözünmesiyle ergime sıcaklığındaki düşüş daha hızlı sıvı faz oluşumuna ve sıvı fazın viskozitesinin düşerek daha hızlı malzeme taşınımı yapmasına olanak sağlamıştır. Artan sıcaklıkla büyüyen taneler içinde veya arasında kalan gözenekler de büyümeye devam etmiş ve yoğunluktaki düşüşe bu durumun da sebep olduğu düşünülmüştür.



Şekil 7.10. SiC katkıli kompozisyonların mekanik özelliklerinin sinterleme sıcaklığı ile değişimi grafiği

Tablo 7.1. SiC katkılı sermetlerin mekanik özellik değerlerinin ana kompozisyonla karşılaştırmalı tablosu.

T (°C)	Göreceli Yoğunluk (%)					Elastik Modül (GPa)					Mukavemet (MPa)					Sertlik (GPa)					Kırılma Tokluğu (MPa.m)				
	Ana	73C2S	71C4S	67C8S A	67C8S B	Ana	73C2S	71C4S	67C8S A	67C8S B	Ana	73C2S	71C4S	67C8S A	67C8S B	Ana	73C2S	71C4S	67C8S A	67C8S B	Ana	73C2S	71C4S	67C8S A	67C8S B
1300	77.9	94.1	90.4	75.0	75.0	200	308	240	130	130	350	290	240	190	190	3	7.5	7.2	3.2	3.2	6	7.1	6.4	2	2
1350	97.1	99.4	97.4	77.4	76.6	314	319	310	165	160	810	763	620	248	240	11	10.5	9.5	4.9	4.8	10.4	9.5	8.2	3.2	3.1
1400	94.2	95.5	94.4	78.9	77.4	304	303	292	182	178	765	633	589	295	287	10.5	10.1	9.1	5.1	5	9.9	8.8	7.5	4.2	4.15
1450				83.5	80.5				185	182				410	402				6.9	6.7				4.5	4.4
1500				88.2	86.6				230	215				634	620				8.1	7.9				6.4	6.1
1550				99.0	89.9				291	241				823	695				12.1	8.9				8.7	7.2

Ana : Katkısız kompozisyon

73C2S : Ağırlıkça %2 SiC içeren sermet kompozisyonu

71C4S : Ağırlıkça %4 SiC içeren sermet kompozisyonu

67C8S : Ağırlıkça %8 SiC içeren sermet kompozisyonu

A : 67C8S kompozisyonun 80 MPa CIP ile kompakt hale getirilmiş durumu

B : 67C8S kompozisyonun 320 MPa CIP ile kompakt hale getirilmiş durumu

Şekil 7.10b’de elastik modül değerleri sinterleme sıcaklığına bağlı olarak verilmiştir. Seramiklerde gözeneklerin oranı ve dağılımı numuneden numuneye farklılıklar gösterdiğinden diğer bölümlerde olduğu gibi istatistik olarak en az 8 numuneden iki uzun yan yüzeyden değerler alınmıştır. Çubuk şeklindeki S kodlu numuneler dikdörtgenler prizması şekline getirilmiş ve elastik modül değerleri ölçülmüştür.

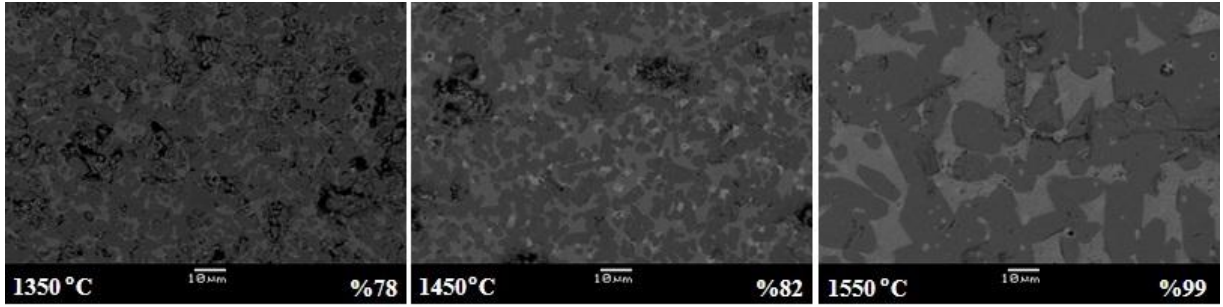
Silisyum karbür eklenmiş $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni(Cr)}$ sermetlerde 1350°C ’de en yüksek yoğunluklar %99.7 ile elde edildikten sonra, 1400°C ’de devam eden tane büyümesi ve gözenek oluşumu sebebiyle meydana gelen engellenmiş yoğunlaşma (de-densification) görülmüştür. Bunun sonucu olarak da göreceli yoğunluk %95,5’e kadar düşmüş ve elastik modül değerlerinde de katkılı sermetler için en yüksek 319 GPa’dan (73C2S için) en düşük 291 GPa’a (67C8S için) gerileme görülmüştür. 1400°C ’de düşen yoğunluk ve SiC’nin yapıda çözünmesinin bu düşüşe neden olduğu düşünülmektedir. XRD’de gözlenen olası faz oluşumları da bu durumu desteklemektedir. Elastik modül değerlerinde gözenek oranı ve boyutu en önemli iki parametre olduğundan, düşük sıcaklıkta (1300°C) elastik modül değerlerinin de 73C2S (%94,1) için 308 GPa ve yoğunlaşamayan 71C4S için (%90,4) ise 240 GPa civarında olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek SiC oranlarında gözenek miktarı ve dağılımı artmış ve daha düşük göreceli yoğunluklar elde edilmiştir. Bundan dolayı da 67C8S kodlu sermet kompozisyonları için 1350°C ’de elde edilen %77,4 göreceli yoğunlukla 160 GPa civarında, 1450°C ’de elde edilen %83 göreceli yoğunlukla 180 GPa ve 1550°C ’de elde edilen %99 göreceli yoğunlukla ise 291 GPa gibi daha düşük elastik modül değerleri ölçülmüştür.

Şekil 7.10c’de mukavemet değerleri de elastik modüle paralel olarak göreceli yoğunluktaki artışı izlemiş ve 1350°C ’de 73C2S kodlu sermet için 763 MPa’lık mukavemet değerleri ile bu sıcaklıkta sinterlenebilen SiC katkılı sermetler içinde maksimuma ulaşmıştır. Artan sıcaklıkla beraber 1400°C ’de tanelerin Ni çözünürlüğünden dolayı aşırı büyümesi ile birlikte seramik fazın metal fazla olan üç boyutlu ağ yapısının azaldığı, bunun da yapıda oluşan çatlakların daha çabuk kırılmaya sebep olmasına yol açacağı düşünülmektedir. Bir seramik taneye giren çatlak daha az

enerji ile birbiri ile temas halindeki diğer seramik tanelerinde de daha uzak mesafeler kat edip, kritik gerilme şiddet faktöründe belirlenen çatlak boyunu geçerek ani kırılmaya sebep olacaktır. Grafikten de görüldüğü üzere artan SiC oranı ile 1400°C'de mukavemet değerleri daha düşüktür (71C4S için 589 MPa), bunun sebebinin de artan SiC'nin dolayısıyla Si'nin Ni'nin viskozitesini düşürerek daha hızlı bir madde taşınımına sebep olması böylece karbür tanelerinin daha hızlı büyümesine yol açması olduğu düşünülmektedir. Bu durum aynı zamanda gözeneklerin de büyüyerek sayılarının azalması ile 1400°C'de (pore coalescence) karbür fazlarının büyümesine engel olamaması ve yapıda daha fazla şişme (göreceli yoğunluk: %94,4) olmasına yol açmaktadır (engellenmiş yoğunlaşma: de-densification).

67C8S sermetin en yüksek mukavemet değerleri 1550°C'de sinterlenmiş numunelerden elde edilmiştir. Numunelerin yoğunlaşması ve sıvı fazın seramik taneleri birbirinden ayırması mukavemetin artmasında büyük rol oynamıştır. 80 MPa CIP ile hazırlanmış ve %99 göreceli yoğunluğa ulaşmış numunelerde en yüksek mukavemet 823 MPa olarak ölçülmüştür.

Şekil 7.11'de 67C8S sermetin 1550°C'de sinterlenen numunelerinin tane boyutlarındaki farklılıklar SEM-BEC modunda alınan görüntüde gösterilmiştir. Artan sıcaklıkla yoğunlaşmanın yanı sıra artan tane boyutu da göze çarpmaktadır. Artan sıcaklıkta gerek tane aralarındaki Ni bağlayıcı fazda çözünen atomlar sayesinde gerekse tanelerin sıvı fazda eş eksenli büyümeleri nedeni ile mukavemette artış olduğu düşünülmektedir. Artan SiC miktarıyla yapıda büyüyen karbür tanelerinin kenarlarında EDS analiziyle belirlendiği üzere %4 civarında SiC parçacıklarına rastlanmaktadır. Bu da SiC'nin Ni ve Cr_3C_2 içinde çözüldüğünü düşündürmektedir. Seramik tanelerinin farklı kontrasta görünmemesinin de Cr_3C_2 , SiC ve Ni bileşenlerinin bir kompleks bileşik oluşturması olduğu söylenebilir.

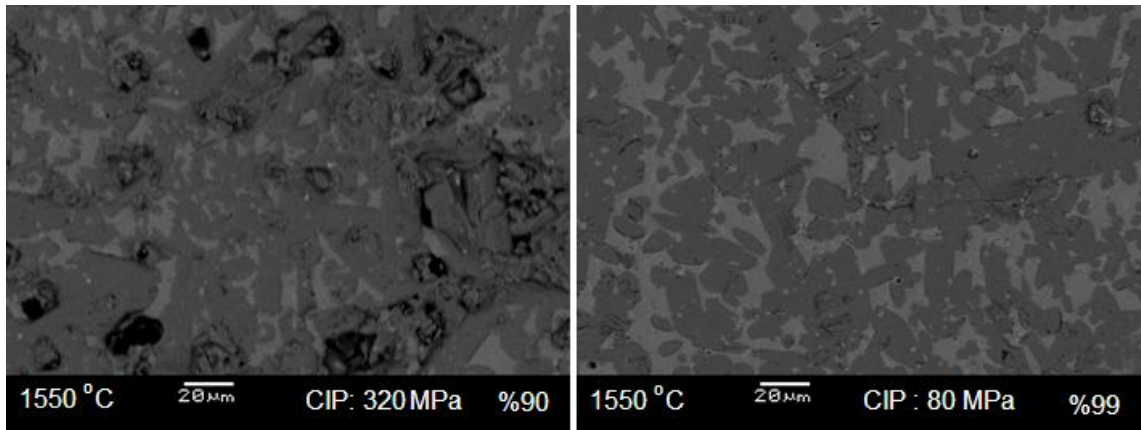


Şekil 7.11. Üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiş 67C8S kodlu sermet kompozisyonlarının SEM-BEC görüntüsü.

Şekil 7.12’de 67C8S kodlu sermet kompozisyonunun üç sıcaklıkta sinterlenmesinden elde edilen numunelerden alınan XRD analiz desenini göstermektedir. XRD analizinde de görüldüğü gibi ana seramik fazın Cr_3C_2 olduğu, 1550°C’de sinterlenen numuneden alınan XRD deseninde ise Cr_2C fazının ortaya çıktığı görülmüştür. Bu fazın ortaya çıkmasında artan Cr_3C_2 - Cr_7C_3 tane sınırı etkileşim alanının artmasının önemli olduğu düşünülmektedir. Bağlayıcı fazın değişen çözündürme kabiliyeti ile fazların ortorombik büyümeden eş eksenli büyümeye geçmesi de bu Cr_2C süperlatis oluşumunun yapıda yarı-kararlı olarak görülmesine sebep olduğuna inanılmaktadır. 1450°C’de sinterlenmiş numunelerin Şekil 7.11’de görülen SEM görüntüsünde yapıda izole adacıklar şeklinde beyaz renkte görülen $\text{Ni}(\text{Cr})$ yoğun faz bulunduğu, gri bölgelerin ise daha az yoğun olan $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Si})$ fazı olduğu görülmektedir.

Şekil 7.10d’de sertlik değerleri sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak SiC katkılı sermetler ve ana kompozisyon için verilmiştir. Katkisız sermette yoğunlaşma 1300°C’de sağlanamadığı için sertlik 3 GPa seviyesinde kalmıştır. Fakat katkılı sermetlerde bu düşük sinterleme sıcaklığında bile SiC katkısı ile yoğunluklar metal fazın üç boyutlu ağ yapısını kısmen de olsa kurması ile %90-94 arasında elde edilmiş, böylece sertlikte de 7-7,5 GPa arasında değerler gözlemlenmiştir. Gerek üç boyutlu ağ yapısı ile yoğunlaşmanın sağlanması gerekse küçük karbür tane boyutu eldesi ile metal fazın taneleri bir arada tutması sonucu sertlik artışı görülmüştür.

düşük sinterleme sıcaklığına sahip %2 ve %4 SiC katkılı numunelerde K_{1c} , 6,5-7,4 $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ civarında bulunmuştur. Numunelerin kısmen yoğunlaştığı bu sıcaklıkta, seramik tanelerin tokluğa katkısı neredeyse hiç yoktur, bağlayıcı fazın üç boyutlu ağının kurulmuş olması ve Ni ile reaksiyona giren Si'nin Ni_2Si gibi düşük tokluklu bir intermetalik faz bileşiğini oluşturmaya başlaması tokluğun bu değerlerde kalmasına yol açmıştır. %2 ve %4 SiC katkılı sermetlerde artan sıcaklıkla yoğunlaşma tamamlanmış olmasına rağmen yapının ana kompozisyona benzer şekilde herhangi bir ikinci faz partikülü içermemesi ve ana fazın ortalamasından daha büyük bir karbür tane boyutu ile kırılma tokluğu değerleri de 9,5 $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ civarında kalmıştır. Metal bağlayıcı fazın sıvı faza geçerek tüm seramik taneleri çevreleyebilmesi ve üç boyutlu ağ yapısını oluşturması tokluk artışındaki en önemli etkidir. Sıcaklığın 1400°C'ye artması ile tane büyüklüğü artmış ve gözenek oluşumu ile tokluk 8,8 $\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.13. 67C8S kodlu sermetlerin 1550°C'de 80 ve 320 MPa SIP yapılmış numunelerin sinterlenme davranışlarını gösteren SEM-BEC görüntüsü

Şekil 7.13'de 1550°C'de sinterlenmiş 67C8S kodlu sermetlerin iki farklı soğuk izostatik presleme basıncında kompakt hale getirilmesinin sinterleme davranışına etkisi SEM-BEC görüntüsünde küçük büyütmede görülmektedir. Belirttiğimiz gibi artan CIP ile kalıntı gerilme bölgeleri yok edilmekte ve sinterleme için itici güç azaltılmakta, bu da SiC'nin refrakter özelliğinden dolayı sinterlemeye engel olmasına ve dıştan basınç uygulanması zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır. Engellenmiş yoğunlaşma ile SiC taneleri sıvı fazdan taşınıp birleşerek öbeklenmiş ve sıvı fazın gözenekleri doldurmasına engel

olmuştur. Düşük CIP ise kalıntı gerilme bölgelerinin tanelerin daha fazla büyüyerek yoğunlaşmalarına ve kendi içinde yoğunlaşan tanelerin ise çekme kuvvetleri (kapiler etki) ile tüm numuneyi yoğunlaştırmalarına imkan sağlamıştır.

Şekil 7.10e'de 67C8S kodlu sermetin kırılma tokluğu değerlerinde de yoğunlaşmayı takip eden bir artış görülmektedir. 80 MPa CIP yapılmış ve yoğunlaştırılmış sermetlerin kırılma tokluklarının $8,7 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 'ye kadar yükselmesini sağlamıştır. Daha yüksek kırılma tokluğu değerlerinin görülememesinin sebebi olarak, tanelerin aşırı büyümüş olması, yerel yoğunlaşmış ve yine aşırı büyümüş tanelerin görülmesi ve metal fazın başka atomları çözündürmesi ve Ni_2Si fazının oluşması ile tokluğun sınırlı kalması olduğu düşünülmektedir. Kırılma tokluğunun geliştirilememesinin bir başka sebebinin de sıvı fazda çözünmeden kalıp, taneler arasında topaklanan SiC tozlarının sıvı fazın karbürle etkileşimini bozmaları olduğu düşünülmektedir.

7.5. SiC Katkılı Sermetlerin SEM ile Kırık Yüzeyi Görüntülemesi

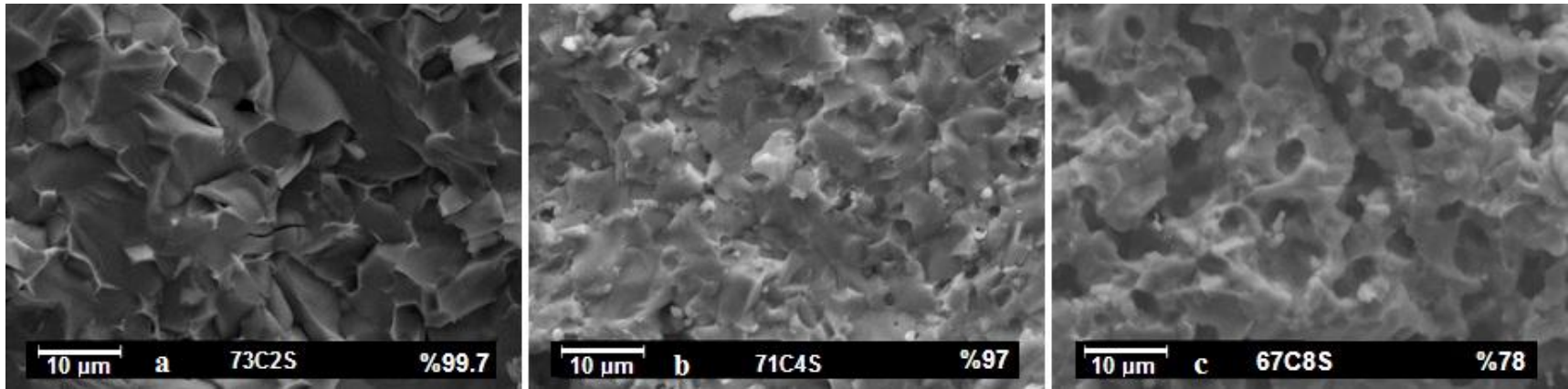
Şekil 7.14'de 1350°C sıcaklıkta sinterlenmiş üç farklı katkı oranındaki numunelerin SEM ikincil elektronlarla inceleme (SEI) modunda elde edilmiş kırılma yüzeyi görüntüleri yer almaktadır.

73C2S kodlu sermetlerin yoğunlaşması %99'dan fazla görünmesine rağmen SEM-BEC görüntüsünde görülen büyük boyutlu gözeneklerin kırılma yüzeyinde de görüldüğü gözlemlendi. Taneler büyük boyutlu ve birbirine değen tanelerin neden olduğu hızlı çatlak ilerlemesi ile Chevron izlerinin oluşturduğu çatlak ilerleme yönleri görüntüde belirgin şekilde görülmektedir. Tane aralarında sünek kırılma ile kırılmış metal fazın yapıdan boyun vererek ayrılmış şekli (pull out) görülmektedir. Yapıda hiç SiC ikinci faz partikülü görülmemektedir Bunun sebebinin ise daha önceden de

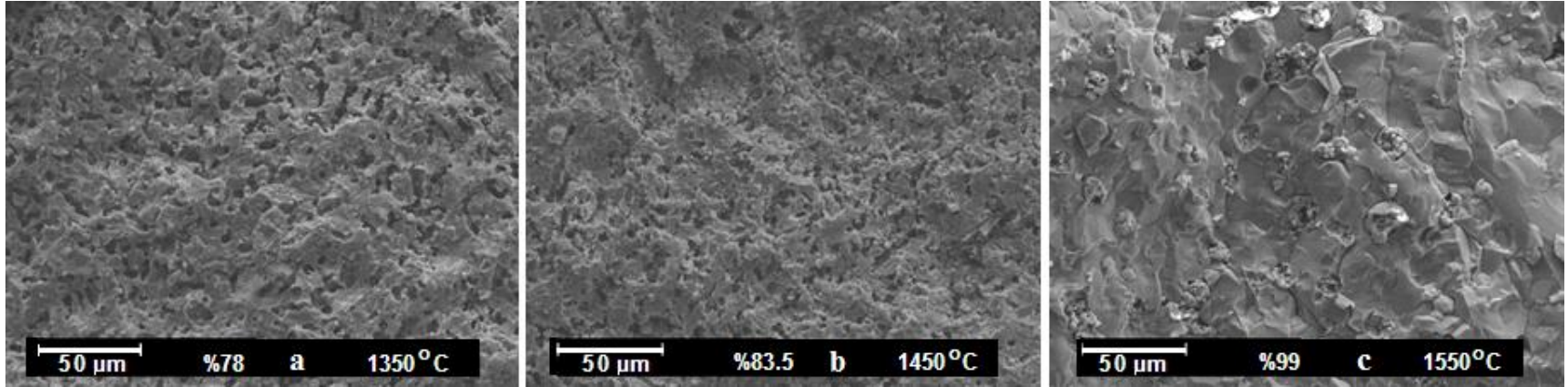
belirtildiği gibi yapıda Si ve C'nin Ni ve Cr_3C_2 içinde çözünmesinden ileri geldiği düşünülmektedir.

71C4S'nin 1350°C 'de sinterlenmiş ve kırılma testi uygulanmış yüzeyi Şekil 7.14'de ortada görülmektedir. Yapıda homojen dağılmış şekilde üçlü tane köşelerinde gözenekler görülmektedir. Görüntüde düşük oranda ikinci faz partikülleri görülmekte, bunların da çözünemeyen az miktarda SiC parçacıkları olduğu düşünülmektedir.

67C8S'nin 1350°C 'de sinterlenmesi ile %78 civarın yoğunluklara ulaşılmış ve bu nedenle büyük gözeneklere sahip ve mikron altı parçacıklar şeklinde görülen SiC'nin yoğunlaşmayı engellediği bir yapı ortaya çıkmıştır. Birbirine değen noktaları oluşturan karbür taneleri sinterlenirken, SiC katkının etrafındaki bölgeler yoğunlaşmadan kalmışlardır. Bu durum da yapının düşük mukavemetlerde ve kırılma tokluğunda kalmasına neden olmuştur.



Şekil 7.14. Ağırlıkça a) %2, b) %4 ve c) %8 SiC katkılı sermet kompozisyonlarının 1350°C’de sinterlenip mukavemet ve/veya kırılma tokluğu deneyleri yapılmış numunelerin SEM-SEI modunda alınmış görüntüleri.



Şekil 7.15. a) 1350°C, b)1450°C ve c) 1550°C’de sinterlenmiş 67C8S kodlu sermetin SEM-SEI kırılma yüzeyi görüntüleri.

Şekil 7.16’da 67C8S kodlu sermetin üç sıcaklıkta sinterlenmesinden elde edilen numunelerin kırılma görüntüleri görülmektedir. Yoğunlaşmamış numunelerde (%78 ve %83) kırılmada en etkin rolü gözenekler oynamaktadır. Kırılma, gözeneklerdeki gerilim yoğunlaşmalarından ve sıvı fazın üç boyutlu ağ yapısının kurulamamasından dolayı tane içlerinden meydana gelmiştir. 1550°C’deki sinterlemeden elde edilen %99 yoğunlukla tane ve metal ağ yapısı tam olarak kurulmuş, tane aralarındaki SiC tozlar da toplanarak sinterlenmiştir. Büyümüş tanelerin içinde kalan gözenekler de kırık yüzeyinde görülmektedir. Kırık yüzeyinde SiC topaklarının herhangi bir hasara uğramamış olması, karbür tanelerin tane içi yarıma ve metal fazın olduğu bölgelerde taneler arası kırılma ile kırılmış olmaları mukavemetin artışında SiC topaklarının da etkisinin olduğunu göstermektedir. Elimine edilemeyen gözenekler üçlü tanelerin köşelerinde ve tane içlerinde de göze çarpmaktadır.

