İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2$ KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Betül Zeynep BİLGİÇ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2$ KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Betül Zeynep BİLGİÇ
(506101302)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101302 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Betül Zeynep BİLGİÇ** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Al_2O_3–ZrO_2–CeO_2 KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmustur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Gültekin GÖLLER** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **5 Haziran 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamı yöneten ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e verdiği tavsiyeler ve sabrı için teşekkürlerimi sunarım.

Her konuda yardımcı olan çalışmalarımın düzenli bir şekilde yürümesini sağlayan ve manevi olarak her zaman destek olan hocam Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN'a teşekkür ederim.

Katkılarından dolayı Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e, Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e, deneysel çalışmalar sırasında destek veren Hasan DİNÇER'e, Talat Tamer ALPAK'a ve Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca yanımda yer alan, her zaman moral ve destek olan sevgili arkadaşım Malz. Müh. Özden ORMANCI'ya, manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, sahip olduğumuz çalışma ve laboratuvar ortamını daha keyifli hale getiren değerli çalışma arkadaşlarım Met. Müh. Fatih DENİZALP'e, Kim. Müh. Sümbüle SAĞDİÇ'e, Met. Müh. Burak ACİCBE'ye, Yük. Met. Müh. Mehmet Mümtaz DOKUR'a, Araş. Gör. Mustafa GÖK'e, Malz. Müh. Nilüfer METİN'e ve Met. Müh. Barış YAVAŞ'a teşekkür ederim.

Gerek lisans gerekse yüksek lisans dönemimde okul ve okul dışında dostluklarını ve desteklerini her zaman hissettiğim canım arkadaşlarım Engin HÜNDER, Pelin ODACI, Meral CENGİZ, Cihan DEMİR, Merve ŞAHİN, Seçil KIRLANGIÇ, Gözde YALÇIN, Gizem GÜNGÖR, E. Deniz CELEP ve değerli Ağabeyim Cumhur YALÇIN'a teşekkür ederim.

Son olarak, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda bulunan, benimle üzülüp benimle mutlu olan, canım annem Sevgi BİLGİÇ, canım babam E. Feyyaz BİLGİÇ ve tüm hayatım boyunca bütün sorumluluklarımı paylaşarak hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan Bengü BİLGİÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2012 Betül Zeynep BİLGİÇ

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. KOMPOZİT MALZEMELER **3**
2.1. Kompozit Malzemelerin Özellikleri ve Sınıflandırılması 3
2.1.1 Seramik matrisli kompozit malzemeler 4
2.1.2 Metal matrisli kompozit malzemeler 4
2.1.3 Polimer matrisli kompozit malzemeler 5
2.1.4 Karbon-karbon kompozitler 5
3. ALÜMİNA (Al_2O_3) **7**
4. ZİRKONYA (ZrO_2) **9**
4.1 Dönüşüm Toklaşması 10
4.1.1 Mikro çatlak oluşumu ile dönüşüm toklaşması 11
4.1.2 Gerilim yolu ile dönüşüm toklaşması 11
4.2 Stabilize Edilmiş Zirkonya Seramikleri 12
4.3 Al_2O_3 _ ZrO_2 Sistemi 13
5. SERYUM OKSİT (CeO_2) **15**
5.1 $Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2$ Sistemi 16
6. SİNTERLEME **19**
6.1 Basınç Yardımı ile Sinterleme Yöntemleri 21
6.1.1 Sıcak pres 21
6.1.2 Sıcak izostatik pres 22
6.1.3 Spark plazma sinterleme 22
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **27**
7.1 Kullanılan Hammaddeler 27
7.2 Toz Hazırlama 27
7.3 Kompozitlerin Üretimi 27
7.4 Kompozitlerin Karakterizasyonu 29
7.4.1 Mikroyapı karakterizasyonları 30
7.4.1.1 Faz analizi 30
7.4.2 Mekanik karakterizasyonlar 30
7.4.2.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi 30
7.4.2.2 Vickers mikrosertlik ölçümü 30
7.4.2.3 Kırılma tokluğu ölçümü 31
7.4.3 Hücre kültürü analizi 31
8. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ **33**
8.1 Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi 33
8.2 Mikroyapı karakterizasyonları 36

8.2.1 Faz analizleri 36
8.2.2 Mikroyapı analizi 38
8.3 Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonları 41
8.3.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi 41
8.3.2 Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu 42
8.4 Hücre Kültürü Analizi 47
9. GENEL SONUÇLAR 49
KAYNAKLAR 51
ÖZGEÇMİŞ 55

KISALTMALAR

Al_2O_3	**:** Alümina
ZrO_2	**:** Zirkonyum dioksit
CeO_2	**:** Seryum dioksit
SPS	**:** Spark plazma sinterleme
t-ZrO_2	**:** Tetragonal zirkonya
m-ZrO_2	**:** Monoklinik zirkonya
Y_2O_3	**:** İtriyum oksit
YSZ	**:** İtriyum oksit stabilize edilmiş zirkonya
SMKM	**:** Seramik matrisli kompozit malzemeler
MMKM	**:** Metal matrisli kompozit malzemeler
PMKM	**:** Polimer matrisli kompozit malzemeler
KKK	**:** Karbon-karbon kompozitler
ZTA	**:** Zirkonya ile toklaştırılmış alümina
c-ZrO_2	**:** Kübik zirkonya
MgO	**:** Magnezyum oksit
CaO	**:** Kalsiyum oksit
t→ m	**:** Tetragonal fazdan monoklinik faza geçiş
PSZ	**:** Kısmi stabilize zirkonya
Mg-PSZ	**:** Magnezyum ile stabilize edilmiş zirkonya
Ca-PSZ	**:** Kalsiyum ile stabilize edilmiş zirkonya
Y-PSZ	**:** İtriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonya
DC	**:** Doğrusal akım
PAS	**:** Plazma etkin sinterleme

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1 **:** Al_2O_3 yüzdesine bağlı olarak mekanik özelliklerin değişimi..... 7
Çizelge 4. 1 **:** Stabilizatörlerin ZrO_2'nin mekanik özelliklerine etkisi ……... 12
Çizelge 6.1 **:** Sinterleme davranışını etkileyen faktörler ……... 20
Çizelge 8.1 **:** Kompozitlerin bileşimine bağlı olarak sinterleme sıcaklıkları….. 33
Çizelge 8.2 **:**Teorik yoğunluk ve sinterleme sonrasında ölçülen relatif yoğunluk değerleri…….. 41
Çizelge 8.3 **:** Üretilen kompozit malzemelerin vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri……. 42

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 **:** (a) Partikül, (b) tabaka, ve (c) fiber takviyeli kompozit yapıları..... 3
Şekil 4.1 **:** (a) Kübik ZrO_2 birim hücresi, (b) tetragonal ZrO_2 birim hücresi ve (c) monoklinik ZrO_2 birim hücresi..... 10
Şekil 4.2 **:** Dönüşüm toklaştırması mekanizması 11
Şekil 4.3 **:**ZrO_2- Y_2O_3 ikili denge diyagramı.....…… 13
Şekil 6.1 **:**Sinterleme mekanizması, (a) birbiri ile temas eden partiküller, (b) difüzyon etkisi ile bağ oluşumu, (c) boyun oluşumu, (d) porozitenin küçülmesi 20
Şekil 6.2 **:** Sıcak preslemeye ait kesit görüntüsü 22
Şekil 6.3 **:** Sıcak izostatik pres sisteminin şematik gösterimi 22
Şekil 6.4 **:** Partiküller arası akım akışı 24
Şekil 6.5 **:** SPS sisteminin şematik olarak gösterimi 24
Şekil 6.6 **:**(a) İyon harekeri, (b) spark oluşumu, (c) partikül yüzeyinde ergime ve buharlaşma 25
Şekil 6.7 **:**(a) Plazma etrafında oluşan basınç, (b) boyun oluşumu 25
Şekil 7.1 **:** Spark plazma sinterleme sistemi..... 28
Şekil 7.2 **:** Deneysel çalışmaların akım şeması. 29
Şekil 8.1 **:**40 MPa basınçta, 5dk süreyle 1350˚C'de sinterlenen Al_2O_3 kompozitine ait sinterleme sıcaklığı-yer değişimi grafiği……. 34
Şekil 8.2 **:**40 MPa basınçta, 5dk süreyle 1350˚C'de sinterlenen Al_2O_3 ve 1400˚C'de sinterlenen Al_2O_3-YSZ kompozitlerinin sinterleme sıcaklığı-yer değişimi grafiği……. 35
Şekil 8.3 **:**CeO_2 ilavesinin 85A15Z kompozitlerinin sinterleme sıcaklığı–yer değişimi grafiğine etkisi…….. 35
Şekil 8.4 **:**40 MPa basınçta 5 dakika süreyle 1350˚C'de sinterlenen Al_2O_3 ve 1400˚C'de sinterlenen Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait XRD diyagramları (a) 100A , (b) 95A5Z, (c) 85A15Z, (d) 75A25Z……... 36
Şekil 8.5 **:** 1400˚C'de 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenmiş %3 ve %5 CeO_2 içeren $95Al_2O_3$-5YSZ kompozitlerine ait XRD diyagramları (a) 95A5Z, (b)95A5Z3C, (c) 95A5Z5C……. 37
Şekil 8.6 **:** 40 MPa basınçta, (a) 1350˚C'de 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3 ve 1400˚C'de sinterlenen (b) 95A5Z, (c) 85A15Z ve (d) 75A25Z numunelerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri…….. 39
Şekil 8.7 **:**40 MPa basınçta, 5 dk süreyle 1400˚C'de sinterlenen (a) 85A15Z, (b) 85A15Z3C ve (c) 85A15Z5C numunelerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri……... 40
Şekil 8.8 **:**40 MPa basınçta 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3 ve Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik değerleri……. 43
Şekil 8.9 **:**40 MPa basınçta 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik değerleri…….. 44

Şekil 8.10 :40 MPa basınçta 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3 ve Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri…….. 45
Şekil 8.11 :40 MPa basınçta 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri…….. 45
Şekil 8.12 :40 MPa basınçta 1400˚C'de 5 dk süresince sinterlenen 75A25Z3C numunesinde meydana gelen çatlağın mikroyapı görüntüsü…….. 47
Şekil 8. 13 :1400˚C'de 40MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen 85A15Z, 85A15Z3C ve 85A15Z5C kompozitlerine ait hücre canlılığı değişim grafiği…….. 48
Şekil 8. 14 :40MPa basınçta 1400˚C'de sinterlenen 85A15Z, 85A15Z3C ve 85A15Z5C numunelerinin alkalen fosfataz enzim aktiviteleri…….. 48

Al_2O_3–ZrO_2–CeO_2 KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Yüksek mukavemet ve sertlik, kimyasal stabilite, ısıl direnc ve sürünme direnci gibi mükemmel mekanik özelliklerden dolayı yapısal seramik malzemeler son yıllarda daha çok incelenmeye başlanmıştır. Mükemmel özelliklerinin yanında, düşük kırılma tokluğu ve pratik uygulamalarda kullanılmasını sınırlayan zayıf şekillenebilme özelliği seramik malzemelerin sahip olduğu dezavantajlardandır. Kompozit malzeme yapısının iyileştirilmesiyle birlikte kullanılan yöntemlerde de gelişmeler gözlenmiştir.

Alümina (Al_2O_3) yüksek sertlik, ısıl kararlılık, yüksek korozyon dayanımı ve biyolojik uyumluluk özelliklerine sahiptir. Bu özelliklerinin yanında, alüminanın sahip olduğu düşük eğme mukavemeti ve düşük kırılma tokluk değeri kullanılabilirliğini sınırlandırmıştır. Kırılma tokluğunu arttırmak amacıyla birçok teknik geliştirilmiştir. Yapısına alüminadan yüksek eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu değerine sahip zirkonyum oksit (ZrO_2) katılması bu tekniklerden birisidir.

ZrO_2 esaslı seramik malzemelerin kullanılması sırasında karşılaşılan en büyük dezavantaj tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm sırasında birim hacmin artmasıyla birlikte mukavette görülen azalmadır. Stabilizatörlerin de katkısıyla dönüşüm sonucunda oluşan mukavemet azalmasını en aza indirmek için yarı kararlı t-ZrO_2 (tetragonal)'den kararlı m-ZrO_2 (monoklinik) faza dönüşüm engellenerek, tetragonal faz mikroyapıda tutulur.

İtriyum oksit (Y_2O_3), sahip olduğu tokluk ve tetragonal fazın yapıda kalmasına olanak veren etkisi sebebiyle zirkonya seramiklerinde en yaygın şekilde kullanılan stabilizatördür. Yorulma ömrü ve kırılma tokluğunu arttırmak amacıyla alümina seramiklerine itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) katılmaktadır.

Nadir toprak ailesinin en çok bulunan elementi seryumdur. Yakıt hücreleri, optik filmler, parlatma malzemeleri, gaz sensörleri ve biyomedikal alanlarda kullanılabildikleri için seryum bazlı malzemeler geniş uygulama alanlarına sahiptir. Seryum dioksitin (CeO_2) sahip olduğu yüksek korozyon direnci, termal kararlılık ve aynı zamanda hücre canlılığını arttırma özelliği CeO_2 kullanımına yönelik çalışmaları arttırmaktadır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, yüksek sertlik ve yüksek kırılma tokluk değerlerine sahip Al_2O_3-YSZ ikili ve Al_2O_3-YSZ-CeO_2 üçlü kompozitlerinin spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile üretilmesi amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmalar kapsamında Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitleri SPS tekniği ile üretilmiştir. İlk aşamada hacimce farklı oranlarda (%5, 15 ve 25) YSZ içeriği ile hazırlanan Al_2O_3 – YSZ kompozitlerine ikinci aşamada ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 katılmıştır. CeO_2 ilavesinin Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerinin yapısında oluşturduğu mikroyapısal ve mekanik etkiler incelenerek karakterizasyonu yapılmıştır.

Tek eksenli uygulanan basınç altında yapılan sinterleme işleminde ark yaratmak amacıyla darbeli doğru akım kullanılarak sinterleme işlemi yapılmıştır. Spark plazma sinterleme yöntemiyle yapılan üretimde, 50 mm çapında kalıplara yerleştirilen tozlar 1350^{o}C ve 1400^{o}C sıcaklıklarında 5 dakika süresince 40 MPa basınç altında ve vakum ortamında sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin densifikasyon davranışları incelenmiş, mikroyapı ve mekanik analizleri yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait en yüksek Vickers sertlik değeri 19,95 GPa değerinde 85A15Z kompozitinden elde edilmiştir. Al_2O_3-YSZ kompozitleri içerisinde en yüksek kırılma tokluk değeri 4,1 MPa·m$^{1/2}$ ile 75A25Z kompozitine aittir. Saf Al_2O_3'e YSZ ilavesi, oluşan kompozitlerin Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerini arttırmıştır. Artan sertlik ve kırılma tokluk değerinin YSZ'nin göstermiş olduğu dönüşüm toklaşması özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Al_2O_3-YSZ kompozitlerinin mekanik özelliklerine CeO_2'nin etkisi incelendiğinde, CeO_2 oranı %3'ten %5'e çıkarıldığında sertlikte azalma gözlenmiştir. En yüksek Vickers mikrosertlik değeri 85A15Z3C numunesinden 18,9 GPa olarak ölçülmüştür. CeO_2'nin kırılma tokluğuna etkisi incelendiğinde CeO_2 miktarı arttıkça kırılma tokluğunda azalma gözlenmiştir. Mikroyapı incelemeleri sonucunda kırılma tokluğunda meydana gelen düşüşün seryum alüminat tanelerinde sapmaya uğramadan geçen çatlak ilerleyişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hücre kültürü testlerine göre osteoblast hücreleri Al_2O_3-YSZ ve Al_2O_3-YSZ-CeO_2 numuneleri bulunan kültür ortamında büyümeye devam etmiş, olumlu veya olumsuz herhangi bir etkileşime girmediği görülmüştür.

PROTUCTION AND CHARACTERIZATION OF Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2 COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING (SPS)

SUMMARY

Investigating structural ceramic materials have been more popular recently because of their superior mechanical properties such as high strength and hardness, chemical stability, heat resistivity and creep-resistance. However, its low fracture toughness and poor machinability feature limits the use of practical applications is one of the disadvantages of ceramic materials. The methods that are developed in order to achieve the desired properties should contain developing the composite material structure first.

Alumina (Al_2O_3) has a high hardness, high thermal stability, high corrosion resistance and good biocompatibility properties. However, its low flexural strength and low fracture toughness value restrict the availability of biomedical applications. In order to increase fracture toughness of alumina, various techniques have been investigated. One of these techniques is adding zirconia (ZrO_2) into alumina structure because of the being inert in-vivo, having higher flexural strength and higher fracture toughness value when compared to alumina. Thus, it has high strength enough to handle and transfer the loading forces coming from joint and muscle.

The major disadvantage during the use of ceramic materials based on ZrO_2 is increasing the volume during transformation of the tetragonal phase to monoclinic phase and the decrease in strength with density. With the help of stabilizers, phase transformation from semi-stable (tetragonal) t-ZrO_2 to stable (monoclinic) m-ZrO_2 is prevented and kept tetragonal phase in microstructure.

Yttria (Y_2O_3), remains the most widely used stabilizer in zirconia ceramics, due to the effect of its toughness and structure of tetragonal phase. Therefore, zirconia stabilised with yttria, is mixed with alumina seramics. Increased fatigue life and fracture toughness of alumina and zirconia composites (Al_2O_3-YSZ) stabilized with 3mol% Y_2O_3 is used the areas that exposed to constant load, such as hip replacement and knee combinations as hard tissues or surgical or dental implant used.

Cerium is the most abundant element in rare-earth family. Ceria based materials are used in many areas such as fuel cells, optical films, polishing and biomedical applications due to their widespread applications. Cerium dioxide (CeO_2), with its high corrosion resistance, thermal stability and enhanced cell viability and function, have encouraged the development of biomaterials containing CeO_2. According to osteoblast cell culture tests, addition of 1 wt% CeO_2 to glass ceramics showed better cell viability. In this study, CeO_2 is used as a secondary phase with ytrria stabilized zirconia instead of stabilizing agent.

Al_2O_3-YSZ-CeO_2 composites owe their high strength to the phase of toughening alumina with YSZ. When the structure stimulated within the help of the notch opening for the purpose of finding the critical fracture toughness of the structure, crack passes between the layers or damage the layers. Changing the direction of the

crack depends on the position of the layers. This mechanism leads to a decrease in crack propogation energy and increase in fracture toughness.

In the studies, with high hardness and high fracture toughness values, as well as high biocompatibility with the value of the mechanical properties of Al_2O_3 and Al_2O_3-YSZ-CeO_2 triple stressed composites, can be used as load-bearing parts of the implant material as an alternative material.

Producing Al_2O_3-YSZ binary and Al_2O_3-YSZ-CeO_2 ternary composites with high hardness and high fracture toughness values by spark plasma sintering (SPS) method is aimed.

By the scope of the studies, Al_2O_3-YSZ-CeO_2 composites were produced using spark plasma sintering (SPS) method. After the first stage which is preparing Al_2O_3-YSZ composites with different volume ratio (5, 15, and 25 vol% YSZ) and joining 3 and 5 wt% CeO_2. Finally, characterization of Al_2O_3-YSZ-CeO_2 composite systems characterization is done by examining the generated microstructural and mechanical effects. Moreover, cell culture tests were carried out in order to determine the biocompatibility of composites.

Powders that are mixed by a ball mill with ethanol environment for 24 hours in order to achieve homogeneous mixture were subjected to the SPS by placing in graphite molds with 50 mm in diameter. Graphitic sheet was placed between powder and die in order to have better conductivity and remove easily sample from die after sintering. A uniaxial pressure of 40 MPa was applied with a pulsed direct current (12 ms/on, 2 ms/off) during the SPS process. The pulsed direct current flows through the graphite die, the punches and the powder. The temperature was measured by an optical pyrometer focused onto the sintered sample through a small hole in the graphite die surface. Shrinkage of the sample during the SPS process was monitored by the displacement of the punch rods.

Relative density values of the samples studied, the microstructure and phase analysis was performed after sintering in a vacuum under 40 MPa pressure and with temperature range of 1350°C and 1400°C for 5 min. Afterwards, microhardness and fracture toughness were measured and cell culture tests were carried out by the immersed samples in the simulated body fluid solution, nearly equal to human blood plasma.