Son mekanik özellik olarak test edilen, hareketli tabla üzerinde bilye metoduyla aşınma özelliklerine ise katkısız ve katkılı sermetlerle birlikte son bölümde değinilecektir.

8. AŞINMA ÖZELLİKLERİ

Bu bölümde ana, 3Y-TZP, 8Y-Z ve SiC katkılı sermetlerin aşınma özellikleri gerek farklı katkı oranlarında kendi içlerinde gerekse diğer katkılarla karşılaştırmalı olarak incelenecektir.

Numuneler aşınma testine tabi tutulmadan önce zımparalama ve parlatmadan geçirilerek yüzeyleri hazırlanmıştır. Sinterlemeden sonra yoğunlukları ölçülüp mekanik özellikleri incelenen numuneler, yüzeyleri paralel hale getirilmiş şekilde işlenmiş halde elde edilmiştir. Yüzeylerin son işlemleri yine 9, 3 ve 1 μm 'lik elmas solüsyon ile parlatılarak yapıp, cilalama için 100-500 nm'lik tozlar kullanıldı. Ayna görünümüne getirilen ve yüzeyleri asetonla temizlenen numuneler cihaza yerleştirildi. Son olarak numunelerin paralelliği su terazisi ile test edilip ayarlanarak karşıt ucun aşındırmasına hazır hale getirildi. Her aşınma testi sonunda numuneler cihazdan alınarak yüzeylerinde biriken aşınma tozları (wear debris) süpürüldü ve aşınma izleri asetonla temizlendi. Daha sonra profilometre cihazında aşınma haritası incelenip ortalama yükseklik farkları (Rt) ve ortalama yüzey pürüzlülükleri (Ra) cihaza hesaplatıldı.

Aşınma deneyleri CSM Tribometre cihazında yapılmıştır. Kullanılan cihazın ölçüm hassasiyeti de göz önüne alınarak uygun yük ve hız seçilmesi için denemeler yapılmıştır. Bu denemelerin sonucunda numunelerde genel olarak 10 N yükün, 10 cm/s kayma hızının, 100 m ve 250 m kayma mesafesinin optimumda olduğu belirlenerek tüm deneylerde bu değerler kullanılmıştır. Tüm deneylerden elde edilen veriler, üçer deney sonucunun ortalaması şeklinde verilmiştir. Elde edilen verilerden ortalama sürtünme katsayısı ve aşınma hızı deney çıktısı olarak kullanılmış ve bu sonuçlar üzerinden değerlendirmeler yapılmıştır. Aşınma testlerinin ardından, numunelerin Veeco® Dektak 8 marka ve model yüzey profilometresinde taramaları yapılmış ve hem aşınma hızı sonuçları için aşınma hacimleri hem de yüzey taraması yapılarak üç boyutlu görüntü haritası çıkarılıp aşınma davranışı hakkında bilgiler edinilmiştir. Alınan SEM görüntüleri ve yapılan EDS analizleri ile de aşınma yüzeyi hakkında gerek topografik gerekse elementel analiz verileri sunulmuştur.

Bu bölümde sırasıyla önce ana kompozisyonun, daha sonra 3Y-TZP (tetragonal), 8Y-Z (kübik) zirkonya katkılı sermetlerin, son olarak da SiC katkılı sermetlerin aşınma özellikleri incelenecektir. Son kısımda ise ana kompozisyon ve tüm katkıların aşınma özelliklerini nasıl etkilediği ve optimum malzemeler hakkında tartışma yapılarak bu bölüm sonuçlandırılacaktır.

8.1. Ana Kompozisyonun Aşınma Özellikleri

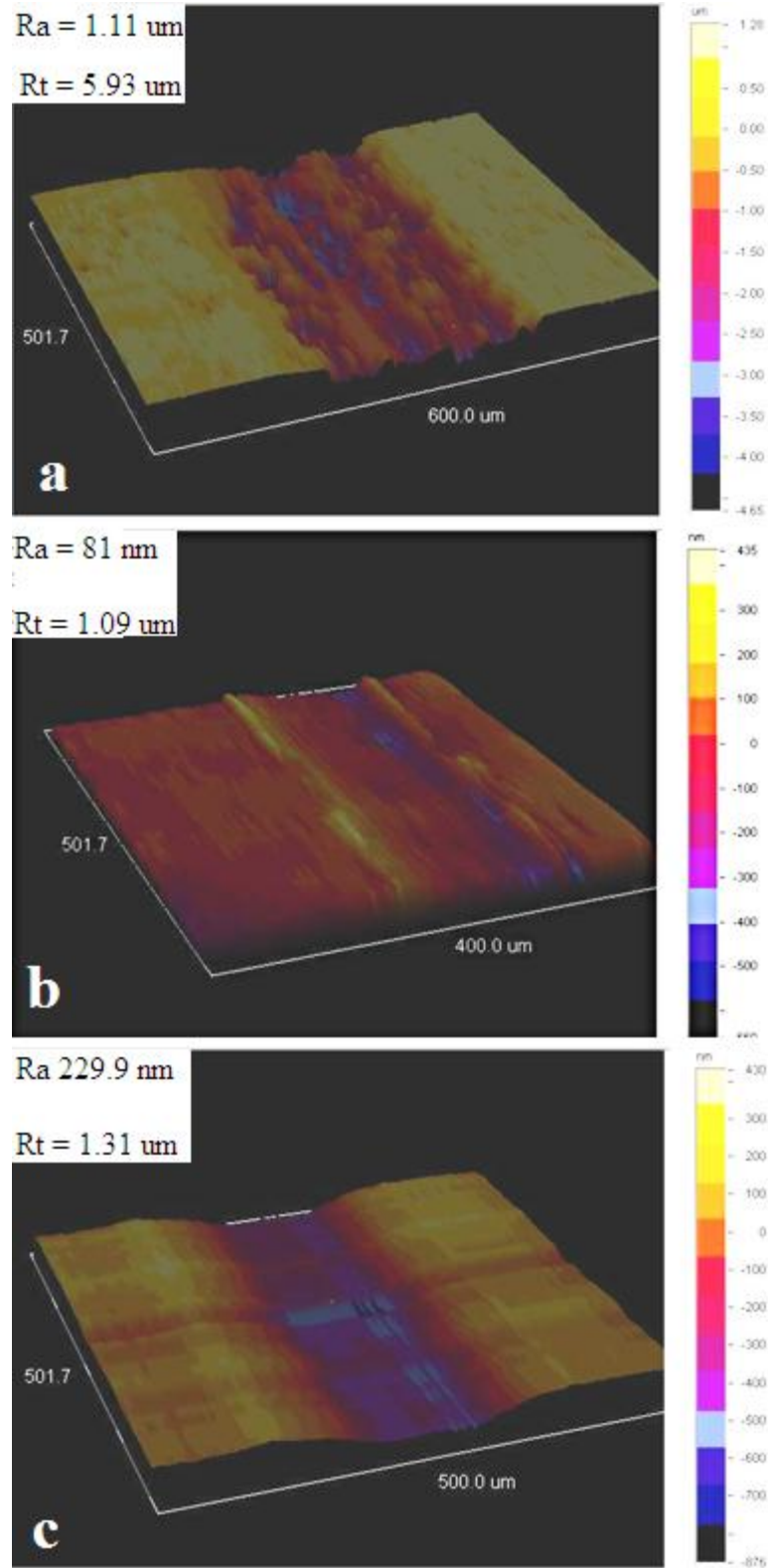
Ana kompozisyonun aşınma özellikleri deney sistemiği izlenerek, biri sinterlenmeyen 1300°C’de, diğerleri ise 1350°C ve 1400°C’de yoğunlaştırılan numuneler aşınma deneyine tabi tutularak aşınma özellikleri incelenmiştir.

Şekil 8.1’de ana kompozisyonun üç sıcaklıkta sinterlenmesinden elde edilen numunelere, 100 m kayma mesafesinde 10 N yük ve 10 cm/s kayma hızında yapılan aşınma testinden elde edilen üç boyutlu yüzey profilometresi haritaları yer almaktadır. Şekil 8.1a’da görüldüğü üzere, 1300°C’de sinterlenmiş ve %76 göreceli yoğunluğa ulaşabilmiş numunelerde ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) 1,1 µm bulunmuştur. Maksimum ve minimum yükseklik arasındaki mesafe ise (Rt) 5,93 µm olarak belirlenmiştir. Bu yüksek aşınma hızı ve yükseklik farkının sebebinin, numunenin yoğunlaşmaması olduğu düşünülmektedir. Gözeneklerden dolayı yapıda ani kırılma ve malzeme kaybı bölgeleri oluşmuş, karbür fazları birbirlerine sıvı faz yokluğundan dolayı tutunamayarak ayrılmış veya kırılarak aşınmıştır. Büyük gözenekler de profilometre haritalama esnasında büyük çukurlar gibi davranarak gerek Ra’nın artmasına gerekse aşınma izinin de pürüzlü görünümüne sebep olmuştur.

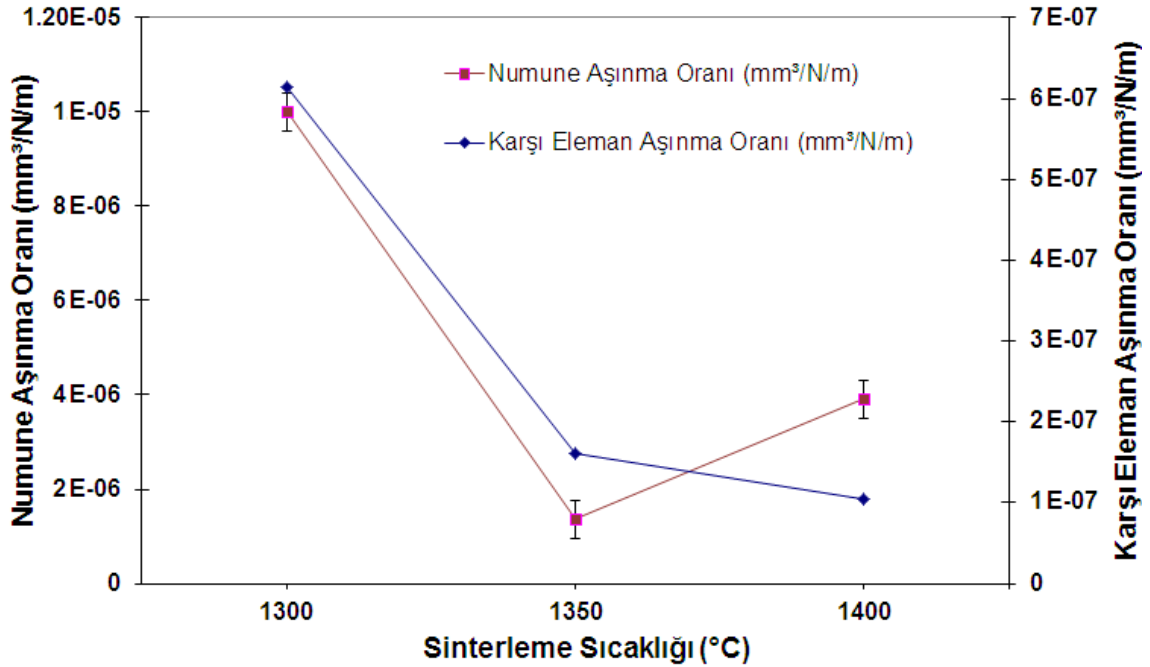
Şekil 8.1b ve 1c’de ise sırasıyla 1350°C ve 1400°C’de sinterlenmiş ve %97 ve %94 göreceli yoğunluğa ulaşmış ana kompozisyona ait numunelere yapılan aşınma testlerinin aşınma izi etrafı görülmektedir. 1350°C’de maksimum göreceli yoğunluğa ulaşılması ile Ra 81 nm’ye inmiştir. Haritadan aşınma izinin kenarlarında metal fazın karbür fazının yapıdan ayrılmasına izin vermeyerek bir miktar deforme olmuş şekli görülmektedir. Bu deformasyon izinin de toplam yükseklik farkını arttırarak 1,09 µm’ye

yükselttiği düşünülmektedir. Ana kompozisyonun 1400°C’de sinterlenmesi ile elde edilen numuneye yapılan aşınma testinden elde edilen aşınma izinin yüzey profilometre analizi Şekil 8.1c’de görülmektedir. Buna göre azalan göreceli yoğunluk (%94) ile 230 nm’ye artan Ra değeri sonuç yükseklik farkının da 1,31 μm ’ye yükselmesine sebep olmuştur.

Şekil 8.2’de üç sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin aşınma testinden elde edilen aşınma hızı sonuçlarının grafik gösterimi görülmektedir. Buna göre artan sıcaklıkla artan göreceli yoğunluk, aşınma hızında da hızlı bir düşüş getirmiş; 1400°C’de göreceli yoğunluktaki düşüşle aşınma hızında artış gözlenmiştir. Aşınma hızı değerleri 1300°C’de $1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N/m}$ ’den, 1350°C’de $1,5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N/m}$ ’ye düşmüştür. Karşıt eleman olarak kullanılan WC-Co bilyenin aşınması 1300°C’de yüksek pürüzlülük sonucu $6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N/m}$ gibi yüksek bir değerde bulunmuştur. Bunun sebebinin henüz üç boyutlu ağı oluşturmamış metal fazın aşınmaya etkisinin görülmemesi ve kopan karbür fazın WC-Co fazını aşındırması olduğu düşünülmektedir. Artan sıcaklıkla karşıt elemanın aşınması da azalarak cilalama etkisi ile $1,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N/m}$ ’ye düşmüştür.



Şekil 8.1. Üç sıcaklıkta sinterlenmiş ana kompozisyonun yüzey profilometresi ile taranmış yüzey haritası ve aşınma izlerinin karşılaştırması; a) 1300°C, b) 1350°C, c) 1400°C.



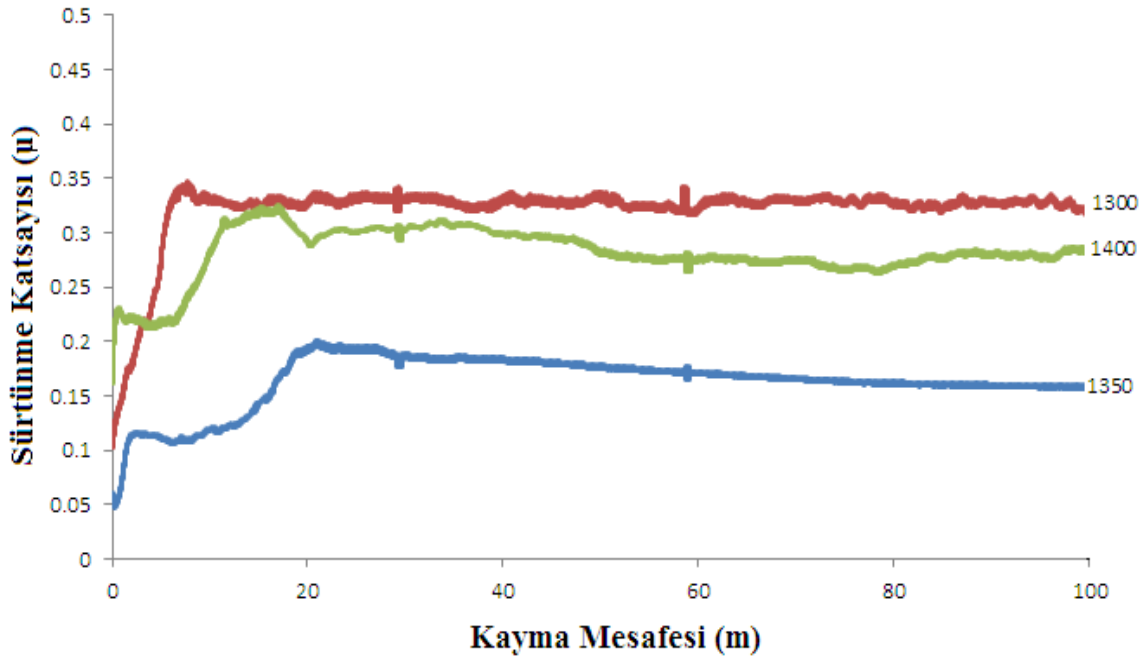
Şekil 8.2. Üç sıcaklıkta sinterlenmiş ana kompozisyonun ve karşıt eleman olarak kullanılan WC-Co bilyenin aşınma hızı karşılaştırması.

Şekil 8.3'te ana kompozisyonun üç sıcaklıkta sinterlenmesinden elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi görülmektedir. Grafikten anlaşılabileceği üzere 1300°C'de yoğunlaşmamış numunenin aşınma testinden elde edilen sürtünme katsayısı değerleri ilk metrelerde yüzey oluşturma işleminden sonra 0,33 civarında ölçülmüştür. Yoğunlaşmamış numunede yüzey oluşturma ve sürtünme katsayısı artışı hızlı ve lineer iken numunelerin yoğunlaştığı sıcaklıklarda ilk metrelerde yüzey oluşturma daha uzun sürmüş ve artış doğrusal olmamış, belirgin bir zorlanma görülmüştür. Gözeneklerin çokça bulunduğu 1300°C'de, sürtünme katsayısı değerlerinde değişim görülmemiştir. Çünkü gözenekler düzenli dağılmış ve büyük boyutludur.

Bu durumun aksine 1350°C'de yoğunlaşmış numunede gözenekler sadece tane aralarında ve küçük boyutlu olduğundan, sürtünme katsayısı değerleri bu durumdan etkilenmemiş ve metal fazla karbür fazın düzenli ve üç boyutlu ağıla bağlanmış olması ile yüzeyde sadece cila etkisi gözlenmiş ve sürtünme katsayısı değerleri de 0,15'e kadar düşmüştür. Bu düşük sürtünme katsayısı değerleri sayesinde sistemde aşınmanın

gözlenmemesi doğaldır. Bununla beraber maksimum sertliğin ve kırılma tokluğunun gözlemlendiği 1350°C’de aşınma minimumda olmuştur. EDS analizlerinden görülen oksit tabakasının da yüzeyde tribo kimyasal bir tabaka oluşturup, bu düşük sürtünme katsayısında yağlayıcı etki göstermesinden dolayı önemli rolü vardır.

Artan sinterleme sıcaklığında (1400°C) numunede engellenmiş yoğunlaşma ile gözenek ve tane büyümesi ile daha fazla süreksiz bölge oluşmuş ve buralardan malzeme kaybı ve sürtünme katsayısının artışına imkan veren pürüzlülükte artış görülmüştür. Özellikle ilk metrelerde zorlanma olmuş, yüzey pürüzlülüğünün yok edilmesiyle sürtünme katsayısında daha çabuk ve lineer yükselme görülmüştür. Devamında artan gözeneklilik ile sürtünme katsayısı değerlerinde dalgalanma görülmüşse de 50. metreden sonra sabit bir aşınma yüzeyi oluşması ile değerlerde 0,27-0,3 civarında gözlenmiştir. Bu sürtünme katsayısında yine yüzeyde oluşan tribo kimyasal bir tabakanın (oksit ve metal karışımı) yağlayıcı etki göstermesinin de etkisi olduğu söylenebilir.



Şekil 8.3. Üç sıcaklıkta sinterlenen ana kompozisyonun sürtünme katsayısı grafiği.

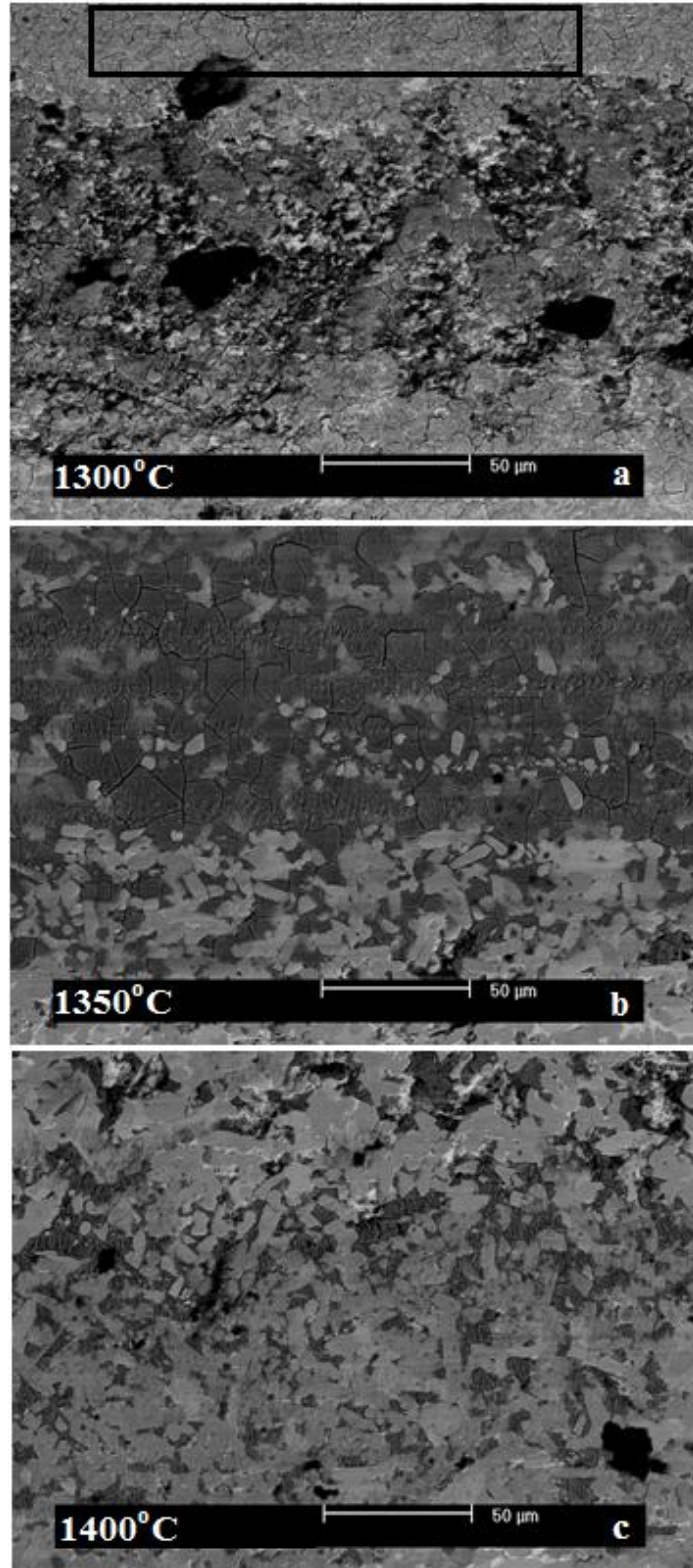
Şekil 8.4'te üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiş ana kompozisyonun 100 m kayma mesafesinden elde edilen aşınma izlerinin SEM-BEC görüntüleri görülmektedir. Şekil 8.4a'da 1300°C'de sinterlenmiş fakat yoğunlaşma gözlenmeyen numunede görüldüğü üzere metal faz yapıda belli bölgelerde bulunmakta olup aşınmaya katkı sağlayamamıştır. Karbür fazların kırılması ve ayrılması ile sistemde malzeme kaybı artmış ve yüzey pürüzlülüğü de buna bağlı olarak artmıştır. Ortalama aşınma izi genişliği 420 μm olarak ölçülmüş fakat bu resimde daha yakın görüntü tercih edilerek izin orta bölgesindeki oluşumların görülmesi sağlanmıştır. Görüntülere yapılan EDS analizlerinde Cr ve Ni elementleriyle beraber W elementi de aranmıştır. Aşınma izinin kenarına yakın dikdörtgen içine alınmış bölgelerde, oksitlenmeye bağlı olarak karbür fazda daha fazla kırılma olduğu ve içeri doğru ilerleyen bir oksit tabakası olduğu düşünülmüştür. Buralardan alınan EDS analizlerinde atomik olarak %75 Cr ve %15 Ni elementleri ile beraber % 10 W elementine de rastlanmıştır. İzin derinleştiği orta bölgede ise W elementinin %6 civarına düştüğü görülmüştür. Buradan, orta bölgenin noktasal temas yüzünden daha rahat aşındırıldığı, artan yüzeyle beraber karbür fazın WC ile etkileşimiyle, yanal bölgelerde daha çok WC-Co karşıt uç aşınması olduğu ve bu bölgelerde daha fazla W elementi görüldüğü sonucu çıkarılabilir.