Samples were identified by X-ray diffraction (XRD) analysis. An XRD machine was used with CuKα radiation, at a scanning speed of $2^{\circ}min^{-1}$ and in the 2θ range from 20° to 80°. Bulk densities of the sintered samples were measured by using the Archimedes method and converted to relative density using theorical densities of Al_2O_3 (3.97 Mg/m^3), YSZ (6.05 Mg/m^3) and CeO_2 (7.65 Mg/m^3).

The sintered samples were polished to 1μm. The hardness was determined by Vickers indentation on polished surfaces. Vickers hardness was determined from a minimum of 20 indents using a load of 9.8 N and the fracture toughness *K*IC was calculated under load of 19.6 N.

Microstructure of monolithic Al_2O_3 consisted of both large and small equiaxed grains 0.5–3 mm in size and straight grain boundaries. The fracture surfaces of Al_2O_3-YSZ composites containing 5 vol% YSZ indicated that grain growth of Al_2O_3 was inhibited because of the fact that small zirconia grains were found at the grain boundaries or triple junctions of Al_2O_3 grains.

Elongated grains of $CeAl_{11}O_{18}$ was observed in Al_2O_3 matrix. For Al_2O_3-YSZ composites containing 3 and 5 mass% CeO_2, the size of elongated $CeAl_{11}O_{18}$ grains increased with increasing CeO_2 content.

Al_2O_3-YSZ composites without CeO_2 had higher hardness than monolithic Al_2O_3 and Al_2O_3-YSZ-CeO_2 composites. Hardness of Al_2O_3-YSZ composites decreased from 20.0 GPa to 19.0 GPa when the content of ZrO_2 increased from 15 to 25 vol%. Moreover, the presence of YSZ particles results in an improved toughness than pure Al_2O_3. At the same time, the fracture toughness of the composites increased from 3 to 4.1 $MPa \cdot m^{1/2}$ with increasing volume fraction of YSZ from 5 to 25 vol% and the highest value of fracture toughness, 4.1 $MPa \cdot m^{1/2}$, was achieved with the addition of 25 vol% YSZ.

To examine the effect of the addition of 3-5 wt% CeO_2 into the Al_2O_3–YSZ composites containing 5, 15 and 25 vol% YSZ are studied. The highest hardness value, 18.9GPa, were obtained with the addition of 3 wt% CeO_2 for the 85A15Z3C composite. However, the hardness of Al_2O_3-YSZ composites significantly decreased with the addition of CeO_2 and further addition resulted in lower hardness values. This could be attributed to the formation of elongated $CeAl_{11}O_{18}$ grains due to reduction of CeO_2 to Ce_2O_3 and segregation of Al_2O_3.

Fracture toughness of the composites containing 3 and 5 mass% CeO_2 increased with increasing YSZ content. Because of the fact that the expansion of the inclusions when the zirconia activate the tetragonal to monoclinic phase transformation, having highest rate of YSZ into Al_2O_3–YSZ composites with or without CeO_2 provides highest fracture toughness values. However, Al_2O_3-YSZ-CeO_2 composites had lower fracture toughness value when compared to Al_2O_3-YSZ composites.

Cell viability and alkaline phosphates in the presence of 85A15Z, 85A15Z3C, and 85A15Z5C samples were studied against controls. Cell viability/proliferation was not prevented by the presence of samples. Cell viability in the presence and absence of samples increased within the first 3 days and the similar increase ratio was observed when samples compared to control.

When alkaline phosphatase activities were measured at the end of the incubation period, materials did not obstruct alkaline phosphate production. Moreover, samples containing 3 and 5 mass% CeO_2 showed greater activity than 85A15Z composite without CeO_2.

The cell culture test (cell viability and alkaline phosphatese tests) showed that Al_2O_3-YSZ ceramics containing %15 YSZ with 3 and 5 mass% CeO_2 have good biocompability and there was no unaccepted observation as a function of ceria content. Moreover, Al_2O_3-YSZ-CeO_2 composites containing 3-5 mass% CeO_2 showed almost same cell viability and alkaline phosphatese activity compared control and also better than without CeO_2.

1. GİRİŞ

Yapısal seramikler, sahip oldukları yüksek mukavemet ve sertlik, ısıl direnç, korozyon direnci, boyutsal ve kimyasal kararlılık ve sürünme direnci gibi mükemmel özelliklerden dolayı önemi giderek artmıştır. Yüksek sıcaklık uygulamaları, ileri mühendislik malzemeleri ve kesme parçalarında görülen ısı değişimlerine direnç gösteren yerlerde, yapısal seramik malzemelerin kullanılma potansiyeli yüksektir. Ancak, düşük kırılma tokluğu ve pratik uygulamalarda kullanılmasını sınırlayan zayıf şekillenebilme özelliği, seramik malzemelerin sahip oldukları dezavantajlardandır. Kompozit malzemelerin kırılma tokluğunu iyileştirmek, yüksek sıcaklıklarda sürünme özelliklerini mekanik özellikleri kadar iyi hale getirebilmek ve istenilen özellikleri kazandırmak amacıyla öncelikle uygulanan yöntemler geliştirilmiştir. Mekanik özellikleri geliştirmek ve matris malzemesini güçlendirmek için seramik matrise seramik partiküller eklenmiştir [1].

Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerinin yüksek mekanik dayanımı, YSZ ile toklaştırılmış alümina fazından kaynaklanmaktadır. Çentik açıcı yardımıyla oluşturulan çatlak, tabakalar arasından geçer veya tabakalara zarar verir. Çatlağın yönünü değiştirmesi tabakaların konumuna bağlıdır. Çatlağın tabakalara bağlı olarak yönünü değiştirmesi, çatlağın yayılma enerjisinin azalmasına ve kırılma tokluğunun artmasına neden olur [2].

Deneysel çalışmalarda Al_2O_3-YSZ ve ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 içeren Al_2O_3-YSZ-CeO_2 üçlü kompozitlerinin spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi kullanılarak üretilmesi, mikroyapı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmalar kapsamında ilk aşamada hacimce farklı oranlarda (%5, %15 ve %25) YSZ içeren Al_2O_3–YSZ kompozitleri SPS yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Daha sonra mevcut bileşimlere ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 ilave ederek Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitleri üretilmiş, CeO_2'nin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkileri araştırılmıştır.

1340^{o}C ve 1450^{o}C sıcaklık aralığında 5 dakika süresince 40MPa basınç altında ve vakum ortamında sinterlenen numunelerin densifikasyon davranışları incelenmiş, faz

analizi yapılmış, mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür. Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait en yüksek Vickers sertlik değeri ~20 GPa değerinde $85Al_2O_3$-15YSZ kompozitinden elde edilmiştir. Al_2O_3-YSZ kompozitleri içerisinde en yüksek kırılma tokluk değeri 4 $MPa \cdot m^{1/2}$ ile $75Al_2O_3$-25YSZ kompozitine aittir. Saf Al_2O_3'e YSZ ilavesi, oluşan kompozitlerin Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerini arttırmıştır. Artan sertlik ve kırılma tokluk değerinin YSZ'nin göstermiş olduğu dönüşüm toklaşması özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 içeren Al_2O_3-YSZ kompozitlerinin sertlik değerlerinde düşme gözlenmiştir. En yüksek sertlik 18,3 GPa değeri ile 95A5Z5C kompozitine, en yüksek kırılma tokluğu ise 4,4 $MPa \cdot m^{1/2}$ ile ağırlıkça %5CeO_2 içeren75A25Z5C kompozit bileşimine aittir.

2. KOMPOZİT MALZEMELER

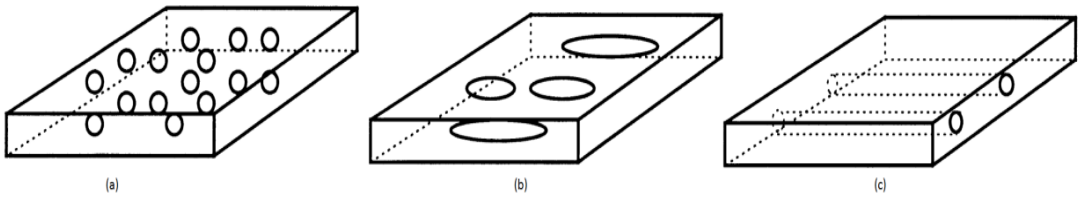
Birbiri içerisinde çözünmeyen, farklı boyutlarda veya kimyasal bileşimde, iki veya daha fazla bileşenin bir araya gelmesiyle, kendilerini oluşturan bileşenlerden daha iyi mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip heterojen yapıya kompozit malzeme adı verilir. Bir bileşen takviye malzemesi olarak adlandırılırken bir diğer bileşen ise matris malzemesi olarak adlandırılır [3–5].

Kompozit malzemeler ile ilgili ilk örnekler ile insan yapımı yapılardan önce doğada karşılaşılmıştır. Odun; selüloz elyafın LIGNIN denilen doğal yapışkan matris içerisinde bulunmasıyla oluşan bir kompozittir. Midye kabukları; insan elinin hala yapamayacağı kadar güçlü ve mukavemetli bir ileri kompozit yapısındadır. Grafit elyaf ile güçlendirilmiş çelik yapısı kompozit sistemlere bir örnektir. Ayrıca bilim adamları örümceklerin ördükleri ağların sentetik elyaflardan çok daha güçlü olduğunu bulmuştur [4].

Kompozit malzemelerin yapısını oluşturan metalik, organik veya inorganik bileşenler, kimyasal olarak inert davranırlar ve birbiri içerisinde çözünmezler. Ancak, metalik sistem içinde düşük oranlarda çözünmeye uğrayarak kompozitin özelliklerini etkileyen arayüzey reaksiyonlarına neden oldukları belirlenmiştir [5].

2.1. Kompozit Malzemelerin Özellikleri ve Sınıflandırılması

Kompozit malzemeler matris ve takviye olmak üzere en az iki yapı bileşeninden oluşur (Şekil 1.1). Kompozit malzemenin davranışını yorumlayıp geliştirebilmek için matris ve takviye yapılarının sahip olması gereken özellikleri iyi bilmek gerekir.



Şekil 2.1 : (a) Partikül, **(b)** tabaka, ve **(c)** fiber takviyeli kompozit yapıları[5].

Matris yapı bileşeninin sahip olması gereken en önemli özellik; fiber, partikül, tabaka gibi iç yapıyı oluşturan takviye malzemelerini çevreleyerek homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak ve yapıya uygulanan yükü takviye malzemesine iletmektir. Aynı zamanda kompozit malzemenin şekillendirilmesine de imkân verir ve şekillendirme sırasında iyi yüzey kalitesi elde edilmesini sağlar. Matris, takviye malzemelerini ayrı ayrı çevreleyerek çatlağı durdurur veya çatlak ilerlemesini-yavaşlatır bu sayede fiberi mekanik aşınma gibi etkilerden korur. Seçilen matris malzemesine bağlı olarak kompozit malzemenin sünekliği, darbe dayanımı gibi mekanik özellikleri geliştirilebilir [4].

İç yapıyı oluşturan takviye malzemeleri fiber, partikül ve tabakalardan oluşur ve uygulanan yükün %70-90'ı takviye malzemelerince taşınır. Takviye malzemesi yapının sertlik, mukavemet, ısıl kararlılık gibi yapısal özellikleri iyileştirir. Aynı zamanda, kullanılan fiber yapısına bağlı olarak elektrik iletkenliği veya yalıtımı sağlar [4].

2.1.1 Seramik matrisli kompozit malzemeler

Seramik matrisli kompozit malzemeler (SMKM), düşük yoğunluk, yüksek sıcaklıkta yüksek sertlik ve yüksek kimyasal dirence sahip olmak gibi mükemmel özelliklere sahiptir. Fakat sahip olduğu düşük kırılma tokluğu SMKM'nin karşılaştığı en büyük sorundur. Fiberlerin katılmasıyla bu sorun engellenebilir [6]. Örneğin, seramik matrisi silisyum karbür veya karbon gibi fiberler ile takviye etmek; yapıda oluşan çatlağın ilerlemesini yavaşlatarak kırılma tokluğunu arttırıcı etki yaratır. Bunun yanı sıra fiber-seramik matris kombinasyonu SMKM'nin mekanik özellikleri arttırarak gaz türbinleri, motor parçaları gibi yüksek sıcaklık gerektiren kullanım alanlarında, SMKM'yi bu alanlarda kullanılamayan metal ve polimer matrisli kompozit malzemelere oranla daha çok tercih edilen bir malzeme haline getirir. Aynı zamanda sahip olduğu diğer mekanik özellikler yüksek sıcaklık şartlarında veya oksitleyici ortamda kesme takımı malzemesi olarak kullanılmasına olanak verir [3,5].

2.1.2 Metal matrisli kompozit malzemeler

Metal matrisli kompozit malzemeler (MMKM), yüksek sıcaklıkta kullanılabilen yüksek mukavemete sahip malzemelerdir. Sahip oldukları yüksek ergime sıcaklığından dolayı yüksek sıcaklıkta şekil verilmek istendiğinde fiber-matris

reaksiyonları görülerek mekanik özelliklerinin azalmasına sebep olur bu sebeple malzemeye istenilen özellikleri kazandırabilmek için kullanılacak fazların arasında benzer süneklik davranışı, ısıl genleşme katsayısı gibi fiziksel özelliklerin yanında kimyasal uygunluğun da olması gerekmektedir. Malzemelerin ısıl genleşme katsayıları arasındaki uyum, yapıda oluşan ısıl gerilmeleri ve mekanik özellikleri etkiler [5,6].

2.1.3 Polimer matrisli kompozit malzemeler

Endüstride en çok kullanılan ve geliştirilen malzemelerden birisi olan polimer matrisli kompozit malzemeler (PMKM) [6] düşük yoğunluk ve yüksek kimyasal dirence sahiptir. Hızlı ve ekonomik üretim tekniklerine sahiptir ve moleküler yapıları değiştirilerek mekanik ve fiziksel özellikleri değiştirilebilir. Ancak, sahip olduğu düşük ısıl direnç ve düşük ergime sıcaklığı gibi özellikler kullanımlarını sınırlar [5]. Takviye malzemesi olarak aramid, grafit ve bor fiber kullanılan PMKM'lerin sivil ve askeri havacılıkta uçak ve helikopter parçaları olarak kullanımları mümkündür. Ayrıca, otomotiv, inşaat, elektrikli ürünler, depolama ve taşıma gibi endüstrinin birçok alanında da kullanımı vardır [3,5,6].

2.1.4 Karbon-karbon kompozitler

3315˚C'ye kadar çıkan sıcaklıklarda kullanılan karbon-karbon kompozitlerde (KKK) takviye ve matris malzemeleri olarak karbon kullanılır. Grafit fibere kıyaslandığında yirmi kat daha güçlü ve %30 oranında daha hafiftir. Aynı zamanda seramik malzemeler gibi hassas ve kırılgandır. Karbon matrisi takviye malzemesi ile güçlendirmek, yapıda hataların ilerlemesini azaltır, yüksek sıcaklıkta düşük sürünme dayanımı, düşük yoğunluk, iyi çekme ve basma dayanımı, yüksek yorulma direnci, yüksek ısıl iletkenlik gibi özellikler kazandırır. Üretiminin yüksek maliyete sebep olması ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı zayıf direnç göstermesi KKK'nin sahip olduğu dezavantajlarıdır [3].

3. ALÜMİNA (Al_2O_3)

Oksijen ve silisyumdan sonra yeryüzünde en çok bulunan element olan alüminyum, kimyasal aktivitesinin yüksek olması nedeniyle doğada saf halde bulunmaz. En önemli oksidi alümina (Al_2O_3)'dır. Ticari olarak kullanımı 1907 yılında alınan bir patentle başlayan alümina birçok değişik modifikasyona sahip olmasına rağmen günümüzde yapısal alanda mühendislik malzemesi olarak kullanılan formu α-Al_2O_3'dır. İlk olarak buji ve laboratuvar malzemesi olarak kullanılan alümina, sahip olduğu yüksek sertlik, yüksek ergime noktası ve aşınma direnci gibi özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık fırınlarında, tekstil ve elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca sahip olduğu yüksek korozyon dayanımı, alüminanın korozif ortamlarda kullanımına olanak verir [7-10].

Ergime noktası 2000˚C sıcaklıklarında olan alüminanın mekanik özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Farklı yoğunluk değerlerine sahip alüminanın mekanik özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir [10].

Çizelge 3. 1: Al_2O_3 yüzdesine bağlı olarak mekanik özelliklerin değişimi [10].

	Al_2O_3 (> % 99,7)	Al_2O_3 (% 99)	Al_2O_3 (% 80 – 95)
Yoğunluk (g/cm^3)	~3,9	3,8 – 3,9	2,6
Vickers sertlik (GPa)	~20	15 – 16	10 – 15
Basma Mukavemeti (MPa)	3000 – 4000	2500	2000
Termal genleşme ($10^{-6}K^{-1}$)	8,5	8,0	7,0
Termal iletkenlik (W/mK)	33	25 – 30	15 – 25

Katkı malzemesi olarak magnezyum, zirkonya veya titanyum düşük oranlarda eklendiğinde sinterleme parametreleri ve oluşan ürünün tane boyutu kontrol edilebilir.

Örneğin, ince taneli yapıya sahip olan alüminada porozite az olacağı için sinterleme sonrası oluşan numunenin mekanik dayanımı ve performansı artar. Ancak, sahip olduğu bu üstün özelliklerin yanında düşük ısıl şok dayanımı ve düşük darbe dayanımına sahip olmaları kullanımlarını sınırlar.

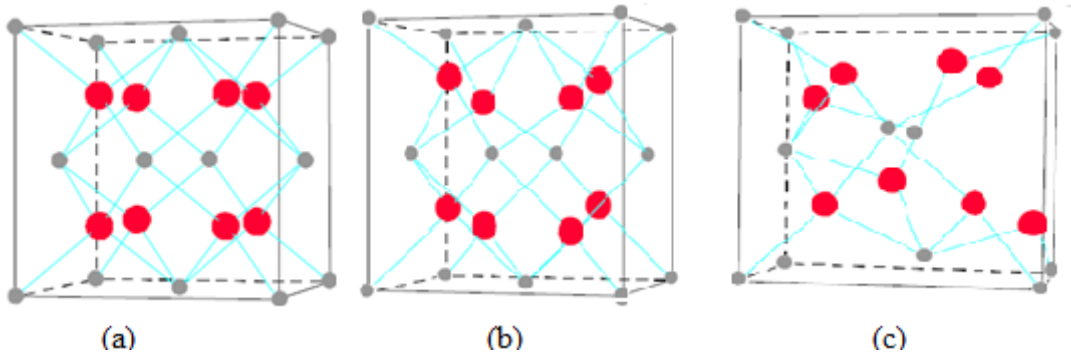
4. ZİRKONYA (ZrO_2)

Zirkonyum oksit (ZrO_2) mühendislik malzemelerinde kullanılan renksiz, inorganik bir bileşimdir. Sahip oldukları yüksek dayanım ve kırılma tokluğu, yüksek aşınma dayanımı ve kimyasal dayanım, düşük ısıl iletkenlik, refrakter özellik ve bioinertlik gibi özellikleri nedeniyle oksit seramikler arasında eşsiz bir yere sahiptir. Isı motorlarında, katı elektrolit ve oksijen sensör üretiminde, yakıt hücrelerinde, oksitlenmeye karşı ve termal bariyer olarak kaplamalarda, izolasyon malzemesi olarak kulanımını mümkündür [11].

Malzemenin yüksek tokluğa sahip olmasının nedeni monoklinik zirkonya (m-ZrO_2) içinde tetragonal zirkonya (t-ZrO_2)'nın martensitik faz dönüşümüne benzeyen faz dönüşümüdür. Dönüşüm toklaşması olarak adlandırılan bu geçişin 1970'lerin ortalarında fark edilmesiyle birlikte yapılan çalışmaların sayısı daha da artmıştır. Dönüşüm toklaşması mekanizmasının mikroyapıya kazandırdığı önemli özellikler dikkate alındığında zirkonya seramikler, mühendislik malzemesi olarak birçok metal parçaları ve özel alaşımlara kıyaslandığında yüksek kullanım potansiyeline sahiptir [2,11-13].

Atmosferik basınç altında saf ZrO_2, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç polimorfik yapıya sahiptir (Şekil 4.1). Ayrıca 3,5 GPa basınç altında ortorombik faza dönüşebilir. Saf zirkonya 2710˚C ve 2380˚C sıcaklıkları arasında kararlı olduğu faz kübik faz (c-ZrO_2)'dır. Sıcaklık 2380˚C ve 1100˚C arasında olduğunda tetragonal yapıdadır (t-ZrO_2). 1100˚C'nin altındaki sıcaklıklarda ise zirkonya monoklinik forma dönüşür (t-ZrO_2). Polimorfik dönüşümler ZrO_2 birim hücresinin hacminde değişikliğe sebep olur. Tetragonal yapısına oranla m-ZrO_2'nin hacmi %3-5 oranında artış gösterir. Bu hacim artışıyla birlikte yoğunluk ve dayanım düşer [11] .

Yapılan araştırmalar doğrultusunda zirkonya içerisine düşük oranlarda farklı oksitler eklemenin dönüşüm sıcaklığını düşürmesi, çevresel şartlarda tetragonal veya kübik fazların kararlı veya yarı kararlı olması gibi zirkonya fazının stabilitesini değiştirdiği gözlenmiştir [11].



Şekil 4. 1 : (a) Kübik ZrO_2 birim hücresi, (b) tetragonal ZrO_2 birim hücresi ve (c) monoklinik ZrO_2 birim hücresi [11].

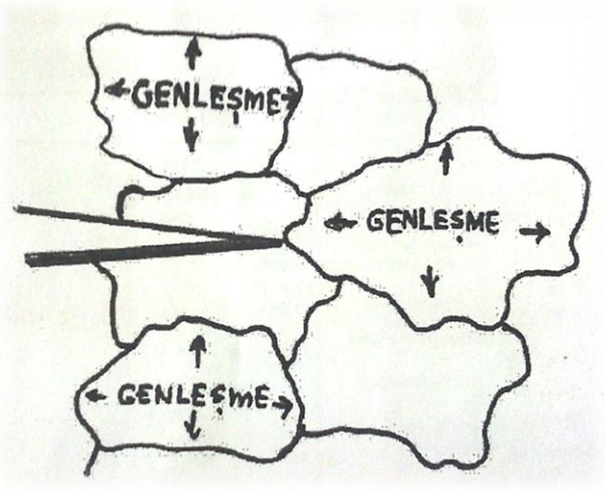
Katkı maddesi olarak genellikle iki veya üç değerlikli MgO, CaO, Y_2O_3 gibi metal oksitler veya lantanit oksitler katılır. Monoklinik fazın içinde yarıkararlı halde tetragonal kristal bulunması sebebiyle kısmı stabilize zirkonya (PSZ) yüksek tokluğa sahip olur ve önemli mühendislik malzemeleri arasında yer alır [11].

4.1 Dönüşüm Toklaşması

Tetragonal fazdan monoklinik faza geçiş (t→ m) ile ilgili yapılan çalışmalar uzun yıllara dayanır. Zirkonya'nın dönüşüm sıcaklığının altına soğutulmasıyla oluşan bu hızlı dönüşümde, hacim artışıyla birlikte yapıda çatlaklar oluşur. Soğuma sırasında t-ZrO_2 m-ZrO_2'ye geçerken birim hücre hacmi artma eğilimi gösterir, fakat etrafını saran c-ZrO_2 bu dönüşümü engelleyerek oda sıcaklığına kadar yapıda t-ZrO_2'nin tutulmasını sağlar. Basınç altında ve enerjisini serbest bırakmak isteyen t-ZrO_2, herhangi bir çatlak ile karşı karşıya geldiğinde denge şartlarında sahip olması gereken t-ZrO_2 monoklinik form için gerekli olan hacme ulaşır ve m-ZrO_2 fazına geçerek dönüşüm gerçekleştirir (Şekil 4.4). Bu büyüme ile birlikte m-ZrO_2 yanındaki çatlağa basınç uygulayarak çatlağın ilerlemesini durdurur. Bu mekanizma dönüşüm toklaşması olarak adlandırılır [13].

Difüzyonsuz martensitik dönüşüm olarak tanımlanan tetragonal-monoklinik faz dönüşümü kullanılarak üretilen kısmi stabilize edilmiş zirkonya (PSZ), ZrO_2 ile mukayese edildiğinde mukavemet ve tokluk açısından daha üstün özelliklere sahiptir ve yüksek performanslı yapısal seramikleri arasında yer alır [14].

Dönüşümler sırasında fazın kimyasal bileşiminde herhangi bir değişiklik olmazken, bu mekanizma ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi mikro çatlak oluşumu ve gerilim yolu ile dönüşüm toklaşması olmak üzere iki başlık altında incelenebilir.



Şekil 4. 2: Dönüşüm toklaştırması mekanizması [14].

4.1.1 Mikro çatlak oluşumu ile dönüşüm toklaşması

Seramik yapı içerisinde yer alan zirkonya taneleri dönüşüm sıcaklığının altına soğutulduğunda oluşan hacim artışı, dönüşüme uğrayan tanelerin etrafında oluşan gerilmeler ile birlikte mikro çatlaklara sebep olur. Malzeme içinde yer alan mikro çatlaklar, yapıda ilerleyen çatlağın enerjisini soğurup yayarak çatlağın yön değiştirmesine sebep olur veya ilerlemesini durdurur ve bu sayede tokluk arttırılmış olur. Bu mekanizmayı etkileyen en önemli faktör zirkonyanın tane boyutudur. 0,5 μm'den büyük tane yapısına sahipse ani dönüşüme uğrar, 0,5 μm'nin altında ise tetragonalden monoklinik faza dönüşüm gerçekleşmez. Ana fazın ve zirkonyanın bileşimi, zirkonyanın sahip olması gereken kritik tane boyutunu etkiler [14].

4.1.2 Gerilim yolu ile dönüşüm toklaşması

Zirkonya taneleri 0,5 μm'den küçük veya zirkonya taneleri üzerinde sınırlayıcı bir basınç söz konusu olduğunda zirkonya taneleri dönüşmeden tetragonal fazda kalır. Normal şartlar altında dönüşmesi gereken bu taneler dönüşemedikleri için yarı kararlı haldedir. Çatlak oluşması halinde çatlağın etrafında oluşan gerilim yarı kararlı halde bulunan t-ZrO_2 taneleri üzerindeki sınırlayıcı basıncı kaldırarak m-ZrO_2 yapıya dönüşmesini sağlar. Bu esnada hacimde oluşan artış çatlak içinde meydana geldiği ve çatlağın ilerleyebilmesi için fazladan bir enerjiye ihtiyacı olduğu için çatlağın ilerleyişi durur. Bu mekanizmanın sonucunda da malzemenin tokluğu ve dayanımı artar [14].

4.2 Stabilize Edilmiş Zirkonya Seramikleri

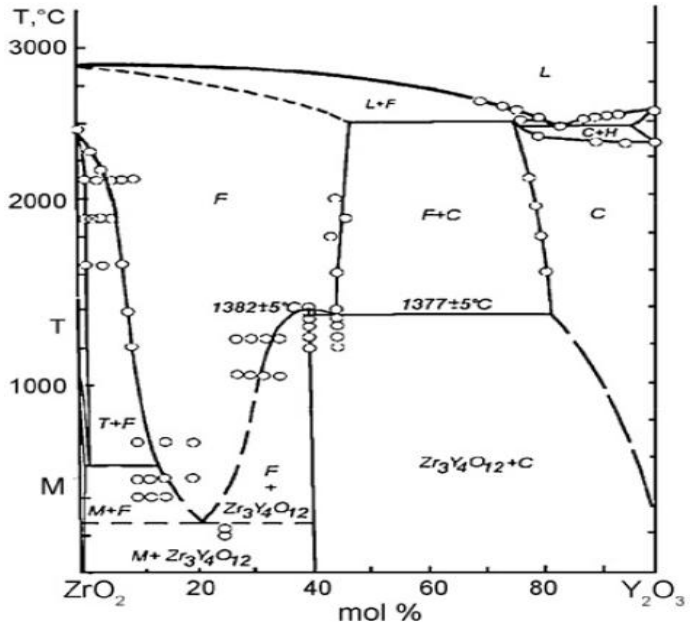
ZrO_2, sadece benzer atomik yarıçapa sahip (iyonik yarıçapları Zr^{+4} iyonundan %40 küçük veya büyük) ve katı çözelti oluşturabildiği nadir toprak ve toprak alkali elementleri ile kararlı hale getirilir. Stabilize etmek için kullanılan oksitlerin (MgO, CaO, Y_2O_3) iyonları Zr atomları ile yer değiştirerek yapıyı kararlı hale getirir [11]. Bu sayede t-ZrO_2'den m-ZrO_2'ye dönüşüm sonucu oluşabilecek hacim artışı, dönüşümün de engellenmesiyle birlikte önemli oranda azaltılır. Çizelge 4.1'de kullanılan farklı stabilizatörlerin ZrO_2'nin mekanik özelliklerine etkisi verilmiştir.

Çizelge 4. 1 : Stabilizatörlerin ZrO_2'nin mekanik özelliklerine etkisi [14].

Malzeme	Stabilizatör mol%	Elastisite modülü (GPa)	Sertlik (GPa)	Kırılma tokluğu ($MPa \cdot m^{1/2}$)
Mg – PSZ	%6-9.5 MgO	200	10-14	4,7-15
Ca – PSZ	%8-9 CaO	210	17,1	5-9,6
Y – PSZ	%2-3 Y_2O_3	205	10-12	5,8-15
Ce – PSZ	%12-15 CeO_2	215	7-12	15-30

Stabilize edilmiş zirkonya seramikleri üzerine yapılan çalışmaların çoğu itriyum oksit (Y_2O_3)-ZrO_2 sistemine aittir (Şekil 4.5). Y_2O_3 ile stabilize edilen ZrO_2 seramikleri dönüşüm sıcaklıklarını düşürerek oda sıcaklığında yapıda tetragonal fazın bulunmasını sağlar. %6 mol Y_2O_3 içeren ZrO_2 - Y_2O_3 kompozitinin 2350^oC sıcaklıkta kararlılığını koruduğu belirtilmiştir [13].

ZrO_2-Y_2O_3 ikili denge sisteminde, %3-6 mol aralığında Y_2O_3 içeren bileşime sahip kompozit malzemeler daha düşük sıcaklıklarda (1400-1500˚C) sinterlenebilme özelliği gösterdiği ve düşük ötektoid dönüşüm sıcaklığına (500˚C) sahip olduğu için diğer stabilize edici malzemelere göre avantajlıdır [13,16].



Şekil 4.3 : $ZrO_2 – Y_2O_3$ ikili denge diyagramı [16].

4.3 Al_2O_3 – ZrO_2 Sistemi

İleri teknoloji seramiklerinin özellikleri, motor, uzay ve biyomedikal uygulama alanları gibi çevresel şartların değişken olduğu yapısal uygulamalarda oldukça çekici konumdadır. Ancak, seramik matrisli kompozit malzemelerin sahip oldukları tokluk, kırılma dayanımı gibi mekanik özellikleri geliştirmek için yapıya takviye malzemesi eklemek gerekebilir. Ayrıca istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için takviye malzemesinin yapıda homojen olarak dağılması gerekir [17].

Alümina seramikleri yüksek sertlik, elastik modülü, aşınma direnci ve korozif ortamlarda korozyona karşı gösterdiği yüksek dayanım sebebiyle endüstrinin birçok alanında tercih edilen bir malzeme olmuştur. Sahip oldukları düşük kırılma tokluğu, seramik malzemenin tasarımı ve üretimi değiştirilerek bu sorun iyileştirilmiştir [17].

Zirkonya, dönüşüm toklaştırmasından kaynaklanan mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. Yapıda ZrO_2 oranının artmasıyla birlikte kırılma tokluğu, mukavemet değeri artarken t-ZrO_2'nin sistemde bulunması nedeniyle sertlik ve elastisite modülünde düşük miktarda azalma gerçekleşir [18].

Zirkonya ile toklaştırılmış alümina (ZTA) kompozitlerinde mikroyapı ve mekanik özellikler arasındaki ilişki zirkonyanın faz dönüşümü sırasında tane boyutunda yarattığı etki ve boyut değişimiyle birlikte oluşan mikro çatlakların gelişimiyle açıklanabilir [18]. Ayrıca, martensitik dönüşüme benzeyen tetrogonalden

monokliniğe geçiş sırasında yapıda meydana getirdiği dönüşüm kontrol altına alınarak mekanik özelliklerin iyileştirilmesine yardımcı olan zirkonya eklenerek, alüminanın kırılma tokluğu arttırılmıştır. Dönüşüm toklaştırmasının yanında yapıda oluşan çatlak saptırması ve mikro çatlak oluşumu da kırılma tokluğunu arttıran mekanizmaların arasındadır [17,18].

Al_2O_3-ZrO_2 kompozitleri üzerine yapılan çalışmalara göre Al_2O_3'e ZrO_2 katıldığında oluşan sürünme oranı, kompoziti oluşturan her bir bileşimden daha düşüktür [1]. Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, %2-4 mol Y_2O_3 içeren ZrO_2, Al_2O_3 içerisine katıldığında sinterleme şartlarını iyileştirerek mikroyapıya katkıda bulunduğunu belirtmiştir. Tane sınırlarında camsı faz içeren ZrO_2, Al_2O_3 yapısına eklendiğinde mikroyapısal kararlılığını koruyarak difüzyon kontrollü ara yüzey reaksiyonlarını durdurarak Al_2O_3'ün sürünmesi veya taneler arasında bulunan ZrO_2 partiküllerinin tane sınırlarında hareketini engellemiştir [19]. French ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada sürünme hızının azalmasıyla birlikte Y^{+3} ve Zr^{+4} iyonlarının alümina tane sınırlarında tutularak Al_2O_3'ün tane sınırlarında dislokasyon hareketliliği azalttığını belirtilmiştir [1].

Liu ve ekibinin yapmış oldukları deneysel çalışmada Al_2O_3 matris içerisine ikincil faz olarak ZrO_2 eklemenin, Al_2O_3'ün tane büyümesini engellediğini belirtmişlerdir. ZrO_2 partikülleri alumina tane sınırlarına yerleşmiş, kompozit içerisinde bulunan t-ZrO_2, yapıda kırılma kaynaklı bir çatlak oluştuğunda dönüşüm göstererek malzemenin tokluğunun artmasını sağlamıştır. Stabilizatörlerin katkısıyla yapıda tutulan t-ZrO_2'ye bağlı olarak görülen dönüşüm toklaşması mekanizması göz önünde bulundurulduğunda, ZTA kompozit malzemesinde ZrO_2 içeriği arttıkça eğme mukavemeti ve kırılma tokluğunun arttığı görülmüştür. En yüksek tokluk değeri, 100MPa basınç altında 1550^oC sıcaklıkta sinterlenerek üretilen %15 ZrO_2 içeren kompozitten elde edilmiştir [20].

Düşük oranda Y_2O_3 ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) seramiklerinin alümina içinde kararlı yapıda olduğu ve mikroyapı ile birlikte mekanik özellikleri etkilediği görülmüştür [13].

5. SERYUM OKSİT (CeO_2)

Seryum, nadir toprak ailesinin en çok bulunan elementidir [21]. Sanayi ve çevre dostu reaksiyonlarda (otomobillerde egzozda gaz dönüşümü, metanın buhar veya CO_2'ye dönüşümü) kullanılan bir çok katalizörün yapısal ve elektronik özelliklerini değiştiren, güçlü bir destekleyici malzemedir [22]. Kataliz, yakıt hücreleri, optik filmler, parlatma malzemeleri, gaz sensörleri ve biyomedikal alanlarda kullanılabildikleri için seryum bazlı malzemeler geniş uygulama alanlarına sahiptir [21]. Aynı zamanda yapılan araştırmalar da fizyolojik ortamda 45S5 Bioglass® 'a CeO_2 eklendiğinde; yapıda düşük toksit etkisi yarattığı ve iyi bakteriyel özellikler gösterdiği görülmüştür. CeO_2 ilaveli biyoaktif camlar, enfeksiyon riskinin yüksek olduğu yerlerde kullanılır. Ağırlıkça %1,5 oranında kullanılan CeO_2, iyi biyouyumluluk ve biyoaktif özellikler göstermesinin yanında kristalizasyon sıcaklığını düşürür. Aynı zamanda ağırlıkça %1 oranında katılan CeO_2, cam seramik üzerinde apatit büyümesine imkan vererek hücre canlılığını arttırdığı gözlenmiştir [23].

Seryum oksit (CeO_2) sahip olduğu eşsiz asit-baz redoks özellikleri nedeniyle geniş kullanılma alanına sahiptir. Katalizörlerin termal ve yapısal stabilitesini, desteklediği metalin dağılımını, soy metallerin oksidasyonunu-indirgenmesini, CeO_2 içeren katalistin sahip olduğu oksijen miktarını veya depolama kapasitesini ve katalizör üzerinde karbon oluşumunun azalmasını etkileyebilir. Ce^{+4} indirgenmesinin sonucu olarak, florit tipi latis yapısına sahip CeO_2 içerisinde bulunan $O^{-2'}$ nin yüksek hareketliliğinden dolayı oksijen depolama kapasitesi yüksektir [22].

CeO_2, otomotivde emisyonu kontrol etmek için kullanılan katalizör olarak kullanılır. CeO_2 oksijen depolama bileşeni olarak hareket eder. CeO_2'nin Ce^{+4} ve Ce^{+3} formunda olma eğilimi ve bu iyonlar arasında kolay geçiş yapabilmesini sağlar. Ce^{+4} - Ce^{+3} indirgenmesine ait döngü (Eşitlik 5.1) depolanan O_2 oranını arttırır ve partiküller arasında oksijen boşluklarının yer almasına neden olur.

Oksijen alımı ve serbest bırakılması başarılı bir şekilde gerçekleştiği içi yapısal bütünlük bozulmadan devam eder [24].

$$CeO_2 \underset{\text{Oksitlenme}}{\overset{\text{İndirgenme}}{\rightleftharpoons}} CeO_{2-Y} + \frac{Y}{2}O_2 \qquad (5.1)$$

CeO_2'nin düşük sıcaklıkta oksidasyon hızını arttırıcı etkisi vardır. En büyük dezavantajı, redoks katalisti olarak kullanıldığında, uygulanan ısıl işlemle birlikte yüzey alanındaki oksijen depolama kapasitesinde gerçekleşen azalmadır. Düşük oranlarda Zr^{+4} eklendiğinde yapısal bozukluklar oluşur [25] ve latiste oksijen difüzyon hızı artar. Buna bağlı olarak termal kararlılıkla birlikte CeO_2'nin katalitik aktivitesi artar [26].

5.1 $Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2$ Sistemi

Al_2O_3-ZrO_2-CeO_2 kompozit sistemi homojen olmayan bir mikroyapı oluşturma eğilimindedir. CeO_2'nin indirgenmesiyle Ce^{+4} oluşumu gözlenir. Ce^{+4} ile eş değerlikli olan ve Al_2O_3 tane sınırlarında tutulan Zr^{+4}, CeO_2 latisine girerek latis yapısının bozulmasına neden olur. Buna bağlı olarak da termal kararlılıkla birlikte CeO_2'nin katalitik aktivitesi artar. Oksijen depolama kapasitesi yüksek olan CeO_2, $CeAl_{11}O_{18}$'in üç değerlikli Ce_2O_3 fazına indirgenir (Eşitlik 5.2) [22].