1350°C'de sinterlenmiş ve %97 göreceli yoğunluğa ulaşmış ana sermet kompozisyonunun aşınma izinin görüntüsünde de koyu gri renkte karbür fazının oksitlenmesi ile oluşmuş, birbirinden ayrılıp taneler arası çatlaklar içere karbür taneleri görülmektedir. Aşınma izinin ortalama genişliği 210 μm olarak ölçülmüş fakat orta ve yan bölgelerinin aşınmadan dolayı oluşan yapıları görüntülemek için yakın görüntü tercih edilmiştir. Görüntünün alt tarafı, asıl yüzey ile birlikte aşınmaya başlamış karbür tanelerini göstermektedir. Rastgele yönelmiş taneler ve aralarındaki metal bağlayıcı faz, farklı aşınma hızlarına sahiptir. Aşınmaya başlamış taneler arasında da çatlaklı yapının görülmesi ile (fretting wear cracks) yapıdan ayrılan metal fazın altındaki karbürlerin lokal ısınmalar sebebi ile oksitlendiği ve daha düşük tokluk ve mukavemetten dolayı tane şekli boyunca çatladığı ve içeri doğru ilerlediği görülmektedir. Orta bölgeden yapılan EDS analizinde, atomik olarak %86 Cr ve %10 Ni elementi ile birlikte %4 W elementi olduğu saptanmıştır. Artan göreceli yoğunluk ile azalan sürtünme katsayısı ve pürüzlülük değerleri ile aşınma hızı ve karşıt uç aşınma

hızı da düşmüştür. Bu düşüşten dolayı, W elementinin sistemde daha az görülmesi de doğaldır.

1400°C'de %94 yoğunluğa ulaşmış ana sermet kompozisyonun aşınma izinde aşınma izinin ortalama genişliği 225 μm ölçülmüş fakat yine yüzeydeki aşınma oluşumlarının görüntülenmesi için daha küçük büyütmelelerde görüntüler alınmıştır.

Aşınmanın artan pürüzlülük ve gözenek miktarı ile arttığı bulunmuştur. Aşınma izinin orta ve yan aşınma bölgelerinden alınan görüntüde artan gözeneklilik ve uzamış taneler arası metal fazın aşınması ile ortaya çıkmış çatlaklı yapı yine görülmektedir. Metal faz yapıdan ayrılırken sıyrılma ile aşındığı için lokal olarak sıcaklık artışı olduğu ve ayrıldığı yerde oksitlenmiş bir tabaka bıraktığı düşünülmektedir. SEM-BEC görüntülerinden alınan EDS analizlerinde daha gri görülen yerlerin Cr-C fazı yerine oluşmuş Cr-O fazı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 8.4. Ana kompozisyonun farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerine yapılan aşınma deneylerinden elde edilen aşınma izleri ve yüzey morfolojileri; a) 1300°C, b) 1350°C, c) 1400°C.

8.2. 3Y-TZP (Tetragonal Zirkonya) Katkılı Sermetlerin Aşınma Özellikleri

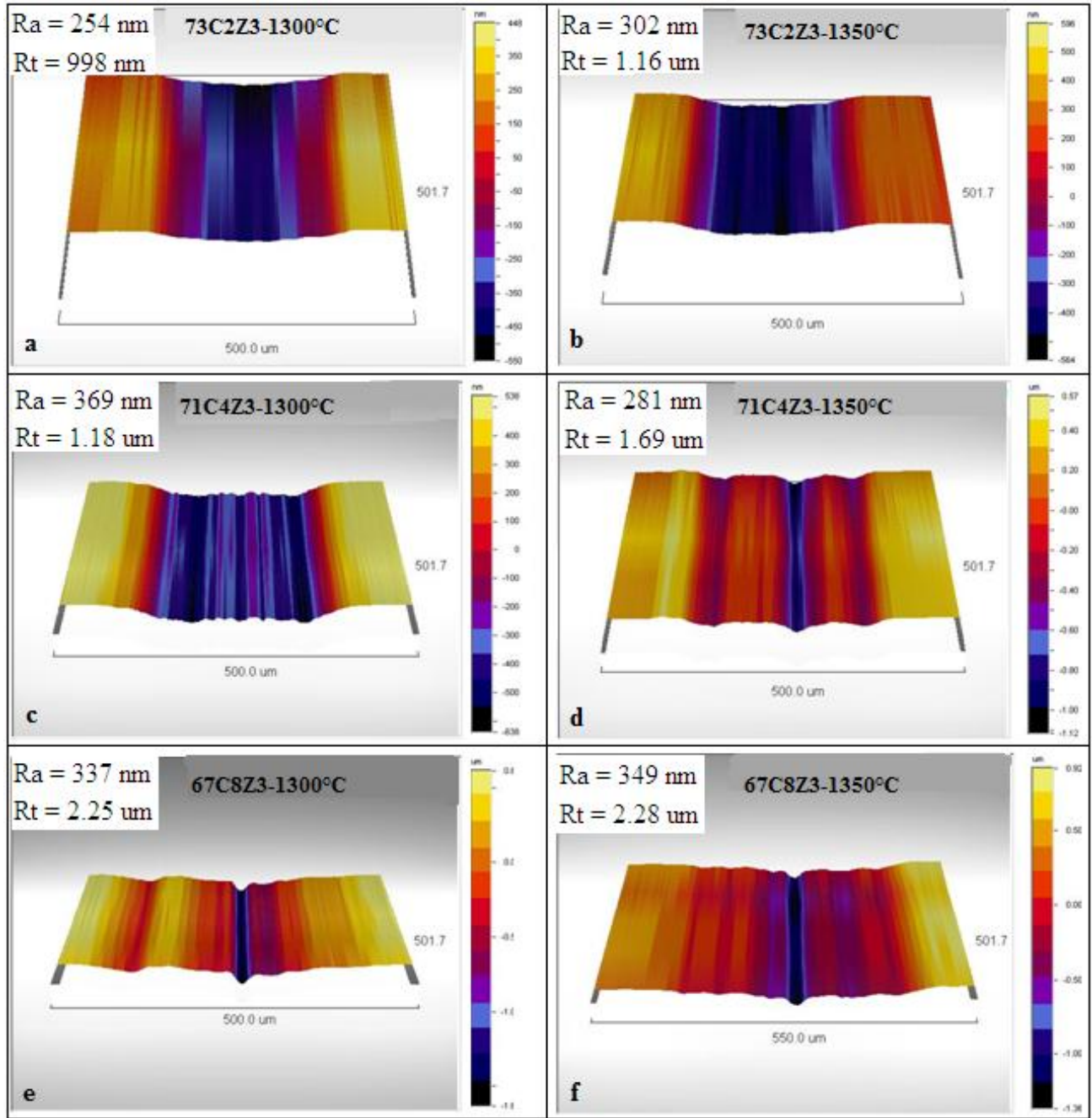
Şekil 8.5'te 3Y-TZP katkılı sermet kompozisyonlarının profilometre ile haritalanmasından elde edilen 3 boyutlu görüntüleri görülmektedir. İki farklı sıcaklıkta sinterlenmiş ve yoğunlaştırılmış numunelerin ortalama yüzey pürüzlülüğü 0,2 ile 0,3 μm olarak ölçülmüştür. Yüksek göreceli yoğunluğa ulaşmış 3Y-TZP katkılı numunelerde maksimum ve minimum yükseklik arasındaki fark 1-2 μm olmuştur. Artan tetragonal zirkonya katkı miktarı ve artan sıcaklıkla maksimum-minimum yükseklik farkı da artmıştır. Bu artışta artan zirkonya miktarıyla sistemin karbür-metal yüzeyinin bozulmasının ve zirkonyanın aşındırıcı etkisi ile metal fazı daha da aşındırmasının büyük rolü vardır.

Yine artan 3Y-TZP katkısı ve yapıdaki düzensizliğin de artışı ile aşınma izlerinde de düzensizlik görülmüştür. Noktasal çukur şeklinde çizik oluşumunun ve yanal yüzeylerde de aşındırıcı ucun kenarlarından dolayı aşınma başlangıcının görülmesi ile belli bölgelerde yüzeyde sadece noktasal gerilimden dolayı çizikler oluşturacak şekilde aşınmaya direnç görülmüştür. Her katkı oranının 1350°C'de sinterlenmiş numunelerinin aşınma izleri 1300°C'de sinterlenenlere göre daha ince ve az aşınmış görülmektedir. 1350°C'de teorik yoğunluğa yakın sinterlenen sermetlerde daha önce de bahsedildiği gibi, metal fazın büyüyen taneler arasında daha az yer işgal etmesi, dolayısıyla daha sert olan karbür fazının daha büyük alanlar kaplaması ile aşınma oranları %98 göreceli yoğunluğa ulaşmış 1300°C'de sinterlenen numunelere göre daha düşük olmuştur. Ayrıca 1300°C'de sinterlenmiş numunelerde, küçük miktardaki gözenekler bile çatlak oluşumu ve ilerlemesi ile yapıdan malzeme kaybında önemli rol oynamışlardır.

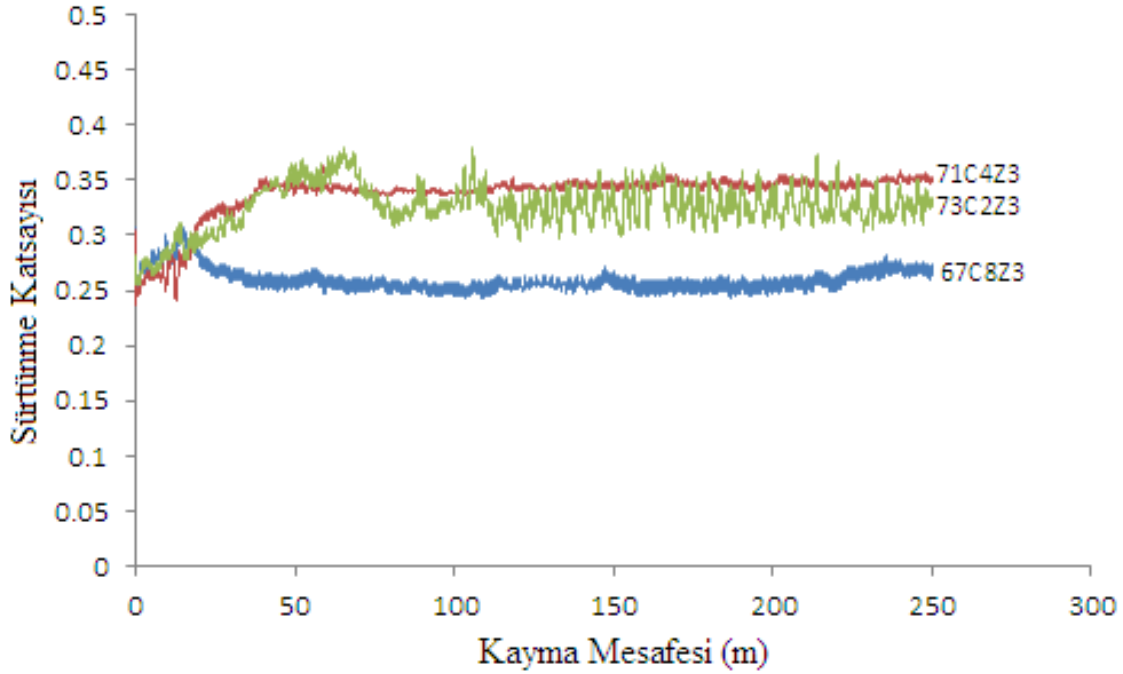
Bununla beraber, artan zirkonya miktarı ile de yüzeysel malzeme kaybı artmakta, bunun sebebinin de zirkonyanın üçlü sistem oluşturarak daha fazla malzeme kaybına sebep olması olduğu düşünülmektedir. Artan sıcaklık ve zirkonya miktarı ile toplam yükseklik farkında da bir artış söz konusudur. 1300°C'de artan zirkonya miktarı ile yapıda ani malzeme kaybı bölgeleri artmış (8.5(e); 67C8Z3'te orta bölge), malzeme

kaybı olmuş ve yanal yüzeylerin oluşması ile aynı bölgeden malzeme kaybı devam etmiştir. Yanal bölgelerde WC uca direnç gösteren yoğunlaşmış bölgeler sadece ezilme ile oksitlenmiş ve malzeme kaybına neden olmuştur. Toplam yükseklik farkı değerlerinin 67C8Z3 sermet için, artan zirkonyanın yapıda tutunamayarak ilk temas bölgesi olan orta bölgede bir çizik oluşturup aşınmaya katılması olduğu düşünülmektedir. Zirkonyanın oluşturduğu üçlü aşınma sistemiyle daha fazla bölgesel malzeme kaybına neden olması ile aşınma hızının da arttığına inanılmaktadır. Artan sıcaklıkla beraber yoğunlaşmanın daha iyi olması sonucu belli bölgelerde sert zirkonyanın oluşturduğu ani malzeme kaybı bölgeleri daha çabuk görülmüştür (8.5(c, d) 71C4Z3). Bahsedildiği gibi zirkonyanın da aşınma sistemine katılması ile daha bölgesel bir aşınmadan söz edilebilir. Artan yükseklik farkının da 1300°C'ye göre daha çok aşınmadan değil daha noktasal malzeme kaybı ile derinlik oluşumundan kaynaklandığı görülmektedir. Zaten 67C8Z3'ün 1350°C'de sinterlenmesinden elde edilen numunenin aşınma izinde de daha homojen bir yanal yüzey oluşumu gözlenmektedir (8.5(f)). Bunun da neredeyse teorik yoğunluğa ulaşmış numunenin üç boyutlu ağ yapısını tamamlaması sayesinde sadece ezilme ile yüzeysel oksitlenmeye uğraması ve malzeme kaybına neden olması olduğu düşünülmektedir.

Şekil 8.6'da ise 1300°C'de sinterlenmiş üç katkı oranının mesafeye göre sürtünme katsayısının değişimi grafiği görülmektedir. Grafikten, daha fazla yüzey oluşumu ile %2 3Y-TZP katkısında yeni yüzey oluşturmada zorlanma ve zirkonya katkısının etkisi ile sürtünme katsayısında dalgalı bir dağılım görülmektedir. Artan katkı oranıyla zirkonyanın tükenme oranı ve yüzey oluşturma düzenli hale gelmesi ile daha lineer ve kararlı bir sürtünme katsayısı dağılımı görülmektedir. 67C8Z3 katkılı sermette ise Şekil 8.5'te daha az yüzey oluşumu görülmüştür. Bu noktasal yüzey oluşumu ile daha düşük sürtünme katsayıları tespit edilmiştir. %2 ve %4 katkı oranında sürtünme katsayısı değerleri 0,35 civarında gözlenirken, %8 katkı oranında kadar sürtünme katsayılarında 0,25'e gerilemiştir. 1300°C'de sinterlenmiş numunelerde ortalama göreceli yoğunluk %98 civarında ölçülmüştü. %2lik kapalı gözenekler yüzeyde görüldüğünde ve kapalı gözeneklerin aşınma esnasında ortaya çıkması ile aşınma değerlerinde zorlanma ve malzeme kaybı ile sürtünme katsayılarında ana kompozisyondan daha yüksek değerler gözlemlenmiştir.

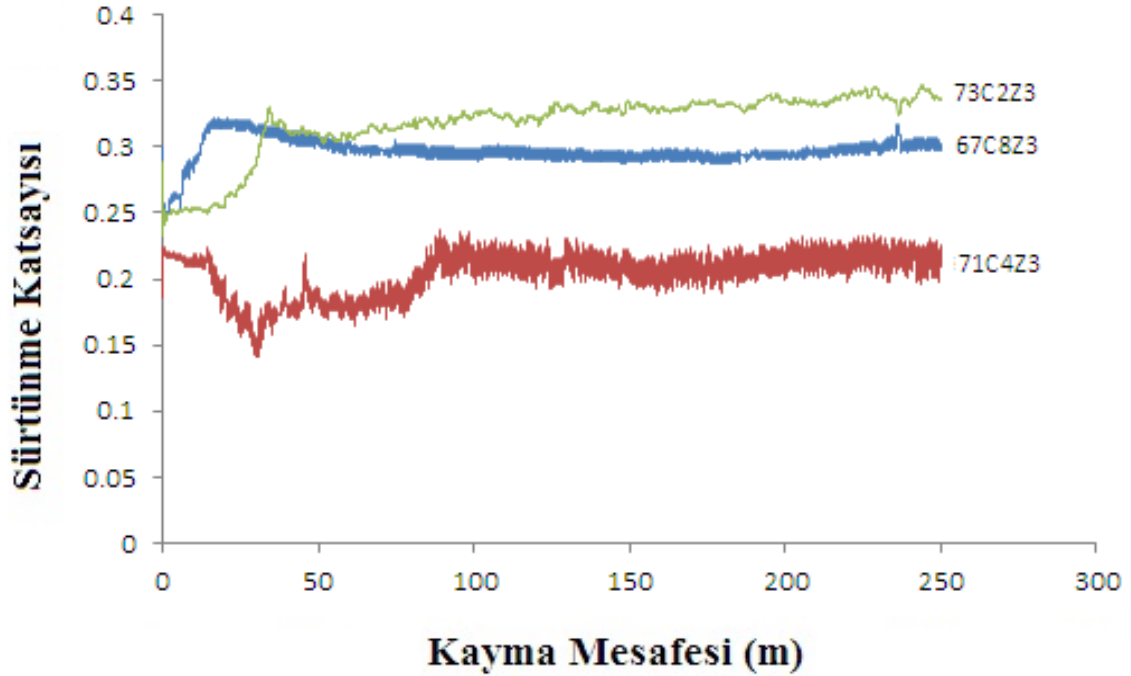


Şekil 8.5. 3Y-TZP katkılı kompozisyonların farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerinin aşınma testlerinden elde edilen yüzeylerin profilometre ile çıkarılmış aşınma izi haritaları



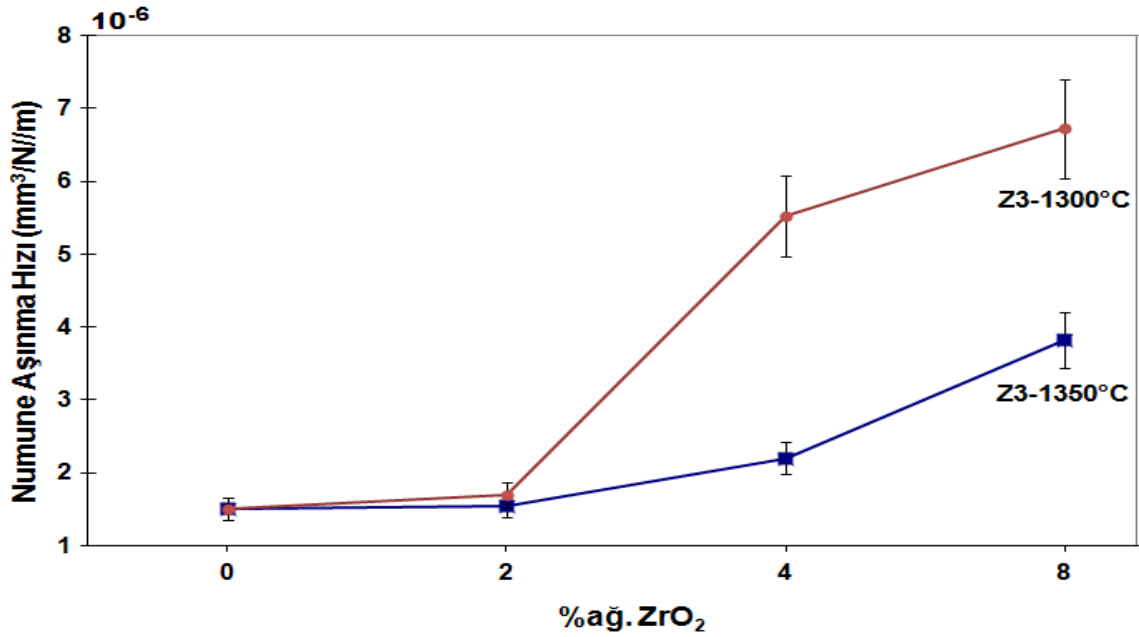
Şekil 8.6. 3Y-TZP'nin tüm katkı oranlarında 1300°C'de sinterlenen numunelerden 250 m kayma mesafesinde elde edilen sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimleri.

Şekil 8.7'de 1350°C'de sinterlenen numunelerin 250 m kayma mesafesinden elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi görülmektedir. 73C2Z3 katkılı sermetlerde yüzey oluşumunun fazla olması ile zirkonya katkının da zorlanma etkisi ortaya çıkmış ve sürtünme katsayısı değerleri yüksek gözlenmiştir. 71C4Z3 kodlu 1350°C'de %99 göreceli yoğunluğa sinterlenen numunede yüzey oluşumu az olmuştur. Tetragonal zirkonyanın belli miktarlarda katkılanması ile sürtünme katsayısı 0.2-0.23 civarında ölçülmüştür. Yüksek göreceli yoğunluğa ulaşmış numunede gözenek miktarının da minimum olması ile sürtünme katsayıları da minimumda tutulmuştur. Artan zirkonya miktarı ile 67C8Z3 kodlu sermette sürtünme katsayısı değerleri yüksek yoğunluktan dolayı 0.3 civarında görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün 0.2 μm üzerinde olması ve yüksek zirkonya miktarı sebebi ile malzeme kaybı da fazla olmuş, yükseklik farkı 2 μm 'nin üzerine çıkmıştır.



Şekil 8.7. 3Y-TZP'nin tüm katkı oranlarında 1350°C'de sinterlenen numunelerden elde edilen sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimleri.

Şekil 8.8'de tetragonal zirkonya katkılı sermetlerin 1300°C ve 1350°C'de sinterlenmesinden elde edilen numunelerin aşınma hızı değerlerinin katkı miktarına göre değişimi görülmektedir. Buna göre artan zirkonya miktarı ile numunelerin aşınma hızları %2 katkılı sermet haricinde artış gözlenmiştir. 1350°C'de bu artış, 73C2Z3 sermette $1,5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$ ile ana kompozisyonun aşınma değeri civarında kalırken 67C8Z3'de $3,7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$ 'dir. Ayrıca artan sıcaklıkla numunenin yoğunlaşmasında meydana gelen artış ile aşınma hızı da düşmüştür. Artan zirkonya miktarıyla yapıda ikinci sert faz miktarının artışı aşınma hızının artmasına yol açmıştır. Bunun sebebinin ise tetragonal zirkonyanın üçlü aşınma sistemi (three body abrasion) oluşturup aşınma ortamında daha fazla bulunması, böylece daha fazla malzeme kaybına neden olduğu düşünülmektedir. Daha düşük göreceli yoğunluğa sahip 1300°C'de sinterlenmiş numunelerde de yapıdaki küçük boyutlu taneler ve rastgele dağılımlı gözenekler sebebi ile aniden kopan karbür ve zirkonya parçacıkları yine üçlü aşınma sistemi oluşturup, daha fazla malzeme kaybına ve aşınma hızının aniden artmasına neden olmuşlardır.