Huang ve ekibi darbeli akım kullanarak %1 mol Y_2O_3 ve %6 mol CeO_2 ile stabilize edilmiş ZrO_2 ve ağırlıkça %2 Al_2O_3 tozları 1450^oC sıcaklıkta 60 MPa basınç altında sinterleyerek, CeO_2 redüksiyonunun toklaştırılmış ZrO_2 seramiklerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Isıl işlem sırasında tetrahedral boşluklarda bulunan Ce^{+3} katyonları, Al^{+3}'ün tetrahedralden oktahedral yapıya geçmesini engellemiştir. $CeAlO_3$'ün çekirdeklenmesi de kısmi olarak redüklenen CeO_2 latisine difüze olan Al^{+3} iyonu ile gerçekleşmiştir [27]. Redüksiyon tamamlandıktan sonra da Al^{+3} ile Ce^{+3} katyonları yer değiştirerek arayüzeyde seryum alüminat oluşturmuştur (Eşitlik 5.3) [22,27,28].

$$CeO_2 + C \rightarrow Ce_2O_3 + CO \qquad (5.2)$$

$$Ce_2O_3 + 11Al_2O_3 \rightarrow Ce_2O_3.Al_2O_3 + 10Al_2O_3$$

$$\rightarrow Ce_2O_3.11Al_2O_3 \qquad (5.3)$$

Al_2O_3–ZrO_2–CeO_2 kompozitlerinin yüksek dayanımını, YSZ ile toklaştırılmış alumina fazından kaynaklanır. Kırılma tokluğunu bulabilmek amacı ile çentik açıcı yardımıyla yapı uyarılarak çatlak oluşturulur. Oluşan çatlağın yönünü değiştirmesi

tabakaların konumuna bağlıdır ve çatlak ilerlemesi sırasında tabakalar arasından geçer veya tabakalara zarar verir. Yönü değiştirilen veya yayılan çatlak etrafında gerilme alanı yarattıkça, ZrO_2'nin tetragonalden monokliniğe dönüşümü kolaylaşır ve bu esnada görülen hacim artışı ve kayma gerilmesi, çatlak ucunda basma gerilmesi meydana getirir. Basma gerilmeleriyle birlikte çatlağın ucunda dağılarak çoğalan ince yapılı yeni mikro çatlaklar ile birlikte çatlağın yavaşlayıp durmasına neden olur [29]. Bu sayede YSZ ile toklaştırılmış Al_2O_3–ZrO_2–CeO_2 kompozitlerinde, çatlağın yayılma enerjisinde azalma ve kırılma tokluğunda artma görülmüştür [2].

Mitra ve arkadaşları stabilizatör olarak CeO_2 kullanarak CeO_2'nin zirkonya ve alümina kompozitleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada 1550˚C sıcaklıkta uygulanan sinterleme işlemi sonrası CeO_2 ilavesinin arttırılmasıyla birlikte (molce %8'den %12'ye çıkarıldığında) alümina ve t-ZrO_2 fazlarının yanında m-ZrO_2'nin de oluştuğunu belirtilmiştir. Buna ilaveten kompozit içerisine eklenen CeO_2 miktarıyla birlikte t-ZrO_2 miktarında da artış görülmüştür. t-ZrO_2 miktarında görülen artışın, zirkonya matris içerisinde CeO_2 çözünürlüğünün artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [30].

6. SİNTERLEME

Sıcaklık yardımı ile parçacıkların birbiri ile birleşmesini sağlayan, ve bu işlemi kademeli olarak yaparak toz partikülleri arasındaki gözenek hacmini azaltan yüksek sıcaklık işlemidir [31].

Toz halindeki partiküller, belli bir şekilde sıkıştırıldıklarında birbirleri ile temas halinde olan partiküller arasında önemli miktarda gözenek vardır. Uygulanan sıcaklıkla birlikte sınır enerjilerini azaltmak için atomlar sınırlara difüz eder. Birbirleri ile boyun oluşturan partiküller gözenek hacminin azalmasına neden olur. Sinterleme işlemi süresi optimum düzeyde olduğu takdirde gözenekler yok olarak yapı yoğunlaşır. Atomik düzeyde bağ yapısının oluşumunu sağladığı ve parçanın son mukavemetinin kazandırıldığı kademe olması sebebiyle önemlidir. Sinterleme hızı; sıcaklığa, uygulanan basınca, difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisine, difüzyon katsayısına ve partiküllerin boyutuna bağlıdır [31].

Sinterleme işleminde taşınım (difüzyon), buhar basıncı yüksek olduğu takdirde buharlaşma ve yoğunlaşma, viskoz akma ve plastik akma ile sağlanır. Düz ve eğri yüzey arasındaki enerji farkı difüzyonu aktive eder. Sinterlemede en fazla olan taşınım hacim difüzyonudur. Hacim difüzyonunun yanı sıra yüzey ve tane sınırı difüzyonu da gözlenir. İtici güç boşluk olduğunda self–difüzyon, konsantrasyon farkı olduğunda inter–difüzyon olarak tanımlanır [28].

Tek bileşenli sistemlerde temel taşınım self–difüzyon ile sağlanırken çok bileşenli sistemlerde taşınım; yüzey enerjileri arasındaki farka ek olarak inter–difüzyon ile sağlanır. Self-difüzyonu sağlayan itici güç sıcaklık artışıyla birlikte artan atom enerjisi ve yarattığı titreşim atomlaron denge mesafelerini bozarak birbirlerinden uzaklaşmalarını sağlar. Uzaklaşan atomlar yapılarında boşluk konsantrasyonunu arttırır. Yarattığı boşluğun yerine başka bir atomun yerleşmesiyle boyun bölgesi oluşmaya başlar [28].

Çizelge 6.1'de sinterleme parametrelerine bağlı olarak partikülde meydana gelen değişim mekanizmaları gösterilmektedir. Örneğin, sıcaklık uygulama süresi arttıkça

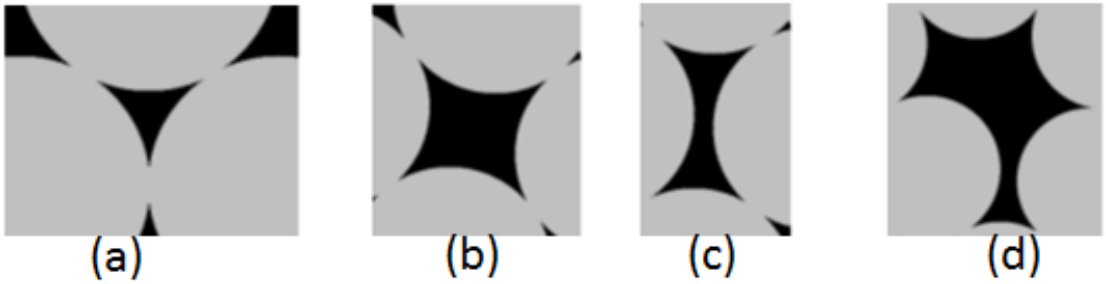
sinterlenen partiküllerde tane büyümesi meydana gelir. Sinterleme sisteminde bulunan gaz, su buharı ve yapı üzerinde oluşan ince filmler difüzyon sırasında bariyer görevi görerek sistemi yavaşlatır [28].

Çizelge 6.1: Sinterleme davranışını etkileyen faktörler [28].

Proses parametresi	Partikül özelliği
Basınç	Boyut dağılımı
Sıcaklık	Plastisite
Süre	Tane büyüklüğü, yüzey özellikleri

Sıvı faz sinterlemesinde; sinterleme işlemi yapılan partiküllerin bir kısmı düşük sıcaklıkta sıvı faz oluşturarak sinterlemenin hızlandırılmasını sağlar. Sıvı faz, sinterleme sırasında partikülleri çevreleyerek parçacıklar arası bağ oluşumunu arttırır. Eklenen basınçla birlikte daha yoğun yapılar elde edilir.

Sinterleme aşamaları Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Öncelikle birbirleri ile temas eden parçacıklar, difüzyonun etkisiyle bağ yapmaya başlar. Temas noktalarında boyun veren parçacıkların arasında kalan porozlu yapı tanelerin büyümesiyle birlikte azalır [32].



Şekil 6.1: Sinterleme mekanizması, (a) birbiri ile temas eden partiküller, (b) difüzyon etkisi ile bağ oluşumu, (c) boyun oluşumu, (d) porozitenin küçülmesi [32].

Katı ve sıvı faz birlikte bulunduktan sonra katı faz, sıvılaşan faz içerisinde bir miktar çözünebilmeli ve sıvı faz tarafından ıslatılabilmelidir. Bu sıvı fazın miktarı boyutsal değişimi etkilemeyecek kadar az, istenilen yoğunluğu sağlayacak kadar fazla olmalıdır. Ergime noktası düşük olan malzemeler tercih edildiği için, yüksek sıcaklıkta kullanılması gereken yapıların sinterlemesi için elverişli değildir [28].

Katı hal sinterlemesinde yüzey enerjisinin azalmasıyla oluşan itici güç ile birbirleri arasında boyun oluşturan partiküller arasında gözenekler zamanla yuvarlaşarak küçülür. Bir süre sonra tamamen kaybolur [28].

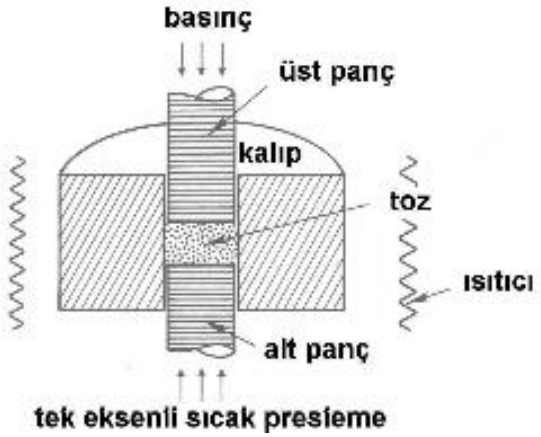
6.1 Basınç Yardımı ile Sinterleme Yöntemleri

Kaba taneli yapıya veya düşük sinterleme sıcaklığına sahip olmak gibi özellikleri olan malzemelerin sinterlenmesinde, sıcaklığın yanında basınç da uygulamak gerekir. Bu sayede kompozit malzemeler gibi yüksek özellikli yapılar üretilebilir. Sıvı faz sinterlemesinde çok sık karşılaşılmayan, katı hal sinterlemesinde sıkça karşılaşılan porozitenin ortadan kalkmaması sorunu sıcaklığa ilave olarak basınç uygulanmasıyla en aza indirilir. Kompozit malzemelerde kullanılan yardımcı faz, sinterleme mekanizması için gerekli olan yoğunlaşmayı engelleyerek sinterlemeyi yavaşlatır. Bunun yanında sinterleme süres arttıkça içinde gaz kalan porların difüzyon ile yok edilmeleri sinterleme işlemini daha da zorlaştırır. Yardımcı fazın sinterleme sırasında gösterdiği negatif etki ve porların içerisinde kalan gazların yarattığı sıkıntıyı en aza indirmek için basınç yardımıyla sinterleme işlemi yapılır [33].

6.1.1 Sıcak pres

Tek eksenli uygulanan basınç ile numune kalıp içerisinde preslenerek sinterleme işlemi yapılır (şekil 6.2). Eş eksenel olarak uygulanan ve sıcak presleme adıyla bilinen bu yöntemde, parçacıkların temas noktalarında oluşan plastik akış ile birlikte partiküller yeniden düzenlenir ve yoğunlaşma gerçekleşir. Sistemde bulunan su buharı, gaz gibi taneler arası difüzyonu yavaşlatacak yapıları sistemden uzaklaştırmak için, sinterleme işlemi vakum ortamında uygulanır [33,34].

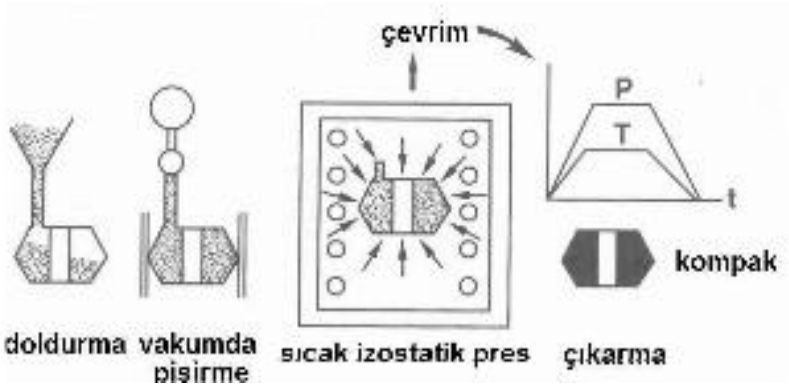
Uygulanan kuvvet eşeksenel olduğu halde, uygulanan basınç sırasında yanlarda oluşan sürtünme nedeniyle sinterlenmesi istenen numunenin merkezinden yanlara doğru kuvvet değişerek yayılır. Bu da toz yüzeylerinin bozulmasına neden olabilecek bir kayma gerilmesi yaratır [33]. Sinterlemenin yavaş gerçekleşiyor olması, sistemin dezavantajlarındandır.



Şekil 6.2: Sıcak preslemeye ait kesit görüntüsü [34].

6.1.2 Sıcak izostatik pres

Tek eksen üzerinde uygulanan basınç ile sinterleme yöntemi olan sıcak presleme'ye alternatif olarak; basınç sinterlenmesi istenen yapıya her yönden eşit oranda basınç ile uygulanır. Sıcak izostatik pres sistemine ait şematik gösterimi Şekil 6.3'te verilmiştir. Sıcak izostatik presleme ile uygulanan sinterleme işleminde en önemli parametrelerden birisi kalıp malzemesidir. Kalıbın, sinterleme sıcaklığında uygulanan basıncı eşeksenel olarak yapıya iletecek deformasyonu göstermesi beklenir. Yüksek yorulma dayanımı ve yüksek performans sergilemesi istenen malzemelerin üretiminde oldukça kullanışlıdır ancak maliyeti yüksek olan bir uygulamadır [33].



Şekil 6. 3: Sıcak izostatik pres sisteminin şematik gösterimi [33].

6.1.3 Spark plazma sinterleme

Spark plazma sinterleme (SPS), doğrusal akım (DC) darbeli olarak verilerek, yüksek sıcaklıkta partiküllerin arasındaki boşluklarda plazma (kıvılcım) yaratma esasına dayalı basınçla sinterleme yöntemidir.

Sıcak pres, sıcak izostatik pres gibi geleneksel yöntemler ile karşılaştırıldığında sinterleme mekanizması farklı özellikler gösterir. Bu proses, birbirinden farklı bir çok malzemenin, yüksek yoğunlukta ve daha kısa sürede üretilmesine olanak vermek gibi bir çok önemli avantaja sahiptir [35].

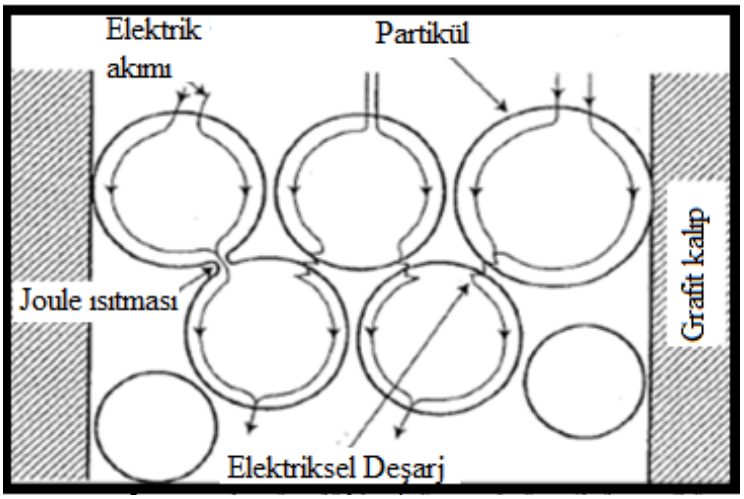
SPS yöntemi geleneksel yöntemlere oranla düşük sıcaklıklarda ve çok daha kısa sürede sinterlenmeye olanak vermiştir. SPS ile fiber ve partikül esaslı kompozit malzemeler, oksit esaslı ve oksit olmayan seramik malzemeler, fenolik reçine, naylon, polietilen gibi polimerler, sert metal alaşımları, manyetik malzemeler ve intermetalik bileşik olan metaller sinterlenebilmektedir [35].

1930'lu yılların sonlarına doğru, elektriksel enerji kullanılarak uygulanan ilk sinterleme Amerika'da tanıtılmıştır. Japonya'da 1960'lı yılların ortalarında darbeli akım verilerek uygulanan bu sinterleme işlemine ait patent "Spark Sinterleme" adıyla alınmıştır. Ancak, o dönemde teknoloji eksikliğinden kaynaklanan sebeplerden ötürü geniş çapta kullanılamamıştır. 1980'lerin ortalarına doğru plazma etkin sinterleme (PAS) sistemi geliştirilmiş, son olarak "Spark plazma sinterleme" sistemi kurulmuştur. SPS'te proses baştan sona darbeli doğru akım verilerek uygulanırken, PAS sisteminde başlangıç olarak darbeli akım uygulanır sonrasında doğru akım verilir. Darbeli yüksek yoğunluklu doğru akımın, doğrudan punç ve kalıp içerisinde bulunan tozdan geçirilmesi işlemi ile (Şekil 6.4) diğer yöntemlere göre farklılık gösteren bu sinterleme işleminde, numune ilk olarak içeriden ısınmaya başlar.

Geleneksel yöntemlerde kullanılan ısıtma kaynağı önce punchı sonra numuneyi ısıtırken, SPS prosesinde kullanılan grafit kalıp ısıtma kaynağı gibi davranarak numunenin hem içeriden hem de dış yüzeyinden ısınmasını sağlar.

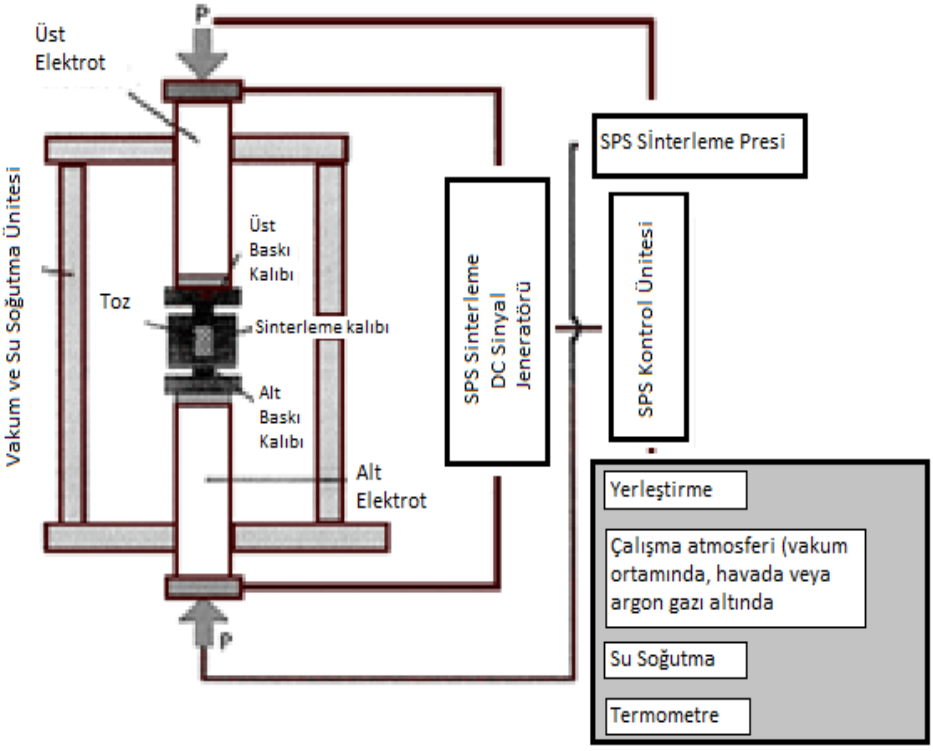
Şekil 6.5'te SPS sisteminin şematik olarak gösterimi verilmiştir. Dik ve tek eksenli uygulanan mekanik pres, doğru akım sinterleme jeneratörü, su soğutma kontrol ünitesi, termoçift, yer değişimi ölçme ünitesi, atmosfer kontrol ünitesi bulunmaktadır.

Sıcaklığın arttırılmasıyla birlikte uygulanan basınç ve oluşan spark, tozların sıcaklığını çok kısa sürede 2500^{o}C sıcaklıklarına çıkmasına olanak verir. Aynı zamanda baskı kalıbının ardından sinterleme kalıbı ve partiküllerin içinden geçen elektrik akımı sayesinde tane büyümesine fırsat vermeden sinterleme işlemi tamamlanmış olur.



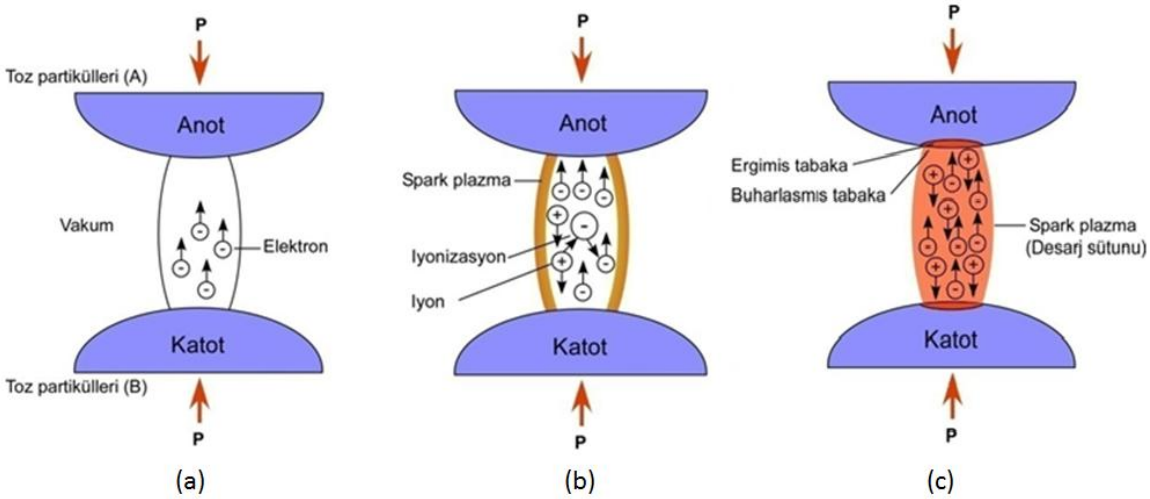
Şekil 6. 4 : Partiküller arası akım akışı [35].

Partiküller arasında gerçekleşen iyon hareketi, spark oluşumu ve partikül yüzeyinde ergime-buharlaşma oluşumu Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Darbeli akım ile birlikte partiküller arasında oluşan elektrik alan iyonların yüksek hızda hareket etmesine neden olur. Bu yer değişim; difüzyonun yüksek hızda gerçekleşmesini sağlar.



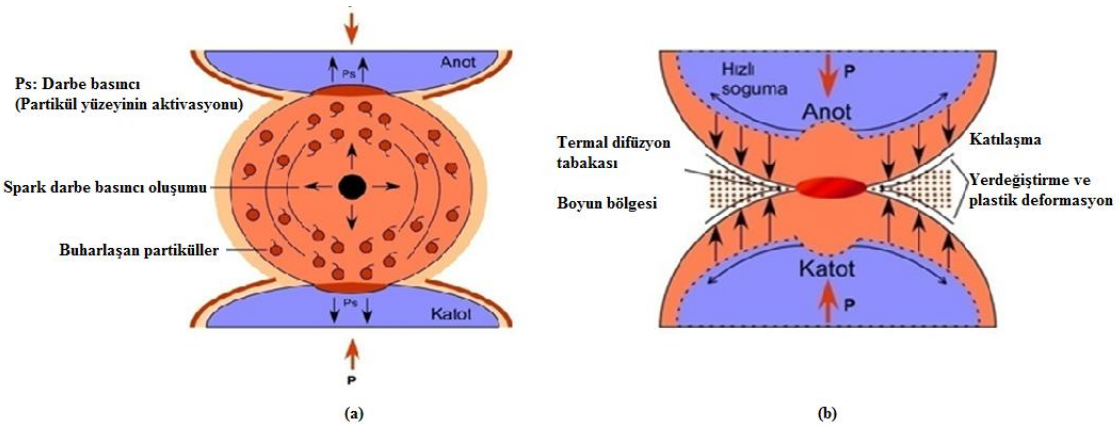
Şekil 6. 5 : SPS sisteminin şematik olarak gösterimi [35].

İyonların hareketiyle birlikte iyonize olan elektronlar plazma yaratır. Tanelerarası boşlukta oluşan kıvılcım, buharlaşma ve tane yüzeyinde ergimeyi gerçekleştirir.



Şekil 6. 6 : (a) İyon harekeri, (b) spark oluşumu, (c) partikül yüzeyinde ergime ve buharlaşma [36].

Partiküllerin yüzeyinde buharlaşma ve ergime gerçekleştikten sonra temas alanını dolduran ergimiş tabakalar, partikül yüzeyinde boyun oluşmasına sebep olur (Şekil 6.7) [34-36].



Şekil 6. 7 : (a) Plazma etrafında oluşan basınç, (b) boyun oluşumu [36].

Geleneksel yöntemlere oranla 200-500^{o}C arasında daha düşük sıcaklıklarda ve dakikalar mertebesinde sinterleme işlemi tamamlanır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar kapsamında; farklı oranlarda YSZ içeren Al_2O_3-YSZ kompozitleri ve ikincil faz olarak ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 ilave edilerek hazırlanan Al_2O_3-YSZ kompozitleri, 40MPa basınç altında 1350^oC ve 1400^oC sıcaklıklarında spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. Vakum atmosferinde, 50 mm çapında 5 mm kalınlığında, 20.000 A kapasiteli SPS MK VII, SPS Syntex Inc. cihazında (Şekil 7.1) üretilen Al_2O_3, Al_2O_3-YSZ ve Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerinin densifikasyon davranışları incelendikten sonra mikroyapı analizleri ve mekanik testleri yapılmıştır .

7.1 Kullanılan Hammaddeler

SPS deneylerinde yüksek saflıkta Al_2O_3 (Baikowski SM8, 0.6 μm), %3 mol itriyum oksit içeren ZrO_2 (Tosoh grade TZ 3Y, 0.05-0.1 μm) ve CeO_2 (Merck, 3 μm) başlangıç malzemeleri kullanılmıştır.

7.2 Toz Hazırlama

Hacimce %95-5, %85-15 ve %75-25 oranlarında olması istenen Al_2O_3–YSZ tozları hassas terazide ölçülerek başlangıç malzemeleri hazırlanmış ve homojen bir karışım elde edebilmek için etanol ortamında farklı boyda ZrO_2 bilyalar ile bilyalı değirmende 24 saat süre karıştırılmıştır.

İkinci aşama olan CeO_2 tozlarının etkisini incelemek için hazırlanan bu karışımlara ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 tozları ilave edilerek Al_2O_3-YSZ-CeO_2 üçlü kompozit bileşimi hazırlanmıştır. Hazırlanan tozlar manyetik karıştırıcıda kurutulduktan sonra sinterleme prosesine tabi tutulana kadar etüvde yaklaşık 100^oC sıcaklıkta bekletilmiştir.

7.3 Kompozitlerin Üretimi

Sinterleme prosesi için hazırlanan ve etüvde bekletilen tozlar, grafit kalıp içerisine yerleştirilmiştir. Toz ve kalıp arasına, tozun kalıptan kolay ayrılmasına yardımcı

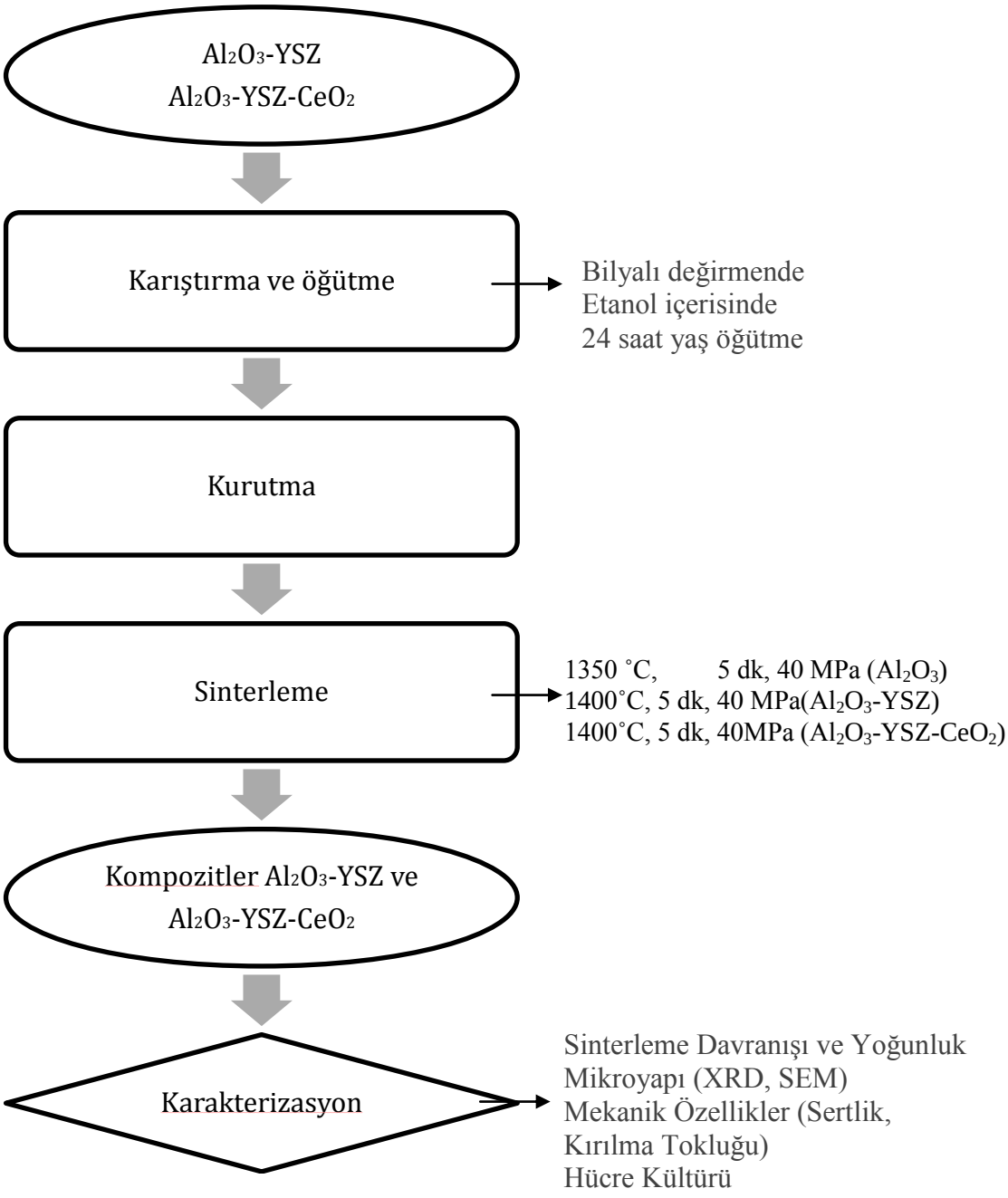
olması ve iletkenliği arttırması için grafit kağıt yerleştirilmiştir. Tek eksenli 40MPa basınç altında yapılan sinterleme işleminde ark yaratmak amacıyla darbeli doğru akım kullanılarak sinterleme işlemi yapılmıştır. Yer değiştirme eğrisinin artmaya başladığı sıcaklık çekilme başlama sıcaklığı olarak tanımlanırken yer değiştirmenin sabit kaldığı sıcaklık sinterleme sıcaklığı olarak kaydedilmiş ve bu sıcaklıkta 5 dakika süresince bekletildikten sonra sinterleme işlemi sonlandırılmıştır.



Şekil 7. 1: Spark plazma sinterleme sistemi.

Isıtma hızı yaklaşık olarak 150^{o}C/dk olan sinterleme işlemi saf Al_2O_3 için 1350 ^{o}C ve hacimce farklı oranlarda YSZ içeren Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ikincil faz olarak ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 ilave edilerek hazırlanan Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitleri için 1400^{o}C sıcaklığında 40 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir.

SPS ile yapılan deneysel çalışmalara ait akım şeması Şekil 7.2'de gösterilmiştir. 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle gerçekleştirilen sinterleme işleminde Al_2O_3 - YSZ kompozitleri için çekilme başlangıç ve sonlanma sıcaklıkları 1010-1280˚C sıcaklıkları aralığında, %3 ve 5 CeO_2 içeren Al_2O_3 - YSZ kompozitleri için 1040-1170˚C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 2 : Deneysel çalışmaların akım şeması.

7.4 Kompozitlerin Karakterizasyonu

50 mm çapında, farklı oranlarda üretilen Al_2O_3-YSZ ve Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerinin densifikasyon davranışları ve relatif yoğunluk değerleri incelenmiş, XRD ile faz analizi yapılmış, SEM ile mikroyapı analizi ve mekanik testler ile vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri karakterize edilmiştir.

7.4.1 Mikroyapı karakterizasyonları

7.4.1.1 Faz analizi

SPS sistemi ile üretilen kompozitlerin faz analizleri Rigaku Miniflex XRD cihazında 20–80^o arasındaki değerlerde 2^o/dk hızla gönderilen CuKα radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçülen yoğunluk değeri ve kompozitin teorik yoğunluğu birbirine oranlanarak relatif yoğunluk değerine ulaşılmıştır.

7.4.2 Mekanik karakterizasyonlar

Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu JEOL JSM 7000F marka emisyonlu tarama elektron mikroskobunda incelenmiştir. Kompozitlerin parlatılmış yüzey ve kırık yüzey mikroyapı analizleri yapılmıştır.

50 mm çapında, farklı bileşimlerde üretilen Al_2O_3–YSZ ve Al_2O_3–YSZ–CeO_2 kompozitlerinin sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için Leica VMHT MOT mikrosertlik cihazı kullanılmıştır.

7.4.2.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi

Sinterlenen numunelerin yoğunluk ölçümleri Eşitlik 7.1'de verilen Archimed Prensibi'nden yararlanarak belirlenmiştir.

$$\rho = \rho su * \frac{Ws}{Ws - Wsa} \qquad (7.1)$$

ρ : Yoğunluk (g/cm^3)

ρ $_{su}$: Suyun yoğunluk değeri (g/cm^3)

Ws : Sinterleme sonrası numune ağırlığı(g)

Wsa : Sinterleme sonrası numunenin suda asılı ağırlığı (g)

7.4.2.2 Vickers mikrosertlik ölçümü

12 sn etki süresi ve 9,8 N yük uygulanarak mikrosertlik değerleri belirlenmiştir. Her bir numune için 20 ölçüm alınmış ve ortalama değerleri ile standart sapmaları hesaplanmıştır. Malzeme üzerine yük uygulandıktan sonra oluşturduğu izin köşegen uzunlukları ölçülerek belirlenmiştir.

7.4.2.3 Kırılma tokluğu ölçümü

12 sn etki süresi ve 19,6 N yük uygulanarak kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir. Her bir numune için 10 ölçüm yapılarak ortalama değerleri ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Kırılma tokluğu değerleri Eşitlik 7.2'de verilen Anstis yaklaşımına göre belirlenmiştir.

$$K_{IC} = k * (E/H)^{1/2} * (P/c^{1,5}) \quad (7.2)$$

k = Geometri sabiti (0,016±0,004)

P = Uygulanan yük

E = Elastik modülü

H = Vickers sertlik modülü

c = Ort. Çatlak boyunun yarısı

7.4.3 Hücre kültürü analizi

Osteoblast hücrelerinin davranışları (canlılık, çoğalma ve enzim salgılama) hücre kültürü testleriyle incelenmiştir. In vitro deneylerde, öncelikle osteoblast hücrelerinin büyümesi sağlanmıştır. Numunelerin biyouyumluluk özelliklerini inceleyebilmek için 5x5x5 boyutlarında kesilen ve sterilize edilen numuneler osteoblast hücrelerinin bulunduğu kültür ortamına [RPMI-1640 medyası (Sigma, R6504)] konularak 4 gün boyunca 37˚C'de bekletilmiştir. Numunelerin varlığında osteoblast hücre canlılıkları ve gösterdikleri aktivite davranışları "MTT Testi" ve "Alkalen Fosfataz Testi" ile incelenmiştir.

Hücre canlılığının ve hücre sayısındaki değişimin saptanabilmesi için "MTT Testi" uygulanmıştır. MTT [3-(4,5-dime dimetil-tiyazolil-2,5-difeniltetrazolyum bromid)] ile canlı ve mitokondri fonksiyonu bozulmayan hücreler mor renge boyanırken, ölü veya mitokondri fonksiyonu bozulan hücrelerde renk değişimi gözlenmemiştir. MTT ilavesi ile boyanan hücrelerin oranı kolorimetrik olarak "Microplate Reader (BioRod®)" ile hesaplanarak mitokondri fonksiyonu çalışan hücreler saptanmıştır.

Hücrelerin enzim aktiviteleri "Alkalen Fosfataz Testi" ile incelenmiştir. Hücre numune etkileşimi sonucunda osteoblast hücrelerinin alkalen fosfataz enzim salgılamasındaki değişim incelenmiştir.

8. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

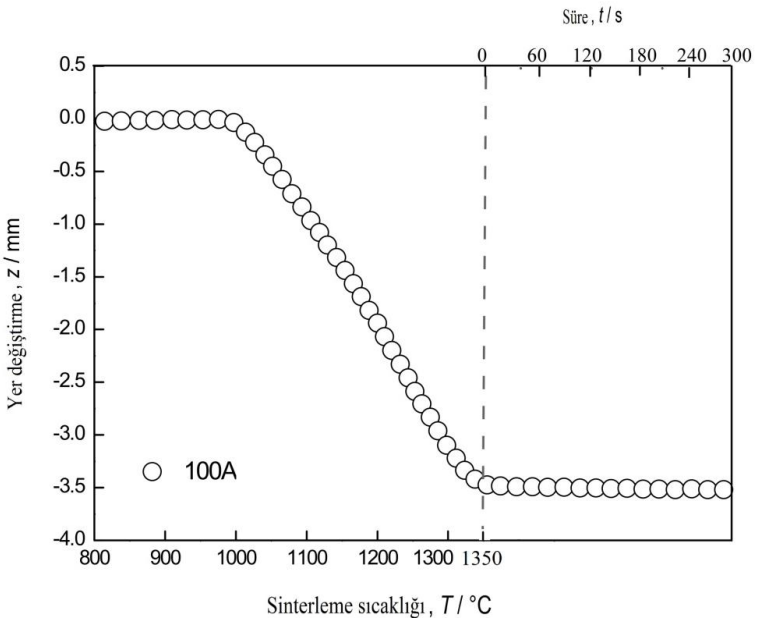
8.1 Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi

SPS ile sinterleme işlemi sırasında meydana gelen yoğunlaşma, sinterleme esnasında punçların yer değiştirme miktarına bakarak tayin edilmiştir. 40 MPa basınç altında ve vakum ortamında sinterlenmiş 50 mm çapında üretilen Al_2O_3, hacimce %5, 15 ve 25 YSZ içeren Al_2O_3-YSZ ve bu ikili kompozite ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 ilave edilerek hazırlanan Al_2O_3-YSZ-CeO_2 üçlü kompozitlerine ait çekilme başlangıç ve sinterleme sıcaklıkları Çizelge 8.1'de verilmiştir. Çekilme başlangıç sıcaklıkları, kompozit bileşimlerine göre farklılık göstermiştir.

Çizelge 8. 1 : Kompozitlerin bileşimine bağlı olarak sinterleme sıcaklıkları.

Bileşim			**Kodlama**	**Sinterleme Sıcaklığı (˚C)**	**Sinterleme Süresi (dk)**
Al_2O_3 (%hacim)	**YSZ (%hacim)**	**CeO_2 (%ağ)**			
100	-	-	100A	1350	5
95	5	-	95A5Z	1400	
95	5	3	95A5Z3C	1400	
95	5	5	95A5Z5C	1400	
85	15	-	85A15Z	1400	
85	15	3	85A15Z3C	1400	
85	15	5	85A15Z5C	1400	
75	25	-	75A25Z	1400	
75	25	3	75A25Z3C	1400	
75	25	5	75A25Z5C	1400	

40 MPa basınçta 1350˚C'de 5 dakika süresince sinterlenen Al_2O_3' e ait sıcaklık-yer değişimi eğrisi Şekil 8.1 'de verilmiştir. Al_2O_3'ün sinterleme davranışları çekilme eğrisi incelenerek belirlenmiştir. 950˚C'de başlayan çekilme 1325˚C'de sonlanmıştır.



Şekil 8. 1 : 40 MPa basınçta, 5dk süreyle 1350˚C'de sinterlenen Al_2O_3 kompozitine ait sinterleme sıcaklığı-yer değişimi grafiği.