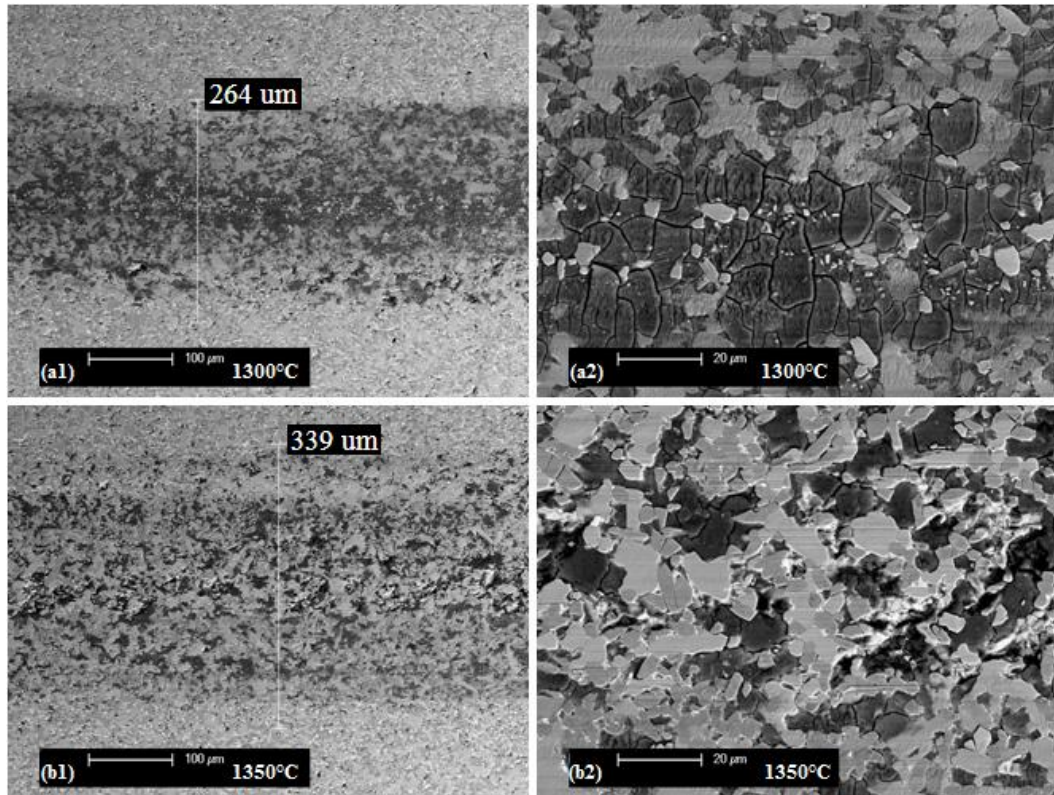
Şekil 8.8. 3Y-TZP'nin 1300°C ve 1350°C'de sinterlenen numunelerin aşınma hızı değerlerinin katkı oranlarına göre değişimi.

Şekil 8.9(a1) ve (a2)'de 1300°C'de sinterlenmiş, 8.9(b1) ve (b2)'de ise 1350°C'de sinterlenmiş 73C2Z3 kodlu numunenin 100 m kayma mesafesinde aşınmasından elde edilen aşınma izlerinin farklı büyütme ölçeklerinde SEM-BEC görüntüleri yer almaktadır. Soldaki küçük büyütme ölçeklerinde aşınma izlerinin genişlik ölçümleri yer alırken sağda ise büyük büyütmede aşınma çukurlarının SEM-BEC görüntüleri yer almaktadır.

Şekil 8.9(a1)'de 264 µm aşınma izi genişliği ölçümü görülmektedir. İzin kenarlarında yükseklik farkı ve aşınma daha az olarak görülmektedir. Bu bölgelerin aşınmanın ilk aşamalarında oluşan ezilme ve kararlı aşınma yüzeyi oluşturma bölgeleri olduğu düşünülmektedir. Şekil 8.9(a2)'de 1350°C'den daha düşük yoğunluğa sahip numunenin aşınma izinin yüzey oluşumları görülmektedir. Orta bölgede noktasal kontakla aşınma çukuru oluşumu daha belirgin olmuş ve metal faz kaybı daha fazla olmuştur. Lokal ısınma bölgeleri oluşması ile EDS analizinde de belirlendiği üzere orta bölgelerde koyu gri renkte görülen oksit tabakası oluşmuştur. Karbür tanelerinin kısmi oksitlenmesi sonucu tane aralarında çatlaklar oluşmuş, bu çatlakların içeri doğru devam ederek yapının zayıflamasını sağladığı düşünülmektedir. Görüntüden anlaşıldığı üzere,

kenar bölgelerde karbür taneleri aşınmadan kalmış, yalnızca tane aralarındaki metal fazın yapıdan ayrıldığı görülmüştür.

Şekil 8.9(b1)'de 339 μm aşınma izi genişliği ölçümü görülmektedir. İzin geniş olması, aşınmanın daha çok olduğunun değil, aksine profilometre analizlerinde görüldüğü gibi derinliğin azalarak daha az malzeme kaybı olduğunun belirtisidir. Bu sıcaklıkta numunede ezilme tipinde aşınma görülmüş, bu sebeple aşınma hızı da minimumda tespit edilmiştir. Şekil 8.9(b2)'de aşınma izinin ortasının yakın görüntüsünde ezilme bölgeleri ile metal fazın aşınma direncine katkı sağladığı ve düşük aşınma hızına sebep olduğu düşünülmektedir. Tanelerin büyümüş ve/veya birleşmiş olması ile metal faz da belli bölgelerde toplanmıştır. Bu bölgelerdeki metalin kısmen yapıdan ayrılması ile karbür fazın okside dönüştüğü ve yüzeyin dikine doğru çatlaklar (fretting cracks) oluştuğu görülmüştür.



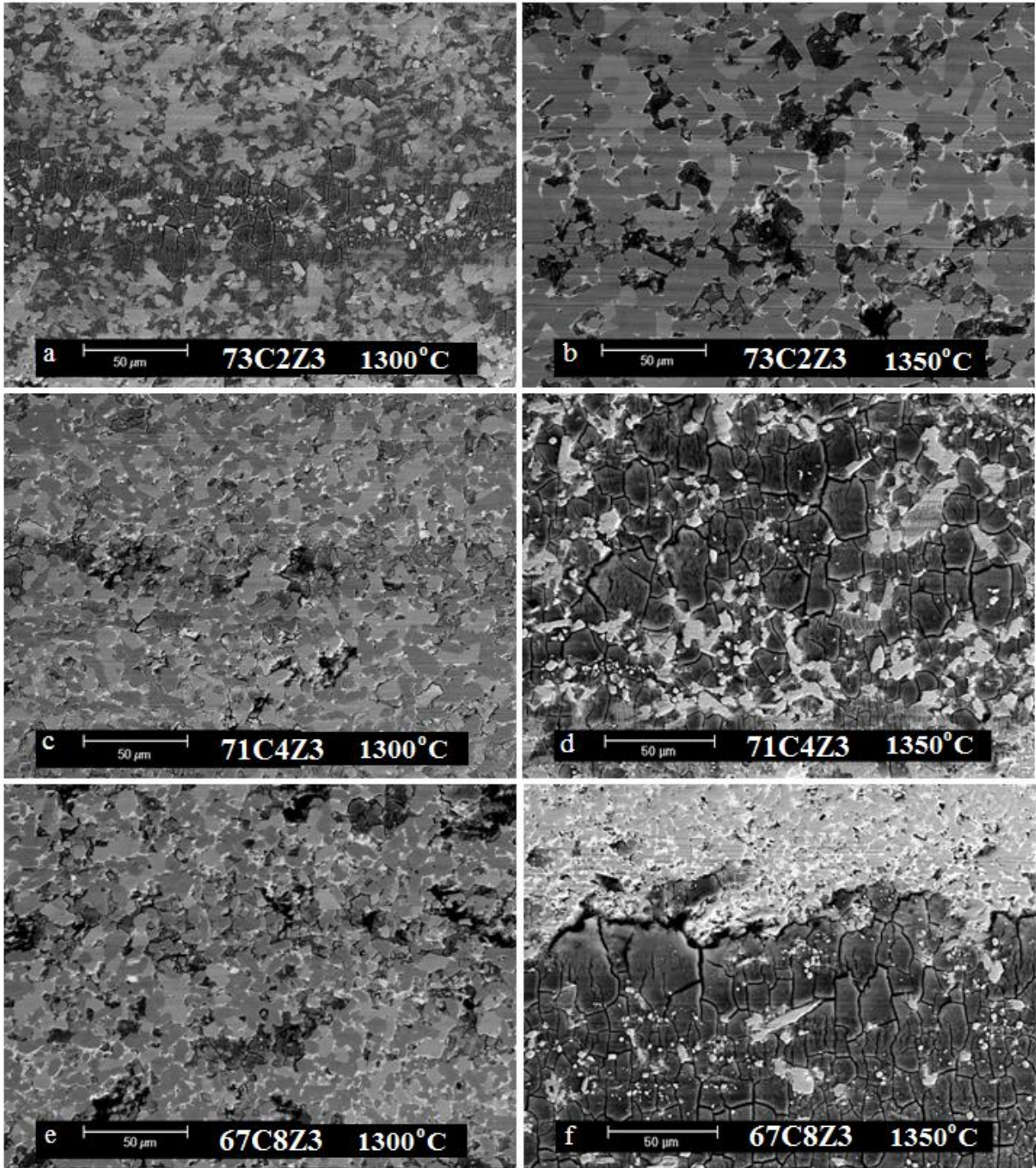
Şekil 8.9. %2 3Y-TZP katkılı sermetlerin a(1, 2): 1300°C'de ve b(1, 2): 1350°C'de sinterlenen numunelerin 100 m kayma mesafesinde aşınmasından elde edilen aşınma izlerinin SEM-BEC görüntüleri.

Şekil 8.10'da 1300°C ve 1350°C'de sinterlenmiş numunelerin artan katkı oranlarında 100 m kayma mesafesindeki aşınma izi görüntüleri görülmektedir. Şekil 8.10a'da aşınma testine tabi tutulmuş numunenin SEM-BEC görüntüsünde aşınma çukurunda malzeme kaybı ve yanıl bölgelerde karbür fazın çizilmesi ve aralardaki metal fazın yapıdan ayrılmış hali görülmektedir. Metal fazın yapıdan ayrılması ve orta bölgede karbür fazın oksitlenmiş ve iç bölgeye doğru (fretting wear crack) çatlak oluşumu görülmektedir. Şekil 8.10b'de ise artan yoğunlaşma ile birlikte aşınma hızında da azalma görülmüştür. Yapıdaki metalin kısmen de olsa yapıda varlığını koruması, ezilme şeklinde çiziklerin bulunması da aşınmanın düşük olduğu izlenimini vermektedir.

Şekil 8.10c'de 71C4Z3 sermetin 1300°C'de sinterlenmesinden elde edilen numunenin aşınma izi görülmektedir. Belli bölgelerde ani malzeme kaybı ve çizilmelerle karbür fazının aşındığı görülmektedir. Belirli bölgelerde metal fazın yapıdan ayrılması ile zayıflayan nispeten küçük karbür taneleri yapıdan daha çabuk ayrılmakta ve malzeme kaybı meydana gelmektedir. 1350°C'de (8.10d) ise ezilme şeklinde oksitlenerek malzeme kaybına uğramış 71C4Z3'ün yüzeyi görülmektedir. Oksitlenen karbür fazı, yapıdan ayrılmak yerine zayıflayarak yapının içine doğru çatlaklar oluşturmuştur. Bu oksit tabakası, bir tribo tabaka oluşturarak yağlayıcı gibi aşınma hızının düşmesine yardımcı olmuştur. Yapıda gözeneklerin de bulunmaması ani malzeme kaybını engellemiş ve EDS analizleri ile belirlendiği üzere sürekli bir oksit tabakası oluşmasına sebep olmuştur, bu sayede de aşınma 1300°C'deki aşınmaya göre azalmıştır.

Şekil 8.10e'de 67C8Z3'ün 1300°C'de sinterlenmiş numuneden elde edilen aşınma izinin SEM-BEC görüntüsü görülmektedir. Yapının belli bir bölgeden çizilme ile malzeme kaybına uğradığı Şekil 8.5'teki üç boyutlu görüntüden de anlaşılmaktadır. Daha düşük göreceli yoğunluğa bu numunede erişilmiş ve gözeneklerden ilerleyen ani çatlaklarla 71C4Z3'den de fazla malzeme kaybı gözlenmiştir. Yapıdaki zirkonyanın artışının da malzeme pürüzlülüğünü arttırdığı ve daha derin bir aşınma izi belirlenmesine neden olduğu düşünülmektedir. 1350°C'de (8.10f) yapının neredeyse

teorik yoğunluğa ulaşması ve artan tane boyutu ile metal fazın yapıdan ayrıldığı görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere yanal yüzeylerde sürtünmeden dolayı oluşan lokal sıcaklık artışı ile sürekli bir oksit tabakası oluşmuştur. Şekil 8.5'te orta bölgede görülen derin aşınma vadisi sebebiyle malzeme kaybı meydana gelirken yan yüzeylerde WC aşındırıcı uç sayesinde oluşan ezilme ile oksit tabakası yağlayıcı vazifesi görmüştür. Yapının içlerine doğru metal fazın bu tabakaya destek vererek yapıdan ayrılmasına engel olması ile sabit bir aşınma yüzeyi ve 1300°C'den daha düşük aşınma hızı tespit edilmiştir.

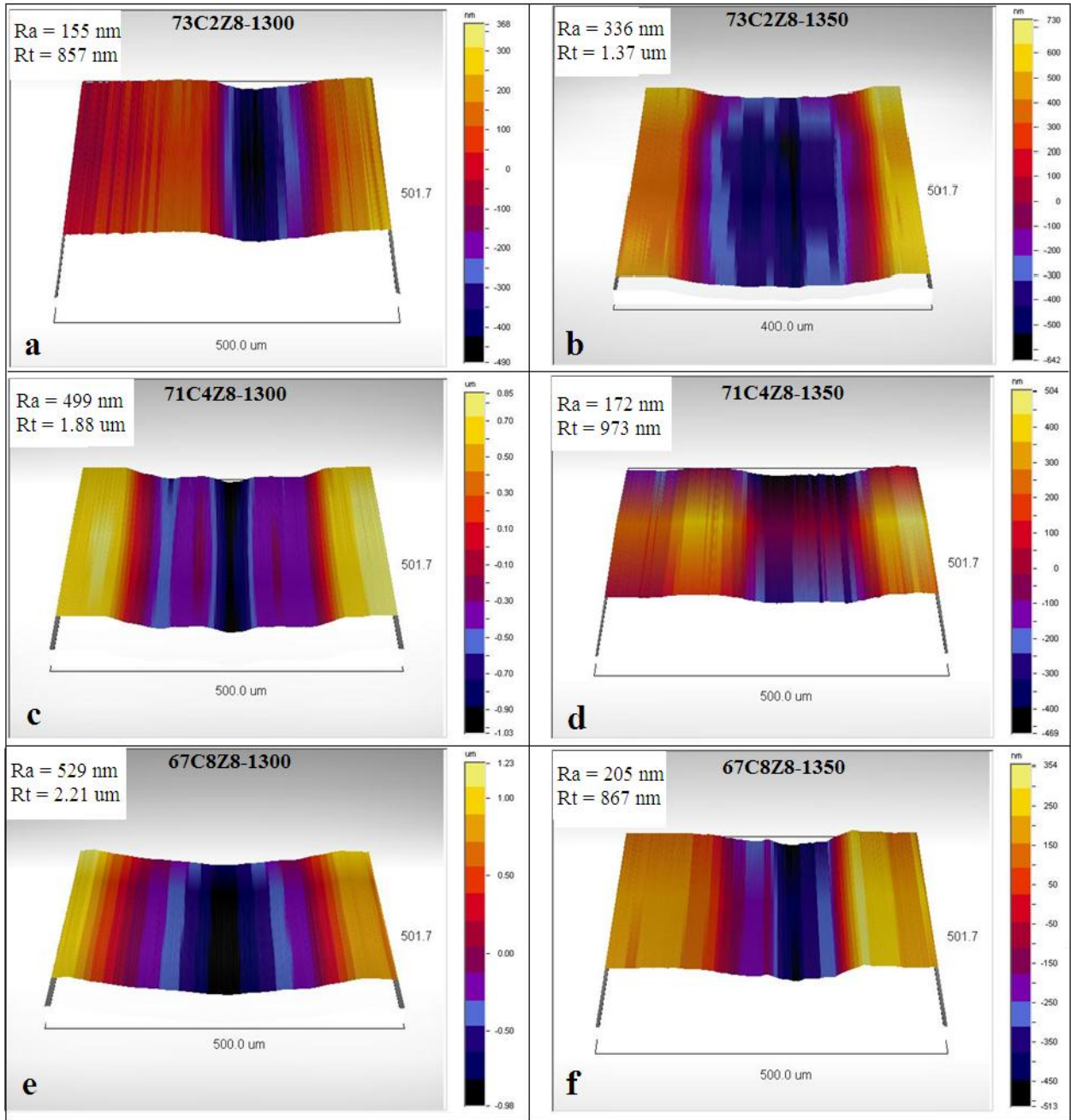


Şekil 8.10. Tüm 3Y-TZP katkılı sermetlerin 1300°C'de ve 1350°C'de sinterlenen numunelerin 100 m kayma mesafesinde aşınmasından elde edilen aşınma izlerinin SEM-BEC görüntüleri.

8.3. 8Y-Z (Kübik Zirkonya) Katkılı Sermetlerin Aşınma Özellikleri

Şekil 8.11’de iki sıcaklıkta sinterlenmiş ve yoğunlaşmış 8Y-Z katkılı sermetlerin aşınma izlerinin yüzey profilometresi ile haritalanmasından elde edilen üç boyutlu görüntüleri görülmektedir. 73C2Z8 kodlu sermette 1300°C’de ortalama yüzey pürüzlülüğü kübik zirkonyanın yapıda reaksiyona girerek metal fazda kalması sayesinde 155 nm ile minimum değere ulaşmıştır. Bu düşük pürüzlülük ve ani yoğunlaşmanın yanında yapıdaki küçük karbür tane boyutu ile metal faz aşınmaya daha fazla katkı sağlamıştır. Dar bir aşınma çukuru oluşturan karşıt uç, noktasal kontak ile derin bir vadide ilerlemiş ve aşınma bu bölgede sınırlı kalmıştır. Aşınma vadisinin yanal bölgeleri ise karşıt uca malzeme transferi ile hem kendini hem de karşı ucu aşındırmaya devam etmiştir. 1350°C’de sinterlenmiş %2 8Y-Z katkılı sermette yüzey pürüzlülüğü 0.33 μm ve toplam aşınma yüksekliği farkı 1.37 μm ölçülmüştür. Neredeyse teorik yoğunluğa ulaşmış bu numunede, ezilme şeklinde aşınma görülmüş, malzeme kaybı düşük seviyelerde kalmış ve aşınma hızı da düşük gözlenmiştir.

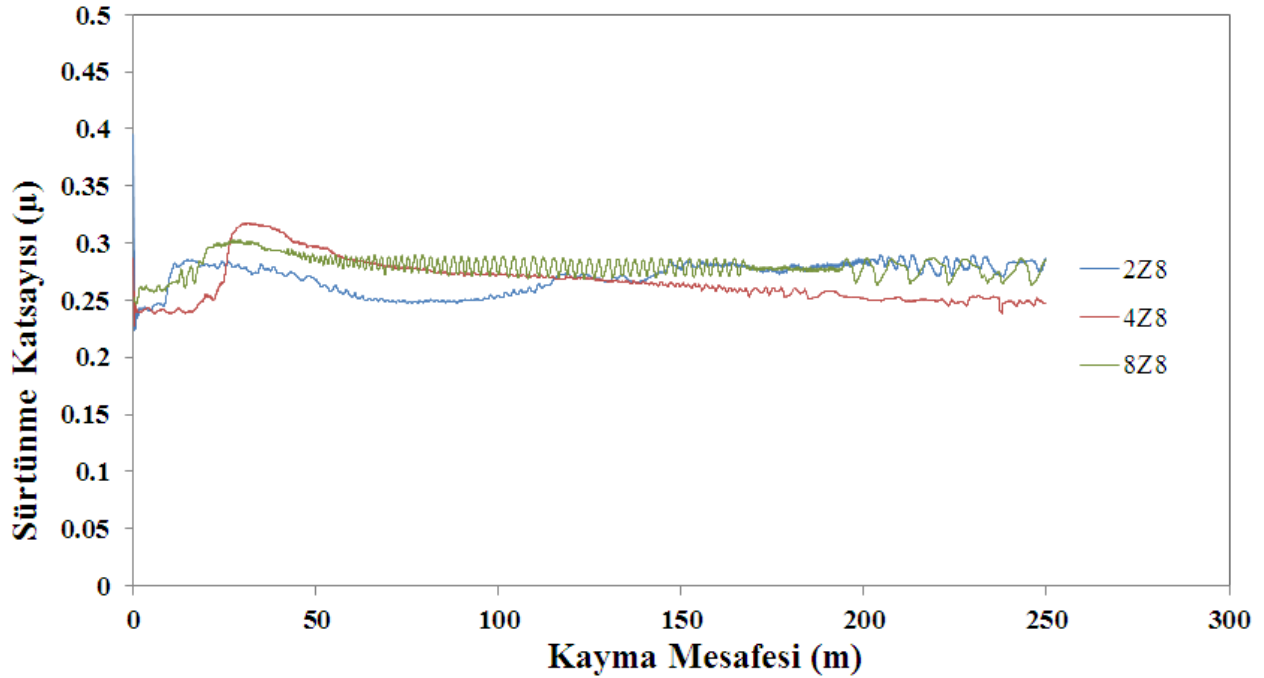
71C4Z8 kodlu sermetin 1300°C’de ve 1350°C’de sinterlenen numunenin aşınma izinin üç boyutlu görüntüsü Şekil 8.11c ve 8.11d’de sırasıyla görülmektedir. Görüntüde orta bölgede yüksek aşınma hızı ve derin bir vadi görülmektedir. Yanal bölgelerin zirkonyanın da sisteme katılmasıyla yine aşınarak düzleştiği ve yeni bir yüzey oluştuğu ve aşınma izinin artışında önemli rol oynadığı görülmektedir. Bununla beraber toplam yükseklik farkı da 1.88 μm ’ye yükselmiştir. 8.11d’de ise yapının yine daha dirençli olduğu, gerek yükseklik farkının düşük olması gerekse pürüzlülük değerinin düşük olmasından anlaşılmaktadır. Derinleşmeden sadece ezilme ile aşınma meydana gelmiş, teorik yoğunluk civarına erişmiş yoğunlukla da alt katmanlardaki metal faz ezilip, kırılan karbür fazını tutarak uzaklaşmasını ve malzeme kaybını engellemiştir.



Şekil 8.11. 8Y-Z katkılı kompozisyonların farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerinin aşınma testlerinden elde edilen yüzeylerin profilometre ile çıkarılmış aşınma izi haritaları

67C8Z8'in aşınma izinin üç boyutlu görüntüleri Şekil 8.11e ve 8.11f'de görülmektedir. 1300 °C'de (8.11e) diğerlerinden daha düşük göreceli yoğunluğa ulaşmış numunede (%97) aşınma hızı da çok yüksek gözlenmiştir. Yükseklik farkının 2.21 µm'ye çıkmasıyla, orta bölgeden başlayarak aşınma vadisinde genişleme şeklinde artan malzeme kaybı ile aşınma hızı da artmıştır. Üç boyutlu haritadan da görüldüğü üzere aşınma, ortada en derin olarak görülürken yanlara doğru yüzey oluşturarak dereceli biçimde ilerlemektedir. Bunun sonucu olarak da bu katkı oranında en yüksek aşınma hızı görülmüştür. Şekil 8.11f'de 1350°C'de sinterlenmiş numunenin aşınma izinde ise artan yoğunlukla ve metal fazın ezilme ile karbür fazı desteklemesi sayesinde aşınma hızında 1300°C'ye oranla düşüş gözlenmiştir.