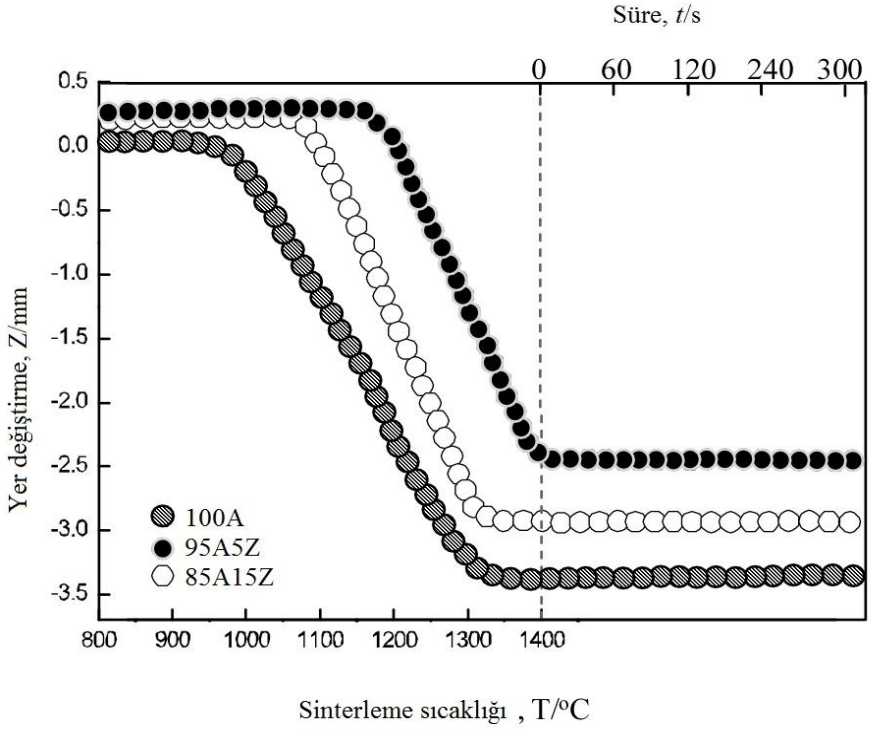
Saf Al_2O_3 numunesine %5 YSZ ilave edildiğinde sinterleme sıcaklığında 50˚C artış görülmüştür. %3 mol itriya ile stabilize edilmiş ZrO_2'nin 2350˚C sıcaklıkta kimyasal kararlılığını koruduğu bilinmektedir [16]. Sinterleme sıcaklığındaki artışın, ergime sıcaklığı 2072˚C olan Al_2O_3'ten daha yüksek ergime sıcaklık değerine sahip YSZ'den kaynaklandığı düşünülmektedir.

Deneysel çalışmalar kapsamında Al_2O_3 numunesine YSZ ilave edildiğinde Al_2O_3'ün sinterleme davranışında gösterdiği değişim incelenmiştir. Şekil 8.2'de Al_2O_3 ve hacimce %5 ve 15 YSZ içeren Al_2O_3-YSZ ikili kompozitlerine ait çekilme eğrileri verilmiştir.

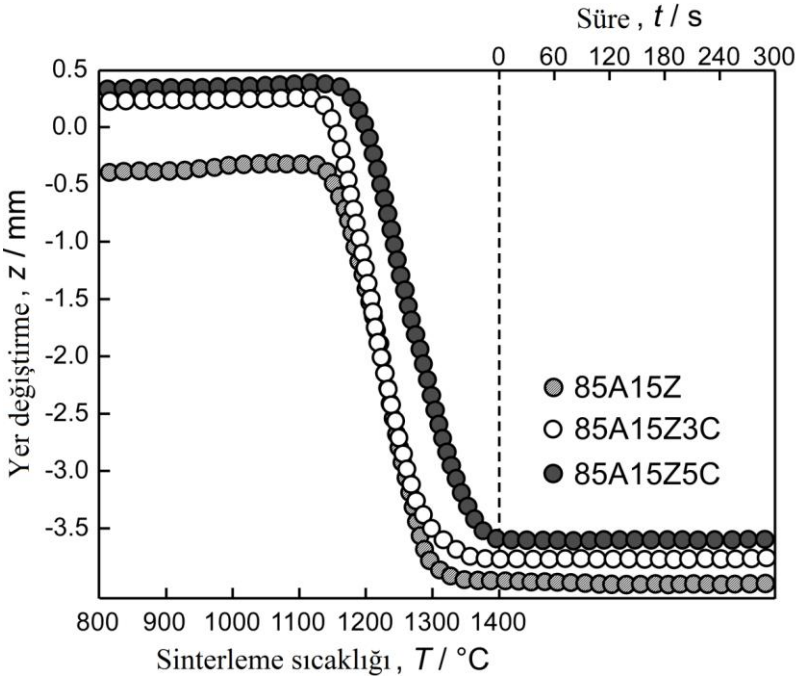
Hacimce %5 YSZ içeren 95A5Z kompoziti çekilmeye 1280˚C'de başlamıştır ve 1400˚C'de sinterlenmiştir. YSZ oranı %15'e çıkarıldığında 85A15Z kompoziti için çekilmenin başladığı sıcaklık yaklaşık olarak 1135˚C'dir. Al_2O_3-YSZ ikili kompozitleri için sinterleme işlemi 1400˚C olan sinterleme sıcaklığında 5 dakika bekletilerek tamamlanmıştır.

CeO_2'nin çekilme davranışları üzerine etkisi, ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 içeren 40 MPa basınç altında 1400˚C'de 5 dakika süreyle sinterlenen 85A15Z kompozitleri üzerinde incelenmiştir. Şekil 8.3'de ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 içeren 85A15Z kompozitlerine ait sıcaklık-yer değiştirme eğrileri verilmiştir. CeO_2 oranının

arttırılmasıyla birlikte çekilmenin başladığı sıcaklıklarda bir değişiklik gözlenmezken, CeO_2 içermeyen 85A15Z kompozitine oranla CeO_2 içeren kompozitlerde çekilmenin sonlandığı sıcaklıkta artış gözlenmiştir.



Şekil 8. 2 : 40 MPa basınçta, 5dk süreyle 1350˚C'de sinterlenen Al_2O_3 ve 1400˚C'de sinterlenen Al_2O_3-YSZ kompozitlerinin sinterleme sıcaklığı-yer değişimi grafiği.

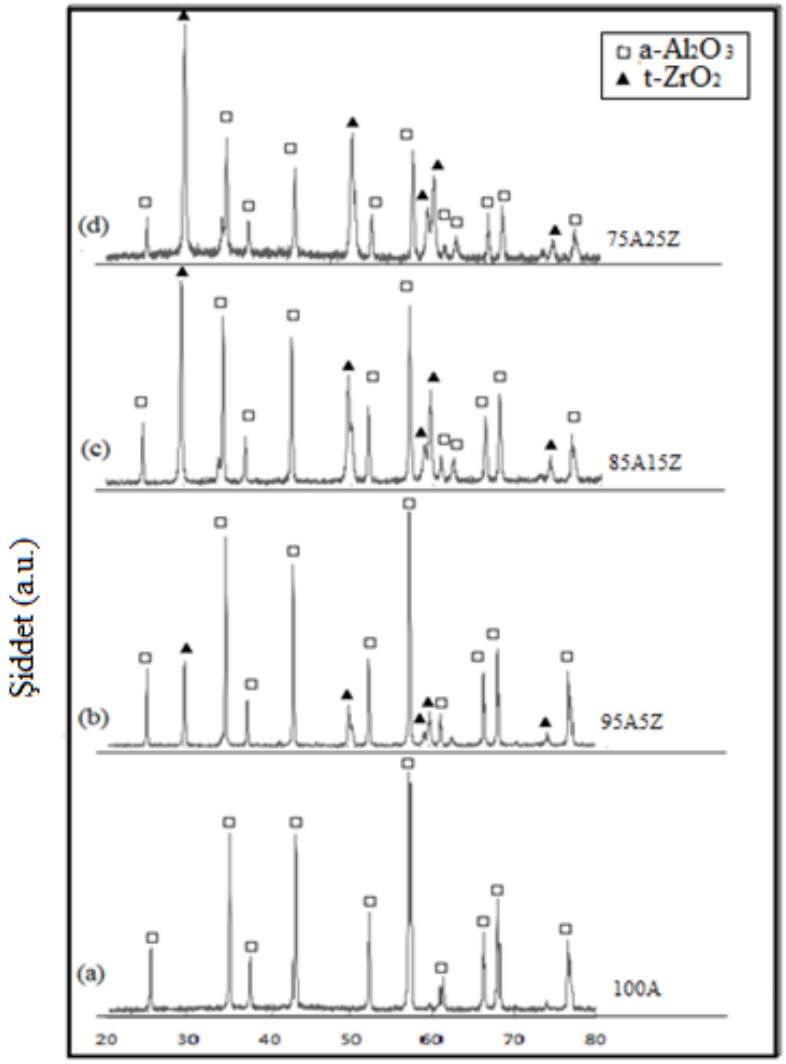


Şekil 8. 3 : CeO_2 ilavesinin 85A15Z kompozitlerinin sinterleme sıcaklığı–yer değişimi grafiğine etkisi.

8.2 Mikroyapı karakterizasyonları

8.2.1 Faz analizleri

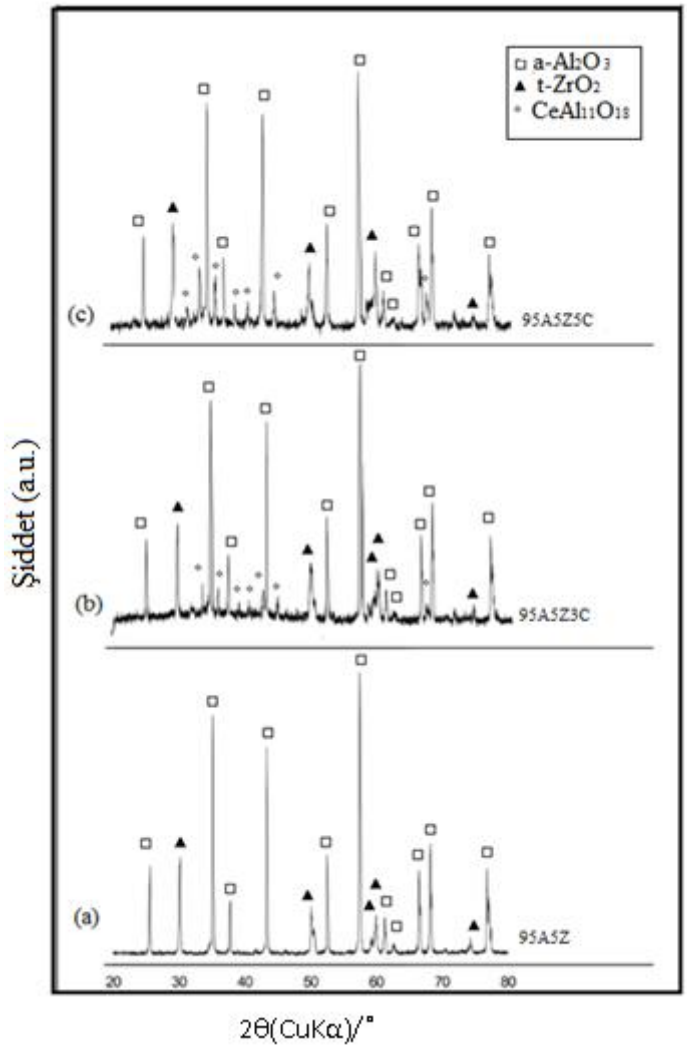
Üretilen kompozitlere ait XRD analizleri Şekil 8.4 ve Şekil 8.5'te verilmektedir. Şekil 8.6'te %5, 15 ve 25 YSZ ilave edilerek hazırlanan Al_2O_3-YSZ kompozitlerin XRD diyagramları verilmiştir. X-ışını difraksiyon (XRD) analizi sonucunda 50 mm çapında üretilen kompozit yapılarda sadece α-Al_2O_3 (JCPDS: 71-1683) ve t-ZrO_2 (JCPDS: 42-1164) fazlarının oluştuğu gözlenmiş, m-ZrO_2 fazı ve Al_2O_3-YSZ arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmediği için yeni bir faz oluşumu görülmemiştir.



Şekil 8. 4 : 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle 1350˚C'de sinterlenen Al_2O_3 ve 1400˚C'de sinterlenen Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait XRD diyagramları **(a)** 100A , **(b)** 95A5Z, **(c)** 85A15Z, **(d)** 75A25Z.

Ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 içeren Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait faz diyagramları Şekil 8.5'te verilmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda yapıda $CeAl_{11}O_{18}$ (JCPDS: 48-0055) yeni fazının oluştuğu gözlenmiştir.

French ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, Zr^{+4} iyonlarının alümina tane sınırlarında tutularak Al_2O_3'ün tane sınırlarında dislokasyon hareketliliğini azalttığı belirtilmiştir [1]. CeO_2'nin redüksiyonu ile birlikte Ce^{+4} oluşumu gözlenmiştir. Ce^{+4} ile eş değerlikli ve ortamda düşük oranlarda bulunan Zr^{+4}, CeO_2 latisine girerek yapısal kusurlar oluşturmuş, oksijen difüzyonunu arttırmıştır [24]. Bu sayede oksijen depolama kapasitesi yüksek olan CeO_2, $CeAl_{11}O_{18}$'in üç değerlikli Ce_2O_3 fazına indirgenmiştir [22]. Yer değiştiren Al^{+3} ile Ce^{+3} katyonları, yapıda Al_2O_3 ile birleşerek uzamış $CeAl_{11}O_{18}$ tanelerini oluşturmuştur [27].



Şekil 8.5 : 1400˚C'de 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenmiş %3 ve %5 CeO_2 içeren $95Al_2O_3$-5YSZ kompozitlerine ait XRD diyagramları **(a)** 95A5Z, **(b)**95A5Z3C, **(c)** 95A5Z5C.

8.2.2 Mikroyapı analizi

Spark plazma sinterleme yöntemi ile 40 MPa basınç altında ve vakum ortamında sinterlenen, 50 mm çapında 1350˚C sıcaklıklar üretilen Al_2O_3, 1400˚C sıcaklığında sinterlenen ve hacimce %5, 15 ve 25 YSZ içeren Al_2O_3-YSZ ve yapısına ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 ilave edilmesiyle üretilen Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerine ait mikroyapı analizleri, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile yapılmıştır. Elde edilen yoğunluk değerleri ve mikroyapı birbiriyle karşılaştırıldığında %100'e yakın relatif yoğunluk değerleri elde edilmiş, yoğunluk ve mikroyapı analizlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Şekil 8.6'da 40 MPa basınç altında 1350˚C de 5 dakika süresince sinterlenen Al_2O_3 ve 1400˚C'de sinterlenen hacimce %5, 15 ve 25 YSZ içeren Al_2O_3-YSZ numunelerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 8.6 (a)'da eş eksenli Al_2O_3 tanelerinin bulunduğu yapıda Al_2O_3 tane boyutunun 0,5 ve 3 μm arasında değiştiği görülmüştür.

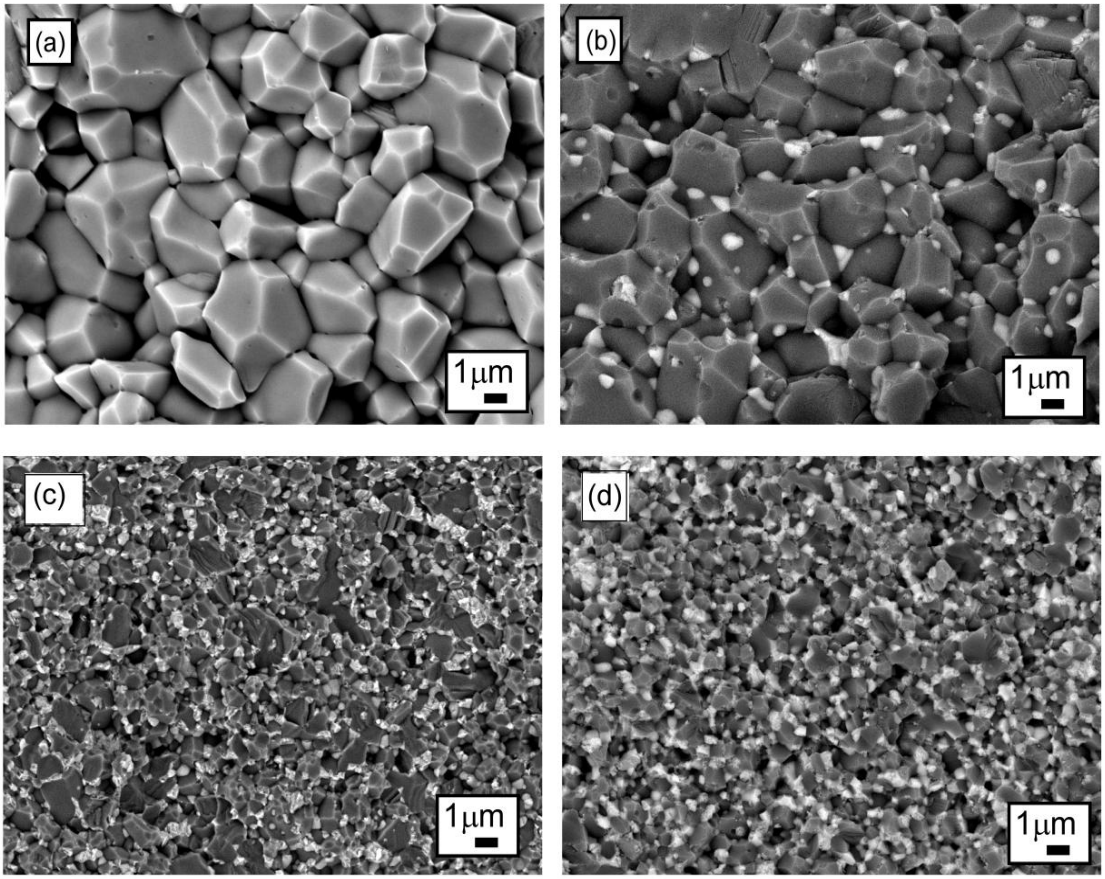
Sinterleme sonrasında 95A5Z numunesinde bulunan Al_2O_3'ün tane boyutu 0,5-2,8 μm olarak ölçülmüş, mikroyapı analizinde stabilize edilmiş zirkonya tanelerinin, küresel yapıda olduğu ve alüminanın tane sınırlarına yerleştiği görülmüştür..

Tang ve ekibi, hacimce %10 YSZ ile toklaştırılmış Al_2O_3 kompozitini 1600˚C'de 2 saat süresince açık atmosfer altında sinterleyerek üretmişlerdir. YSZ içeriği %0'dan %30'a arttırıldığında kırılma tokluğunun 4,9'dan 8,9 $MPa \cdot m^{1/2}$ 'ye yükseldiği ve bu yükselmenin, zirkonyanın dönüşüm toklaşmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Çatlağın monoklinik alümina tane sınırlarından zorlanmadan geçtiği fakat zirkonya taneleriyle karşılaştığında yön değiştirdiği ve bu sayede kırılma tokluğunun arttığı gözlenmiştir. Çatlak ilerleyişini durdurabilmek için gerekli olan ince tane boyutunun kırılma tokluğunu arttırdığı belirtilmiştir. Aynı çalışmada SEM mikroyapı görüntülerinde, küresel yapıda bulunan zirkonya partiküllerin alümina tane aralarında, özellikle alüminanın üçlü bağlantı yaptığı noktalarda (triple junction) yerleşmiş olduğu gözlenmiştir [8].

Yapılan çalışmalar literatür ile uyumlu olup, literatürde verilen zirkonyanın alüminanın üçlü birleşim noktalarında konumlanarak tane sınırlarına yerleşmesi farklı hacimlerde YSZ içeren Al_2O_3-YSZ numunelerine ait mikroyapı incelemelerinde de gözlenmiştir.

Şekil 8.6 (c)'de 40 MPa basınç altında 1400˚C'de 5 dakika süreyle sinterlenen %15 YSZ içeren 85A15Z numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Al_2O_3 tane sınırlarında dağılım gösteren YSZ'nin miktarı %5'ten %15'e artırıldığında, Al_2O_3'ün tane boyutu 0,5-2,8 μm aralığından 0,5-1,2 μm tane boyut aralığına düşüş göstermiştir.

1400˚C'de 40 MPa basınç altında 5 dakika süresince sinterlenmiş 75A25Z numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 8.6 (d)'de verilmiştir. Homojen olarak dağılmış Al_2O_3 tane boyutunun 0,4-1 μm arasında değiştiği görülmüştür.

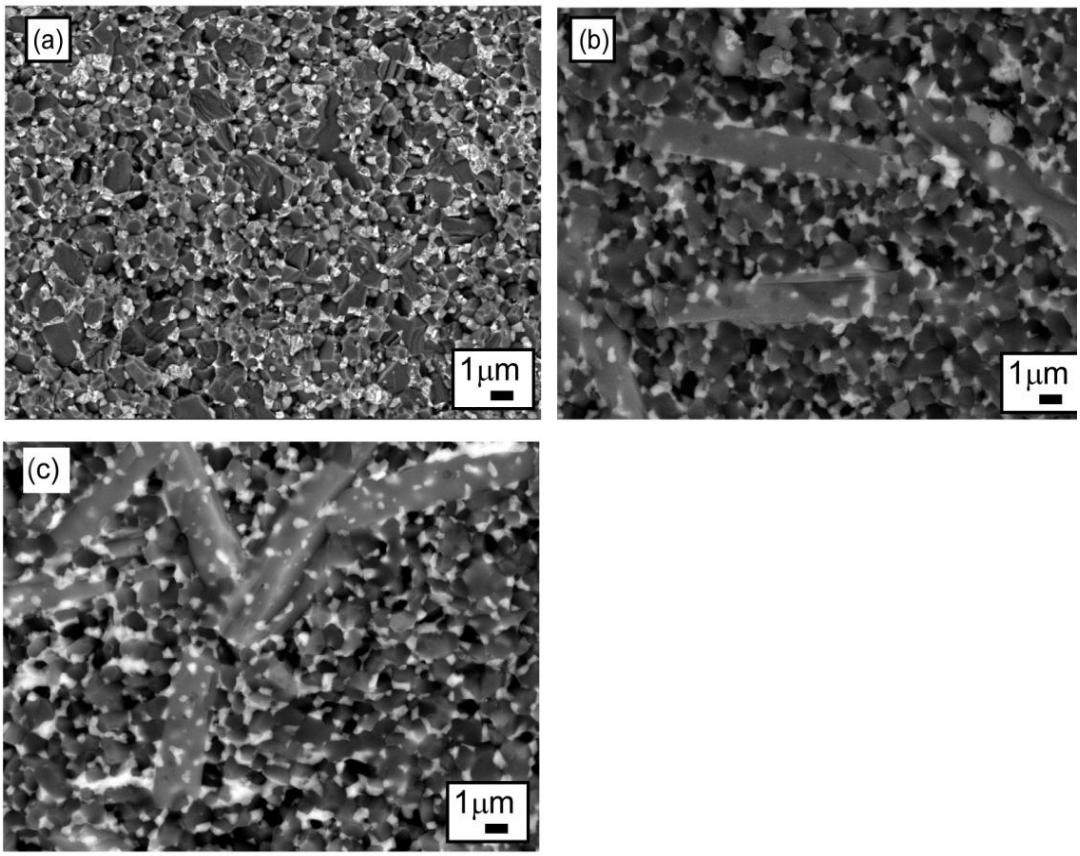


Şekil 8.6 : 40 MPa basınçta, (a) 1350˚C'de 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3 ve 1400˚C'de sinterlenen (b) 95A5Z, (c) 85A15Z ve (d) 75A25Z numunelerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

YSZ ilavesinin %5'ten %25'e çıkarılmasıyla birlikte Al_2O_3 tane boyutunun düştüğü görülmüştür. Yapılan literatür çalışmalarında, Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait sertlik değerlerinin saf alüminaya kıyaslandığında daha yüksek olduğu belirtilmiştir [17]. Sertlik değerinin saf alüminaya göre daha yüksek olması, tane sınırlarında bulunan ZrO_2'nin mikroyapısal kararlılığını koruyarak difüzyon kontrollü ara yüzey

reaksiyonlarını durdurduğu, bu nedenle taneler arasında bulunan ZrO_2 partiküllerinin tane sınırlarında hareketi önleyerek Al_2O_3 büyümesini engellenmesinden kaynaklanmıştır [19].

Ağırlıkçe %3 ve %5 CeO_2 içeren, 40 MPa basınç altında 1400˚C sıcaklıkta sinterlenen 85A15Z3C ve 85A15Z5C kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 8.7'de verilmiştir. CeO_2 ilave edilen kompozitlere yapılan mikroyapı analizlerinde uzamış seryum alüminat taneleri görülmüştür. Şekil 8.7 (b)'de 85A15Z3C numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Ağırlıkça %3 CeO_2 içeren 85A15Z3C numunesinde bulunan $CeAl_{11}O_{18}$ tane boyu 6,4-9,7 μm arasında değişirken, eni 0,9-1,2 μm arasında değişmiştir. CeO_2 oranı %3'ten %5'e çıkarıldığında 95A5Z numunesinde oluşan $CeAl_{11}O_{18}$ tanelerinin boyu 9-14 μm, eni 1,2-1,7 μm arasında değişmiştir. %5 CeO_2 içeren numunelerde oluşan seryum alüminat tanelerinin boyut aralığının %3 CeO_2 içeren numunelere oranla daha büyük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 8.7 : 40 MPa basınçta, 5 dk süreyle 1400˚C'de sinterlenen (a) 85A15Z, (b) 85A15Z3C ve (c) 85A15Z5C numunelerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

8.3 Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonları

8.3.1 Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi

40 MPa basınç altında 1350˚C de sinterlenen Al_2O_3 ve 1400˚C 5 dakika bekletilerek sinterlenen Al_2O_3-YSZ ikili ve Al_2O_3-YSZ-CeO_2 üçlü kompozit sistemlerinde sinterleme sonrasında hesaplanan yoğunluk değerleri ile birlikte hesaplanan yoğunluk ve teorik yoğunluğun kıyaslandığı relatif yoğunluk değerleri Çizelge 8.2'de verilmiştir.

Saf Al_2O_3'e %5 YSZ ilave edildiğinde relatif yoğunlukta %99,7'den %99,0'a düşüş gözlenmiştir. Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait relatif yoğunluk değerleri %99,0 ile %99,8 arasında değişmiş, en yüksek yoğunluk 85A15Z numunesinden elde edilmiştir (%99,8).

Ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 içeren 95A5Z bileşimine ait relatif yoğunluk değerleri sırasıyla %99,1 ve %99,2 olarak ölçülmüştür. Artan CeO_2 miktarıyla birlikte 95A5Z numunesine oranla relatif yoğunlukta artış gözlenmiştir.

Çizelge 8.2: Teorik yoğunluk ve sinterleme sonrasında ölçülen relatif yoğunluk değerleri.

Bileşim	**Hesaplanan Yoğunluk (g/cm^3)**	**Teorik Yoğunluk (g/cm^3)**	**Relatif Yoğunluk (%)**
100A	3,96	3,97	99,7
95A5Z	4,03	4,07	99,0
95A5Z3C	4,07	4,12	99,1
95A5Z5C	4,12	4,16	99,2
85A15Z	4,27	4,28	99,8
85A15Z3C	4,32	4,34	99,7
85A15Z5C	4,31	4,37	98,5
75A25Z	4,45	4,49	99,0
75A25Z3C	4,50	4,54	99,2
75A25Z5C	4,53	4,57	99,2

85A15Z bileşimine %3 CeO_2 ilave edildiğinde relatif yoğunluk %99,7 olarak bulunmuştur. 85A15Z bileşimine eklenen CeO_2 oranı ağırlıkça %3'ten %5'e çıkarıldığında relatif yoğunluk %98,5'e düşüş göstermiştir.

Mangalaraja ve ekibi hacimce %10 YSZ ile toklaştırılmış Al_2O_3 numunelerine hacimce %1 ile 5 arasında değişen oranlarda CeO_2 ilave ederek 1560^oC sıcaklıkta sinterlemişlerdir. Artan CeO_2 ilavesi ile teorik ve gerçek yoğunluğun düştüğünü, porozite miktarının ise CeO_2 içeriğinin %1'de %5'e artışıyla birlikte %5,6'dan %7,5'e arttığını belirtmişlerdir.

8.3.2 Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu

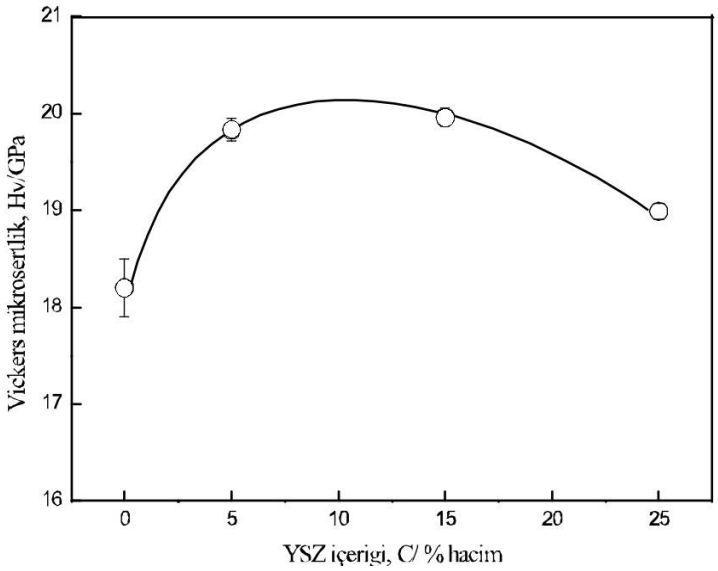
Spark plazma sinterleme yöntemi ile 1350˚C ve 1400˚C sıcaklıkta 40MPa basınç altında, vakum ortamında 5 dakika süreyle sinterlenmiş 50 mm çapında üretilen Al_2O_3, %5, 15 ve 25 YSZ içeren Al_2O_3-YSZ kompozitleri ve Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 ilave edilerek hazırlanan Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 8.3'te verilmiştir. Bu çizelgeye göre, Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik değerlerinin Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 8.3: Üretilen kompozit malzemelerin vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Bileşim	**Sertlik (GPa)**	**Kırılma Tokluğu ($MPa \cdot m^{1/2}$)**
100A	18,2 ± 0,3	2,8 ± 0,1
95A5Z	19,8 ± 0,1	3,1 ± 0,1
95A5Z3C	18,7 ± 0,2	2,9 ± 0,1
95A5Z5C	18,3 ± 0,1	2,8 ± 0,1
85A15Z	20,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1
85A15Z3C	18,9 ± 0,2	3,7 ± 0,1
85A15Z5C	17,4 ± 0,1	3,6 ± 0,1
75A25Z	19,0 ± 0,1	4,1 ± 0,1
75A25Z3C	18,3 ± 0,2	3,9 ± 0,1
75A25Z5C	16,3 ± 0,1	3,7 ± 0,1

Al_2O_3-YSZ kompozitlerinde hacimce %5, 15 ve 25 oranlarında YSZ eklenmiş ve Al_2O_3-YSZ numunelerine ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür (Şekil 8.8). YSZ oranının %5'ten %15'e artmasıyla birlikte sertlikte (19,8'den 20GPa'ya) ve kırılma tokluğunda (3,0'dan 4,0 MPa·$m^{1/2}$'ya) artış gözlenmiştir. YSZ oranı %15'ten %25'e çıkarıldığında sertlikte azalma (20'den 19 GPa'ya) gözlenmiş, kırılma tokluğunda (4'ten 4,1 MPa·$m^{1/2}$'ye) artma görülmüştür. CeO_2 içermeyen Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait en yüksek sertlik 20,0 GPa 85A15Z bileşiminden, en yüksek kırılma tokluğu ise 4,1 MPa·$m^{1/2}$ 75A25Z numunesinden elde edilmiştir.

Saf Al_2O_3'e %5 YSZ ilave edildikten sonra 18,2 GPa olarak ölçülen sertliğin 19,9 GPa'ya çıkarak sertlikte %9,3'lük bir artış göstermesinin literatür ve mikroyapı çalışmalarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Sertlik artışının, YSZ'nin tane sınırlarında kalarak, Al_2O_3 tanelerinin büyümesini engellenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

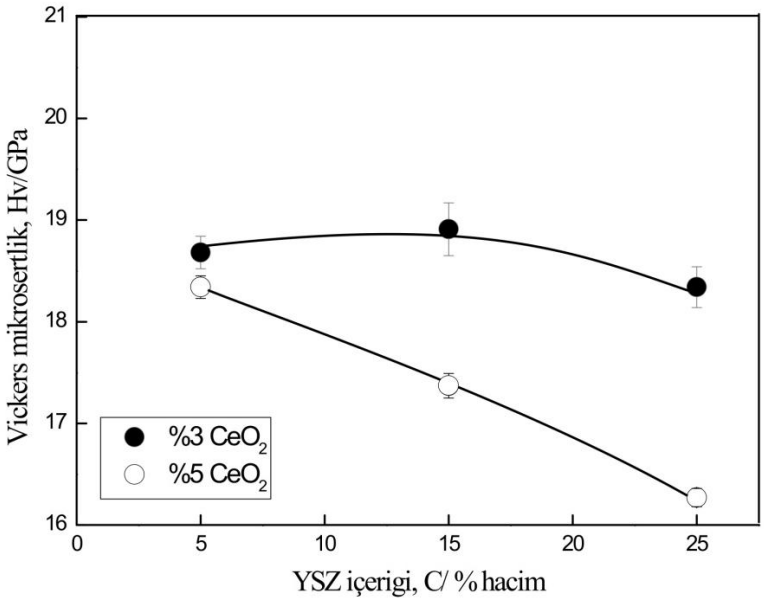


Şekil 8.8: 40 MPa basınçta 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3 ve Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik değerleri.

Şekil 8.9' da %5, 15 ve 25 YSZ içeren Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 ilave edilerek üretilen Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik değerleri verilmiştir.

95A5Z bileşimindeki kompozite %3 CeO_2 ilave edildiğinde sertlik 19,8 GPa'dan 18,7 GPa'ya düşmüştür. 95A5Z kompozitine % 5 CeO_2 ilave edildiğinde sertlik 18,3 GPa olarak ölçülmüştür.

85A5Z numunesine %3 CeO_2 katıldığında sertlik 20,0 GPa'dan 18,9 GPa'ya düşmüştür. İhtiva eden CeO_2 miktarı %3'ten %5'e çıkarıldığında sertlik 17,4 GPa olarak belirlenmiştir. Al_2O_3 kompozitlerine YSZ ve ikincil faz olarak CeO_2 eklendiğinde sertlik değerlerinde düşüş gözlenmiştir.



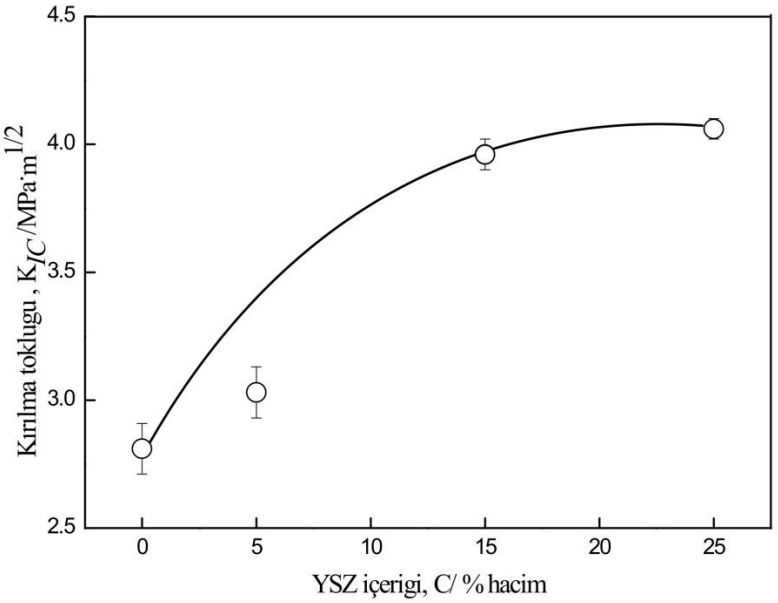
Şekil 8.9: 40 MPa basınçta 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerine ait Vickers mikrosertlik değerleri.

Huang ve ekibi yapmış oldukları çalışmada, darbeli elektrik akımı ile ürettikleri Al_2O_3 ve %6 mol CeO_2 ilaveli itriya ile stabilize edilmiş t-ZrO_2 seramik numunelerinin sertliklerinde azalma gözlemişlerdir. Sertliğin azalmanın, yapıda oluşan seryum alüminat ($CeAl_{11}O_{18}$)'tan kaynaklandığını belirtmişlerdir [27]. Deneysel çalışmalar sonucu Al_2O_3-YSZ kompozitlerine CeO_2 ilavesi ile birlikte numunelerin sertliğinde görülen azalmanın, uzamış tane yapısına sahip seryum alüminattan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 8.10'da 40 MPa basınçta 5 dakika süreyle sinterlenen Al_2O_3 ve Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri verilmiştir.

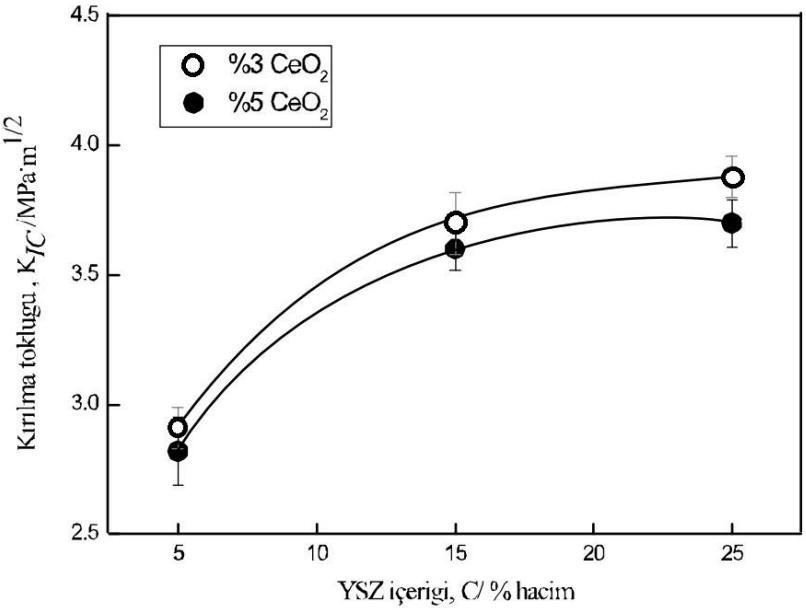
Saf Al_2O_3'e hacimce %5 YSZ ilavesiyle birlikte kırılma tokluğu değerinin 2,8'den 3,0 $MPa \cdot m^{1/2}$'ye yükseldiği gözlenmiştir. YSZ ilavesi %5'ten %25'e çıkarıldığında kırılma tokluk değeri 3,0'dan 4,1 $MPa \cdot m^{1/2}$'ye artmıştır. Bu artışın YSZ'nin gösterdiği dönüşüm toklaşmasıyla birlikte oluşturulan çatlağı saptırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuçlar literatürle uyumlu olup YSZ ilavesinin Al_2O_3 kompozitlerinde kırılma tokluğunu arttırıcı etkisi olduğu görülmüştür.

%5, 15 ve 25 YSZ içeren Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 ilave edilerek üretilen Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri Şekil 8.11'de verilmiştir.



Şekil 8.10: 40 MPa basınçta 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3 ve Al_2O_3-YSZ kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri.

%3 CeO_2 ihtiva eden 95A5Z numunesine ait kırılma tokluk değeri 2,9 MPa·m$^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. CeO_2 miktarı %3'ten %5'e çıkarıldığında 95A5Z5C numunesine ait kırılma tokluk değeri de 2,9'dan 2,8 MPa·m$^{1/2}$'a düşmüştür.



Şekil 8.11: 40 MPa basınçta 5 dk süreyle sinterlenen Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerine ait kırılma tokluğu değerleri.