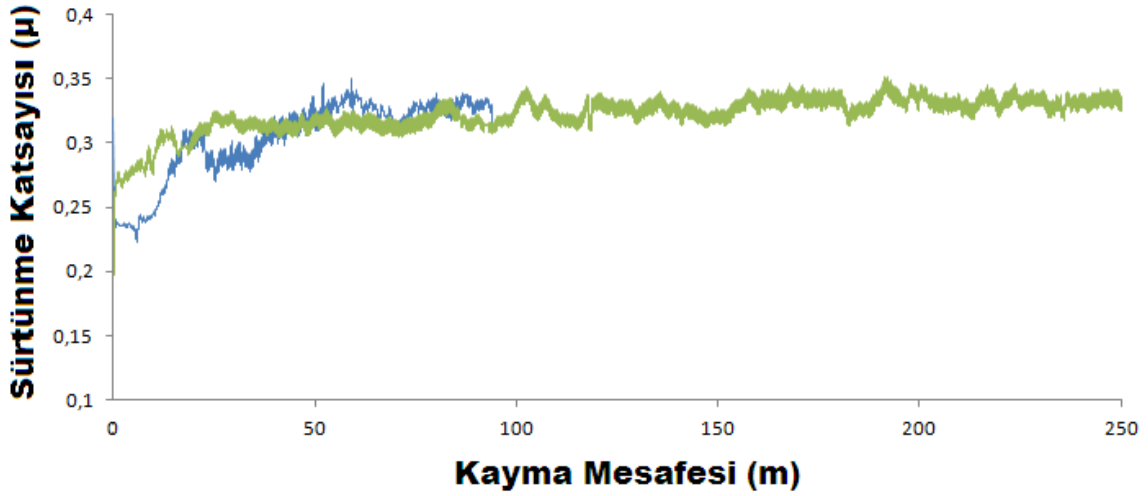
Şekil 8.12'de 1350°C'de sinterlenmiş tüm katkı oranlarındaki numunelerin 250 m kayma mesafesinde yapılan aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı değerleri görülmektedir. Tüm katkı oranlarında ortalama sürtünme katsayısı değerleri 0.27 civarında görülmektedir. Aşınmanın ilk metrelerinde yüzey oluşumunun, tokluğun da en yüksek bulunduğu 71C4Z8 sermette daha zor olduğu görülmektedir. Oluşan yüzeyden uzaklaştırılıp hareketli tabla ile numunenin iki ucuna taşınan aşınmış malzemedan (wear debris) sonra, oluşan tribo tabaka ile yüzeyde parlatma etkisi görülmeye ve sürtünme katsayısı da düşmeye başlamaktadır. Numunenin teorik yoğunluk civarına sinterlenmiş olmasından dolayı gözenekler düşük seviyede kalmış, böylece aşındırıcı ucu baskısıyla çatlak oluşturacak bölgeler de minimuma inmiştir. Böylece ani malzeme kaybı yaşanmamış ve sürekli bir tabaka ile sürtünme katsayısı 250 m sonunda 0.25'e kadar düşmüştür. Mesafenin arttırılmasıyla sürtünme katsayısının daha da düşmesi beklenebilir. Bunda zirkonyanın aşınmaya etkisinin yüzey pürüzlülüğünü arttırarak değil de ana kompozisyon gibi sabit bir sürtünme katsayısı ile devam etmesi olasıdır.



Şekil 8.12. 8Y-Z'nin tüm katkı oranlarında 1350°C'de sinterlenen numunelerden elde edilen sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimleri.

Şekil 8.13'de ise 8Y-Z katkılı numuneler içinde en yüksek tokluğa sahip 1300°C'de sinterlenmiş 71C4Z8 kodlu numunenin 100 m ve 250 m kayma mesafelerindeki sürtünme katsayısı değişimleri görülmektedir. Düşük sıcaklıkta sinterlenmiş olmalarına rağmen neredeyse teorik yoğunluğa ulaşmış numunelerde, ortalama sürtünme katsayısı 0,32 civarında gözlenmiştir. 1350°C'de sinterlenen numunelerden daha küçük tane boyutu ve narinlik oranına sahip numunede metal bağlayıcı fazın yapıdan deforme olarak kopması ile büyük boşluklar oluşmakta ve karbür taneleri daha serbest kalmaktadır. Karbür taneleri daha küçük taneler şeklinde metal fazda bulunduklarından dolayı daha az metal faz bunlara tutunmakta ve lokal ısınma ile metal fazın karbür taneyi yapıda tutması da zorlaşmaktadır. Gerek karbür gerekse zirkonya gibi yapıdan kopan parçalar üçlü aşınma sistemi oluşturarak aşınma hızının artışına sebep olmaktadır. Üçlü aşınma sistemi demek aşınan, aşındırıcı malzemenin arasına aşınan ve aşındırıcı malzemeden kopan parçacıkların da girerek daha fazla abrazyon etki yaratması durumudur. Şekildeki dalgalanmaların da bu ani sert seramik kopmalarından dolayı oluşan yeni yüzeyler ve pürüzlülük değerlerindeki ani

değişimlerle artıp azaldığı düşünülmektedir. Henüz küçük bir yüzey alanı ve derinlik oluşmasından dolayı dalgalanmalar 250 m’de bile devam etmektedir. Yüzey alanının daha da büyümesi ile zirkonya ve karbür fazın yüzey oluşturu/pürüzlülük değerini değiştirici fonksiyonunun azalması ve daha düzenli bir sürtünme katsayısı rejimi görülmesi olasıdır.

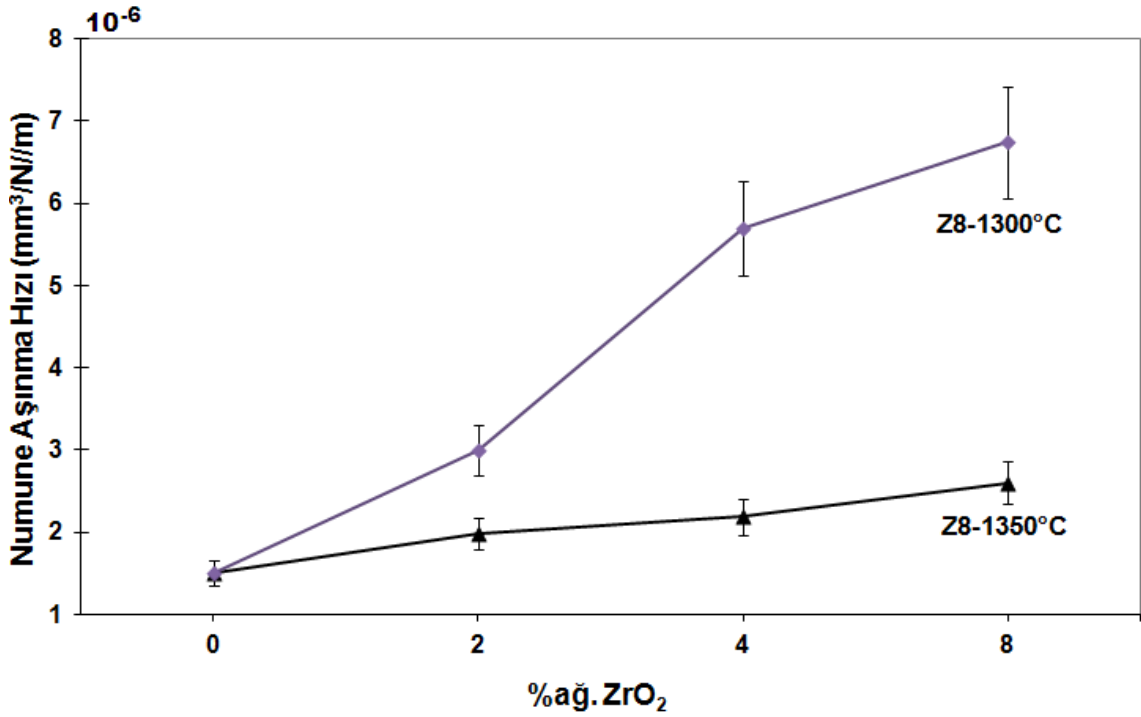


Şekil 8.13. 8Y-Z'nin %4 katkı oranında (71C4Z8) 1300°C'de sinterlenen numunelerden elde edilen sürtünme katsayılarının mesafeye bağlı değişimleri.

Şekil 8.14’de 1300°C ve 1350°C’de sinterlenmiş 8Y-Z katkılı sermetlerin aşınma izlerinin zirkonya miktarına göre değişimi görülmektedir. 1300°C gibi düşük sinterleme sıcaklığında bile yoğunlaştırılmış numunelerde, yapının nispeten küçük karbür taneleri ve aglomere olmuş nano kübik zirkonya parçacıklarından oluşması, aşınmaya olumsuz yönde etki etmiştir. Küçük karbür tanelerinin daha az metal tarafından yapı içinde tutulabildiği, zirkonyanın da nano aglomereler şeklinde gerek sıvı fazda gerekse karbür taneleri kenarlarında bulunması, daha çabuk malzeme kaybına zemin hazırlamıştır. 8Y-Z katkının %4 ağırlıkça katkı oranından sonra yapıda hacimce %2 civarında görülmesi bile bu sert fazın metal fazı ve karbür fazı çizerek malzeme kaybına neden olmasına yettiği düşünülmektedir.

1350°C’de sinterlenmiş 8Y-Z katkılı sermetlerin aşınma hızı değerlerinde de artan zirkonya miktarı ile artış görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının yükselmesi ile karbür taneleri büyümüş dolayısıyla yapı içinde daha fazla metal faz ve karbür

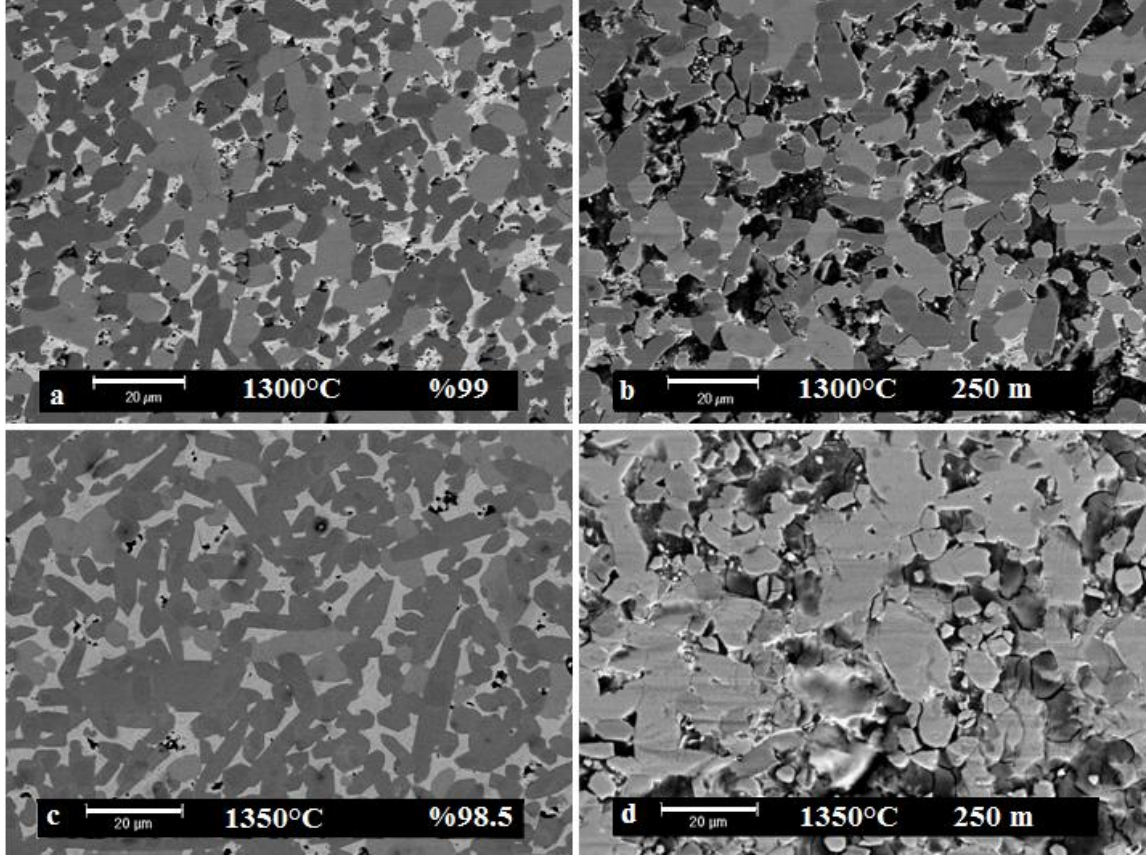
tarafından tutulmaya, desteklemeye başlamıştır. Karbür fazın aglomere olarak tane kenarlarında çökmesi ile dağılımı düzensizleşmiş ve malzeme kaybına daha az sebep olmuştur. Artan zirkonya miktarı ile yapıda görülmeye başlayan kübik zirkonya parçacıkları %2-3 hacimce orandan sonra aşınma hızının $2.7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}/\text{m}$ 'ye çıkmasına neden olmuştur. Bu değer bile yapıda reaksiyona girmeden kaldığı hacimsel oran sayımıyla belirlenen 3Y-TZP'nin %4 katkı oranında elde edilen aşınma hızı civarında bir aşınma hızını göstermektedir.



Şekil 8.14. 8Y-Z'nin 1350°C'de sinterlenen numunelerin aşınma hızı değerlerinin katkı oranlarına göre değişimi.

Şekil 8.15'de 1300 °C (a ve b) ve 1350°C'de (c ve d) sinterlenmiş 71C4Z8 kodlu sermetlerin aşınmadan önceki ve sonraki yüzeylerinin SEM-BEC görüntüleri görülmektedir. Daha önce de değinildiği gibi; Şekil 8.15a'da nispeten küçük karbür boyutu ve metal fazın karbür taneleri arasındaki dağılımı görülmektedir. Yer yer gerek hızlı büyümüş tanelerin içinde kalmış gözenekler gerekse açık gri renkte metal fazı da içeren taneler görülmektedir. 8.15b'deki aşınma izinde de metal fazın yapıdan ayrılması ile süreksiz ve daha koyu renkte bir oksit tabakasının oluşumu göze çarpmaktadır. Bu

oksit tabakası oyuntu şekline ve yanındaki karbür tanelerinin daha fazla aşınmasına zemin hazırlayacak şekilde düşük toklukta ve sertliktedir. Bu nedenle bu taneler yapıdan kopma eğiliminde olup derinliğin artmasına yol açmışlardır.



Şekil 8.15. 71C4Z8 kodlu sermetlerin a) 1300°C'de sinterlenmiş numunenin SEM-BEC yüzeyi, b) a'daki numunenin 250 m kayma mesafesinde aşınma izi, c) 1350°C'de sinterlenmiş numunenin SEM-BEC yüzeyi, d) c'deki numunenin 250 m kayma mesafesinde aşınma izi.

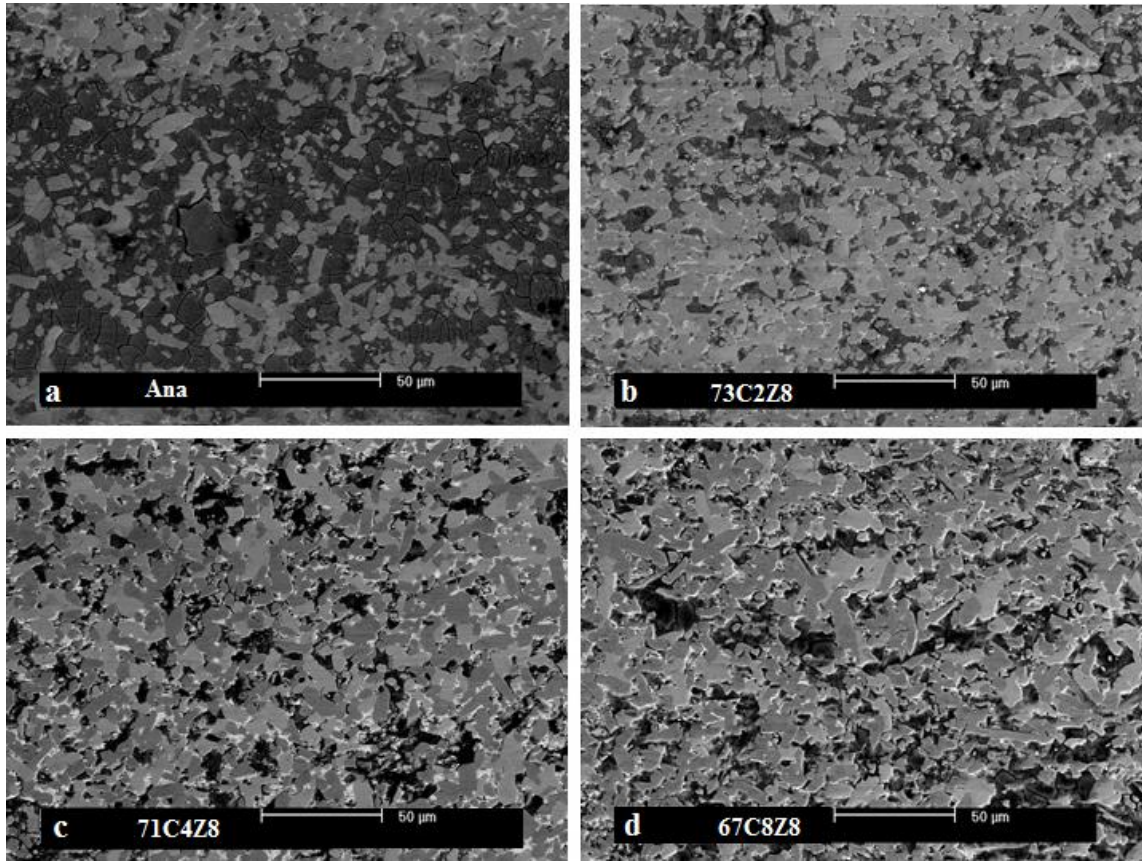
Şekil 8.15c'de 71C4Z8'in SEM-BEC yüzey görüntüsü görülmektedir. Yapıda neredeyse tüm taneler anizotropik olarak büyümüş, diğerleri de büyük taneler tarafından yok edilmeye başlamıştır. Bu anizotropik tane büyümesi metal fazın homojen dağılımını bozmuş ve daha fazla metalin karbür fazın çevresinden deforme olarak uzaklaşmasına yol açmıştır. Asıl malzeme kaybının karbür faz kopması ve zirkonya sebebi ile üçlü sistem oluşması olduğu düşünülmüştür. Kübik zirkonyanın homojen dağılımının aglomere olmasından dolayı bozulması ile zirkonyanın malzeme kaybı oluşturma

ihtimali de azalmış ve nispeten büyük zirkonya parçacıkları üçlü aşınma sistemine daha az girmiş ve parçacık büyüklüğünden ve yuvarlaklığından dolayı aşınma izinin herhangi bir ucuna itilerek sistemden uzaklaştırılmıştır. Metal fazın muhtemel oluşan oksit tabakasını yapı içinden desteklemesi ile daha sürekli bir tribo tabaka oluşmuş ve yağlayıcı gibi davranarak sistemde yeni yüzey oluşumuna izin vermemiştir. Bu sayede de aşınma hızı aynı sıcaklıktaki %2 katkı oranındaki numunelerden yüksek olmakla birlikte daha düşük sıcaklıkta sinterlenen numunelerden daha düşük gözlenmiştir.

Şekil 8.16'da 1350°C'de yoğunlaştırılmış ana kompozisyon (a), %2 (b), %4 (c) ve %8 (d) 8Y-Z katkılı sermetlerin aşınma izlerinin SEM-BEC görüntüleri verilmiştir. Ana kompozisyonun aşınma görüntüsünde metal fazın yapıdan ayrılması ile karbür fazın oksit tabakasının sürekli bir tribo tabaka olarak oluştuğu ve aşınma hızının düşük kalmasına katkı sağladığı düşünülmektedir. Oluşan oksit fazın düşük tokluk, sertlik ve mukavemetinden dolayı kırılarak yapıdan ayrılmak üzere olduğu görülmektedir. Bu tip malzeme kaybının devamında yapının sürtünme katsayısını da arttırarak dalgalanmalara neden olacağı, oluşan boşlukla etrafındaki tanelerin de ayrılmasına zemin hazırlayacağı düşünülmektedir. Şekil 8.16b'de 73C2Z8 sermetin aşınmasından elde edilen görüntüde karbür tanelerin çizilerek aşındığı ve yer yer metal fazın yapıdan ayrılması ile oluşmuş koyu gri renkte oksit tabakası görülmektedir. Oksit tabakasının arasındaki gözeneklerden yapıdan ani karbür fazı kaybı olabileceği düşünülmektedir. Metal fazla karbür faz arasındaki zirkonyanın da sert karakterinden dolayı malzemeyi çizerek kayba neden olduğuna inanılmaktadır. Bu katkı oranında zirkonyanın yapıda hacimce %1 seviyelerinde olması aşınma hızının artmasının önüne geçmiştir. Artan katkı oranlarında bölgesel oksitlenmelerle beraber metal fazın çizilerek deforme olduğu ve yapıdan ayrıldığı görülmektedir. Artan zirkonya oranlarında zirkonyanın sistemde hacimce %3'ün üzerine çıkması ile aşınma hızı da ana kompozisyon için $1,5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N/m}$ 'den 67C8Z8 için $2,7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N/m}$ 'ye yükselmiştir.

3Y-TZP'nin %8'lik en yüksek katkı oranında aşınma hızı $3,7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N/m}$ olarak daha yüksek bir değer bulunmuştur. Kübik zirkonyanın daha sert bir faz olması ve karşı ucu daha fazla aşındırmış olması olasılığı ile beraber, daha önce de belirtildiği

ve hacimsel sayımla kantitatif olarak görüldüğü üzere 8Y-Z'nin sistemde Ni ile reaksiyona girerek parçacık şeklinde görülmemesi, aşınma hızı değerlerinin düşük çıkmasının nedenleri arasında gösterilebilir. Kübik zirkonyanın Ni(Cr) metal fazla reaksiyonu sonucu sertliğini göreceli olarak arttırmış olabileceği de 3Y-TZP'ye göre daha düşük aşınma hızının sebebi sayılabilir.



Şekil 8.16. Ana ve 8Y-Z katkılı sermetlerin 1350°C'de sinterlenen numunelerin 100 m kayma mesafesinde aşınmasından elde edilen aşınma izlerinin SEM-BEC görüntüleri.
a) Ana, b) 73C2Z8, c) 71C4Z8, d) 67C8Z8.

8.4. SiC (Silisyum Karbür) Katkılı Sermetlerin Aşınma Özellikleri

Şekil 8.17, üç katkı oranında, %98 ve üzeri göreceli yoğunluğa erişmiş numunelerin profilometre ile haritalanmış üç boyutlu görüntüleri görülmektedir. 73C2S ve 71C4S sermetler 1350°C’de sinterlendikten sonra %99 göreceli yoğunluğa ulaşırken, 67C8S sermet 80 MPa CIP’den sonra 1550 °C’de sinterlenerek %99 göreceli yoğunluğa erişmiştir. Diğer sıcaklıklarda yoğunlaşmamış/yoğunlaştırılmamış numunelerde yüksek gözeneklilik tüm mekanik özelliklerle beraber aşınmayı da direkt etkilediği için bu numunelere aşınma testi yapılmayıp sadece yoğunlaşan numunelere aşınma testi yapılmıştır.

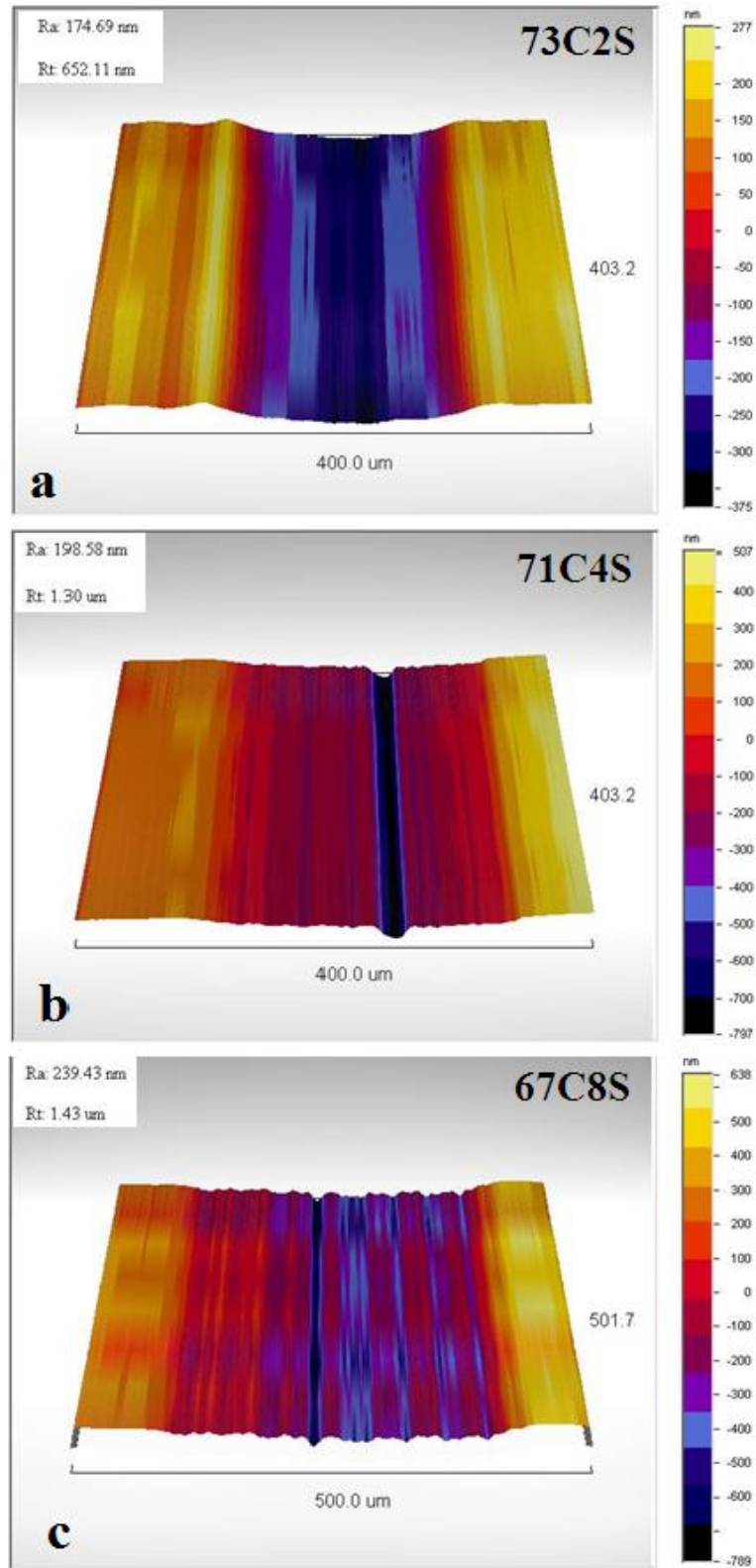
Şekilden 73C2S’nin aşınma haritasından görüldüğü üzere, ortalama yüzey pürüzlülüğü Ra, 175 nm ve yükseklik farkı da 652 nm olarak ölçülmüştür. Yapıda yoğunlaşma teorik yoğunluk civarında olduğundan, ezilme şeklinde aşınma olduğu düşünülmektedir. Göreceli düşük pürüzlülük ve aşınma izinin düşük aşınma hızına neden olduğuna inanılmaktadır. Bilindiği üzere bu katkı oranında SiC parçacıkları yapıda çözündüğü için herhangi bir ikincil faz partikülüne rastlanmamıştır. Aşınma, noktasal temasla orta bölgeden başlayarak oluşmuştur. Sabit bir hızda yüzey oluşumu olduğu, haritadaki kademeli renk değişiminden görülmektedir. Metal bağlayıcı fazın izin iki yanında yükseklik farkının görülmesinden, aşınma esnasında deforme olduğu ve numunenin orta bölgesinin ezilmesini gidermeye çalıştığı anlaşılabılır. Karbür fazının kopmasına izin vermediği için düşük aşınma hızına sahip olduğu, gerek malzemenin yüksek göreceli yoğunluğa ulaşmış olması gerekse düşük pürüzlülük ve aşınma iz derinliğinden çıkarılabilir.

Şekil 8.17’de 71C4S’nin 1350°C’de sinterlenmesinden elde edilen numunenin 100 m kayma mesafesinde aşınma testine tabi tutulmasıyla oluşan aşınma izinin üç boyutlu profilometre haritalaması görülmektedir. Üç boyutlu görüntüde, numunenin orta bölgesinde bir aşınma vadisi oluşmasının ardından yanal yüzeylerin ezilme ile aşındığı, malzeme kaybının orta bölgedeki vadiden olduğu görülmektedir. Aşınma vadisi çok geniş olmasına rağmen yan yüzeylerde ezilmeler ve çizilmelerle oluşmuş aşınma

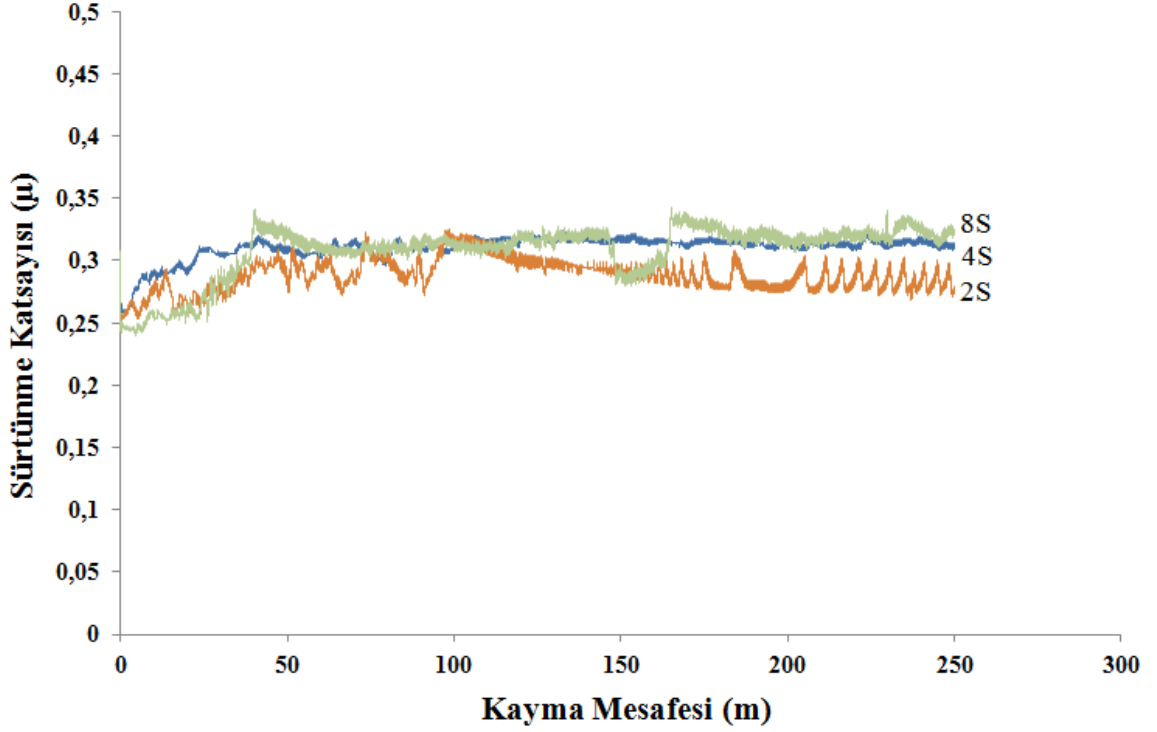
olukları görülmektedir. Bu vadinin oluşması ile toplam yükseklik farkı $1,3 \mu\text{m}$ 'ye artarken, yanal yüzeylerin sadece çizilme ile aşınması nedeni ile R_a değeri $198,5 \text{ nm}$ gibi göreceli pürüzsüz bir yüzey seviyesinde kalmıştır. Aşındırıcı ucun noktasal teması ile aniden oluşan malzeme kaybı ve aşınma yüzeyi, ayrılan parçalar ile üçlü sistem oluşturarak aynı bölgeyi aşındırmaya devam etmiş ve derin bir vadi oluşturmuştur. Bu arada WC ucun yan yüzleri de malzemeye temas etmeye başladığında kontak açısındaki farklılıktan dolayı numunedeki metal bağlayıcı faz ezilme ve çizilme ile küçük aşınma oyukları oluşturmaya başlamıştır. Bu arada WC ucun da aşınmış olabileceğinden söz etmek mümkündür.

67C8S'nin üç boyutlu aşınma görüntüsünde ise daha geniş ve homojen bir aşınma vadisi görülmektedir. Yapıda ince aşınma oyukları oluşması ile malzeme kaybı düzenli şekilde artmıştır. Daha önceden de değinildiği gibi hızlı büyüyen karbür-metal-Si taneleri içlerinde gözenekler hapsedmişlerdir. Bu gözeneklerin malzeme aşınması devam ettikçe çatlak ilerlemesi için gerilim konsantrasyon bölgeleri oluşturması ve yapıdan daha fazla malzeme kaybı görülmüş olma olasılığı yüksektir. Aşınma vadisinin geniş olması ve belli derinlikte bir aşınma izinin oluşmamış olması yüzey pürüzlülüğünü 239 nm 'de tutmuş, yükseklik farkı ise $1,43 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir.

Şekil 8.18 tüm katkı oranlarında 250 m kayma mesafesinde aşınma sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri verilmiştir. $0,25$ ile göreceli olarak pürüzsüz bir yüzeyden başlayan sürtünme katsayısı değerleri ilk yüzey oluşumu ile $0,3$ civarına çıkmış, kararlı yüzey oluşumunun ardından da ortalama olarak $0,3$ 'te ilerlemiştir.



Şekil 8.17. a) %2, b) %4 SiC katkılı sermetlerin 1350°C’de, c) %8 SiC katkılı sermetin 1550°C’de 80 MPa CIP’den sonra sinterlenmiş numunelerin 100 m kayma mesafesinde aşınma testinden sonra profilometreden elde edilen 3 boyutlu harita görüntüleri.



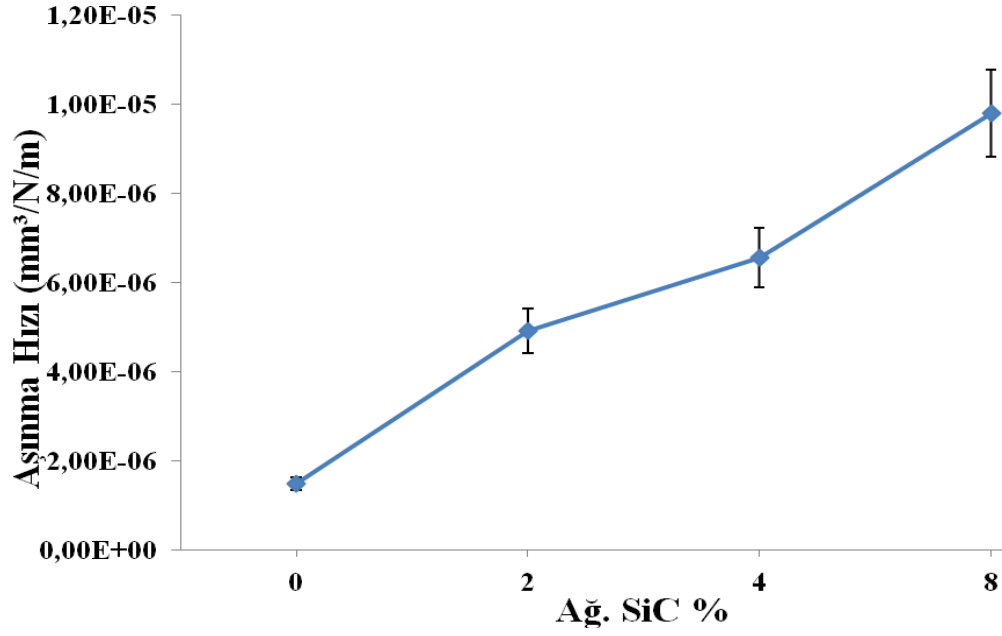
Şekil 8.18. Tüm SiC katkı oranlarında yoğunlaşmış numunelerin 250 m kayma mesafesinde aşınma testi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri

Şekil 8.17'den de görülebildiği gibi 73C2S sermet numune, geniş bir aşınma vadisi oluşturmuştur. Bu geniş aşınma yüzeyinin oluşması demek daha çok sayıda karbür tanenin ve metal fazın aşındırılması suretiyle pürüzlülüğün artması ve yeni oluşan oksidin ve kopan parçaların aşınma sistemine girmesi ile dalgalı bir sürtünme katsayısı eldesi demektir. Nitekim kararlı sürtünme yüzeyi oluşuktan sonra sürtünme katsayısı oluşan oksit tabakanın yağlayıcı vazifesi görmesi ile orta mesafede düşmüştür. Bunu takiben oluşan oksit tabakasının da tekrar kırılıp yeni yüzey oluşturması ve zorlanma görülmüştür. Zorlanmanın, oksit tabakasının süreksizliğinden değil de yeni oluşan yüzeyin tekrar oksit tabakası oluşturması için geçen zaman ve mesafeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna sebep olarak da zorlanmaya rağmen sürtünme katsayısının düşmesi gösterilebilir.

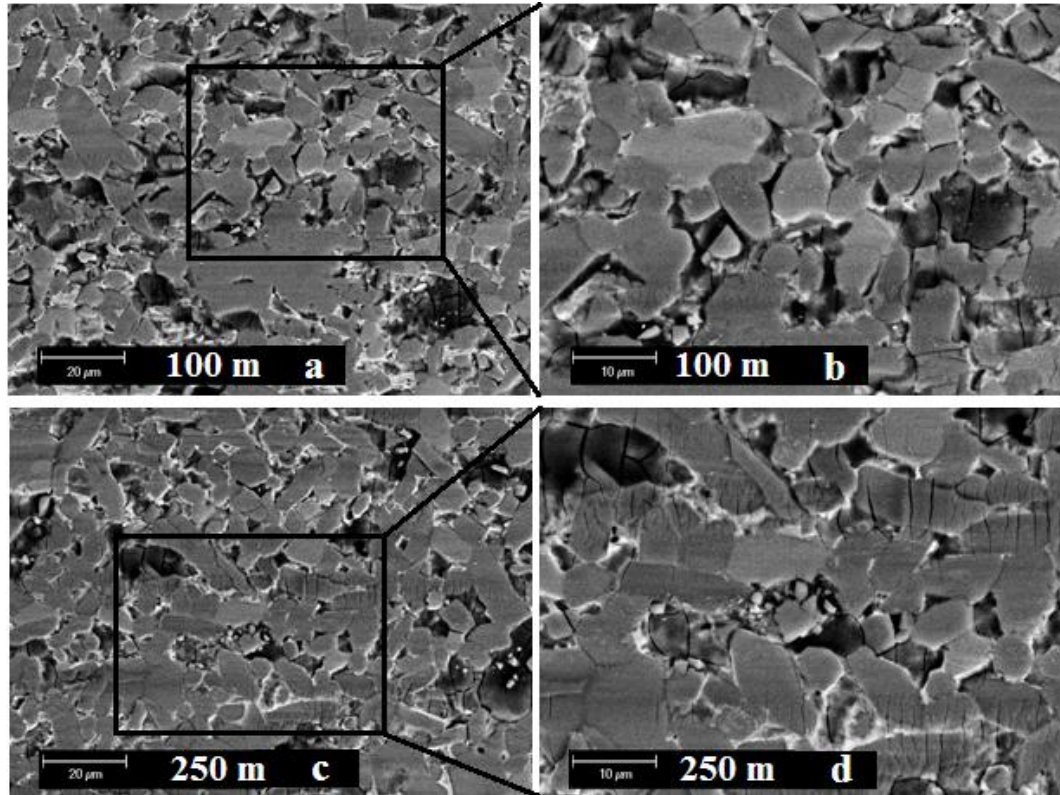
71C4S'nin sürtünme katsayısı değerleri daha lineer ilerlemiş ve 100 m sonunda 0,3 değerinde sabitlenmiştir. Bunun sebebinin ise ince fakat derin bir vadiden ilerleyen aşınmanın yanal yüzeylerle fazla etkileşime girmeden, sadece ezme ve çizme ile

malzeme kaybına yol açması olduğu düşünülmektedir. 67C8S'nin sürtünme katsayısında ise yine Şekil 8.17'den görüldüğü gibi ilk yüzey oluşumu ilk 50 m'de tamamlandıktan sonra, aşınma izindeki küçük oyukların oluşması esnasında küçük dalgalanmalar yaşanmıştır. Orta bölgedeki göreceli olarak en büyük oyuğun oluşmasında da 150. m' de ani bir sürtünme katsayısı değişimi görülmüş, oluşan yüzeyin ardından sürtünme katsayısı tekrar doğrusala yakın bir şekilde 0,3 değerinde ilerlemiştir.

Şekil 8.19'da tüm SiC katkı oranlarında, yoğunlaşmış numunelerin aşınma testlerinden elde edilen aşınma hızı değerlerinin ana kompozisyonla karşılaştırmalı olarak grafiği görülmektedir. Gerek aşınma vadisinin toplam yükseklik farkı değerlerinden gerekse üç boyutlu görüntülerde anlaşılabileceği üzere, artan SiC katkı miktarı ile aşınma hızında da artış görülmüştür. SiC fazının %2 katkı oranında yapıda görülmemesine karşın aşırı tane büyümesine uğramış karbür fazın ve farklı kompozisyona sahip metal fazın yapıda bulunması ile aşınma hızı değeri $4,93 \times 10^{-6}$ mm³/N/m civarında bulunmuştur. Bununla beraber, Şekil 8.18'den de anlaşılabileceği gibi sürtünme katsayısında zorlanma nedeni ile dalgalanma olmasına rağmen düşük değerler elde edilmesi de düşük aşınma hızının bir göstergesidir. %4 katkı oranında SiC tozların yapıda bulunması ve birbirine her yönde değen karbür tanelerden oluşan 71C4S numunelerde Şekil 8.17'de görüldüğü gibi orta bölgede oluşan aşınma vadisi, toplam yüksekliğin artmasına ve böylece aşınma hızının da $6,57 \times 10^{-6}$ mm³/N/m olarak ölçülmüştür. Şekil 8.19'da 67C8S sermetin aşınma hızı $9,8 \times 10^{-6}$ mm³/N/m tespit edilmiştir. Bu yüksek değerlerin bulunmasında gerek çok sayıda oyuk oluşmasının gerekse sürtünme katsayısı grafiğinde görüldüğü üzere belli bölgelerde ani dalgalanmalar görülmesinin etkili olduğu düşünülmektedir. Göreceli yüksek Rt değeri de yüksek aşınma hızının bir göstergesi olabilir.



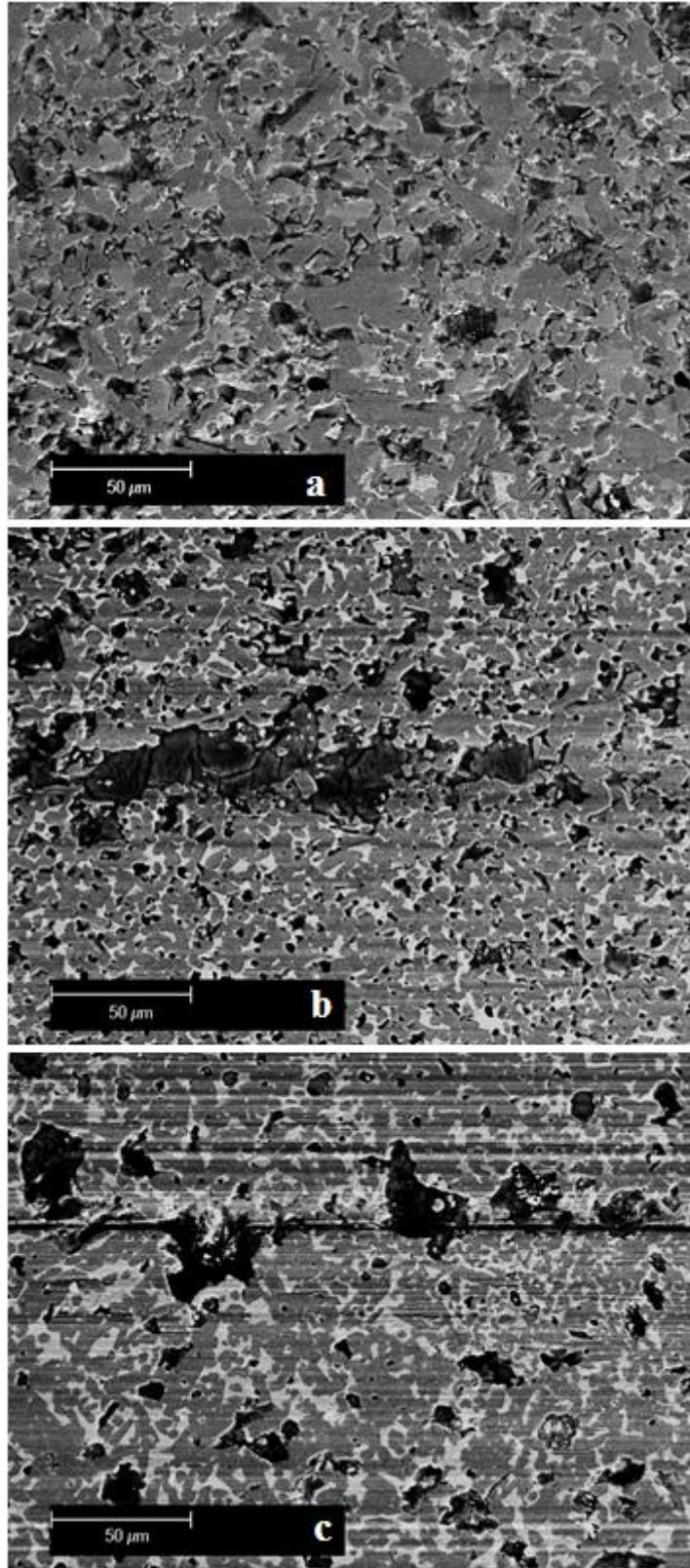
Şekil 8.19. Tüm SiC katkı oranlarında yoğunlaşan numunelerin aşınma hızı değerleri.



Şekil 8.20. 73C2S kodlu sermetin 100 m ve 250 m kayma mesafelerinde farklı büyütmelerdeki SEM-BEC görüntüleri.

Şekil 8.20'de %2 SiC katkı sermetlerin 100 m ve 250 m kayma mesafelerinde iki farklı büyütmedeki görüntüleri görülmektedir. Aşınma vadisinin genişliği 100 m için 285 µm, 250 m için ise 403 µm olarak ölçülmüştür, fakat yakın görüntüler tercih edilerek yapıdaki oluşumların görülmesi hedeflenmiştir. Şekil 8.20a'da 100 m kayma mesafesinin yapıda oksitlenmeyi başlattığı ve büyük tanelerin belli bölgelerde EDS ile belirlendiği üzere oksitlenmeye başladığı görülmektedir. Şekil 8.20b'de karbür tanelerinin oksitlendiği Şekil 8.20a'da kare ile gösterilen kısmının büyük büyütmede görüntüsü görülmektedir. Aşınma mesafesinin kısa olması sebebi ile yapıda ilk çizilmeler ve bunu takiben karbür fazda ilk çatlamlar görülmektedir. Ayrıca yine EDS analizlerinde görüldüğü üzere karbür fazının oksitlenmesi ve ezilmesi ile gerek karbür fazdan gerekse karşıt uçtan kopan ufalanmış nano parçacıkların üzerinde birikmeye başladığı düşünülmektedir.

Şekil 8.20c'de 250 m kayma mesafesinde küçük büyütme, 8.20d'de ise küçük büyütmede kare ile işaretli bölgenin büyük büyütmede SEM-BEC görüntüsü görülmektedir. Kayma mesafesinin artması ile yapıda oksit oluşumunun devam ettiği ve bu oksit tabakanın üzerinde daha fazla kopan ve ufalanan parça biriktiği görülmektedir. Büyük büyütmede ise sistemde oksitlenen parçalarda daha fazla çatlak olduğu görülmüştür. Çizilen karbür parçaların gerek düşük kırılma tokluğundan gerekse WC ucun daha fazla hareket etmesi ile karbür tanelerin daha fazla darbeye maruz kalmasından dolayı çatlakların arttığı düşünülmektedir. Bu çatlaklar daha önceden de değinildiği gibi karakteristik olarak hareketli tabla aşınmalarında yorulma aşınması "fretting wear" şeklinde tanelerden içeri çatlak yürümesi ve lokal ısınma ile yapının oksitlenmesi şeklinde adlandırılır. Şekil 8.20d'de bunu destekler şekilde hemen hemen tüm karbür taneleri aşındırıcı uçla temas etmiş ve darbeye maruz kalmış, bunun sonucunda da hemen hemen tüm karbür tanelerde yorulma çatlakları mevcuttur.



Şekil 8.21. a) 73C2S-1350°C, b) 71C4S-1350°C, c) 67C8S-1550°C’de yoğunlaşan sermetlerin 100 m kayma mesafesinde aşınmasından elde edilen SEM-BEC görüntüleri.

Şekil 8.21’de üç katkı oranında yoğunlaşmış numunelerin 100 m kayma mesafesi sonucu aşınan yüzeylerinin SEM-BEC görüntüleri görülmektedir. Şekil 8.17’de aşınma haritasında görülen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 8.21’de görülmektedir. Şekil 8.21a’da 73C2S’nin 1350°C’de yoğunlaşmasıyla elde edilmiş numunenin SEM görüntüsünde yüzeyde herhangi bir sürekli çizige veya aşınma vadisine rastlanmamış, bunun yerine tüm yüzeyde çizilme ve ezilme türünde aşınma ile malzeme kaybı görülmüştür. Yer yer oksit oluşumları ve orta bölgede ezilmiş tanelerin bulunması ile düşük sürtünme katsayısı ve aşınma hızı elde edilmiştir. Aşırı büyümüş tanelerin aralarındaki metal fazın aşınmayla hızlı bir şekilde yapıdan uzaklaşması, aşırı lokal ısınma ile oksitlenme sebebi ile ana kompozisyondan daha yüksek aşınma hızı bulunmuştur.

Yapılan EDS analizinde sistemde Ni’nin Si çözündürmesi ile Ni ve Si’nin aynı bölgelerde bulunduğu ve oksitlendiği, bir miktarının da yapıdan ayrılması ile Ni miktarında azalma görülmüştür. W elementinin de özellikle Ni’nin ve karbür fazın oksit tabakasının bulunduğu bölgelerde birikmeye başladığı belirlenmiştir. Yapıda ağırlıkça %76 Cr, %11 Ni, %3 Si ve %8 O bulunduğu EDS analizi ile %1 hassasiyetle belirlenmiştir. Bu analizden anlaşılabacağı gibi Si neredeyse tamamen, Cr ve Ni ise yüzeysel olarak bulundukları bölgede oksitlenmiş olarak tespit edilmiştir. Bu da tabaka oluşumu hakkındaki bulgularımızı desteklemektedir.

Şekil 8.21b’de 71C4S’in 1350°C’de yoğunlaşmasıyla elde edilmiş numunenin aşınma izi görüntüsü görülmektedir. Aşınma vadisinde orta bölgede oluşmuş oksit fazı ve derin oyuk ile ani malzeme kaybı görülmüştür. Bu derin oyuk tüm iz boyunca devam etmiş ve bu sebeple malzeme kaybı da 73C2S’den daha fazla olmuştur. Orta bölgedeki oyuk ve yanal yüzeydeki çizik/ezilmeler ile aşınma kaybı yaşanmış ve aşınma hızı $6.57 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N/m}$ olarak belirlenmiştir.

Yapıda SiC’nin varlığı, birbirine her noktadan değen karbür tanelerinin arasında siyah bölgelerin bulunmasından tespit edilmiştir ve bu aşınma sistemine de EDS analizi yapılarak elementel analizle çözümleme yapılmaya çalışılmıştır. Bilindiği gibi SEM-BEC görüntülemesinde daha koyu renkte görülen fazlar daha düşük atom yoğunluğuna (SiC: 3.2 g/cm^3) sahip fazlardır. Yapılan EDS analizinde SiC’nin yapıda 2-3 μm ‘lık

parçacıklar olarak karbür fazının aralarında bulunduğu görülmüştür. Orta bölgede koyu renkli kısmın Cr ile birlikte Ni, Si, W ve O elementlerini bir arada bulundurduğu belirlenmiştir. Çökme göstermiş olan oksit fazın içinde zaten Ni ve Si bulunduran bir krom karbür tanesi olduğu bilinmektedir. Buna ek olarak W'nin ve O'nun, karbür tanesinin üzerinde aşındırıcı uçtan gelen parçacıkların birikmesi ve yapının oksitlenmesinden kaynaklandığına inanılmaktadır. W'nin diğer kaynağının da Ni metaline gömülmüş parçacıklar olduğu tespit edilmiştir. Yapılan EDS analizinde element ağırlık oranları, %73 Cr, %13 Ni, %7 O, %5 Si ve %2 W olarak %1 hassasiyetle belirlenmiştir. Koyu gri faz Cr tabanlı içerisinde Ni, O, Si ve W bulunduran oksitlenmiş karbür tanelerini göstermektedir. Açık gri karbür taneleri arasında görülen beyaz renkteki faz ise Ni tabanlı bağlayıcı fazdır. Siyah renkte görülen bölgeler ise Si'ce zengin fazlardır. Bu EDS analizinde Si fazının yoğun olduğu bölgelerde oksitlenme görülemediği için tekrar analiz yapılmış ve bu sefer C fazının Si ile birlikte bulunduğu görülmüş ve bu bölgelerin mikron boyutunda SiC taneleri olduğu belirlenmiştir.

Şekil 8.21c'de 67C8S'nin 80 MPa CIP ile kompakt hale getirilmiş ve 1550°C'de yoğunlaştırılmış numuneden 100 m kayma mesafesinde aşındırılması ile elde edilen aşınma izinin SEM-BEC görüntüsü görülmektedir. Şekil 8.17'deki haritalamaya benzer şekilde küçük aşınma oyuklarının oluşumu ile çok sayıda malzeme kaybı bölgesi oluşmuş ve en yüksek aşınma hızı bu numunede 9.8×10^{-6} mm³/N/m olarak tespit edilmiştir. Bu küçük oyuklarda koyu renkte oksit tabakaları oluşması ile belli bölgelerde kararlı bir aşınma yüzeyi oluşmuştur. Bu kararlı bölgelerin çok sayıda olması demek çok sayıda yüzey oluşması yani sürtünme katsayısının belli yerlerde dalgalanması ve nispeten yüksek bulunmasına yol açmıştır. Bu görüntüde de derin çizimin olduğu bölgede zorlanmadan dolayı ortaya çıkan ısı ile oluşan oksit fazları görülmektedir. Bu oksit fazları, derinliğin artmasına sebep olmuş ve malzeme kaybının ana sebebi olarak görülmüştür.

Bu sisteme de yapılan EDS analizinde ise Si'nin dağılımı hem SiC şeklinde sıvı fazın kenarlarında hem de Ni içinde çözünmüş şekilde karma dağılım olarak belirlenmiştir. Oksitlenen karbür fazında yine Cr ile beraber Ni, Si, W ve O elementleri

bulunmuştur. Ni'nin Si'yi çözdüğü yerlerde aynı zamanda W elementi de görülmüştür. Oksidin belirgin görüldüğü yerlerde Ni, Si ve W elementinin şiddetinin düştüğü belirlenmiştir. Bu sistemin analizinde, karbür fazla metal fazın birleştiği yerlerde Si elementi ve bazı bölgelerde de oksitlenmeler görülmüştür. Bu EDS analizinde yapının ağırlıkça %67 Cr, %16 Ni, %8 Si, %5 O ve %3 W elementi görülmüştür. Ayrıca yapılan C analizinde ise bazı bölgelerde yoğun görülen Si elementinin C ile birlikte bulunduğu ve yapıda SiC fazının da çözünmeden kaldığı belirlenmiştir. W elementinin yine metal faza gömülmüş ve oksit fazının üzerinde birikmiş şekilde bulunduğu tespit edilmiştir. Zaten EDS element analizinde oksijen elementinin Si elementinden daha az olması da Si'nin tamamen oksitlenmediğinin bir göstergesi olduğu düşünülmektedir. Yapıda ayrıca %1 oranında en koyu renkte ve tam yuvarlağa yakın biçimde görülen gözeneklerin herhangi bir element değeri oluşturmadığı belirlenmiştir. Bu gözeneklerin çapının ortalama olarak 2-3 μm olduğu görülmekte, iç bölgeden sinyal alamayan dedektörün herhangi bir elementin enerji çıktısını oluşturamadığı bilinmektedir.

9. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde ana kompozisyon ve tüm katkıların mekanik ve aşınma özellikleri üzerine etkileri değerlendirilip irdelenecek, gelecekte yapılması öngörülen çalışmalar üzerinde durulacaktır.

9.1. Ana Kompozisyon

Ana kompozisyonun sinterleme kinetiği çalışmaları 4 farklı sıcaklıkta yapılmış ve yoğunlaşma sıcaklığı 1350°C olarak bulunmuştur. 1260° ve 1300°C'de sinterlenemeyen numunelerde gerek mekanik özellik gerekse aşınma davranışı açısından düşük değerler elde edilmiştir. Mekanik özellikler açısından ana kompozisyon değerlendirildiğinde en yüksek mekanik özellikler yoğunlaşan 1350°C'de elde edilmiştir. Buna göre %97 göreceli yoğunlukla en yüksek göreceli yoğunluk değerine ulaşan 1350°C'de sinterlenmiş sermetlerde, elastik modül 314 GPa, mukavemet 810 MPa, sertlik 11,5 GPa ve kırılma tokluğu 10,4 MPa· $\sqrt{m}$ ile en yüksek değerlerine ulaşmıştır. Bu değerler literatür değerleri ile karşılaştırılmış ve benzer değerlerin literatürde de belirlendiği görülmüş fakat tüm değerlerin topluca ölçüldüğü bir yayına/rapora rastlanmamıştır.

Aşınma özelliklerini incelemek için hareketli tabla üzerinde bilye metodu ile aşınma testi yapan cihaz kullanılmıştır. Aşınma testlerinde her kompozisyon için 100 m ve 250 m kayma mesafesi, 10 N ölü yük ve 10 cm/s kayma hızı olarak sabit tutulmuştur. Ana kompozisyon için aşınma hızı değeri $1,5 \times 10^{-6}$ mm³/N/m olarak belirlenmiştir. Aşınma izleri sinterlenmiş numunelerde 200-250 µm genişlikte ölçülmüştür. Sürtünme katsayıları ise 0,2-0,33 arasında gözlenmiştir.

Sinterleme çalışmalarında daha yüksek CIP basıncı kullanılması ile daha yüksek göreceli yoğunluklara çıkılabileceği, böylece daha iyi mekanik özellik değerleri elde edilebileceği düşünülmektedir. Daha yüksek CIP basıncı ile kontak alanlarının göreceli olarak artması sinterleme sıcaklığının da daha aşağılara çekilmesine katkıda bulunabilir.

9.2. 3Y-TZP Katkılı $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni(Cr)}$ Sermetler

Tetragonal zirkonya katkılı sermetlerin sinterleme çalışmalarında da aynı dört sinterleme sıcaklığı kullanılmıştır. Ana kompozisyondan farklı olarak 1300°C 'de yoğunlaşma tane şekil yerleşmesi ve sıvı fazdan taşınım ile hızlı bir şekilde sağlandıktan sonra artan sıcaklıkta tane sınırı yayınımları ile yoğunlaşma devam etmiş ve numunelerde neredeyse teorik yoğunluklara ulaşılabilmiştir.

3Y-TZP katkılı sermetlerin göreceli yoğunlukları 1300°C 'de sinterlemeden sonra %98 civarında ölçülürken 1350°C 'de tane sınırı yayınımlarından dolayı göreceli yoğunluklarda $\%99 \pm 0,5$ civarına artış söz konusudur. 1400°C 'deki sinterlemelerde ise engellenmiş yoğunlaşma (de-densification) sebebi ile gerek tane büyümesi gerekse gözenek büyümesi ile göreceli yoğunluklarda %96 civarına gerileme görülmüştür. Tetragonal zirkonya katkılı sermetlerde, zirkonyanın yapıda çözünmemiş ve/veya reaksiyona girmemiş şekilde görülmeye başlamasıyla, düşük elastik modülü sebebi ile elastik modül değerlerinde karışımlar kuralı gereğince düşüş gözlenmiştir. Artan katkı oranı ve artan sıcaklıkla yapıda görülen zirkonyalardan dolayı bu etki daha da belirgin hale gelmiştir. Katkılı sermetlerde en yüksek elastik modül değeri 1300°C 'de %98,5 göreceli yoğunluğa ulaşan ve 3Y-TZP'nin sadece yoğunluğu artırıcı etki gösterdiği 73C2Z3 kodlu sermette 307 GPa olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde 1350°C 'de de 305 GPa civarında yüksek elastik modüller ölçülmüştür.

Mukavemet değerlerinde de artan sıcaklığa ve yoğunluğa bağlı olarak değişim görülmektedir. En yüksek mukavemet değerleri 1350°C 'de %99 ve üzeri göreceli yoğunluğa ulaşmış 73C2Z3 kodlu sermetlerde 860 MPa civarında belirlenmiştir. Bunun üzerindeki katkı oranlarında ve artan sıcaklıklarda göreceli yoğunluklardaki düşüş ve tane boyutundaki/narinlik oranındaki artıştan dolayı mukavemette de düşüş gözlenmiştir.

Sertlik değerlerinde de yine 73C2Z3 kodlu sermette 11,4 GPa gibi yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Artan katkı oranlarında ve sıcaklıklarda gerek zirkonyanın

yapıda görülmesi ve tane büyümesi ile sertlik değerlerinde de düşüş görülmüştür. Yoğunluktaki düşüş ile sertlikte de düşüş görülmesi olasıdır.

Kırılma tokluğu ise yüksek yoğunluğa ulaşmış ve göreceli küçük tane boyutuna sahip şekilde sinterlenmiş 73C2Z3 kodlu numunelerde $12,1 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ ile maksimum değerine ulaşmıştır. Göreceli yüksek yoğunluk ve tane boyutu/narinlik oranı değerlerinin minimumda olmasının yanında tetragonal zirkonyanın olası dönüşüm toklaşmasına uğramış olması ve gerek çatlak yönünü değiştirerek gerekse çatlak ucunu kapatarak tokluğa katkı sağlaması da mümkündür. Diğer oran ve sıcaklıklarda da yine diğer mekanik özelliklerde görüldüğü üzere, tane boyutundaki büyümeyi takiben narinlik oranlarındaki artış ve yoğunluktaki düşüş de toklukta düşüşe neden olmuştur. Bu düşüşte, oluşan ve büyüyen gözeneklerin gerilme yoğunlaşmasına yol açması önemli rol oynamıştır.

Aşınma hızı değerleri, en yüksek değerlerine yine 73C2Z3 kodlu 1350°C'de sinterlenmiş sermette $1,5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N/m}$ olarak ana kompozisyonla benzer şekilde bulunmuştur. Bunun ana nedeninin ise yapının tamamen yoğunlaşması ile cilalama etkisi yapması (polishing effect) ve yapıda zirkonyanın etkinliğinin sadece yoğunluğu artırıcı olarak bulunması olduğu görülmüştür. Daha yüksek katkı oranlarında ise 3Y-TZP parçacıkları yapıdaki karbür-metal-katkı dengesini bozarak gerek yüzey pürüzlülüğünün artmasına gerekse yapıda tutunamayarak daha da fazla malzeme kaybına neden olmuştur. Bu malzeme kayıp hızı sonucunda da daha yüksek aşınma hızları görülmüştür.

9.3. 8Y-Z Katkılı Sermetler

Kübik zirkonya katkı sermetlerin sinterleme çalışmalarında da dört sinterleme sıcaklığı kullanılmıştır. Yine bu katkılarda da ana kompozisyonla farklı olarak 1300°C'de yoğunlaşma tane şekil yerleşmesi ve sıvı fazdan taşınım ile hızlı bir şekilde sağlandıktan sonra artan sıcaklıkta tane sınırı yayınımları ile yoğunlaşma devam etmiş ve numunelerde neredeyse teorik yoğunluklara ulaşılabilmiştir.

8Y-Z katkılı sermetlerin göreceli yoğunlukları 1300°C'de sinterlemeden sonra 3Y-TZP'deki gibi ortalama %98 civarında ölçülürken 1350°C'de tane sınırı yayınımindan dolayı göreceli yoğunluklarda $99,5 \pm 0,5$ civarına artış söz konusudur. 1400°C'deki sinterlemelerde ise engellenmiş yoğunlaşma (de-densification) sebebi ile gerek tane büyümesi gerekse gözenek büyümesi ile göreceli yoğunluklarda ortalama %96 civarına gerileme görülmüştür. Kübik zirkonya katkılı sermetlerde zirkonyanın düşük elastik modülü sebebi ile karışımlar kuralı gereğince elastik modülde düşüş gözlenmesi beklenmiştir. Fakat zirkonyanın yapıda çözünmesi ve/veya reaksiyona girmesi ile sadece yoğunluk artırıcı rolünün ortaya çıkması, elastik modül değerlerinde belirgin bir artış görülmesine neden olmuştur. Artan katkı oranı ve artan sıcaklıkla yapıda yoğunlaşmadan dolayı elastik modüldeki artış daha da fark edilir olmuştur. Katkılı sermetlerde en yüksek elastik modül değeri 1300°C'de %99 göreceli yoğunluğa ulaşan ve 8Y-Z'nin sadece yoğunluğu artırıcı etki gösterdiği 71C4Z8 kodlu sermette 315 GPa olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde 1350°C'de de 340 GPa civarında yüksek elastik modüllere de daha yüksek 8Y-Z katkı oranına sahip 67C8Z8'de ulaşılmıştır. Yapılan hacimsel oran sayımlarından da yapıda zirkonyanın %2-3 aralığında kaldığı, bunun da 3Y-TZP katkıdaki 73C2Z3 kodlu sermetteki oranla benzer hacimsel oran yaptığı görülmüştür. Bu kritik oran civarında numunenin yoğunlaşmasına katkı sağlayan zirkonya parçacıkları, bu oranını üzerinde ise numunede tane büyümesine neden olacak şekilde birleşerek mekanik özellikleri de olumsuz etkilemektedir.

Mukavemet değerlerinde de artan sıcaklığa ve yoğunluğa bağlı olarak değişim görülmektedir. En yüksek mukavemet değerleri 1350°C'de %99,5 göreceli yoğunluğa ulaşmış 67C8Z8 kodlu sermetlerde 840 MPa civarında belirlenmiştir. Bunun da yine kritik zirkonya katkı oranı sınırında olan %8 8Y-Z katkısının numunede maksimum göreceli yoğunluğa ulaşılmasını sağlaması olduğu düşünülmektedir.

Sertlik değerlerinde de 73C2Z8 kodlu sermette 1350°C'de 11,9 GPa gibi yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Artan katkı oranlarında ve sıcaklıklarda gerek zirkonyanın yapıda görülmesi ve tane büyümesi ile sertlik değerlerinde de düşüş görülmüştür. 700-800 MPa civarında mukavemet değerleri ölçülen numunelerde sertlik

değerleri de genelde $10,5 \pm 0,5$ GPa ile ana kompozisyonun yoğunlaştığı sıcaklıklardaki sertliğine yakın değerlerdedir. Buradan da bu oranlarda zirkonyanın yapıda çözünmüş veya reaksiyona girmiş şekilde bulunduğu düşünülebilir. Yoğunluktaki düşüş ile sertlikte de bir miktar düşüş görülmesi olasıdır.

Kırılma tokluğu ise en yüksek göreceli yoğunluğa ve göreceli küçük tane boyutuna sahip şekilde sinterlenmiş 71C4Z8 kodlu numunelerde $11,9 \pm 0,4$ MPa $\cdot\sqrt{m}$ ile maksimum değerine ulaşmıştır. Göreceli yüksek yoğunluk ve tane boyutu/narinlik oranı değerlerinin minimumda olmasının yanında kübik zirkonyanın yüksek sıcaklıktan dolayı yapıda çözünmesi veya reaksiyona girmesiyle tetragonal faza dönüşmüş olması ve böylece olası dönüşüm toklaşmasına sebep olacak şekilde gerek çatlak yönünü değiştirerek gerekse çatlak ucunu kapatarak tokluğa katkı sağlamış olması da mümkündür. Diğer oran ve sıcaklıklarda da yine diğer mekanik özelliklerde görüldüğü üzere, tane boyutundaki büyümeyi takiben narinlik oranlarındaki artış ve yoğunluktaki düşüş de toklukta düşüşe neden olmuştur. Bu düşüşte, oluşan ve büyüyen gözeneklerin gerilme yoğunlaşmasına yol açması ve kritik çatlak boyuna daha çabuk ulaşmalarının önemli rol oynadığı düşünülmektedir.

Aşınma hızı değerleri, en yüksek değerlerine 73C2Z8 kodlu 1350°C'de sinterlenmiş sermette $1,67 \times 10^{-6}$ mm³/N/m olarak ana kompozisyonun biraz düşük seviyede bulunmuştur. Bunun ana nedeninin ise yapının tamamen yoğunlaşması ile çözünmüş veya reaksiyona girmiş zirkonyanın metal fazla birlikte cilalama etkisi yapması (polishing effect) ve bu oranda yapıda zirkonyanın etkinliğinin sadece yoğunluğu arttırıcı olarak bulunması olduğu görülmüştür. Daha yüksek katkı oranlarında ise 8Y-Z parçacıkları yapıda ağırlıkça %2-3 oranının üzerine çıkmış ve karbür-metal-katkı dengesini bozarak gerek yüzey pürüzlülüğünün artmasına gerekse yapıda tutunamayarak malzeme kaybına neden olmuştur. Özellikle kübik zirkonya sert bir malzemedir. Zirkonyanın yapıda görülmesi sonucu metal fazda parçacık takviyesi şeklinde bulunması, metal fazı çizerek kendisinin de aşındırıcı etkisinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu ekstra malzeme kaybı ile daha yüksek aşınma hızları görülmüştür.

9.4. SiC Katkılı Sermetler

SiC katkılı sermetlerin sinterleme çalışmalarında ise üç sinterleme sıcaklığı kullanılmıştır. 1300°C'de 73C2S kodlu sermet kompozisyonunda %94 göreceli yoğunluğa ulaşılmış, yoğunlaşmanın devam ettiği düşünülüp 1350°C ve 1400°C'de de sinterleme kinetiği çalışmaları devam ettirilmiştir. 1350°C'de tane şekil yerleşmesi ve sıvı fazdan taşınım ile hızlı bir şekilde sağlandıktan sonra artan sıcaklıkta tane büyümesi ve gözenek büyümesi görülmüş ve %95,5 göreceli yoğunluğa ulaşılabilmiştir.

SiC katkılı sermetlerin göreceli yoğunlukları 1300°C'de sinterlemeden sonra %94 civarında ölçülürken 1350°C'de tane sınırı yayınımları ve sıvı faz oluşumundan dolayı göreceli yoğunluklarda %99,4 $\pm$ 0,5 civarına artış görülmüştür. 1400°C'deki sinterlemelerde ise engellenmiş yoğunlaşma (de-densification) sebebi ile gerek tane büyümesi gerekse gözenek büyümesi ile göreceli yoğunluklarda %94'e gerileme görülmüştür. SiC katkılı sermetlerde artan yoğunlaşma ile 73C2S'de elastik modül değerlerinde bir miktar artış (319 GPa) gözlemlenmiştir. Artan katkı oranı ve artan sıcaklıkla yapıda görülen SiC parçacıklardan dolayı yapıda Ni_2Si oluşumu görülmüş ve bunun da elastik modülde bir miktar düşüşe neden olduğu düşünülmektedir. Katkılı sermetlerde en yüksek elastik modül değeri 1300°C'de %94 göreceli yoğunluğa ulaşan ve SiC'nin sadece yoğunluğu arttırıcı etki gösterdiği 73C2S kodlu sermette 308 GPa olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde 1350°C'de de 319 GPa civarında elastik modüller ölçülmüştür. 1550°C'ye kadar yoğunlaşma görülmeyen 67C8S sermetlerde elastik modüller de düşük değerlerde kalmış, yoğunlaşan numunede ise elastik modül 291 GPa olarak ölçülmüştür. Bunu da sebebinin yapıdaki SiC fazlalığından dolayı farklı fazların oluşmasından ve Ni_2Si intermetalik fazından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Mukavemet değerlerinde de artan sıcaklığa ve yoğunluğa bağlı olarak değişim görülmektedir. En yüksek mukavemet değerleri 1550°C'de %99 göreceli yoğunluğa ulaşmış 67C8S kodlu sermetlerde 823 MPa civarında belirlenmiştir. Bundan önce, 1350°C sıcaklıkta sinterlenmiş, %2 ve %4 katkı oranlarında 1400°C'de sinterlenmiş

numunelerde göreceli yoğunluklardaki düşüşten dolayı mukavemette de düşüş gözlenmiştir.

Sertlik değerlerinde de 73C2S kodlu sermette 1350°C'de 11 GPa gibi yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Artan katkı oranlarında ve sıcaklıklarda gerek SiC ve intermetalik fazın yapıda görülmesi ve aşırı tane büyümesi ile sertlik değerlerinde de düşüş görülmüştür. Yoğunluktaki düşüş ile sertlikte de düşüş görülmesi olağandır.

Kırılma tokluğu değerlerinde ise yüksek yoğunluğa ulaşmış olan 1350°C'de sinterlenmiş 73C2S sermette bile tane boyutu aşırı büyümüş, bunun sonucu olarak da tokluk değerlerinde ana kompozisyona benzer şekilde $10,4 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ ile SiC katkılı sermetler arasında maksimum değere ulaşmıştır. Göreceli yüksek yoğunluklardaki diğer oranlarda ise artan intermetalik faz ve Si-C katkılı sıvı faz sonucunda kırılma tokluğu değerleri düşük elde edilmiştir. Diğer oran ve sıcaklıklarda da yine diğer mekanik özelliklerde görüldüğü üzere, tane boyutundaki aşırı büyümeyi takiben yoğunluktaki düşüş de toklukta düşüşe neden olmuştur.

Aşınma hızı değerleri SiC katkılı sermetlerde en düşük 73C2S kodlu sermette $4,93 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N/m}$ ile ana kompozisyondan 3 kat daha yüksek bulunmuştur. Aşırı büyümüş karbür tanelerinin daha hızlı malzeme kaybına yol açacak şekilde aşındığı belirlenmiştir. Ayrıca SiC tozlarının kısmi oksitlenmesi de aşınmanın fazla olmasına sebep olmuştur.

9.5. Toplu Sonuçlar

Bu doktora çalışmasında, katkıların Cr_3C_2 -NiCr sermetlerin mekanik ve aşınma özelliklerini olumlu etkilemesi amaçlanmıştır. Tetragonal ve kübik zirkonya katkısı sayesinde ana kompozisyondan daha düşük sinterleme sıcaklığında yoğunlaşma sağlanması mühendislikte önemli parametrelerden biri olan ısı enerjisinden tasarruf edilerek üretici açısından bir gelişme sağlandığı düşünülmektedir.

Çalışmalar sonucunda mekanik özelliklerden kırılma tokluğunda %18lik bir artış sağlanmıştır. Bu artışın sağlanmasında teorik yoğunluk civarındaki sinterlenmenin tokluğa katkısının olduğu düşünülmektedir. Daha düşük sıcaklıkta sinterleme ile tam yoğunlaşma sağlanması, karbür tanelerinin ve zirkonya katkı boyutunun daha düşük elde edilmesine ve mekanik özelliklerde iyileşme sağlanmasına etki etmiştir. Bununla birlikte sertlikte de %15 civarı bir artış görülmüştür.

Mekanik özelliklerden kayıp olmamasına karşın, katkılar sonucu sert bir ikinci fazın yapıda bulunması ile fazlar arasında uyumsuzluk görülmüş ve asıl amaç olan aşınma direncinde hiçbir katkı fazda olumlu bir gelişme görülememiştir. Karbür fazla ve metal fazla herhangi bir metalurjik bağ oluşturmada katkılanan sert seramik fazların, karşıt ucun aşındırması ile yapıdan daha hızlı koptuğu ve aşınma sistemi içinde sürüklenerek daha fazla malzeme kaybına neden olduğu tespit edilmiştir. Yapıda oluşan derin çizikler yapıdan daha hızlı malzeme kaybı olmasına zemin hazırlamıştır.

Katkısız (Ana) kompozisyona en yakın aşınma değerleri ve davranışı tüm katkı oranlarında, yoğunlaşmayı da arttıran en düşük katkı oranında (ağ.%2) görülmüştür. Bu oranın üzerinde yapıda katkı fazında çökelme görülmesi ile aşınma değerlerinde düşüş görülmüştür. Katkı fazın yapıda görülmesi demek daha fazla faz uyumsuzluğu ve daha fazla çabuk kopan aşındırıcı sert faz demektir. Bu da daha yüksek aşınma hızı demektir.

9.6. Öneriler

Bu çalışma sonunda elde edilen veriler ışığında gelecek çalışmalar için öneriler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Ana kompozisyonun daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi için daha yüksek CIP basıncı yapılabilir. Başlangıç toz boyutunu gezegensel bilyeli değirmende uygun atmosferde kuru/sulu öğüterek mümkün olduğunca küçültmekle beraber tozlara enerji yükleyerek daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmelerini sağlamak mümkündür.

- 3Y-TZP katkılı $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni(Cr)}$ sermetlerinin daha fazla 3Y-TZP içermesi durumundaki davranışları da ileri çalışmalarda çalışılabilir. Özellikle kırılma tokluğunun yüksek ölçülmesinin sebebinin tetragonal zirkonyanın dönüşüm toklaşmasına uğramasından dolayı olup olmadığının derinlemesine araştırılması gerekir.
- Bu konuda fazla yayın bulunmamasına rağmen son yıllarda rapor edilen yayınlarda katkı malzemesi olarak kullanılmış tetragonal zirkonyadaki bu dönüşüm toklaşması ihtimalinden bahsedilmiş fakat bunu tam anlamıyla kanıtlayacak bir sonuca ulaşılammıştır. Bunu kanıtlamak için katkı malzemesinin içinde bulunduğu, sinterlenmiş ve belli mekanik yüklenmeye maruz kalmış numunelerinde, EBSD ve/veya TEM analizi ile yapı analizi yapılmalı ve bu durumun aydınlatılmasına çalışılmalıdır.
- Kübik zirkonya katkılı sermetlerde de tetragonal zirkonyaya yapılan SEM-EDS analizi ile görülen yapılar çok benzerdir. Sinterlenmiş numunelerde zirkonya toz boyutu 1-2 μm aralığında olduğundan EDS analizlerinde etrafından da elektronlar toplanmakta, böylece toplamdaki oran bozularak, yapının analizi imkansız hale gelmektedir. EDS’de aynı zamanda 5 μm derinlikten de yansıyan elektronlar dedektör tarafından yakalandığı için yapı analizi yerine elementel varlık açısından bir değerlendirme mümkün olmaktadır.
- Tüm katkıların mekanik özelliklerinin ayrı ayrı değerlendirilmesinin ardından aşınma testleri de ayrı olarak değerlendirilip mekanik özelliklerle bağlantılı olarak yorumlanmalıdır. Devam eden çalışmalarda ise tüm katkılarla tüm mekanik ve aşınma özellikleri birlikte değerlendirilecektir.

KAYNAKLAR

1. Santhanam, A.T., *Carbides, Cemented*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology., Dec., 4th, 2000. **vol: 4**: p. 655-674.
2. W. D. Kingery, H.K.B., and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. 1960.
3. http://www.kennametal.com/en-US/company_profile/history_page.jhtml.
4. PASTOR, H., *Chapter 9: Materials for Cutting, Drilling and Tribology*, in *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*, P.B.J.-C. Niepce, Editor 2007, ISTE Ltd.
5. Dreyer, K., Berg, H. van den, *Carbide makers rise to the challenge*. Metal Powder Report, 1999. **PM Special Feature**(April): p. 14-18.
6. Jüri Pirso, S.L., Mart Viljus, *Friction and wear behaviour of cemented carbides*. Wear, 2004. **257** p. 257-265.
7. Zhang, S., *Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties*. Materials Science and Engineering, A, 1993. **163** p. 141-148.
8. Pensley, J.M., *Fracture Toughness of A Cermet and An HSLA Steel*. Washington State University, Material Science, 1998. **Doktora Tezi**: p. 113 sayfa.
9. Brookes, K., *Technical Trends: Key additions to WC-based hardmetals*. Metal Powder Report, August 2010: p. 20-27.
10. Upadhyaya, G.S., *Materials science of cemented carbides-an overview*. Materials and Design, 2001. **22**: p. 483-489.
11. Tracey, V.A., *Nickel in Hardmetals*. Refractory Metals & Hard Materials, 1992. **11** p. 137-149.
12. C-D. QIN, B.D., *Diffusion bonding of a nickel (chromium) alloy to zirconia: mechanical properties and interface microstructures*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1993. **28** p. 4366-4374.
13. Murthy, J.K.N., D.S. Rao, and B. Venkataraman, *Effect of grinding on the erosion behaviour of a WC-Co-Cr coating deposited by HVOF and detonation gun spray processes*. Wear, 2001. **249**(7): p. 592-600.
14. Maiti, A.K., N. Mukhopadhyay, and R. Raman, *Effect of adding WC powder to the feedstock of WC-Co-Cr based HVOF coating and its impact on erosion and abrasion resistance*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(18): p. 7781-7788.
15. Pirso, J., et al., *Two-body dry abrasive wear of cermets*. Wear, 2009. **266**(1-2): p. 21-29.

16. Pirso, J., S. Letunoviš, and M. Viljus, *Friction and wear behaviour of cemented carbides*. Wear, 2004. **257**(3–4): p. 257-265.
17. Hussainova, I., *Some aspects of solid particle erosion of cermets*. Tribology International, 2001. **34**(2): p. 89-93.
18. Hussainova, I., *Microstructure and erosive wear in ceramic-based composites*. Wear, 2005. **258**(1–4): p. 357-365.
19. Konyashin, I., et al., *A new approach to fabrication of gradient WC–Co hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010. **28**(2): p. 228-237.
20. Basu, B., T. Venkateswaran, and D. Sarkar, *Pressureless sintering and tribological properties of WC–ZrO₂ composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(9): p. 1603-1610.
21. Hashe, N.G., et al., *Reduction of carbide grain growth in WC–VC–Co by sintering in a nitrogen atmosphere*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(1): p. 20-25.
22. Engqvist, H., N. Axén, and S. Hogmark, *Tribological properties of a binderless carbide*. Wear, 1999. **232**(2): p. 157-162.
23. Hussainova, I., M. Antonov, and N. Voltsihhin, *Assessment of zirconia doped hardmetals as tribomaterials*. Wear, 2011. **271**(9–10): p. 1909-1915.
24. Bonny, K., et al., *Influence of electrical discharge machining on sliding friction and wear of WC–Ni cemented carbide*. Tribology International, 2010. **43**(12): p. 2333-2344.
25. Guo, Z., et al., *Tool wear mechanism of WC–5TiC–10Co ultrafine cemented carbide during AISI 1045 carbon steel cutting process*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **35**(0): p. 262-269.
26. Rong, H., et al., *Microstructure and mechanical properties of ultrafine WC–Ni–VC–TaC–cBN cemented carbides fabricated by spark plasma sintering*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. **29**(6): p. 733-738.
27. Dong, G., et al., *Effect of WC on the microstructure and mechanical properties of nano Ti(C,N)-based cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **35**(0): p. 159-162.
28. Hussainova, I., et al., *Erosion and abrasion of chromium carbide based cermets produced by different methods*. Wear, 2007. **263**(7–12): p. 905-911.
29. Eroglu, S. and C. Duran, *Processing and properties of a 85%Cr₃C₂–10.5%Ni–4.5%Fe cermet*. Scripta Materialia, 1997. **37**(7): p. 991-997.

30. Duran, C. and S. Eroglu, *Liquid-phase sintering and properties of Cr₃C₂/NiCr cermets*. Journal of Materials Processing Technology, 1998. **74**(1–3): p. 69-73.
31. Antonov, M.H., I. Pirso, J., *CHROMIUM CARBIDE BASED CERMETS AS THE WEAR RESISTANT MATERIALS*. 4th International Conference "Industrial ENGINEERING - INNOVATION AS COMPETITIVE EDGE FOR SME", 29 - 30th April 2004. **Tallinn, Estonia**.
32. Lide, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics (87 ed.)*1998, Boca Raton, FL: CRC Press. 4-52.
33. http://www.hardmaterials.de/html/crystal_structures.html.
34. Chattopadhyay, R., *Surface Wear: Analysis, Treatment, and Prevention*. 2001: p. 228-229.
35. Cintho, O.M., E.A.P. Favilla, and J.D.T. Capocchi, *Mechanical-thermal synthesis of chromium carbides*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **439**(1-2): p. 189-195.
36. Gomari, S. and S. Sharafi, *Microstructural characterization of nanocrystalline chromium carbides synthesized by high energy ball milling*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **490**(1-2): p. 26-30.
37. Preiss, H., D. Schultze, and K. Szulzewsky, *Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-Derived precursors*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(2): p. 187-194.
38. Lin, H.T., et al., *Electron-energy loss spectroscopy and Raman studies of nanosized chromium carbide synthesized during carbothermal reduction process from precursor Cr(CO)₆*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(14): p. 2481-2487.
39. Dercz, G., et al., *Microstructure of Ni(Cr)-TiC-Cr₃C₂-Cr₇C₃ composite powder*. Journal of Materials Processing Technology, 2005. **162-163**(SPEC. ISS.): p. 15-19.
40. Fernandes, C.M., et al., *Carbide phases formed in WC-M (M = Fe/Ni/Cr) systems*. Ceramics International, 2009. **35**(1): p. 369-372.
41. Kayuk, V.G., V.A. Maslyuk, and A.D. Kostenko, *Tribological properties of hard alloys based on chromium carbide*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2003. **42**(5-6): p. 257-261.
42. Pirso, J., et al., *Reactive carburizing sintering-A novel production method for high quality chromium carbide-nickel cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006. **24**(3): p. 263-270.
43. Lee, W.B., B.D. Kwon, and S.B. Jung, *Effects of Cr₃C₂ on the microstructure and mechanical properties of the brazed joints between WC-Co and carbon steel*.

- International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006. **24**(3): p. 215-221.
44. Sun, L., et al., *Effects of Cr₃C₂ additions on the densification, grain growth and properties of ultrafine WC-11Co composites by spark plasma sintering*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008. **26**(4): p. 357-361.
 45. Huang, S.G., et al., *VC- and Cr₃C₂-doped WC-NbC-Co hardmetals*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **464**(1-2): p. 205-211.
 46. Wang, W.F., *Effect of carbide and nitride addition on the strength of sintered TiC-Mo₂C-Ni carbides*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2002. **11**(5): p. 516-518.
 47. Romero, J., et al., *Nanometric chromium/chromium carbide multilayers for tribological applications*. Surface and Coatings Technology, 2003. **163-164**: p. 392-397.
 48. Sidhu, T.S., S. Prakash, and R.D. Agrawal, *Characterizations and hot corrosion resistance of Cr₃C₂-NiCr coating on Ni-base superalloys in an aggressive environment*. Journal of Thermal Spray Technology, 2006. **15**(4): p. 811-816.
 49. Espallargas, N., et al., *Cr₃C₂-NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(8): p. 1405-1417.
 50. J.K.N. Murthy, K.S.P., K. Gopinath, B. Venkataraman, *Characterisation of HVOF sprayed Cr₃C₂-50(Ni₂₀Cr) coating and the influence of binder properties on solid particle erosion behaviour*. Surface & Coatings Technology, 2010. **204**: p. 3975–3985.
 51. Li, S.p., et al., *Development of New Wear-Resistant Surface Coating at Elevated Temperature*. Journal of Iron and Steel Research International, 2006. **13**(5): p. 37-40,59.
 52. Magnani, M., et al., *Corrosion and wear studies of Cr₃C₂NiCr-HVOF coatings sprayed on AA7050 T7 under cooling*. Journal of Thermal Spray Technology, 2009. **18**(3): p. 353-363.
 53. Heuer, A.H., et al., *Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices*. Journal of the American Ceramic Society, 1982. **65**(12): p. 642-650.
 54. De Aza, A.H., et al., *Slow-Crack-Growth Behavior of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Processed by Different Methods*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(1): p. 115-120.
 55. Butz, B., et al., *Accelerated degradation of 8.5mol% Y₂O₃-doped zirconia by dissolved Ni*. Solid State Ionics, 2012. **214**(0): p. 37-44.

56. Weidenmann, K.A., G. Rixecker, and F. Aldinger, *Liquid phase sintered silicon carbide (LPS-SiC) ceramics having remarkably high oxidation resistance in wet air*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(13): p. 2453-2457.
57. Martín, A., M.A. Martínez, and J. Llorca, *Wear of SiC-reinforced Al-matrix composites in the temperature range 20–200°C*. Wear, 1996. **193**(2): p. 169-179.
58. German, R.M., *Powder Metallurgy Science* 1989, Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation.
59. Akbulut, H., *Fiziksel Metalurji Ders Notları* 1998, Sakarya.
60. German, R.M., Churn, K.S., *Sintering Atmosphere Effects On The Ductility Of W-Ni-Fe Heavy Metals*. Metallurgical transactions. A, Physical Metallurgy And Materials Science, April 1984. **15 A**(4): p. 747-754.
61. Kwon, O.J., Yoon, D.N., *Closure Of Isolated Pores In Liquid Phase Sintering Of W-Ni*. The International Journal Of Powder Metallurgy & Powder Technology, April 1981. **17**(2): p. 127-129.
62. Yoon, D.N., Huppmann, W.J., *Grain growth and densification during liquid phase sintering of W-Ni*. Acta Metallurgica, April 1979. **27**(4): p. 693-698.
63. Lenel, F.V., Pecanha, Thales, *Observations On The Sintering Of Compacts From A Mixture Of Iron And Copper Powders*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, September 1973. **16**(32): p. 351-365.
64. Huppmann, W.J., Pejovnik, S., Han, S.M., *Rearrangement During Liquid Phase Sintering Of Ceramics*. Material Science and Research, 1978. **11**: p. 233-242.
65. Huppmann, W.J., *The Elementary Mechanisms of Liquid Phase Sintering-Sintering Processes*. Plenum Press, NY, 1980: p. 189-201.
66. Huppmann, W.J., *The Elementary Mechanism of Liquid Phase Sintering 2. Solution-Reprecipitation*. Z. Metalkunde, 1979. **70**: p. 792-797.
67. W. D. Kingery, H.K.B., D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics 2nd ed.* 1976, New York: Wiley.
68. Lenel, F.V., *Powder Metallurgy Principles and Applications*. MPIF 1980, NJ.
69. Kriven, W.M., et al., *Synthesis of mixed conducting oxides by an organic steric entrapment method*. 27th International Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: A, 2003. **24**(3): p. 287-292.
70. Lee, S.J. and W.M. Kriven, *Preparation of ceramic powders by a solution-polymerization route employing PVA solution*. 22nd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B, 1998. **19**(4): p. 469-476.

71. Gulgun, M.A., M.H. Nguyen, and W.M. Kriven, *Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(3): p. 556-560.
72. Nguyen, M.H., S.J. Lee, and W.M. Kriven, *Synthesis of oxide powders by way of a polymeric steric entrapment precursor route*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(8): p. 3417-3426.
73. CULLITY, B.D., *ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION* 1956, READING, MASSACHUSETTS: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC.
74. Mecholsky, J.J., *Strength and fracture of glass and ceramics*, *Glass Science and Technology*, Vol. 12. By J. Mencik. Elsevier, Amsterdam 1992, 356 pp., hardcover \$ 110.50, ISBN 0-444-98685-5. Advanced Materials, 1993. **5**(3): p. 224-225.
75. Bhargava, P., *Crack-Microstructure Interactions in Ceramic Matrix Composites*, in *Material Science* 1996, The University of Alabama at Birmingham: Birmingham, Alabama. p. 98 pages.
76. Newman, A.E., *Microstructure and Properties of Molybdenum Disilicide and Its Composites*, in *Material Science and Engineering* 1998, The State University of New York at Stony Brook: Stony Brook, NY. p. 122 pages.
77. Ali ÖZER, W.M.K., Yahya Kemal TÜR, *The Effect of 3Y-ZrO₂ Produced By Steric Entrapment Method On The Mechanical and Sintering Properties of Cr₃C₂ Based Cermets*. Material Science and Engineering-A, 2012. **556**: p. 878-884.
78. Yahya K. Tür, A.Ö., C. Duran *Effect of polymorphic zirconia phases on the mechanical and wear properties of Cr₃C₂-NiCr cermets*. Advances in Science and Technology, 2010. **64**, 59-64 DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.64.59.
79. Ali ÖZER, Y.K.T., *Sintering Behavior and Mechanical Properties of Cr₃C₂-NiCr cermets*. Bulletin of Material Science, 2012. **Accepted**(NA).
80. Yahya K. Tür, A.Ö., C. Duran, *Effect of polymorphic zirconia phases on the mechanical and wear properties of Cr₃C₂-NiCr cermets*. Advances in Science and Technology, 2010. **64**(10): p. 59-64.
81. Velikanova, T.Y.a., A.A. Bondar, and A.V. Grytsiv, *The Chromium-Nickel-Carbon (Cr-Ni-C) Phase Diagram*. Journal of Phase Equilibria, 1999. **20**(2): p. 125-147.
82. Norton, F.H., *Elements of Ceramics* 1952, Cambridge.
83. Jan H. Gülpén, A.A.K.a.F.J.J.v.L., *Growth of Silicides in Ni-Si and Ni-SiC Bulk Diffusion Couples*. Z. Metallkunde, 1995. **86**(8): p. 530-539.

84. Katsunari Oikawa, R.S., Kosei Kobayashi, Jun Yaokawa and Koichi Anzai, *Phase Equilibria in Ni-Rich Portion of Ni-Si System*. Materials Transactions, 2007. **48**(9): p. 2259-2262.

ÖZGEÇMİŞ

11.12.1978 doğumlu Ali ÖZER, 1997 yılında kazandığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden 2001 yılında mezun olmuştur. 2002 yılında Cumhuriyet Üniversitesi'nde araştırma görevliliğine başlayan Ali ÖZER, yüksek lisansını Sakarya Üniversitesi Fen ve Teknoloji Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'ndan 2006 yılında almıştır. 2007 yılı bahar döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde doktora eğitimine başlamış ve 2007 güz döneminde YÖK tarafından GYTE'de doktora eğitimi için 35. madde kapsamında geçici olarak görevlendirilmiştir. Ders aşamasından sonra 2009 güz yarıyılında doktora yeterlilik sınavını geçip 2010 yılında da YÖK'ün doktora yurtdışı araştırma bursu ile University of Illinois at Urbana-Champaign'de Ağustos 2010'da 1 yıllığına görevlendirilmiş ve 2011 yılının Ağustos ayında da dönüş yaparak GYTE'deki araştırma görevliliğine devam etmiştir.

Araştırma Görevlisi Ali ÖZER, 2004 Mayıs ayında hayatını Sevda ASLAN ÖZER ile birleştirmiştir ve bu evlilikten Beren Demir (5) ve Emre Cansın (2) isimli iki erkek çocuğu dünyaya gelmiştir. İngilizce (ÜDS: 78.75) bilmekte olan Ali ÖZER, bu doktora çalışmasından 2 (iki) olmak üzere 2007 yılından beri SCI kapsamında uluslararası veri tabanlarında taranabilen dergilerde toplam 6 (altı) makaleye ve 10'un üzerinde yurtiçi ve yurtdışı bildiriye sahiptir. 2012 yılının Ekim ayında doktora çalışmasını tamamlama aşamasına gelen Arş.Gör. Ali ÖZER, akademik çalışmalarına devam etmek üzere ileriye dönük planlar yapmaktadır.