CeO_2 ilavesinin 85A15Z numunesine etkilerini incelendiğinde, %3 CeO_2 içeren 85A15Z3C numunesine ait tokluk değeri 3,7 $MPa \cdot m^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. CeO_2 içeriği ağırlıkça %3'ten %5'e arttırıldığında 85A15Z5C numunesi kırılma tokluğunun (3,6 $MPa \cdot m^{1/2}$) 85A15Z3C numunesinden (3,7 $MPa \cdot m^{1/2}$) daha düşük olduğu görülmüştür.

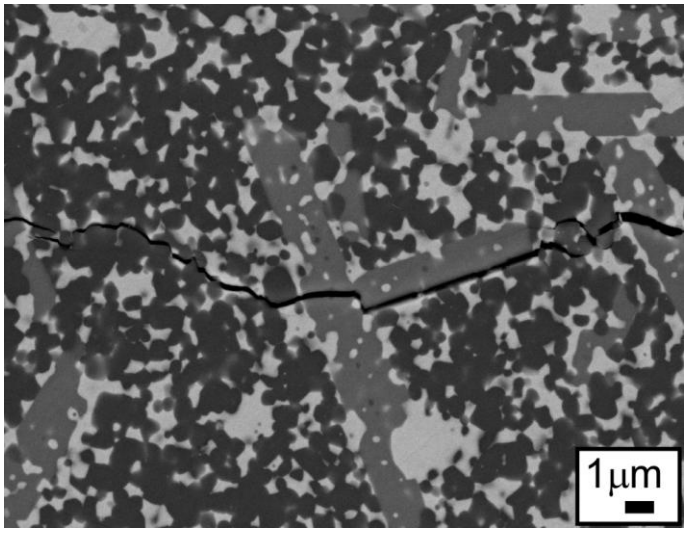
Üretilen Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozit sisteminde en yüksek tokluk değeri ağırlıkça %3 CeO_2 içeren 75A25Z3C kompozitinden elde edilmiştir (3,9 $MPa \cdot m^{1/2}$).

Al_2O_3-YSZ kompozitlerinin kırılma tokluk değerlerinin CeO_2 ilavesi ile oluşturulan Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerinden elde edilen kırılma tokluk değerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Literatür çalışmalarında Al_2O_3'e YSZ ekleyerek kontrol altına alınan dönüşüm toklaşmasının, yük altında yapıda oluşan çatlağın yönünü değiştirerek ve mikroçatlak oluşturarak kırılma tokluğunu arttırdığı belirtilmiştir [17,18]. Celli ve arkadaşları ZrO_2 içeren Al_2O_3 seramiklerini hava atmosferinde ve bileşime bağlı olarak değişen sıcaklık aralıklarında (1500-1600˚C arasında) sinterlemişlerdir. İkincil faz olarak YSZ eklediklerinde çatlak saptırmasıyla birlikte toklukta artma gözlemişlerdir. %20 YSZ içeren numuneye ait çatlak ilerlemesi incelendiğinde çatlağın tanelerin arasından geçtiği belirtilmiştir [37].

Şekil 8.12'te 1400˚C'de 5 dk süreyle sinterlenen hacimce %25 YSZ içeren bileşime ağırlıkça %5 CeO_2 ilave edilerek oluşturulan 75A25Z5C numunesine ait çatlak ilerlemesi verilmektedir. Şekil 8.12 mikroyapı görüntüsünde açık renkli bölgeler zirkonya, koyu renkli bölgeler alümina, uzamış bölgeler ise alümina latisine girerek yapının uzamasını sağlayan seryum alüminat tanelerini göstermektedir. Numunede meydana gelen çatlak, ilerlemesi sırasında uzamış tane yapısına sahip seryum alüminatlarının, Al_2O_3 ve YSZ tanelerinin içerisinden geçmiştir.

CeO_2 içeren kompozitlerden ölçülen kırılma tokluk değerleri ve oluşturulan çatlak morfolojisi incelemelerine göre Al_2O_3-YSZ-CeO_2 üçlü kompozitlerde ölçülen düşük kırılma tokluk değerlerinin, çatlağın uzamış $CeAl_{11}O_{18}$ taneleri içerisinden geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



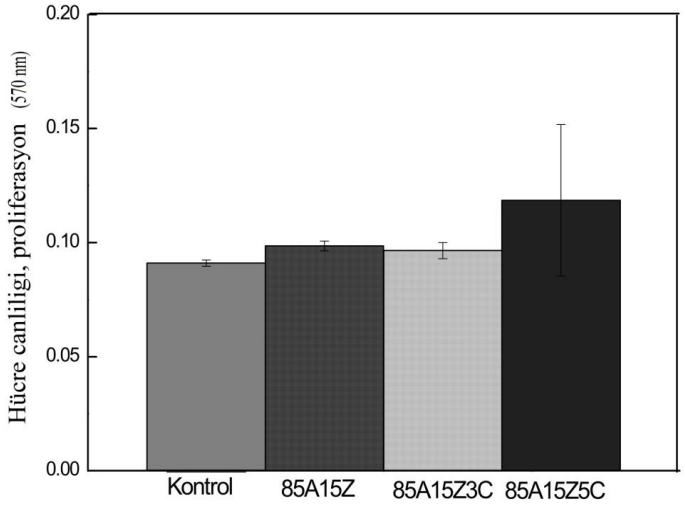
Şekil 8.12 : 40 MPa basınçta 1400˚C'de 5 dk süresince sinterlenen 75A25Z3C numunesinde meydana gelen çatlağın mikroyapı görüntüsü.

8.4 Hücre Kültürü Analizi

Hacimce %15 YSZ içeren Al_2O_3-YSZ ve ağırlıkça %3-5 CeO_2 içeren Al_2O_3-YSZ-CeO_2 kompozitlerinin bulunduğu kültür ortamında, osteoblast hücrelerinin davranışları kültür testleriyle incelenmiştir.

Osteoblast hücreleri %5 CO_2 ve nemli ortam içeren 37˚C sıcaklıkta saklanan hücre kültürü üretme kaplarına alınarak, hücrelerin üreyip üremediği kontrol edilmiştir. Hücre canlılığının ve çoğalmasının incelendiği MTT testinde, osteoblast hücreleri kuyulu plakalarda RPMI-1640 besiyerinde çözülerek çoğaltılmıştır. Hücrelerin proliferasyonu %80'e ulaştığında, kuyulu plakaların bir plakası kontrol grubu olarak boş bırakılıp diğer üç plakaya 85A15Z, 85A15Z3C ve 85A15Z5C numuneleri eklenmiştir. Dört gün bekleme süresinden sonra osteoblast hücrelerin MTT ile etkileşiminden elde edilen değerler Şekil 8.13'te görülmektedir. Kontrol grubu ve numune bulunan ortamda büyüyen osteoblast hücreleri karşılaştırılmış, hücrelerin numunelerin varlığından olumsuz etkilenmediği ve numunelerin bulunduğu kültür ortamında canlılığını sürdürdüğü görülmüştür.

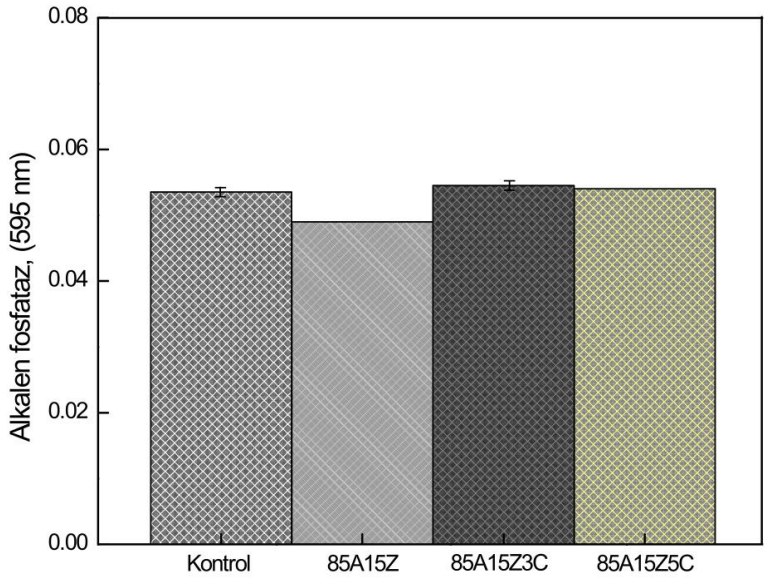
Osteoblast hücreleri alkalen fosfataz oluşturur. Alkalen fosfataz testi ile 4 gün bekleme süresinden sonra numune ortamında bulunan osteoblast hücreleri ve kontrol grubu olarak belirlenen numune içermeyen ortamda bulunan osteoblast hücreleri birbirleri ile kıyaslanarak numunelerin osteoblast hücrelerinin alkalen fosfataz enzim salgılamasına olan etkileri incelenmiştir (Şekil 8.14).



Şekil 8. 13 : 1400˚C'de 40MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen 85A15Z, 85A15Z3C ve 85A15Z5C kompozitlerine ait hücre canlılığı değişim grafiği.

Osteoblast hücrelerin alkalen fosfataz enzim aktiviteleri incelendiğinde 85A15Z, 85A15Z3C ve 85A15Z5C numuneleri arasında enzim salgılamaya devam ettiği numunelerin bu salgılamayı engellemediği görülmüştür.

CeO_2 içeren numunelerde büyüyen osteoblast hücreleri enzim aktivitelerini sürdürerek olumsuz etkilenmemiştir.



Şekil 8. 14 : 40MPa basınçta 1400˚C'de sinterlenen 85A15Z, 85A15Z3C ve 85A15Z5C numunelerinin alkalen fosfataz enzim aktiviteleri.

9. GENEL SONUÇLAR

Spark plazma sinterleme yöntemi ile 40 MPa basınç altında, vakum ortamında 1350˚C'de sinterlenerek üretilen Al_2O_3, 1400˚C'de sinterlenerek üretilen hacimce %5, 15 ve 25 YSZ içeren Al_2O_3-YSZ ve ikili bileşimlere ağırlıkça %3 ve %5 CeO_2 ilave edilerek hazırlanan Al_2O_3-YSZ-CeO_2 üçlü kompozitlerinin üretimleri sonucunda kompozitlerin densifikasyon davranışları, mikroyapıları incelenmiş ve mekanik değerleri ölçülmüştür.

Bu çalışmalar sonucunda elde edilen genel sonuçlar şu şekilde özetlenebilir.

1. Mekanik özellikler üzerinde önemli etkisi bulunan yoğunluk değerleri ölçüldüğünde Al_2O_3-YSZ ikili ve Al_2O_3-YSZ-CeO_2 üçlü kompozitlerinden ortalama %99 relatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Al_2O_3-YSZ ikili ve Al_2O_3-YSZ-CeO_2 üçlü kompozitlerde en yüksek yoğunluk 85A15Z numunesinde %99,8 olarak ölçülmüştür.
2. XRD analizi sonuçları incelendiğinde Al_2O_3-YSZ kompozitleri arasında herhangi bir reaksiyon gerçekleşmediği için yeni bir faza rastlanmamıştır. İkincil faz ilavesi olarak CeO_2 ilave edildiğinde oksijen depolama kapasitesi yüksek olan CeO_2, $CeAl_{11}O_{18}$'in Ce_2O_3 fazına indirgenerek yapıda uzamış tane yapısında bulunan seryum alüminatlar oluşturmuştur.
3. Saf Al_2O_3'e hacimce %5 YSZ ilave edildikten sonra 18,2 GPa olan sertlik 19,9 GPa'ya çıkarak artış göstermiştir. Bu artışın sebebinin YSZ'nin tane sınırlarında kalarak Al_2O_3 tanelerinin büyümesini engellenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
4. CeO_2 içermeyen Al_2O_3-YSZ kompozitleri incelendiğinde YSZ oranının %5'ten %15'e artmasıyla birlikte sertlikte ve kırılma tokluğunda artış gözlenmiştir. En yüksek sertlik 20 GPa ile 85A15Z numunesinden ölçülmüştür.
5. Al_2O_3'nın YSZ ilavesiyle birlikte kırılma tokluğu 2,8 MPa'dan 3,0 MPa'ya çıktığı ve YSZ ilavesinin Al_2O_3 kompozitlerinde kırılma tokluğunu arttırıcı etkisi olduğu görülmüştür. En yüksek kırılma tokluk değeri 4,1 $MPa \cdot m^{1/2}$

olarak 75A25Z numunesinden ölçülmüştür. Bunun sebebinin YSZ dönüşüm toklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

6. Al_2O_3-YSZ kompozitlerinin mekanik özelliklerine CeO_2'nin etkisi incelendiğinde, CeO_2 oranı %3'ten %5'e çıkarıldığında sertlikte azalma gözlenmiştir. En yüksek Vickers mikrosertlik değeri 85A15Z3C numunesinden 18,9 GPa olarak ölçülmüştür. CeO_2'nin kırılma tokluğuna etkisi incelendiğinde CeO_2 miktarı arttıkça kırılma tokluğunda azalma gözlenmiştir. Mikroyapı incelemeleri sonucunda kırılma tokluğunda meydana gelen düşüşün seryum alüminat tanelerinde sapmaya uğramadan geçen çatlak ilerleyişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
7. Hücre kültürü testlerine göre osteoblast hücreleri Al_2O_3-YSZ ve Al_2O_3-YSZ-CeO_2 numuneleri bulunan kültür ortamında büyümeye devam etmiş, olumlu veya olumsuz herhangi bir etkileşime girmediği görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] **Tai, Q., Mocellin, A. (**1999). Review: High Temperature Deformation of Al_2O_3-Based Ceramic Particle or Whisker Composites, Ceramic International, **24**, pp. 395-408.

[2] **Dudnik, E. V., Shevchenko, A. V., Ruban, A. K., Red'ko, V. P., and Lopato, L. M. (**2011). Microstructural Desing of ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3 Materials, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 49, pp. 9-10.

[3] **Kaw, A. K. (**2006). Mechanics of Composite Materials Second Edition, Taylor & Francis Group, Boca Raton.

[4] **Mazumdar, S. K. (**2002). Composite Manufacturing Materials, Product, and Process Engineering, CRC Press, USA.

[5] **Demirkesen, E. (**2009). Kompozit Malzemeler, Ders Notları, İTÜ, İstanbul.

[6] **Max, L.** (1996). Composite Materials, U.S. Army Armament Research, Development and Engineering Center, New Jersey.

[7] **Kumar, A. S., Durai, A. R., Sornakumar, T.** (2004). Development of Alumina-Ceria Ceramic Composite Tool, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, **22**, pp. 17-20.

[8] **Tang, D., Lim, H. B., Lee, K. J., Lee, C. H., Cho, W. S.** (2012)**.** Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants. 38, pp. 2429-2436

[9] **Ayaş, E. (**2003). *Al_2O_3-TiC/TiCN Kompozit Malzemelerinin Üretim Yöntemleri*, (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi.

[10] **Url-1** <*http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-8-A.pdf*>, alındığı tarih: 07.04.2012.

[11] **Southon, P.** (2000). Structural Evolution During the Preparation and Heating of Nanophase Zirconia Gels, University of Technology, Sydney.

[12] **Denry, I., Kelly, R.** (2008). State of the Art of Zirconia for Dental Applications, Dental Materials, 24, pp. 299-307.

[13] **Bocanegre-Bernal, M. H., Diaz De La Torre, S.** (2002). Rewiev Phase Transitions in Zirconium Dioxide and Related Materials for High Performance Engineering Ceramics, Journal of Materials Science, 37, pp. 4947-4971.

[14] **Özkal, B. (**2011). Yapısal Seramikler, Ders Notları, İTÜ, İstanbul.

[15] **Arın, M.** (2007). *Zirkonya Seramiklerinin ve ZrO_2-TiN Kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ.

[16] **Andrievskaya, E. R**. (2008). Phase Equilibria in The Refractory Oxide Systems of Zirconia, Hafnia And Yttria with Rare-Earth Oxides, Journal of the European Ceramic Society, **28**, 2363-2388.

[17] **Cesari, F., Esposito, L., Furgiuele, F.M., Maletta, C., Tucci, A.** (2006). Fracture toughness of alumina–zirconia composites, Ceramics International, **32**, 249-255.

[18] ASM Handbook, The Materials Information Company, Vol 21.

[19] **Chen, I. W., Xue, L. A.** (1990). Development of Superplastic Structural Ceramics, *J. Am. Ceram* SOC, **73**, 2585-2609.

[20] **Liu, G. J., Qui, H. B., Todd, R., Brook, R. J., Guo, J. K.** (1997). Processıng and Mechanical Behavior Of Al_2O_3/ZrO_2 Nanocomposıtes,Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 2, 281–288.

[21] **Yuan, Q., Duan, H.H., LI, L. L., Zhang, Y.W., Yan, C. H.** (2009). Controlled Synthesis and Assembly of Ceria-Based Nanomaterials , Journal of Colloid and Interface Science, **335**, 151-167

[22] **Damyanova, S., Perez, C. A., Scmal, M., Bueno, J. M. C**. (2002). Characterization of Ceria-Coated Alumina Carrier, Applied Catalysis A: General, **234**, 271-282

[23] **Akın, I., Göller, G.,** (2009). Effect of CeO_2 addition on Crystallization Behaviour, Bioactivity and Biocompatibility of Potassium Mica and Fluorapatite Based Glass Ceramics, Journal of the Ceramic Society of Japan, **117**, 787-792.

[24] **Benjaram, M. R., Gode, T., Katta, L.** (2011). Nanosized Unsupported and Alumina-Supported Ceria-Zirconia and Ceria-Terbia Solid Solutions for CO Oxidation, Chinese Journal of Catalysis, Vol 32, 800-806.

[25] **Andrievskaya, E. R., Samelyuk, A. V., Lopato, L. M.,** 2002. Reaction of Cerium Oxide With Zirconium and Yttrium Oxides at 1250^{o}C, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, **423**, 71-81

[26] **Hosseinpour, N., Khodadadi, A. A., Mortazavi, Y., Bazyan**, A. (2009). Nano-ceria–zirconia promoter effects on enhanced coke combustion andoxidation of CO formed in regeneration of silica–alumina coked during cracking of triisopropylbenzene, Applied Catalysis A: General, **353**, 271-281.

[27] **Huang, S. G., Vanmeen, S., Van Der Biest, O., Vleugels, J**. (2007). Influence of CeO_2 Reduction on the Microstructure and Mechanical Properties of Pulsed Electric Current Sintered Y_2O_3–CeO_2 Co-Stabilized ZrO_2 Ceramics, The American Ceramic Society, **90**, 1420-1426.

[28] **Demirkesen, E.** (2009). Üretim Yöntemleri, Ders notları, İTÜ, İstanbul.

[29] **Morita, Y., Nakata, K., Ikeuchi, K.** (2003). Wear properties of zirconia/alumina combination for joint prostheses, Wear, **254**, 147-153.

[30] **Mitra, N. K., Das, S., Maitra, S., Sengupta, U., Basamajumdar, A.** (2002). Effect of CeO_2 on the sintering behaviour of zirconia–alumina composite, Ceramics International, **28**, 827-833.

[31] **Askeland, D., R.** (2002). Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri.

[32] **German, R., M.** (2006). Detailed Linkages Of Powder Characteristics To Properties In Presssinter Processing Of Powder Metals, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Missisipi State.

[33] **Öğünç, H.** (2006). *Sıcak Presleme ile Sinterleniş a-SiC Matriksli B_4C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ.

[34] **Gençkan, H. D.** (2009). Reaktif Spark Plazma Sinterleme Yöntemi İle B_4C/SiC Kompoziti Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ.

[35] **Tokita, M.** (2001). Mechanism Of Spark Plasma Sintering, *Proceedings of the 2000 Powder Metallurgy World Congress*, Japanese Society of Powder and Powder Metallurgy, 729-32, Japan.

[36] **Akin, I.** (2010). *ZrB_2 Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu*, (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ.

[37] **Celli, A., Tucci, A., Esposito, L., Palmonari, C.** (2003). Fractal analysis of cracks in alumina–zirconia composites, Journal of the European Ceramic Society, **23**, 469-479

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad	**:** Betül Zeynep BİLGİÇ
Doğum Yeri ve Tarihi	**:** Altındağ - 15.02.1988
Adres	**:** İstanbul
E-Posta	**:** bzbilgic@gmail.com
Lisans	**:** 2005-2010, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği