

**KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE ELEKTROLİT MALZEMESİ
OLARAK KULLANILAN KÜBİK ZİRKONYUM OKSİTİN (c-ZrO_2)
DEĞİŞİK ORANLARDA METAL OKSİT KATKILARI İLE
ODA SICAKLIĞINDAKİ MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

Tuğba BOYACIOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2007

ANKARA

Tuğba BOYACIOĞLU tarafından hazırlanan KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE ELEKTROLİT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN KÜBİK ZİRKONYUM OKSİTİN (c-ZrO_2) DEĞİŞİK ORANLARDA METAL OKSİT KATKILARI İLE ODA SICAKLIĞINDAKİ MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Canan CABBAR

Üye : Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

Üye : Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR

Üye : Doç. Dr. İrfan AR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ahmet GÜRAL

Tarih : 19/07/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Tuğba BOYACIOĞLU

**KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE ELEKTROLİT MALZEMESİ
OLARAK KULLANILAN KÜBİK ZİRKONYUM OKSİTİN (c-ZrO₂)
DEĞİŞİK ORANLARDA METAL OKSİT KATKILARI İLE
ODA SICAKLIĞINDAKİ MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Tuğba BOYACIOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2007**

ÖZET

Bu çalışmada, değişik oranlarda SiO₂ ve TiO₂ katkılarının kübik zirkonyanın (c-ZrO₂) mikroyapısı ve oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri üzerine etkisi araştırıldı. Ağırlıkça %10 oranına kadar SiO₂ ve TiO₂ katkılı c-ZrO₂ numuneler 1450 °C’de basınçsız sinterlenerek üretildi. XRD sonuçları TiO₂ ilavesinin % 5’in altında olduğu durumlarda numunelerin tamamen kübik fazda olduğunu, fakat TiO₂ ilavesinin % 5’in üzerinde olması durumunda ise kübik yapının dengesizleştiği ve tetragonal zirkonyaya dönüştüğünü gösterdi. Ayrıca kübik matris içerisindeki tetragonal faz TiO₂ miktarındaki artışa bağlı olarak artmıştır. SiO₂ ilavesi kristal yapıda bir değişim meydana getirmemiştir. Ayrıca SiO₂ ile c-ZrO₂ arasında hiçbir reaksiyon fazı da gözlenmemiştir. Oda sıcaklığı mekanik özelliklerinden sertlik, kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti değerlerinin bu katkılardan nasıl etkilendiği gözlemlendi. Sertlik değerlerinde SiO₂’nin ilavesiyle azalma gözlenirken, TiO₂’nin artan oranlarda ilavesi sertliği etkilememiş ve 12 GPa civarında elde edilmiştir. Artan oranlarda SiO₂ ve TiO₂ katkısıyla Vickers sertlik ölçme tekniği ile belirlenen kırılma tokluğu değerlerinde artış gözlenmiştir. Katkısız c-ZrO₂’nin kırılma tokluk değeri 1,5 MPa.m^{1/2} iken %10 SiO₂ katkılı numunenin kırılma tokluğu 3,64 MPa.m^{1/2} ve

%10 TiO₂ katkılı c-ZrO₂ 3,3 MPa.m^{1/2} olarak elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada da SiO₂ katkısının eğilme mukavemetini önemli oranda etkilemediği gösterildi. Ancak TiO₂'nin ilavesinin eğilme mukavemetini artırdığı ve TiO₂ katkısındaki artışla eğilme mukavemetinin arttığı ve 275 MPa'dan 375 MPa'a çıktığı gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 710.1.092
Anahtar Kelimeler : Zirkonya, SiO₂, TiO₂, kırılma tokluğu, eğilme mukavemeti, sertlik
Sayfa Adedi : 105
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Süleyman TEKELİ

**IMPROVEMENT OF ROOM TEMPERATURE
MECHANICAL PROPERTIES OF VARIOUS AMOUNT OF METAL
OXIDE DOPING CUBIC ZIRCONIA (c-ZrO₂) USED AS ELECTROLYTE
MATERIAL FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS
(M.Sc. Thesis)**

Tuğba BOYACIOĞLU

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
July 2007**

ABSTRACT

In this study; the effect of various amount of SiO₂ and TiO₂ additions on room temperature mechanical properties of cubic zirconia (c-ZrO₂) was investigated. The c-ZrO₂ specimens doped up to 10 wt% SiO₂ and TiO₂ were pressureless sintered at 1450 °C. XRD results showed that when the TiO₂ amount was less than 5 wt %, the specimens were entirely in single cubic phase; further addition of TiO₂ (5 wt% or more) destabilized cubic zirconia phase and caused the formation of tetragonal phase. Also, the amount of tetragonal phase increased with increasing TiO₂ content in cubic zirconia matrix. With SiO₂ addition, there was no change in crystal structure. Also, the reaction phase between SiO₂ and c-ZrO₂ was not seen. It was observed that how these additions effected the room temperature mechanical properties of hardness, fracture toughness and flexural strength. While the hardness values decreased with SiO₂ addition, the TiO₂ addition increased the hardness reaching 12 GPa. With increasing amount of SiO₂ and TiO₂ additions, the fracture toughness values determined by Vickers hardness measurement technique increased. While the fracture toughness value of undoped c-ZrO₂ was 1,5 MPa.m^{1/2}, this value was 3,64 MPa.m^{1/2} for 10 wt% SiO₂ doped c-ZrO₂ and 3,3 MPa.m^{1/2} for 10 wt% TiO₂ c-ZrO₂. In other work, it was observed that the flexural strength was not effected by SiO₂ addition. But

the TiO₂ addition improved the flexural strength reaching the value of 375 MPa from 275 MPa.

Science Code : 710.1.092

**Key Words : Zirkonia, SiO₂, TiO₂, fracture toughness,
flexural strength, hardness**

Page Number: 105

Adviser : Prof. Dr. Süleyman TEKELİ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve bilgisini esirgemeyen, önerileri ile beni yönlendiren danışman hocam, Prof. Dr. Süleyman TEKELİ'ye ve ayrıca laboratuvar çalışmalarım esnasında değerli yardımlarını esirgemeyen sayın Yrd.Doç.Dr. Ahmet GÜRAL'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Zirkonya	4
2.1.1. Zirkonya içeren seramiklerin kullanım alanları	5
2.1.2. Zirkonya tozlarının üretimi	6
2.1.3. ZrO_2 'nin kristal yapısı	9
2.1.4. Zirkonya'nın faz dönüşümleri	11
2.1.5. Zirkonyada dönüşüm toklaşması.....	12
2.1.6. Optimum zirkonya miktarı	15
2.1.7. Zirkonya seramiklerinin iyonik iletkenliği.....	15
2.1.8. Zirkonya'nın kararlı hale getirilmesi.....	21
2.1.9. İkili denge diyagramları	30
2.2. Titanyum Oksit.....	33
2.2.1. Kullanım alanları	36

Sayfa

2.3. Silisyum Oksit	38
2.3.1. SiO ₂ 'nin polimorfları.....	39
2.3.2. Kullanım alanları.....	41
2.4. Kırılma Tokluğu	43
2.4.1. Seramik malzemelerde kırılma tokluğunun belirlenmesi	47
2.4.2. Seramiklerde toklaştırma metotları	51
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	56
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	56
3.2. Alaşım Tozlarının Hazırlanması ve Şekillendirilmesi	56
3.3. Sinterleme İşlemi ve Numune Yoğunluklarının Belirlenmesi	59
3.4. Kristal Yapı ve Kafes Parametrelerinin Belirlenmesi	60
3.5. Tane Boyutunun Belirlenmesi.....	61
3.6. Mikroyapı İncelemesi.....	61
3.7. Oda Sıcaklığı Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi	62
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	64
4.1. TiO ₂ ve SiO ₂ Katkılı c-ZrO ₂ Seramiklerde Kristal Yapı ve Kafes Parametrelerinin Belirlenmesi.....	64
4.2. TiO ₂ ve SiO ₂ Katkılı c-ZrO ₂ 'deki Mikroyapı ve Tane Boyutundaki Değişim.....	69
4.3. TiO ₂ ve SiO ₂ Katkılı c-ZrO ₂ Numunelerin Yoğunluk Değişimleri.....	77
4.4. TiO ₂ ve SiO ₂ Katkılı c- ZrO ₂ Seramiklerin Oda Sıcaklığındaki Mekanik Özellikleri	81
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	96
5.1. Sonuçlar.....	96

	Sayfa
5.2. Öneriler.....	98
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	104

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. ZrO_2 'nin fazları, yoğunlukları ve faz geçiş sıcaklıkları.....	9
Çizelge 2.2. Zirkonya'nın polimorflarına ait kafes parametreleri.....	10
Çizelge 2.3. ZrO_2 'ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları.....	22
Çizelge 2.4. Üç farklı KSZ'ye ait mekanik özellikler.....	24
Çizelge 2.5. TZP'nin özellikleri.....	26
Çizelge 2.6. Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri	30
Çizelge 2.7. Titanyum minerallerinin kafes parametreleri.....	35
Çizelge 2.8. SiO_2 'nin polimorflarına ait değerler	40
Çizelge 2.9. Seramik ve kompozitlerin oda sıcaklığında kırılma toklukları.....	46
Çizelge 3.1. c- ZrO_2 'nin kimyasal kompozisyonu	56

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. ZrO_2 fazlarına ait kristal yapıların şematik gösterilişi a) c- ZrO_2 b) t- ZrO_2 c) m- ZrO_2	10
Şekil 2.2. Tetragonal-Monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi	13
Şekil 2.3. Tetragonal-Monoklinik ZrO_2 martensitik dönüşümünün şematize edilmiş durumu	14
Şekil 2.4. Kararlı zirkonya birim hücresi	16
Şekil 2.5. ZrO_2 -kararlaştırıcı oksit sistemlerinde bileşime bağlı olarak iletkenliğin değişimi	17
Şekil 2.6. Çeşitli ZrO_2 -stabilleştirici oksit sistemleri için iyonik iletkenlik (Arrhenius) eğrileri	18
Şekil 2.7. Zirkonya elektrolit kullanılan (yakıt hidrojen veya karbon monoksit) katı oksit yakıt hücresi	20
Şekil 2.8. Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO_2 alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO_2 - metal oksit ikili faz denge diyagramı	23
Şekil 2.9. Monoklinik, kısmen kararlı ve tamamen kararlı zirkonya'nın Lineer termal genleşmesi	25
Şekil 2.10. Y_2O_3 içeriğine bağlı olarak tetragonal zirkonya kritik tane boyutu	28
Şekil 2.11. Yitria içeriğine bağlı olarak kırılma tokluğu	28
Şekil 2.12. ZrO_2 alaşımlarına ait mikro yapıların şematik olarak gösterilişi a) TSZ tipi, b) KSZ tipi, c) TZP tipi	29
Şekil 2.13. ZrO_2 - Y_2O_3 faz diyagramı	31
Şekil 2.14. ZrO_2 -MgO faz diyagramı	32
Şekil 2.15. ZrO_2 -CaO faz diyagramı	33
Şekil 2.16. Kristal kafes yapıları, a) Rutil b) Anatas	34

Şekil	Sayfa
Şekil 2.17. ZrO_2 - TiO_2 faz diyagramı	36
Şekil 2.18. SiO_2 'nin kristal yapısı ve x-y-z yönünde atomların dizilişi.....	41
Şekil 2.19. SiO_2 polimorflarının kararlılık alanları	41
Şekil 2.20. ZrO_2 - SiO_2 faz diyagramı	42
Şekil 2.21. Sertlik ölçümünde kullanılan uç ve izlerin şematik resmi, a) Vickers, b) Knoop	48
Şekil 2.22. Vickers sertlik testi ile oluşturulan sertlik izi ve çatlakların şematik resmi, a) Yarı dairesel, b) Palmqvist.....	50
Şekil 2.23. Fiber takviyeli seramik kompozitlerde çatlak köprüleşmesi	52
Şekil 2.24. Çatlak ilerlemesi ile kırılma tokluğunda meydana gelen değişim	55
Şekil 3.1. Tozların preslenmesinde kullanılan kalıpların şematik resmi, a) Pellet şeklinde numuneler için, b) Eğilme test numuneleri için.....	58
Şekil 4.1. 1450 °C'de sinterlenmiş değişik oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerinden elde edilen XRD desenleri	65
Şekil 4.2. c / a oranındaki ayrılma.....	66
Şekil 4.3. TiO_2 miktarındaki artış ile kübik zirkonyanın kafes parametresinde meydana gelen değişim	67
Şekil 4.4. Katkısız ve SiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerin XRD desenleri	68
Şekil 4.5. SiO_2 'nin c- ZrO_2 içerisindeki çözülebilirlik sınırı	69
Şekil 4.6. Tane boyutunun TiO_2 miktarı ile değişimi	72
Şekil 4.7. Tane boyutunun SiO_2 miktarı ile değişimi	77
Şekil 4.8. Nispi yoğunluğun TiO_2 miktarı ile değişimi.....	78
Şekil 4.9. Nispi yoğunluğun SiO_2 miktarı ile değişimi.....	79
Şekil 4.10. TiO_2 katkısının c- ZrO_2 numunelerinin sertliğine etkisi	82
Şekil 4.11. SiO_2 katkısının c- ZrO_2 numunelerinin sertliğine etkisi.....	82

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. TiO_2 katkısının c- ZrO_2 'nin kırılma tokluğuna etkisi	83
Şekil 4.13. c- ZrO_2 numunelerde TiO_2 miktarına bağlı olarak değişen çatlak uzunlukları	84
Şekil 4.14. SiO_2 katkısının c- ZrO_2 'nin kırılma tokluğuna etkisi	88
Şekil 4.15. c- ZrO_2 numunelerde SiO_2 miktarına bağlı olarak değişen çatlak uzunlukları	88
Şekil 4.16. TiO_2 katkısının c- ZrO_2 numunelerinin eğilme mukavemetine etkisi	95
Şekil 4.17. SiO_2 katkısının c- ZrO_2 numunelerinin eğilme mukavemetine etkisi.....	95

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Mekanik alaşımlama / karıştırma cihazı	57
Resim 3.2. Sinterleme işleminde kullanılan kutu tipi fırın	59
Resim 4.1. Değişik oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerin SEM görüntüleri a) Katkısız c- ZrO_2 , b) %1 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d) % 10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2	70
Resim 4.2. Değişik oranlarda SiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerin SEM görüntüleri a) Katkısız c- ZrO_2 , b) % 1 SiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 SiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d) % 10 SiO_2 katkılı c- ZrO_2	75
Resim 4.3. TiO_2 miktarına bağlı olarak c- ZrO_2 numunelerdeki çatlak ilerleme yolları, a) Katkısız c- ZrO_2 , b) % 1 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d) % 10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2	85
Resim 4.4. Değişik oranlarda SiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerde oluşan çatlakların SEM görüntüleri, a) Katkısız c- ZrO_2 , b) % 1 SiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 SiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d) % 10 SiO_2 katkılı c- ZrO_2	89
Resim 4.5. SiO_2 miktarına bağlı olarak c- ZrO_2 numunelerdeki çatlak ilerleme yolları a) Katkısız c- ZrO_2 , b) % 1 SiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 SiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d) % 10 SiO_2 katkılı c- ZrO_2	92

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A_i	Ekponansiyal terimi
Al_2O_3	Alümina
A°	Angstrom
C_{ij}	Elastik sabit tensörü
CaO	Kalsiyum oksit
E	Elastik modül (GPa)
GPa	Giga paskal
I_c	Kübik fazın şiddeti
I_t	Tetragonal fazın şiddeti
K_{IC}	Kırılma tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)
MPa	Mega paskal
MgO	Magnezyum oksit
M_c	Kübik fazın mol oranı
M_t	Tetragonal fazın mol oranı
μm	Mikrometre
SiO_2	Silika
T	Sıcaklık ($^\circ C$)
Y_2O_3	Yitria
ϵ^T	Dönüşüm şekil değişimi tensörü
α	Termal genleşme katsayısı ($1/^\circ C$)
ν	Poisson oranı
σ_f	Eğilme mukavemeti

Kısaltmalar	Açıklama
c-ZrO₂	Kübik Zirkonya
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
HV	Vickers Sertliği
HK	Knoop Sertliği
KSZ	Kısmen Stabilize Zirkonya
m-ZrO₂	Monoklinik Zirkonya
PZT	Kurşun Zirkon Titanat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SOFC	Katı Oksit Yakıt Hücresi (Solid Oxide Fuel Cell)
t-ZrO₂	Tetragonal Zirkonya
TSZ	Tamamen Stabilize Zirkonya
TZP	Tetragonal Zirkonya Polikristalleri
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Seramik, inorganik malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemlerle şekil verildikten sonra sertleşip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilimi ve teknolojisidir. Bu tanımlamaya çanak-çömlek, porselen, refrakter, yapı malzemeleri, aşındırıcılar, emaye ve camın yanı sıra metal olmayan manyetik malzemeler, piezoelektrik malzemeler ve son yıllarda geliştirilen mühendislik seramikleri de girmektedir [1].

Günümüzde seramik malzemelerin; yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması, kimyasal kararlılığının yüksek olması, çok sert olmaları, metallere hafif olmaları (%40 mertebesine varan), hammadde olarak bol miktarda bulunması ve genelde metallere kıyasla ucuz olması, pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması, oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması, sürtünme katsayısının düşük olması, basma dayanımının yüksek olması gibi özellikleri bu malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenlerindendir.

Bütün bu üstün özelliklere karşın, seramik malzemelerin en önemli istenmeyen özelliği gevrek karakterde olmalarıdır [2].

Seramik endüstrisinin tarihi çok eski olmakla birlikte son yıllarda pek çok yeni seramik malzemeler geliştirilmiştir. Bunlar daha yüksek sıcaklık dayanımına veya daha iyi mekanik özelliklere veya farklı elektriksel özelliklere sahiptir.

Çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılan; zirkonya esaslı seramikler mükemmel mekanik davranışları ile nano boyutlu ve kontrol edilebilen mikroyapılarından dolayı son yıllarda ilgi çeken malzemelerden biri olmuştur. Zirkonya, yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek korozyon direnci ile bilinen bir malzemedir. Ancak, zirkonya bazı mühendislik problemleri göstermektedir;

- Saf halde zirkonya öylesine gevrek ki, mühendislik malzemesi olarak kullanılması mümkün değildir. Bu durum, zirkonyada meydana gelen faz

dönüşümlerinin bir sonucudur [4-6]. Zirkonya; monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç polimorfik kristal yapısına sahiptir. Bu fazlar denge şartlarında sıcaklık ve kompozisyona bağlı olarak elde edilebilirler [2,3]. Oda sıcaklığı ile 1170 °C arasında monoklinik faz, 1170 ile 2370 °C sıcaklık aralığında tetragonal faz ve 2370 ile ergime sıcaklığı olan 2680 °C arasında kübik faz kararludur. Soğuma sırasında tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm, bir hacim artışı ile birlikte meydana gelir (ısıtma sırasında tersi). Bu hacim artışı % 3-5 mertebesinde olmakta ve zirkonyada çok sayıda mikroçatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu malzemenin tokluğu, onun mühendislik malzemesi olarak kullanılmasına izin vermeyecek kadar düşüktür. Fakat bazı işlemlerle (bileşim ve ısı) tetragonalinden monoklinik faza dönüşüm kontrol edilebilmekte, bu surette gerçekten yüksek tokluklu (seramikler için çok yüksek) bir malzeme üretimi mümkün olabilmektedir.

- Zirkonya radyoaktif bir malzemedir. α radyasyonu yüksek iyonizasyon etkisinden dolayı canlı dokulara zarar verebilir. Ancak zirkonyada gözlenen α -radyasyonu aktivitesinin düşük seviyelerde olduğu belirtilmektedir. Bununla beraber; zirkonyanın radyoaktifliğinin uzun süreli etkileri hakkında hiçbir kesin bulgu ortaya konulmuş değildir.

- Zirkonya sulu ortamlara duyarlıdır ve nemli ortamlarda yüzeyi bozulmaktadır.

Bu nedenlerle zirkonyanın kompozit malzeme olarak kullanılması daha uygun görülmektedir [4-6]. Bu amaçla; kübik zirkonyanın oda sıcaklığında kararlı olabilmesi için; MgO, CaO, CeO₂ ve Y₂O₃ gibi metal oksitler ile katı çözelti oluşturması gerekir. Bu oksitlerin ilavesi aynı zamanda kübik zirkonyayı daha düşük sıcaklıklarda da kararlı yapılabilir [2,3].

Yitria ile stabilize edilmiş kübik zirkonya (c-ZrO₂) yüksek oksijen iyonik iletkenliğine ve değişik sıcaklık ve oksijen kısmi basınçlarında yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması nedeniyle oksijen sensörü, ısı bariyeri ve katı oksit yakıt hücresinde (SOFC) katı elektrolit malzemesi olarak yaygınca kullanılır. Bu

uygulamalarda yüksek iletkenlikle birlikte daha iyi mekaniksel, kimyasal ve elektriksel kararlılıkta istenir. Fakat katı oksit yakıt hücrelerinin ~ 1000 °C gibi yüksek çalışma sıcaklıklarına gereksinimlerinden dolayı daha düşük çalışma verimliliği ortaya çıkar. Ayrıca kübik zirkonyanın düşük mekaniksel dayanımı yüksek sıcaklıklarda uzun süreli bekleme ile de meydana gelir. Buda bu malzemenin katı elektrolit olarak kullanılmasını sınırlar. Bu şartlarda çalışan kübik zirkonya ısı ile ortaya çıkan gerilmeler, çalışma sırasında oluşan mekanik gerilmeler ve aşırı tane büyümesinden dolayı kolayca kırılırlar [7]. Kübik zirkonya büyük tane boyutuna ve yüksek tane büyüme hızına sahip olmasından dolayı, katı elektrolitlerdeki mekaniksel özelliklerin iyileştirilmesi gerekmektedir [8]. Kübik zirkonyanın mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi ve aşırı tane büyümesini engellemek için bir çok yaklaşım önerilmiştir [9]. Bunlardan en yaygını kübik zirkonyayı değişik metal oksitler ile katkılamaktır. Böylece matris ve ikinci faz partikülleri arasındaki kafes parametresi ve ısı genleşme katsayısı farklılığı tane büyümesini engeller ve oda sıcaklığı mekanik özelliklerini artırır.

Bu çalışmada; elektrolit malzemesi olarak yaygınca kullanılan yitria ile dengelenmiş kübik zirkonya ya (c-ZrO₂) kompozit yaklaşım uygulanarak; ağırlıkça % 1, % 5 ve % 10 oranlarında TiO₂ ve SiO₂ ilave edilerek oluşabilecek muhtemel faz dönüşümleri, mikroyapı özellikleri ve oda sıcaklığı mekanik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Zirkonya

Zirkonya, yer kabuğunda ağırlıkça % 0,02 - 0,03 oranında olup Cu, Ni, Pb ve Zn gibi metallere daha bol miktarda bulunur [1]. Zirkonya mineralleri, daima % 0,5-2,0 arasında hafniyum (Hf) içerirler. Zirkonya en az 37 değişik mineral içinde bulunmasına rağmen ticari önemi olan mineralleri şunlardır;

- a. Baddeleyit (ZrO_2): % 90-93 arasında ZrO_2 içeren bir zirkonyum mineralidir.
- b. Zirkon ($ZrSiO_4$): Teorik olarak % 67,2 ZrO_2 ve % 32,8 SiO_2 içeren bir orta silikattır [10].

Zirkonya (ZrO_2), 1789 yılında Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth tarafından bazı değerli taşların ısıtılmasından sonra elde edilen reaksiyon ürününde bulunmuştur ve uzun yıllar nadir toprak oksitleri ile karıştırılarak seramikler için pigment olarak kullanılmıştır [6].

Zirkonya, 1727 °C'nin altındaki sıcaklıklarda Zr'nin kimyasal olarak kararlı olan tek oksitidir. Daha yüksek sıcaklıklarda ZrO_2 'nin bir kısmı ZrO 'ya dönüşür ve oksijen açığa çıkar. ZrO_2 yüksek ergime noktasına (2680 ± 15 °C), yüksek kırılma indisine, düşük termal iletkenliğe, yüksek elektriksel direnç ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olan bir bileşiktir. Zirkonya, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal formda bulunur. Zirkonya'nın oda sıcaklığındaki tabii formu monoklinik formdur ve 1170 °C'ye kadar kararlıdır. 2370 °C'ye kadar tetragonal faz kararlıdır, bu sıcaklıkta kübik yapıya dönüşüm gözlenir ve ergime sıcaklığı olan 2680 °C'a kadar kübik fazda kalır [11,12].

Zirkonya içeren seramiklerin ileri teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmelerinin nedenlerini şöyle sıralayabiliriz;

- i. Ergime sıcaklığının yüksek olması,
- ii. Asidik kimyasal maddelere ve curufa karşı direncinin yüksek olması,
- iii. Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması,
- iv. Düşük termal genleşme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması),
- v. Kırılma indisinin yüksek olması ve
- vi. Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır [1].

2.1.1. Zirkonya içeren seramiklerin kullanım alanları

Zirkonya dayanım, tokluk ve kimyasal inertlik gibi özelliklerinden dolayı günümüz ileri teknolojisinde geniş bir kullanım alanına sahip olmaktadır.

- Refrakter malzeme olarak,
- Isıtıcı eleman olarak,
- İzolasyon malzemesi olarak,
- Abrasiv kesici aletlerin üretiminde,
- Ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçalarında,
- Oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amaçlı yapılan seramik kaplamalarda,
- Seramik filtre üretiminde,
- Yakıt hücrelerinde,
- Piezoelektrik, elektrooptik devrelerde ve kapasitörlerde,
- Katı elektrolit ve oksijen sensör imalinde,
- Dizel ve ısı motorlarında.

Otomotiv endüstrisinde, piston başları ve yüzeyleri gibi motor parçalarında zirkonya kullanılması, aşınma düşük olduğu için piston ömrünü uzatmaktadır. Motor bloğunun ve pistonun zirkonya'dan yapılması % 25 mertebesinde yakıt tasarrufu sağlar ve ayrıca soğutma düzenine ihtiyaç kalmaz [13]. Gaz türbinlerinde, türbin kanatları zirkonya ile kaplanarak metal yüzeyinin fazla ısınmasına engel olunmakta ve motorun veriminde % 6-12 gibi bir artış sağlanmaktadır. Su buharından yüksek sıcaklıkta elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde zirkonya membran

kullanılmaktadır. Zirkonya'dan yapılmış ısıtıcı elementler 2000 °C'ye kadar kullanılabilir [14,15]. Tel çekme ve sıcak ekstrüzyon kalıplarında ve conta olarak valflerde kullanıldığı gibi ticari olarak zirkonya pompa imalinde de kullanılmaktadır [16].

Zirkonya'nın elektriksel özelliği nedeniyle bir başka kullanım alanı oksijen sensörleridir. Egzoz gazlarındaki çok az miktarda mevcut olan oksijenin kısmi basıncını ölçerek iyi bir yanma sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, ısıtma işlemi fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının tayininde zirkonya'dan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır [17].

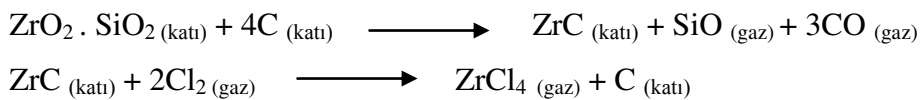
2.1.2. Zirkonya tozlarının üretimi

Zirkonya (ZrO_2) tozları, zirkon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$)'dan üretilir. Zirkonya'yı, zirkondan üretebilmek için silis ile zirkonya'yı birbirinden ayırmak gerekir. Bunu sağlamak için üç ayrı yöntem geliştirilmiştir. Bunlar;

1. Klorlayıcı ve termal ayrışma yöntemi
2. Alkali oksit ayrışması yöntemi
3. Fluosilikat eritme yöntemi

Klorlayıcı ve termal ayrışma yöntemi

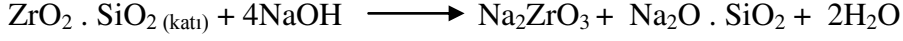
Grafit kaplı bir ark fırınında 1833 °C'de zirkon, karbon ile reaksiyona sokulur. 1800 °C'de uçucu SiO_2 uzaklaştırılıp; 500 °C'de Cl_2 (klor) ile reaksiyondan sonra $ZrCl_4$ elde edilir.



Bu reaksiyonlar zirkon ve karbon karışımının 1200 °C'de klorlanmasıyla tek kademede elde edilir.

Alkali oksit ayrışması yöntemi

550 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda zirkon kumu ile çok ince öğütülerek eritilmiş NaOH karışımı hızlı bir şekilde reaksiyona sokulur.



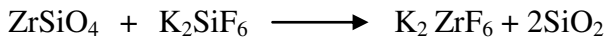
Elde edilen kalıntı, su ile muamele edilerek reaksiyona girmeyen NaOH ile Na_2SiO_3 çözülerek uzaklaştırılır. Bu işlem sırasında Na_2ZrO_3 de ZrO_2 'ye dönüşür. Su ile muamele işleminin ardından elde edilen kalıntı asit ile liç (muamele) yapılır.



H_2SO_4 asit liçi ile elde edilen çözeltiyi, bu kez NH_3 ile liç edilerek $\text{Zr}(\text{OH})_4$ çöktürülür ve 850 °C'de kalsine edilip ZrO_2 elde edilir.

Fluosilikat ergitme yöntemi

Bu proseste, zirkon 200 mesh'in altında öğütüldükten sonra K_2SiF_6 ve KCl ile iyice karıştırılır, karışım 650 - 700 °C'de sinterlenmeye tabi tutulur.



Daha sonra % 1'lik HCl ile 85-90 °C'de liç (muamele) yapılır. K_2ZrF_6 50-60 °C'de saf su ile çözülür ve NH_3 ile $\text{Zr}(\text{OH})_4$ çöktürülür. Sonra 850 °C'de kalsine edilerek ZrO_2 elde edilir [18].

Zirkonya tozlarının yaş kimya yöntemiyle hazırlanması

Homojenliği ve sinterlemeyi artırmak için seramik tozlarının yaş kimya yöntemi ile üretilmesi uygundur. Sinterlemede, toz boyutundan ziyade, yapıda yer alan topraklar yoğunlaştırmayı olumsuz yönde etkilenmektedir. Topaklaşma toz hazırlamanın erken

safhalarında oluşmakta ve kurutma, kalsinasyon gibi ısı işlem prosesleri sonucunda durumlarını daha da pekiştirerek yapıda toz boyutundan daha küçük boyutlarda porozite oluşmasına sebep olmaktadır.

ZrO₂ tozlarının yaş kimya yöntemiyle hazırlanması ile ilgili literatürde değişik yöntemler yer almaktadır. Bunlar;

1. Sıcak kerosen sentezi
2. Sitrat sentezi
3. Sol-jel mikro küre sentezi
4. Peroksit sentezi
5. Aseton-toluen sentezi
6. Alkoksit sentezi
7. Klorür sentezidir.

Sıcak kerosen sentezinde %17 Y₂O₃ içeren ZrO₂ elde edilir. Zr(SiO₄)₂ · 4H₂O ile Y(NO₃)₃ kerosende emülsiyon haline getirilir, bu emülsiyon 170 °C’de sıcak kerosene ilave edilir, su ayrılır kurutulur. 600 °C’de O₂ ile kalsine edilir.

Sitrat sentezinde ise ZrOCl₂ · 8H₂O, HNO₃’de çözülür ve buna Y₂O₃ ilave edildikten sonra NH₃ ile çöktürülüp filtre edilir, yeniden nitrik asit ve NH₃ ilavesi yapılır. İşlem sonunda sitrik asit ilave edilip kompleks bir yapı elde edilir. Suyu uçurulan kalıntının 650 °C’de kalsine edilmesiyle zirkonya tozu elde edilmiş olur.

Sol-jel tekniği ile üretim çeşitli şekillerde yapılabilir. Yöntemin esası çözeltiden veya kollodial süspansiyondan partiküllerin büyütülmesinden ibarettir. Kollodial süspansiyon metalik asitleri veya klorürleri ve metal alkoksitleri içerir. Bu yöntemle üretilen tozların boyutu 1 - 20 mikron mertebesindedir.

Peroksit sentezinde Y(NO₃) ve ZrOCl₂ çözeltisi hidrojen peroksit katılır. Daha sonra bu karışım amonyak çözeltisine ilave edilip pH 8,5 - 9,5 arasına getirilir. Çökelti filtre edilip 600 °C’de kalsine edilir.

Aseton-toluen sentezinde HNO_3 içerisindeki metal çözeltisi NH_3 ile çöktürülür. Asetonla çalkalanır ve toluenle yıkanır. Elde edilen ürün kurutulup öğütülür ve 650 °C’de kalsine edilir.

Alkoksit sentezi de sol - jel tekniğinin daha genel bir uygulamasıdır.

Klorür sentezinde ise ZrCl_4 ve YCl_3 ’den başlayarak çökeltme yöntemi ile jel oluşturulur. Aslında bu yöntem de alkoksit yönteminin diğer bir şekli olup nihai ürünün 1180 °C’de sinterlenmesiyle % 95 ve 1220 °C’de sinterlenmesiyle de % 98 yoğunluk elde edilir [19].

2.1.3. ZrO_2 ’nin kristal yapısı

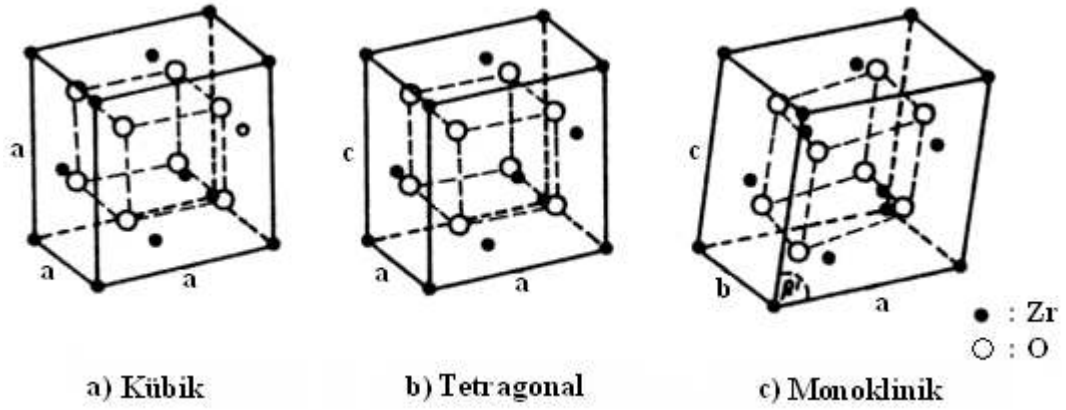
Zirkonya allotropik özellik gösteren bir seramiktir yani sıcaklık değişimi sonucu kristal kafes parametreleri değişime uğrar. Zirkonya, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunur. Çizelge 2.1’de ZrO_2 ’nin fazları, yoğunlukları ve faz geçiş sıcaklıkları verilmektedir.

Çizelge 2.1. ZrO_2 ’nin fazları, yoğunlukları ve faz geçiş sıcaklıkları

Kristal Form	Yoğunluk gr/cm^3	Geçiş Sıcaklığı °C
Monoklinik	5,830	<1170
Tetragonal	6,100	1170 - 2370
Kübik	6,090	2370 - 2680

Kübik fazı

Kübik faz, 2370 °C’den ergime noktası 2680 °C’ye (± 15 °C) kadar kararlı olan bir fazdır. Bu faz, her bir Zr^{+2} ’ye, eşit uzaklıktaki sekiz oksijen ile koordine olan florit tipi bir kristal yapıya sahiptir ve buradaki her oksijen dört zirkonyumla tetrahedral olarak koordine olur (Şekil 2.1.a).



Şekil 2.1. ZrO₂ fazlarına ait kristal yapıların şematik gösterilişi
a) c-ZrO₂ b) t-ZrO₂ c) m-ZrO₂ [5]

Tetragonal fazı

Bu faz, 1170 °C ile 2370 °C arasında kararlıdır. Tetragonal ZrO₂ basit olarak, distorse olmuş (bozulmuş) CaF₂ yapısı şeklinde tanımlanır. Kafes sabitleri, yüzey merkezli tetragonal simetride tanımlanmıştır (Şekil 2.1.b).

Monoklinik fazı

Bu faz, 1170 °C'nin altındaki bütün sıcaklıklarda kararlıdır. Monoklinik ZrO₂'nin kristal yapısı XRD ile yapılan çalışmalar sonucu saptanmıştır [4]. Zirkonya'nın monoklinik kristal yapısı Şekil 2.1.c'de gösterilmektedir. Çizelge 2.2'de monoklinik, tetragonal ve kübik zirkonya'nın kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri görülmektedir.

Çizelge 2.2. Zirkonya'nın polimorflarına ait kafes parametreleri [4,5]

Kristal Yapı	Kafes Parametresi (Å)			Açı (β)
	a	b	c	
Monoklinik	5,156	5,191	5,304	98° 9'
Tetragonal	5,094	---	5,177	90°
Kübik	5,124	---	---	90°

Monoklinik yapıdan, tetragonal yapıya geçiş % 3 - 5 mertebesinde hacim değişikliği içerdiğinden teknolojik uygulamalarda sorun olmaktadır. Çizelge 2.2'deki değerlerden anlaşıldığı gibi kafes hacmi giderek azalmaktadır. Bu faz dönüşümü sonucu seramik malzeme genellikle parçalanmaktadır. Bu durumu önlemek ve yapıyı oda sıcaklığında kübik yapıda kararlı kılmak amacıyla zirkonyaya CaO, MgO, Y₂O₃ gibi toprak alkali ve nadir elementlerin oksitleri katılır.

Zirkonya kafesi içerisine kübik yapıyı kararlı kılmak amacı ile Ca⁺², Mg⁺² ve Y⁺³ iyonlarının girmesi, anyon boşluklarının oluşmasına neden olur. Bu ise 1000 °C civarında oksijen iyonu iletkenliği ile sonuçlanır. Bunun anlamı kübik yapıda kararlı hale getirilmiş zirkonya'nın, "katı elektrot" olarak kullanılabilmesidir [1].

2.1.4. Zirkonya'nın faz dönüşümleri

Zirkonya da meydana gelen faz dönüşümlerini şu şekilde gösterilebilir;

Monoklinik $\longleftrightarrow$ Tetragonal $\longleftrightarrow$ Kübik $\longleftrightarrow$ Sıvı

Monoklinik - tetragonal dönüşümü

Bu dönüşüm ilk olarak, yüksek sıcaklık XRD'si kullanarak 1929 yılında keşfedilmiştir. Bu tarihten sonra ve özellikle son 35 yıl içerisinde, bu önemli dönüşümün teorisini anlamak ve faz değişimiyle birlikte meydana gelen hacim değişikliğinin pratik önemi yüzünden bu konu üzerinde bir çok teknik kullanarak (DTA, X-ışını ve elektron difraksiyonu, optik ve elektron mikroskobu, elektriksel direnç, spektroskopik gibi) yoğun bir şekilde çalışılmıştır.

ZrO₂'de tetragonal $\longleftrightarrow$ monoklinik faz dönüşümü, difüzyonsuz martenzitik dönüşüm olarak tanımlanır. Atomik hareketler, atomlar arası mesafeden daha azdır ve bir kayma işlemiyle çok sayıdaki atomun beraber hareket etmesiyle meydana gelir [20]. Bu gibi bir dönüşüm, fazın kimyasal bileşiminde herhangi bir değişikliğe yol açmaz ve ayrıca başlangıç fazındaki belirli kristalografik düzlem ve yönler

dönüşümle oluşan fazda mevcuttur. Böylece bu dönüşüm, sabit düzlemiyle ve yönleriyle tanımlanabilir [21].

Yapılan araştırmalar bu dönüşümün $1174\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştiğini ve tane boyutuna bağlı olarak, ince taneli zirkonyanın iri taneliye göre daha düşük sıcaklıkta dönüşüme uğradığını bildirmektedir [22]. Soğutma sırasında tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm % 3-5'lik bir hacim artışı ile gerçekleşmektedir. Bu olayın seramik malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmede kullanılabileceğini ilk kez Garvie ve arkadaşları önermişler bu da mühendislik seramikleri alanında bir devrim olarak nitelendirilmiştir [23].

t-ZrO₂ partikül boyutu ve partiküllerin sıkıştırıldığı matris en önemli faktörlerdir. ZrO₂'de kritik bir t-ZrO₂ partikül boyutu belirlenmiştir. Partikül boyutu bu kritik değeri geçtiği zaman, sürekli olarak veya bir gerilme uygulanmasıyla tetragonal-monoklinik dönüşümü meydana gelecektir. t-ZrO₂, tek bir partikül veya kristal olarak serbest halde olabileceği gibi; çökelti dağılım fazı olarak bir matris içerisinde sıkıştırılmış halde de olabilir [24].

Tetragonal - kübik dönüşümü

2370 °C civarlarında tetragonaldan kübik forma dönüşüm, Smith ve Clin [25] tarafından belirlenmiştir. Bu dönüşüm difüzyonsuz veya martensitik bir dönüşümdür. Bu formun kristal yapısı, CaF₂ ile eş yapısal olup, diğer bir çok oksitlere (HfO₂, ThO₂...) benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik, katı çözünürlüğün olmayışı ve yüksek buhar basınçlarından dolayıdır [26].

2.1.5. Zirkonyada dönüşüm toklaşması

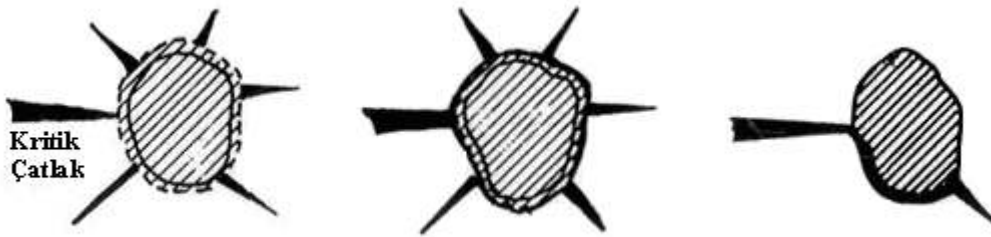
Zirkonya'nın tetragonal - monoklinik faz dönüşümü sırasında görülen % 3-5'lik hacim artışının malzemenin dayanım ve tokluğunu arttırdığı ilk kez Garvie ve arkadaşları tarafından "seramik çelik" adıyla yayınlanmıştır [23]. Bundan sonra olayın teorisini ve mekanizmasını belirlemek için pek çok çalışma yapılmıştır.

Dönüşüm toklaşması ile mekanik özelliklerin geliştirilmesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır. Bunlar;

- Mikro çatlak oluşumu ve
- Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması mekanizmalarıdır.

Mikro çatlak oluşumu yoluyla dönüşüm toklaşması

Malzeme içinde ilerleyen bir çatlağın ucunda bulunan mikro çatlaklar çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak malzemenin tokluğunu arttıırırlar. Seramik malzemelerin tokluğunu arttırmak amacıyla içinde mikro çatlaklar oluşturmanın bir yolu belli bir tane büyüklüğünün altındaki zirkonya'nın bu malzemelere katılmasıdır. Seramik bir ana faz içerisinde (kübik zirkonya gibi) dağılmış halde bulunan zirkonya taneleri dönüşüm sıcaklığının altına soğutulduğunda % 3-5'lik bir hacim artışına uğrarlar. Dönüşüme uğrayan parçacıkların etrafında oluşan teğetsel gerilimler Şekil 2.2'de görüldüğü gibi zirkonya taneleri çevresinde mikro çatlakların oluşumuna neden olur. Oluşan bu mikro çatlaklar ilerleyen bir çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak çatlağın yön değiştirmesine veya dallanmasına ve böylece seramik malzemenin tokluğunun artmasına neden olur.



Şekil 2.2. Tetragonal-Monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi [27]

Bu olayın gerçekleşmesi için zirkonya'nın tane boyutunun belli bir değerde olması gerekmektedir. Bu değer in altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise ani dönüşüme uğrayacaktır. Zirkonya'nın kritik tane büyüklüğü, ana fazın bileşimi,

enerji gerekmede, bu da malzemenin tokluğunun ve dayanımının artmasına neden olmaktadır.

Tetragonal zirkonya'nın gerilim güdümlü dönüşümü içinde tane büyüklüğünün belli bir kritik değerde olması gerekmektedir. Bu kritik büyüklüğün altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise hemen dönüşüme uğrayacaktır. Bu, zirkonya'nın kritik tane büyüklüğü, matrisin uyguladığı baskı, zirkonya'nın bileşimi (kübik fazı kararlı hale getiren oksitler gibi) ile yakından ilgilidir [28].

2.1.6. Optimum zirkonya miktarı

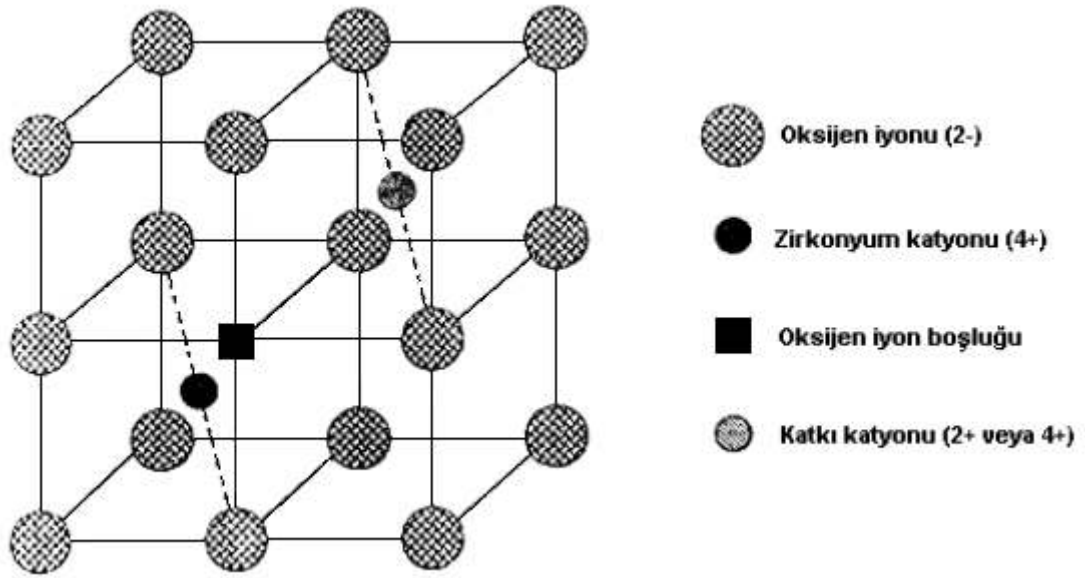
Teorik olarak, zirkonya miktarı arttıkça kırılma tokluğunun artacağı söylenebilir. Ancak geometri ve homojenlik açısından daima bir optimum miktar söz konusudur. Mekanik olarak karıştırılan yapılar için optimum miktar yaklaşık olarak %15 kadardır. Bu miktar, yaş-kimya veya füzyon-su verme tekniği ile üretilenlerle bir miktar artabilir. Optimum tokluk, yaşlanma esnasında ulaşılan çökelti boyutu ile ilgili olduğundan, çökelti miktarı birinci derecede önem taşımamaktadır [1].

2.1.7. Zirkonya seramiklerinin iyonik iletkenliği

En iyi bilinen ve en yaygın olarak kullanılan oksijen iyon iletkenleri stabilize ZrO_2 seramiklerdir. Saf zirkonya yalıtkan bir malzeme olup yüksek sıcaklığa ısıtıldığında allotropik dönüşümler gösterir ve kristal kafesinde hata yoğunluğu çok düşüktür. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olan zirkonya 1170 °C'de % 5'lik bir hacimsel küçülme ile tetragonal yapıya ve bu yapıda 2370 °C'de kübik yapıya dönüşür. Kübik yapı, zirkonya'nın ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar kararlıdır.

Zirkonya'nın katı elektrolit olarak kullanılabilmesi için Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} gibi daha düşük değerlikli oksitlerle katı eriyik oluşturması gerekmektedir ve bunlar Zr^{4+} iyonlarıyla yer alan atomlar şeklinde değişimde bulunurlar. Bu durumda zirkonya kübik yapıda kararlı (stabilize) hale gelir ve malzeme allotropik dönüşüm göstermez. Ayrıca, yapı içinde Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} gibi daha düşük değerlikte atomların yer alması

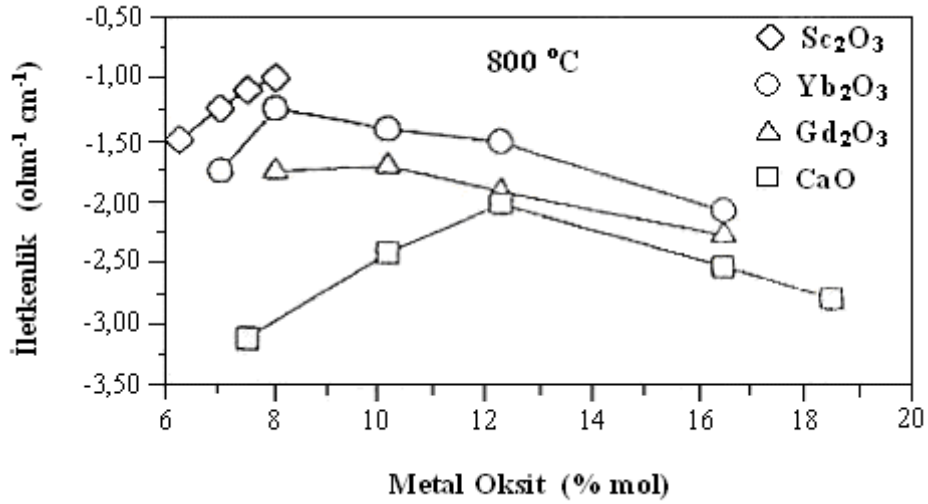
sonucunda kristalin şarj nötraliyesinin korunabilmesi için yapıda çok sayıda oksijen boşlukları (Voll) oluşturulmuş olur. Örneğin, mol'ce %20 Y_2O_3 ilave edilmiş zirkonya' da; $Zr_{0,67} Y_{0,33} O_{1,83} (Voll)_{0,17}$ kafeste olması gereken oksijen atomlarının %8,5'i kadar oksijen boşlukları, mol'ce %15 CaO ilave edilmiş zirkonya'da ise; $Zr_{0,85} Ca_{0,15} (Voll)_{0,15}$, oksijen atomlarının %7,5'i kadar oksijen boşlukları oluşur [29,30]. Bu hata yapısı malzemede oksijen iyon iletimine neden olur. Şekil 2.4'de oksijen iyon boşluğu ve kararlaştırıcı katyonu gösteren kararlı zirkonya birim hücresi görülmektedir.



Şekil 2.4. Kararlı zirkonya birim hücresi [31]

ZrO_2 kafesindeki boşlukların konsantrasyonu, ilave edilen oksit malzeme yoğunluğuna bağlı olarak % 4-8 arasında değişir. ZrO_2 'ye ilave edilen MgO, CaO, Y_2O_3 , Sc_2O_3 ve Yb_2O_3 gibi oksit seramiklerin oluşturdukları katı çözeltilerin elektrik iletkenlikleri, genellikle kimyasal bileşimin ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilir. Bir çok ZrO_2 esaslı katı elektrolit sistemde maksimum iletkenliğin, ilave edilen oksit malzeme miktarının bir fonksiyonu olarak değiştiği gözlenmiştir. Şekil 2.5'de çeşitli ZrO_2 esaslı malzeme sistemlerinin bileşime bağlı olarak iletkenlikleri verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi, her ZrO_2 - metal oksit sistemi için maksimum iletkenliğin elde edildiği bir bileşim değeri mevcuttur. Genellikle

maksimum iletkenlik değerleri, her katı elektrolit malzemenin M^{+3} iyonları için % 3,75 ve M^{+2} iyonları içinse % 6-6,5 oranında oksijen anyon boşluk konsantrasyonuna sahip olduğu bileşim değerlerine denk gelmektedir.



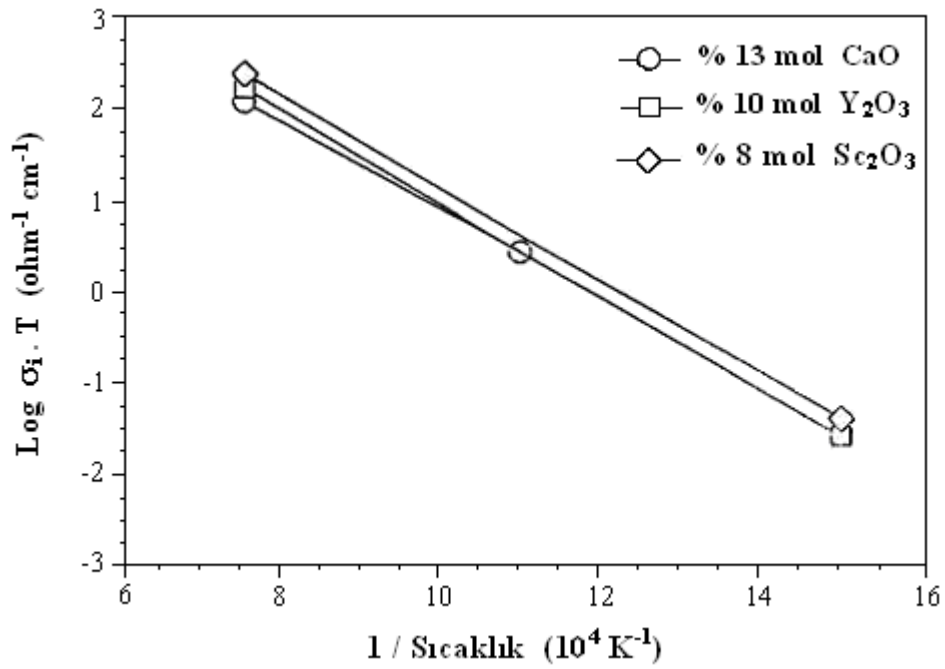
Şekil 2.5. ZrO_2 -kararlaştırıcı oksit sistemlerinde bileşime bağlı olarak iletkenliğin değişimi [32]

İletkenlik-stabilleştirici oksit yoğunluğu eğrilerindeki maksimum nokta, malzeme sisteminde florit yapıdaki kübik fazı tamamen kararlı hale getirmek için gerekli minimum metal oksit miktarı belli bir değeri geçtikten sonra iletkenlik düşmeye başlamıştır. Bu durumun nedenleri; hata çiftleri arasındaki etkileşim, boşlukların düzenli hale gelmesi ve birbirleriyle kilitlenmesidir. ZrO_2 esaslı malzeme sistemlerinde iletkenliği etkileyen bir başka parametre de, ilave edilen kararlaştırıcı oksit katyonlarının boyutudur. Zira katyon çapı, Zr^{+4} iyonun çapına yakın olan malzemeler en yüksek iletkenlik değerlerine sahiptirler. Dolayısıyla artan katyon çapıyla iletkenlikte bir düşme gözlenecektir. Çünkü daha büyük katyonlar, oksijen boşluklarının hareketini etkin bir şekilde bloke ederler. Bu açıdan bakıldığında, Şekil 2.5’de verilen iletkenlik değerleri arasındaki büyük farklılıkların nedeni daha iyi anlaşılabilir.

Çeşitli ZrO_2 - metal oksit sistemlerine ait iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.6'da verilmiştir. İyonik iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı, genellikle Arrhenius eşitliği şeklinde açıklanır;

$$\sigma_i \cdot T = A_i \cdot \exp \left[-E / (kT) \right] \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte A_i sıcaklıktan bağımsız eksponansiyal değeri, E aktivasyon enerjisini, k Boltzman sabitini ve T ise sıcaklığı göstermektedir. Şekil 2.6'da verildiği gibi, $\log \sigma_i \cdot T$ (iletkenlik)-(10⁴T) eğrisinin çizilmesiyle elde edilen düz çizginin eğimi, iyon göçü için gerekli entalpiyi verir.



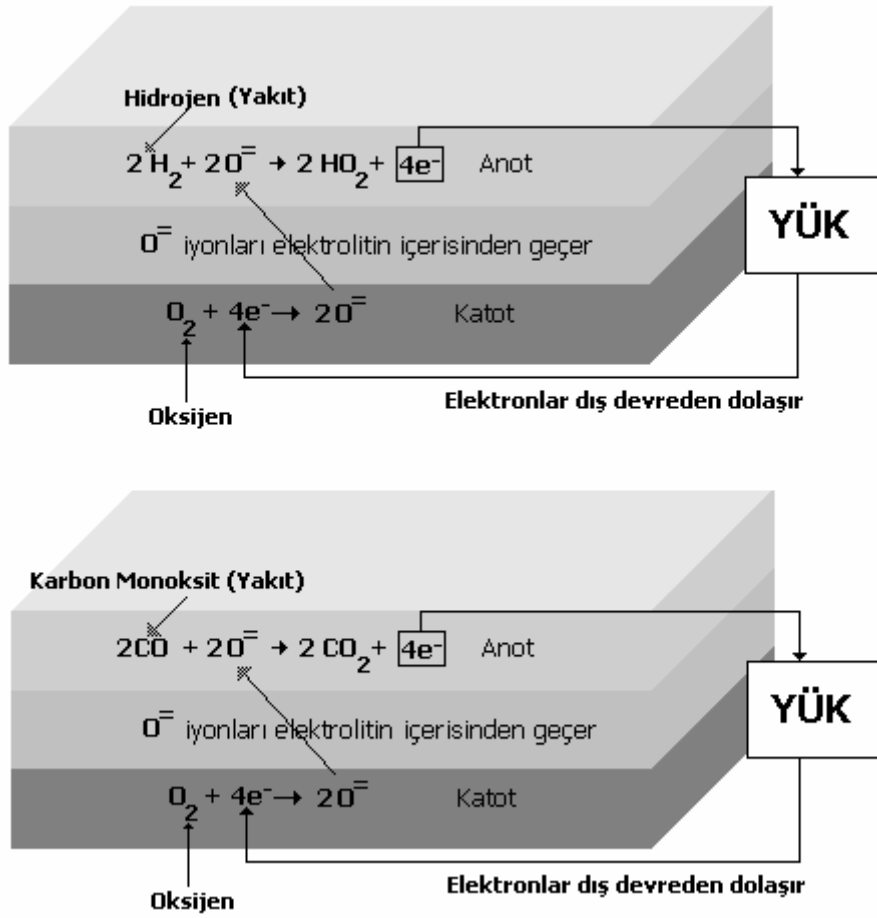
Şekil 2.6. Çeşitli ZrO_2 - stabilleştirici oksit sistemleri için iyonik iletkenlik (Arrhenius) eğrileri [33]

Katı elektrolitler, kübik yapıda olan ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 ve CeO_2 katı eriyiklerdir. Bu katı eriyiklerden herhangi birinin kullanımında, sisteme toprak alkali, nadir toprak veya Y^{+3} iyonları ilave edilerek oksijen boşluklarının oluşması sağlanır. İyi bir oksit elektrolitte aranan özellikler şunlardır;

- Yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır (elektronik iletkenlik ihmal edilecek kadar düşük olmalıdır).
- İyonik iletkenlik, yüksek sıcaklıklarda kararlı olmalıdır.
- Metalurjik uygulamalarda, ZrO_2 , HfO_2 veya ThO_2 'li problemlerin yoğunluğunun yüksek ve termal şoka dayanıklı olması gerekir.
- Gazlara karşı geçirgenliği çok düşük olmalıdır.

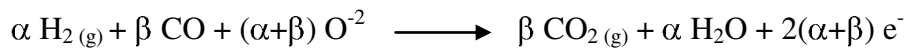
Katı elektrolitler, yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde, yanma kontrolünde ve oksijen sensör olarak tıpta ve metalurji sanayinde kullanılmaktadır [1].

Şekil 2.7'deki katı oksit yakıt pili (SOFC) membranın anotundan hidrojen veya karbon monoksit geçirilir, bu sistemin yakıcısıdır. Diğer tarafından yani katodundan ise oksijen geçirilir. Genelde yakıt hidrojen, metan gazı veya doğal gaz olabilir. Katottaki oksijen molekülü atomlarına ayrılıp her oksijen atomu iki elektron üzerine alır ve O^{2-} iyon olarak elektrolit malzemenin içinden geçip karşı tarafa geldiğinde yakıt olan hidrojenle birleşir. Hidrojenin oksijen ile birleşebilmesi için bir elektron serbest bırakması gerekir ve H^+ iyonu olur. Hidrojen ile oksijen birleştiğinde ısı ortaya çıkmadan (veya çok az ısıyla) elektrik üretilir. Çünkü biz hidrojenin verdiği elektronları dış bir elektrik devresi üzerinden oksijene iletirken bir lambayı yakabiliriz. Bu reaksiyonun atıkları su yada karbondioksittir. İkisi de çevreye son derece duyarlı atıklardır. SOFC'nin önemli avantajı çok yüksek verimle çalışıyor olmasıdır.

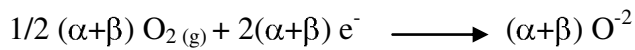


Şekil 2.7. Zirkonya elektrolit kullanılan (yakıt hidrojen veya karbon monoksit) katı oksit yakıt hücresi

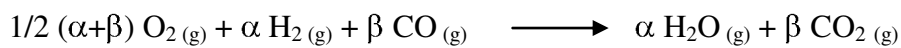
Anot reaksiyonu



Katot reaksiyonu



Hücre reaksiyonu



Bu sistem 1000 °C sıcaklıkta çalışır. Eğer bu gazlar birbirleriyle bu sıcaklıkta gaz fazda buluşurlarsa kuvvetli ekzotermik bir reaksiyon yani patlama olur. Dolayısıyla yakıt ve yakıcı gazları birbirinden yalıtılması gerekir.

2.1.8. Zirkonya'nın kararlı hale getirilmesi

Saf ZrO_2 'da 1170 °C'de meydana gelen monoklinik - tetragonal dönüşüm seramikte hacim değişmesine sebep olmaktadır. Soğuma sırasında tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçiş sonucu meydana gelen % 3-5 oranındaki hacim büyümesi, seramik içinde iç gerilmelere ve çatlamalara neden olmaktadır. Bu özellik ZrO_2 'nın saf olarak kullanımını engellemektedir. Zirkonyum dioksitin ticari olarak üretilmesi için kararlı hale getirilmesi gerekmektedir. Dengelemede, düşük sıcaklıklarda c- ZrO_2 fazı kararlı hale getirilir. Kararlaştırıcı olarak ilave edilen oksitler (MgO, CaO, Y_2O_3) t- ZrO_2 çökeltilerinin mevcut olduğu c- ZrO_2 yapısını kararlı yapılar ve kararlaştırıcı oksitlerin ilavesiyle tetragonal-monoklinik faz dönüşümünün neden olduğu hacim artışı önemli oranda azaltılır [34].

ZrO_2 'nin kararlı hale getirilmesinde sadece nadir toprak ve toprak alkali elementlerin oksitleri kullanılabilir. Çünkü ilave oksitlerin ZrO_2 ile katı çözelti oluşturması ve uygun bir atomik yarıçap değerine sahip olması gerekir ve bütün nadir toprak elementlerinin oksitleri ZrO_2 ile katı çözelti oluştururlar. Zr^{4+} iyonu ile 8'li bir koordinasyona sahip olan, iyonik yarıçapları Zr^{4+} iyonunkinden % 40 kadar küçük veya büyük olan iyonlar, ZrO_2 'yi stabilize etmektedir.

Çizelge 2.3'de ZrO_2 'ye yaygın olarak ilave edilen bazı maddelerin iyonik yarıçap değerleri verilmiştir. Çizelgeden, ZrO_2 'da mevcut HfO_2 'in niçin malzeme özelliklerini değiştirmede kolaylıkla görülebilir. Sr^{2+} gibi iyonik yarıçapı Zr^{4+} iyonun yarıçap değerinden % 40'dan fazla olan malzemeler, Zr^{4+} ile katı çözelti oluşturmazlar ve mikro yapıda tane sınırı fazı olarak bulunurlar. Nadir toprak elementlerinin oksitleri, kararlı hale getirmek için ZrO_2 'ya büyük miktarlarda katıldıkları için ekonomik açıdan pek tercih edilmezler.

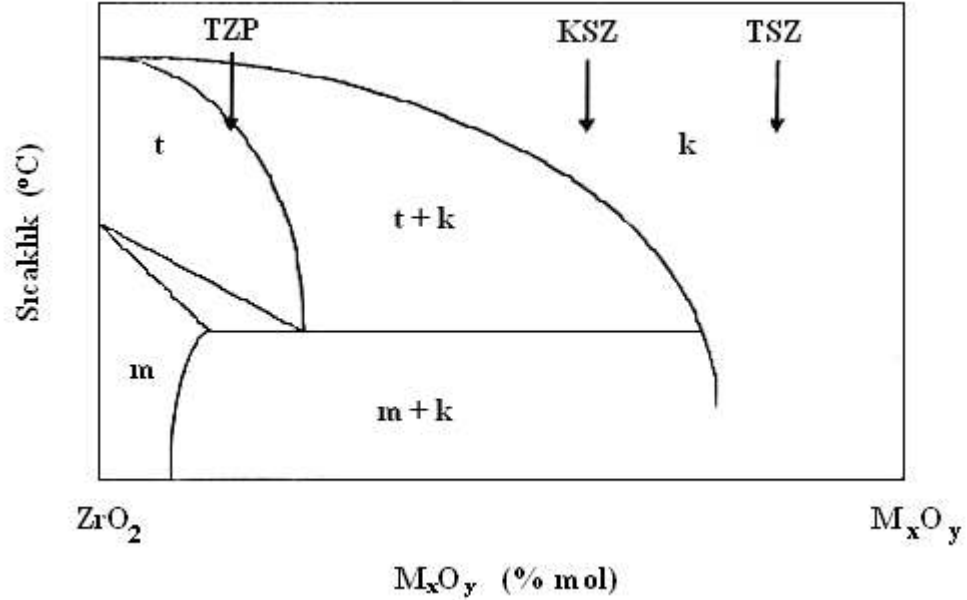
Kararlı hale getirmede Zr atomları ile kararlaştırıcı atomlar yer değiştirmektedir. Kararlaştırıcı iyonları Zr iyonlarından daha küçük yüke sahip olduklarından, oksijen iyonu örgüsünde boşluklar oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonları bu boşluklara sıçrayabilmekte ve yeni boşluklar oluşturabilmektedir. Böylece oksijen iyonu ileten katı bir elektrolit meydana gelmekte ve dolayısıyla oksijen konsantrasyonu ölçülebilmektedir.

Çizelge 2.3. ZrO_2 'ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları [4]

Element	İyonik Yarıçap (nm)	Zr^{+4} 'e göre farklılık (%)
Zr^{+4}	0,084	-
Hf^{+4}	0,083	-1
Ce^{+4}	0,097	+15
Y^{+3}	0,1019	+21
Sc^{+3}	0,087	+3,6
Yb^{+3}	0,1125	+36
Ca^{+2}	0,112	+33
Mg^{+2}	0,089	+6
Sr^{+2}	0,126	+50
Ba^{+2}	0,142	+69

c- ZrO_2 fazını kararlı hale getirmek için kullanılan alaşım oksitleri, ZrO_2 'daki faz dönüşüm sıcaklıklarında düşürücü etki yapar. Şekil 2.8'de örnek bir ZrO_2 -kararlaştırıcı oksit faz diyagramı verilmiştir. Kararlaştırıcı oksit ilave edildikçe, t- ZrO_2 ve m- ZrO_2 fazları için katı çözelti bölgeleri oluşur ve ötektoid sıcaklık düşer. Daha fazla kararlaştırıcı oksit ilave edildiğinde ise, c- ZrO_2 katı çözelti fazı oluşur ve bu faz oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda dahi kararlı halde kalır. Verilen faz

diyagramından görüldüğü üzere, tamamen stabilize edilmiş (kararlı hale getirilmiş) polikristali (TZP) başta olmak üzere, üç adet alaşımlı ZrO_2 seramiği mevcuttur.



Şekil 2.8. Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO_2 alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO_2 - metal oksit ikili faz denge diyagramı [27]

Tamamen stabilize zirkonya (TSZ)

Ön alaşımlı tozların veya toz karışımların homojen kübik bölgesinde sinterlenme süresince homojenleştirilip soğutulmasıyla üretilir. Ayrıca TSZ tipi malzemeler, ZrO_2 'ya toprak alkali element oksitlerin ilavesiyle de üretilir ve mikroyapısı Şekil 2.12.a'da verildiği gibi iri c- ZrO_2 'dan meydana gelir. Sinterleme sıcaklığı, kübik faz alanında olduğu için oldukça yüksektir. 1600-1800 °C'deki yüksek sıcaklıklarda 10-150 μm arasında iri taneler oluşur. Kübik yapılu ZrO_2 seramikler; ergimiş metallerin PO_2 ölçümünde ve katalitik konverterlerde oksijen iyon iletkeni olarak kullanılmaktadır. TSZ seramikler darbelere karşı çok hassastırlar. Dayanıklılığı ve ısı değişim dayanımı zayıftır.

Kısmen stabilize zirkonya (KSZ)

KSZ mikroyapıları özel bir sinterlenme programı gerektirmektedir. Başlangıçta, seramik homojen kübik bölgesinde yüksek bir sıcaklıkta ($>1700\text{ }^{\circ}\text{C}$) sinterlenir ve daha sonra hızlı bir şekilde soğutulur. Ötektoid üstü sıcaklıklarda kübik - tetragonal ikili faz bölgesinde kontrollü bir yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulur. KSZ’de kararlaştırıcı olarak MgO, CaO ve Y_2O_3 kullanılır. Kararlaştırıcı oksitler, monoklinik-tetragonal ve tetragonal-kübik geçiş sıcaklıklarının düşmesine neden olurlar. KSZ’nin üretilmesi için; kararlaştırıcı oksitin, tamamen kararlı hale getirmek için gerek duyulan miktardan daha az bir konsantrasyona sahip olması ve uygun bir sıcaklık ve zaman koşulunda c- ZrO_2 ’nin yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulmasını gerektirmektedir.

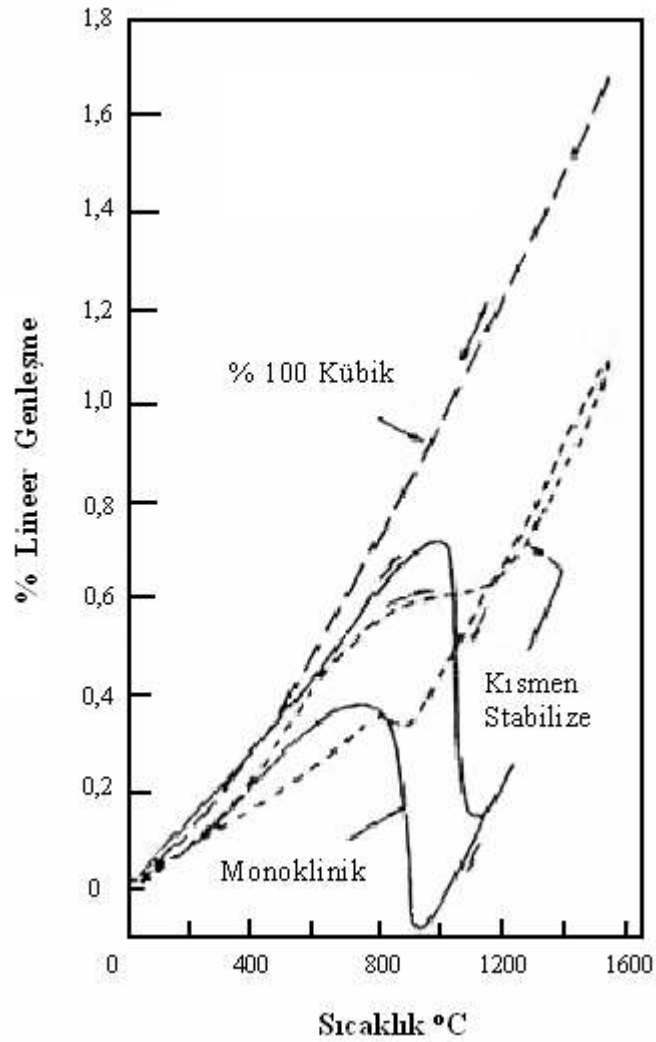
Kısmen kararlı hale getirilmiş ZrO_2 seramiğinde dayanıklılık, ısı değişim, korozyon ve aşınma dirençleri yüksek, buna karşılık ısı genleşme ve ısı iletkenlik özelliği düşüktür. Elektrik iletkenliği ise zayıftır. Çizelge 2.4’de üç farklı KSZ’ye ait mekanik özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.4. Üç farklı KSZ’ye ait mekanik özellikler

Özellik	Mg-KSZ	Ca-KSZ	Y-KSZ
Stabilleştirici oksit (ağ.%)	2,5 - 3,6	3 - 4,5	5 - 10
Sertlik (GPa)	10 - 14	14 - 17	8 - 12
Young Modülü (GPa)	170 - 210	200 - 220	180 - 220
Eğme Mukavemeti (MPa)	440 - 720	400 - 650	650 - 1000
Kırılma Tokluğu ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	6 - 20	6 - 12	6 - 8

Kararlaştırıcı oksitler, monoklinik-tetragonal ve tetragonal-kübik geçiş sıcaklıklarını düşürmekle birlikte iki fazlı bir malzemenin lineer termal genleşme katsayısının da azalmasına neden olurlar (Şekil 2.9).

Kısmen kararlı zirkonya'nın lineer termal genleşme katsayısının, saf zirkonya'dan ve tamamen kararlı zirkonya'dan daha düşük olması, kübik (kararlı) ve monoklinik (saf) zirkonya'dan daha iyi bir termal şok direncine sahip olmasına neden olur.



Şekil 2.9. Monoklinik, kısmen kararlı ve tamamen kararlı zirkonya'nın Lineer termal genleşmesi [20]

Kısmen kararlı zirkonya'nın üretiminde başlıca saf ZrO_2 ve ince boyutlu kararlaştırıcı oksit kullanılır. KSZ üretiminin ilk kademesi, aşırı doymuş bir katı çözelti oluşturan sinterleme işlemidir. Sinterleme işlemi, c- ZrO_2 faz alanında veya c- ZrO_2 + t- ZrO_2 faz sınırında gerçekleştirilir. Tane büyümesi c- ZrO_2 fazının oluşumuyla başlamaktadır. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra soğutma işlemi

uygulanır. Soğutma işlemi; c-ZrO₂ taneler içinde t-ZrO₂ çökeltilerini homojen olarak dağıtmak, c-ZrO₂ tane sınırlarında t- ZrO₂ fazının çekirdeklenmesini ve büyümesini engellemek ve oluşan çökeltilerin çoğunu oda sıcaklığında t-ZrO₂ olarak muhafaza etmek için yapılır. Soğutma işlemi, hızlı soğutma ve kontrollü yavaş soğutma olarak iki farklı şekilde uygulanabilir. 500 °C/saatlik bir soğutma hızına hızlı soğutma denir. Hızlı soğutmada, çökeltiler lens şeklindedir ve kübik matrisin {100} düzlemlerine paralel konumdadırlar. Bu soğutma hızında çökeltilerin boyutu 30-60 nm aralığında değişir. Kontrollü soğutma ise ekonomik bir yoldur. Bu soğutma işlemi sonunda elde edilen tane boyutu kritik boyutun hemen altındadır. KSZ üretiminde son kademe; soğutma sonrası c-ZrO₂ matris de oluşmuş küçük boyutlu t-ZrO₂ çökeltilerinin boyutlarını, kritik boyut değerlerine büyüten yaşlandırma ısı işlemidir. Bu işlem ötektoid üstü bir yaşlandırma sıcaklığında belli bir süre tutulmasıyla gerçekleştirilir [20].

Tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP)

TZP esaslı malzemelerde mikroyapı, ince boyutlu tetragonal tanelerden meydana gelir. Tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlıdır. Bu da TZP'ye yüksek tokluk verir ve metalografik işlemler boyunca kırılmalara karşı malzemeye direnç sağlar. Çizelge 2.5'de TZP'nin özellikleri verilmiştir. Bu tip malzemelerin üretiminde dengeleyici olarak genellikle Y₂O₃ kullanılır.

Çizelge 2.5. TZP'nin özellikleri [28]

Renk	Beyaz
Ergime Noktası	2720 °C
Kütle Yoğunluğu	6,05 g /cm ³
Termal İletkenlik	0,007 cal / cm.sn °C
Termal Genleşme Katsayısı	100 °C 8,3 x 10 ⁻⁶ / °C, 800 °C 10,5 x 10 ⁻⁶ / °C
Termal Şok Direnci	360 ΔT°C

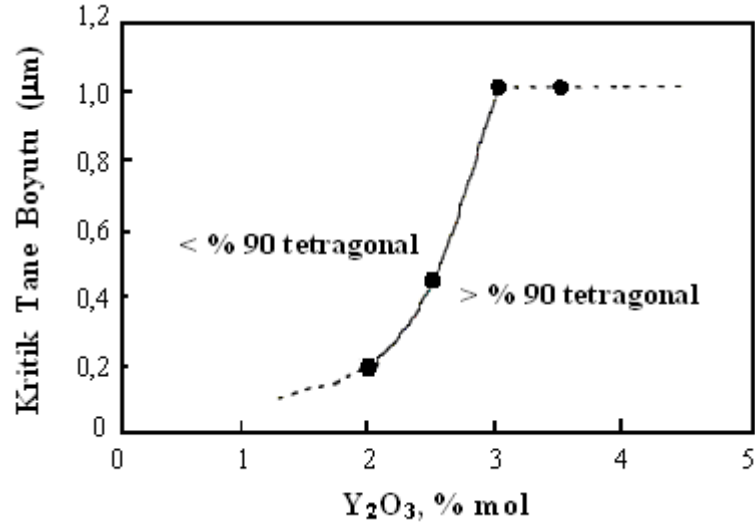
$ZrO_2 - Y_2O_3$ sisteminde oda sıcaklığında yalnızca tetragonal fazı içeren seramikleri de elde etmek mümkündür. Bunlar ince yapıları ile karakterize edilen tetragonal zirkonya polikristalleri olarak isimlendirilir. % 2-3 Y_2O_3 içeren TZP malzemeleri, yaklaşık 100 nm boyutlu tetragonal taneler içermektedir. Oda sıcaklığında t-faz oranı tanelerin boyutuna, yitria içeriğine ve matris tarafından uygulanan baskıya bağlıdır.

TZP seramiklerinin mekanik özellikleri bazı parametrelere bağlıdır. Yitria içeriğine bağlı olarak bir kritik tane boyutu oluşur (Şekil 2.10) ve bunun üzerinde taneler kendiliğinden monokliniğe dönüşür ($t \rightarrow m$). Bu dönüşüm çok ince taneli yapı ile engellenebilir. Yitria içeriğinin % 3'ün üzerine artışı ile tetragonal fazın yanında kübik faz da yer almaktadır ve kırılma tokluğu tetragonal fazın azalması ile azalan dönüşüm toklaşmasının bir sonucu olarak azalmaktadır (Şekil 2.11) [5,6].

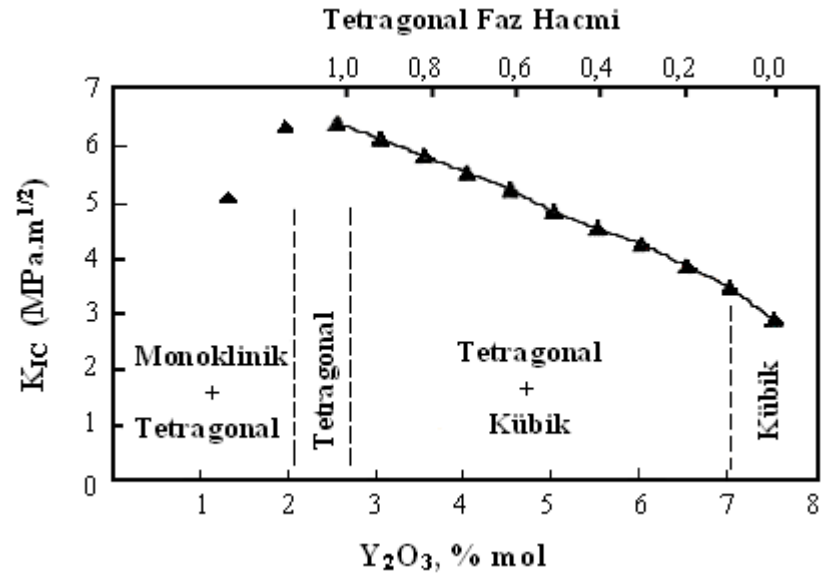
TZP parçalardan beklenen performans, yapının çalışma süresince göstereceği kararlılığına bağlıdır. TZP malzemelerin mekanik özelliklerindeki bozulma 'yaşlanma' olarak da bilinir ve yarı kararlı tetragonal fazın kendiliğinden monoklinik faza dönüşümü ile ortaya çıkar. Bu davranış 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda su buharının varlığında gelişir. TZP malzemelerde görülen yaşlanmanın temel özellikleri şöyle sıralanabilir;

- Kritik sıcaklık aralığı 200 - 300 °C'dir.
- Yaşlanmanın etkileri mukavemet, tokluk ve yoğunlukta azalma, monoklinik faz içeriğinde ise görülen artıştır.
- Mekanik özelliklerin bozulması, $t \rightarrow m$ dönüşümünden kaynaklanır ve bunun sonucu olarak mikro ve makro çatlaklar gelişir.
- $t \rightarrow m$ dönüşüm yüzeyde başlar ve kitlesel malzemenin içine doğru ilerler.
- Tane boyutundaki azalma ve/veya stabilize oksit miktarındaki artış dönüşüm hızını azaltır.
- $t \rightarrow m$ dönüşüm, su yada buhar ortamında hızlanır.

TZP malzemelerde görülen kendiliğinden oluşan $t \rightarrow m$ faz dönüşümü zirkonyum hidroksit yada yitrium hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır [6,35,36].



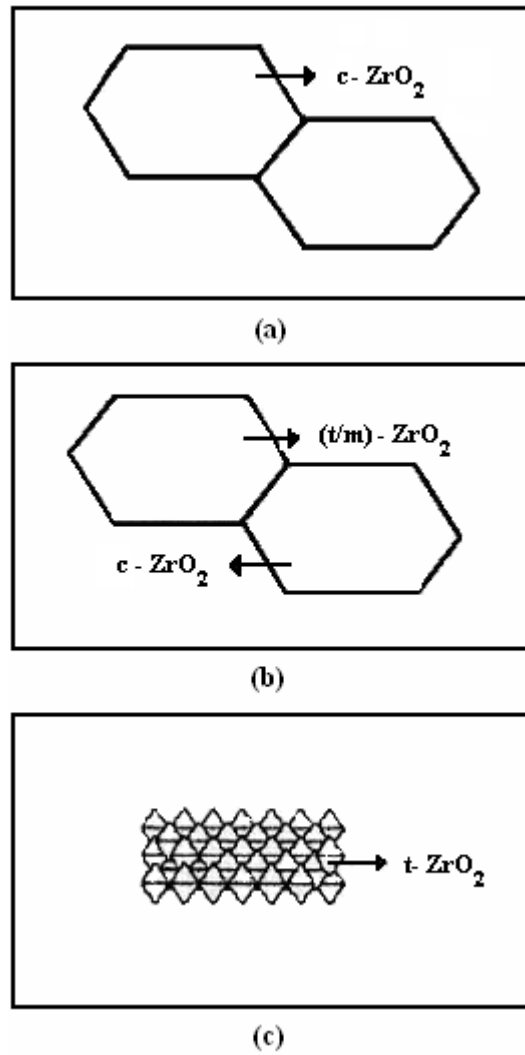
Şekil 2.10. Y₂O₃ içeriğine bağlı olarak tetragonal zirkonya kritik tane boyutu [5,6]



Şekil 2.11. Yitria içeriğine bağlı olarak kırılma tokluğu [5,37]

t -ZrO₂ tanelerinden meydana gelen mikroyapı, TSZ ve KSZ'ye göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Kompozisyon, difüzyon oranının yavaş olmasından dolayı

değişmez ve tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlı bir şekilde kalır. TZP, Mg-KSZ'ye göre iki önemli avantaja sahiptir. Bunlardan biri sinterleme sıcaklığının çok düşük olması (1400-1500 °C gibi) ve dolayısıyla çok ince taneli ve yüksek mukavemetli seramiklerin üretiminin mümkün olması ve ikinci olarak da ötektoid sıcaklığının (Y_2O_3 -TZP; 500 °C) çok düşük olmasıdır. Şekil 2.12'de ZrO_2 alaşımlarına ait mikro yapılar şematik olarak gösterilmiştir. Çizelge 2.6'da Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.12. ZrO_2 alaşımlarına ait mikro yapıların şematik olarak gösterilişi
a) TSZ tipi, b) KSZ tipi, c) TZP tipi

Çizelge 2.6. Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri [28]

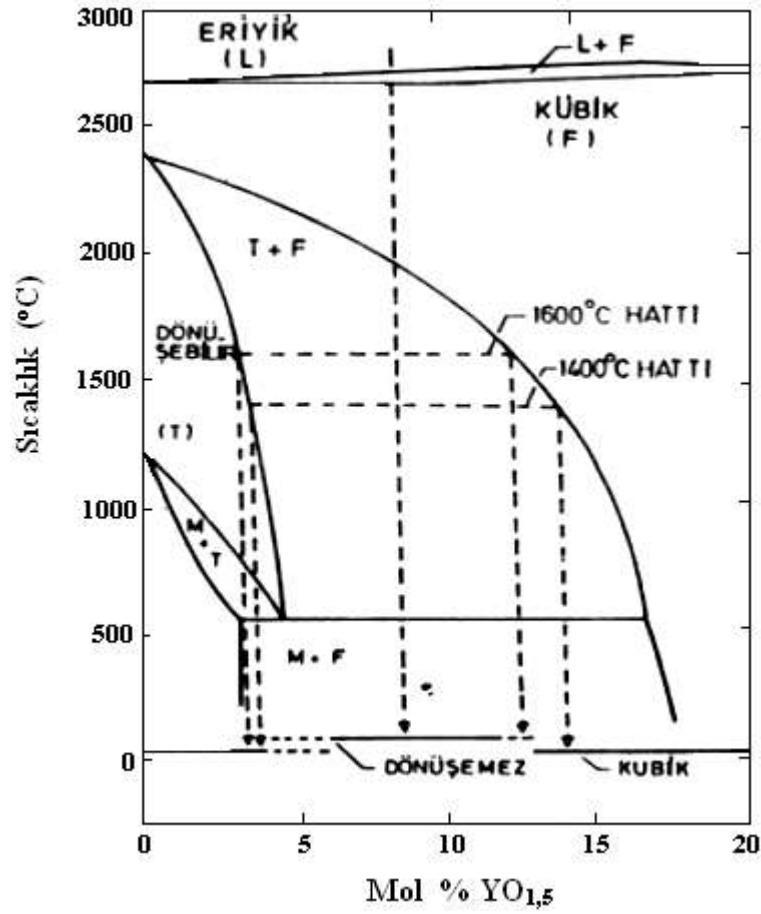
Özellikler	Mg-PSZ	Y-PSZ	Y-TZP
Kütle Yoğunluğu (g / cm ³)	5,9	6,05	6,1
Termal Genleşme Katsayısı (x 10 ⁻⁶)	6,8	10,23	10,6
Termal İletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1-2	1-2	1-2

2.1.9. İkili denge diyagramları

ZrO₂ - Y₂O₃ sistemi

ZrO₂ - Y₂O₃ sistemi üzerinde bir çok çalışmalar yapılmış, çeşitli faz diyagramları çizilmiş ve bunlar arasında en güvenilir olarak Scott' un çizdiği faz diyagramı Şekil 2.13'de verilmiştir. Bu diyagramdaki en önemli nokta yitrium oksit miktarının artması ile tetragonal - monoklinik dönüşüm sıcaklığının düşmesidir. MgO ve CaO katkılarında da bu görülmektedir. Bu hareket toklaştırılmış seramiklerin kullanımı ve dizaynı için çok önemlidir. Sıcaklık arttıkça monoklinik faz bölgesinin üstünde dar bir monoklinik + tetragonal bölgesinden geçilerek dönüşebilir bir faz olan tetragonal katı çözeltisi mevcuttur. Yitrium oksit miktarı arttıkça kübik faz oluşumu da artmaktadır.

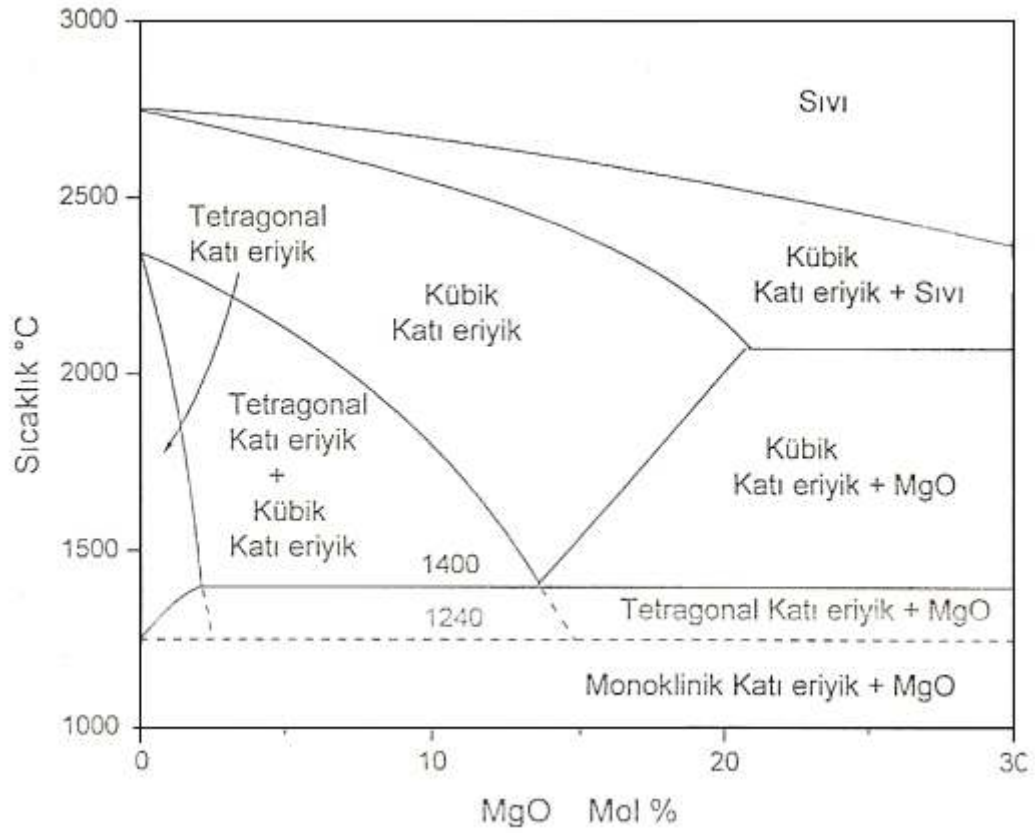
ZrO₂ - Y₂O₃ sisteminde; % 2-3 mol kadar Y₂O₃, 1400 - 1500 °C sıcaklık aralıklarında katı çözeltiye alınabilir ve TZP tipi malzeme üretilebilir. Bu sistemle KSZ malzemeler ise %3-6 mol aralığında Y₂O₃ içeren bileşimlerde 1700 °C gibi sıcaklıklarda üretilebilir. ZrO₂ - Y₂O₃ sistemi, düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi (1400-1500 °C) ve ötektoid dönüşüm sıcaklığının (Y₂O₃ - TZP; 500 °C) çok düşük olması nedeniyle diğer ikili sistemlere nazaran daha avantajlıdır.



Şekil 2.13. $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ faz diyagramı [38]

$\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ sistemi

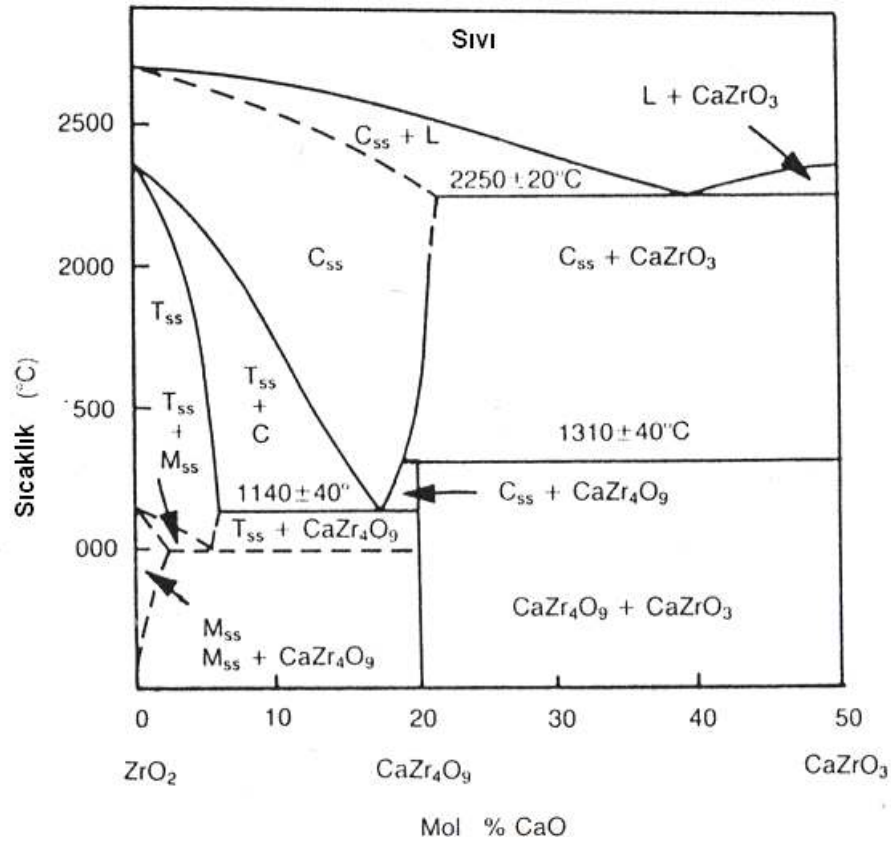
Bu sistem araştırmacılar tarafından oldukça geniş bir şekilde çalışılmış ve çeşitli faz diyagramları çizilmiştir. Grain tarafından çizilen ve en güvenilir olarak kabul edilen faz diyagramı Şekil 2.14’de verilmektedir. Kübik katı eriyik ve tetragonal katı eriyik bölgeleri teknolojik açıdan önemlidir. % 6-8,5 mol MgO içeren kübik katı eriyik ısıtıldığında homojen bir katı eriyik elde edilir. Bu kübik katı eriyik tetragonal katı eriyik bölgesine soğutulduğunda tetragonal faz çekirdeklenmeye başlar, oda sıcaklığına soğutulduğunda tetragonal faz monoklinik faza dönüşür. TSZ ve KSZ tipli seramik malzeme üretmek için sinterleme işlemi c- ZrO_2 veya t- $\text{ZrO}_2 + \text{c-ZrO}_2$ faz alanlarında uygulanır [39].



Şekil 2.14. ZrO₂ - MgO faz diyagramı [2]

ZrO₂ - CaO sistemi

Kalsiyum oksit de üzerinde çok çalışma yapılmış olan kübik fazı kararlı hale getiren oksitlerdendir. En son çizilmiş olan faz diyagramı Şekil 2.15’de gösterilmiştir. 2000 °C’nin altında yaklaşık %6 mol CaO’e kadar tetragonal katı eriyik kararlıdır. Soğutulmaya başlandığında tetragonal katı eriyik + monoklinik katı eriyik bölgesinden geçilir, soğutulmaya devam edildiğinde monoklinik katı eriyik + CaZr₄O₉ oluşur. Bu tepkime ancak çok uzun zaman sonunda gerçekleşmektedir. 1140°C’ nin üstünde % 6-17 mol CaO miktarında tetragonal katı eriyik + kübik katı eriyik mevcut olup, bu bölgede malzeme kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonya’ dır. Hızlı soğutma sonunda tetragonal katı eriyik monoklinik katı eriyik fazına dönüşür, yavaş soğutmada ise 1140-1000 °C arasında tetragonal fazla birlikte CaZr₄O₉ oluşur, 1000 °C altına soğutulduğunda ise tetragonal katı eriyik martensitik olarak monoklinik katı eriyiğe dönüşür [5].



Şekil 2.15. ZrO_2 - CaO faz diyagramı [40]

2.2. Titanyum Oksit

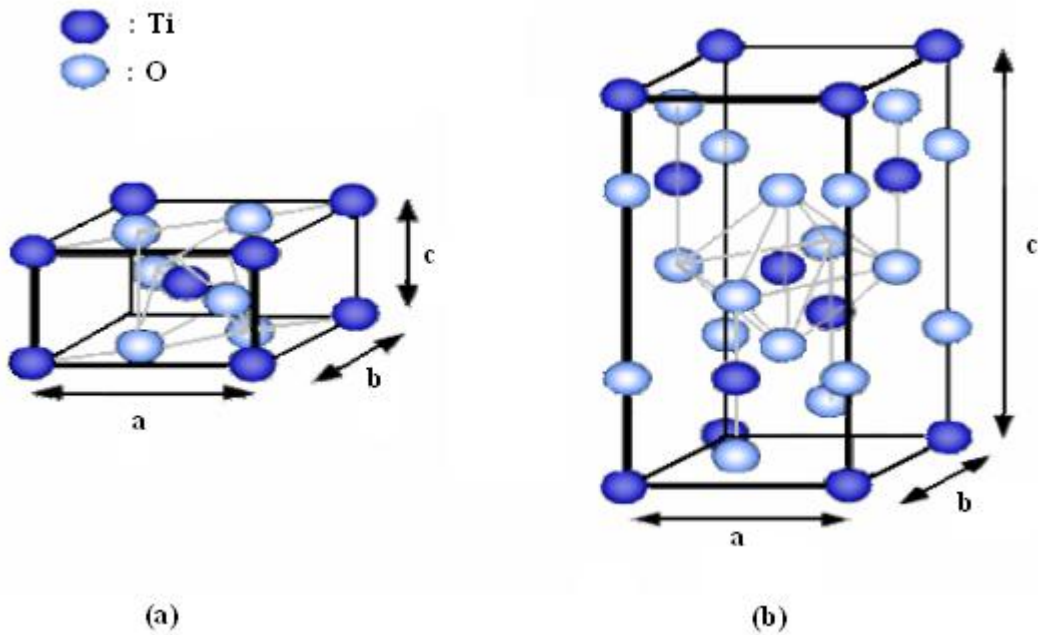
Titanyum oksit; çok sert, gümüşü beyaz, oda sıcaklığında katı, parlak bir elementtir. Titanyum ve alaşımları nisbeten yeni mühendislik malzemeleri olup sıradışı özelliklere sahiptirler. Ergime noktası 1668°C , kaynama noktası 3287°C ve yoğunluğu $4,51 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Bu kadar hafif olmasına karşın yüksek mukavemet değerlerine sahiptir. Metalik halde kuvarı çizebilecek kadar serttir.

Bu üstün metalik özelliklerine karşın cevher üretiminin çoğu metale indirgenmeden TiO_2 (titanyum oksit) biçiminde kullanılır. Titanyum nadir bir element olarak bilinirse de yer kabuğunda en çok bulunan altıncı elementtir [41]. Titanyum dioksit formunda çoğunlukla bulunmaktadır, bu şekilde geniş olarak boya maddesi, kağıt ve gıda boyası olarak beyazlaştırmada kullanılır.

1950 yıllarının başlarından itibaren ticari kalitede rafine edilmeye başlanan titanyum ve alaşımları oldukça kısa bir sürede havacılık, enerji ve kimyasal endüstri için vazgeçilmez bir malzeme olmuştur. Uçak endüstrisinin gelişmesiyle birlikte alüminyum ve alaşımlarına göre daha yüksek ısı mukavemetine sahip malzemelere ihtiyaç duyulmuştur. Bunun dışındaki özelliklerinin alüminyumun özelliği gibi olması istendiği için sadece titanyum ve alaşımları bu boşluğu doldurabilmiştir.

Ağırlığına göre yüksek mukavemetine sahip olması, çok iyi mekanik özellikler ve korozyon direnci göstermesi titanyumu birçok kritik uygulamalar için en uygun malzeme yapmıştır. Son zamanlarda titanyum kullanımı nükleer güç santrallerinde, yiyecek işleme fabrikalarında, petrol rafineri ısı değiştirgeçlerinde, denizcilik ile ilgili parçalarda, tıbbi protez uygulamalarında artmıştır.

Titanyum metali ilk olarak 1791 yılında William Gregor tarafından bulunmuştur. Saf titanyum cevherinin tabiatta bulunuşu çok nadirdir, daha çok ilmenit (demir titanat - FeTiO_3) ve rutil olarak bulunur (titan dioksit - TiO_2). Şekil 2.16'de rutil ve anatas'ın kristal kafes yapıları ve Çizelge 2.7'de kafes parametreleri görülmektedir.



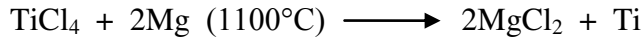
Şekil 2.16. Kristal kafes yapıları, a) Rutil b) Anatas

Çizelge 2.7. Titanyum minerallerinin kafes parametreleri

Titanyum Minerali	Kafes Parametresi (Å)		
	a	b	c
Rutil	4,58	4,58	2,95
Anatas	3,78	3,78	9,49

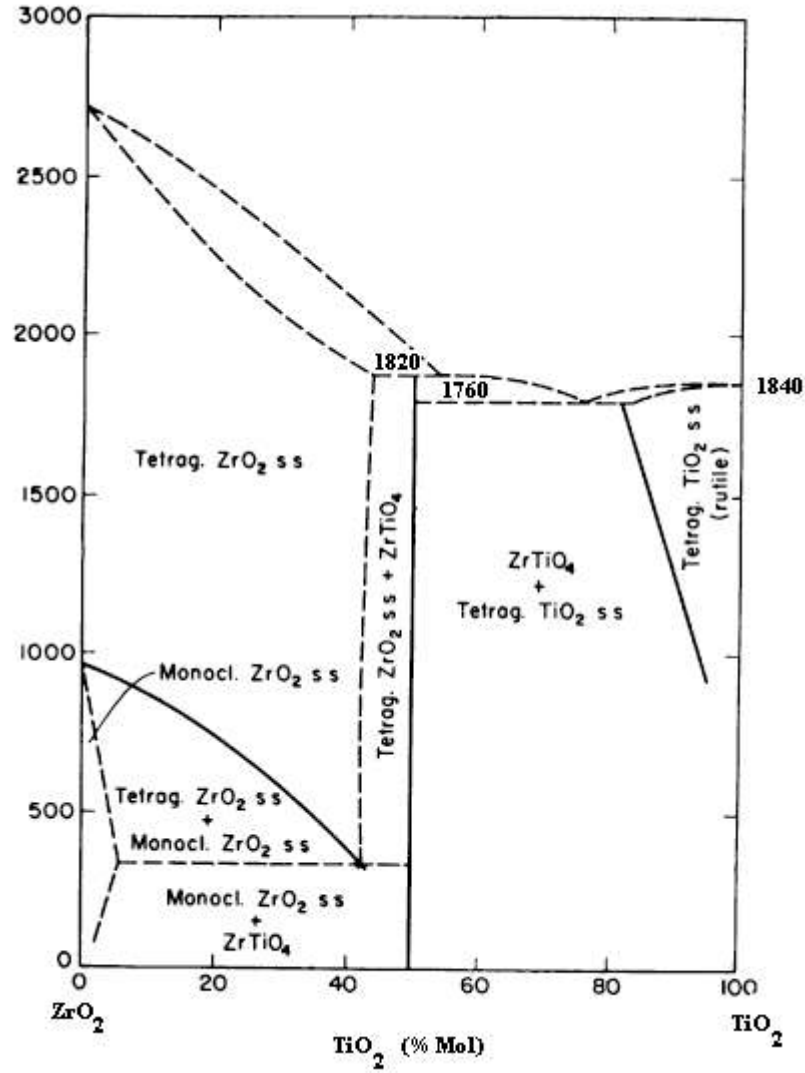
Titanyum'un eldesinde; cevher, klor gazı ile temas ettirilerek çözündürülür ve sıvı haldeki titanyumtetraklorür bileşiği oluşturulur. Bu bileşik destilasyon yolu ile bütün diğer malzemelerden temizlenir.

Titanyum ısıtılmış halde iken, gazları bünyesine kolayca aldığından ve ergime sıcaklığı 1700 °C'den çok yüksek olduğu için işlenmesi çok zor ve masraflıdır. Titanyumklorür sıvı magnezyum ile (sodyumda kullanılabilir) argon gazı atmosferi altında redüklenir.



İlk kademede titanyum süngeri denilen iri parçalı gözenekli bir metal meydana gelir. Daha sonra vakum destilasyonu ile bu metalin içerisindeki magnezyum kalıntıları temizlenir.

Masif titanyum halinde ergitme işlemi ise sodyum-potasyum soğutmalı bakır manto ile kaplanmış bir vakum elektrik ark fırınında yapılır. Titanyum süngerinden yapılmış elektrot ergir ve damlamaya başlayarak masif bloklar meydana getirir. Vakum uygulaması gazların ek bir alaşımlandırma yapmaması içindir. Bakır manto sıcaklığı düşük tutarak alaşımlanmayı önler. Neticede saf titanyum eldesi TiCl_4 bileşiğinin magnezyum ile indirgenmesi sonucunda elde edilir. Bu yöntem Kroll usulü olarak bilinmektedir [42]. Diğer bir saf titanyum eldesi ise titan halojenürlerinin inert gaz atmosferinde elektrolizi ile gerçekleşir.



Şekil 2.17. ZrO₂ - TiO₂ faz diyagramı

2.2.1. Kullanım alanları

Titanyum fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren bir metaldir. Ancak elde edilmesi ve işlenmesi çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır. Buna karşılık gerek titanyum mineralleri gerekse titanyum oksidin (TiO₂) geniş kullanım alanları vardır.

Titanyum çok iyi korozyon direnci, yüksek özgül dayanım ve iyi yüksek sıcaklık özellikleri gösterir. Titanyum, çelik kadar dayanıklı, ancak ondan % 45 daha hafiftir.

Alüminyumdansa % 60 daha ağır olmasına karşın, 2 kat daha dayanıklıdır. Dayanıklılığı ve asitlere karşı dirençli oluşu nedeniyle, çeşitli alaşımların yapısına katılır.

Titanyumun kullanımını iki ayrı bölümde değerlendirmek gerekir:

- a. Metal ve alaşımları
- b. Oksit ve diğer bileşikler

Metalik titanyum üstün fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Bu nedenle; uzay aracı, uçak ve füze yapımında yeri doldurulamaz bir metaldir. Yüksek hız, titreşim ve yüksek ısının söz konusu olduğu araç kısımlarında, motor türbin kanatlarında ve benzeri aşırı yüklenen diğer araç bölümlerinde çok kullanılır. Kimyasal dayanıklılığı ise aşındırıcı kimyasal madde üreten fabrikalarda kullanılmasının nedenidir [41].

Titanyum magnetik olmayan bir metaldir ve iyi ısı iletim özelliklerine sahiptir. Pasifleştirme kabiliyetinden dolayı asitlere karşı korozyon direnci çok iyidir. Ayrıca titanyum, zehirli olmayan bir metaldir, bu biouyşabilir bir malzeme olmasını sağlar. Titanyum alaşımları yüksek mukavemetin, düşük ağırlığın, yüksek işletme şartlarının veya yüksek korozyon direncinin gereksinim duyulduğu uygulamalar için uygun bir malzemedir, bu özellikler titanyum ve alaşımlarını kimyasal, petrokimyasal, marina ve biomateryal uygulamalarında geniş kullanım alanına sahip olmasını sağlar [43].

Titanyum oksit şu anda bilinen en beyaz boya maddesidir. Titanyum beyazı adı altında boya endüstrisinde geniş çapta kullanılır. Kızılötesi ışığı yansıtma özelliği gösteren titanyum boyasından, ısı nedenli görüş kaybının yaşandığı güneş gözlemlerinde de yararlanır. Bunun dışında; muşamba, yapay ipek, beyaz mürekkep, renkli cam, seramik sırası, deri ve kumaş boyanması, kaynak elektrotları yapımı ve kağıt endüstrisi gibi pek çok alanda da kullanılabilir.

Bu kadar çok kullanım alanı olmasına karşın; üretilen tüm titanyum oksidin % 60'ı boya endüstrisi tarafından tüketilir.

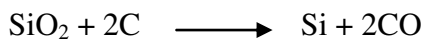
Özellikle havacılık ve uzay sanayisinde sivil ve askeri amaçla üretilen uçak motor ve gövdeleri ile her tür deniz araçlarının yapımında stratejik bir öneme sahiptir. Korozyona karşı çok dirençli olması ve yüksek mukavemete sahip olması nedeniyle kullanımı çok yaygınlaşmaktadır [41].

2.3. Silisyum Oksit

Silisyum oksit, oda sıcaklığında koyu gri renkli katı bir elementtir. Erime noktası 1414 °C, kaynama noktası 2900 °C, yoğunluğu 2,33 g/cm³'dür. Yerkabuğunun yaklaşık %25,7'sini oluştur. Oksijenden sonra bileşikleri halinde en fazla bulunan elementtir. Silisyum oksit (SiO₂) doğada kum ve kuvars şeklinde bulunur.

Silisyumun iki tane allotropu vardır. Bunlardan birincisi saf kristal silisyumdur. Saydam olmayan koyu gri renkli, parlak sert ve kırılkan olup örgü yapısı elmasa benzer. Diğeri ise amorf silisyumdur. Koyu kahve renkli olup tane büyüklüğü nedeni ile kristal silisyumdan ayırt edilebilir ve kolay reaksiyon verir.

Silisyumun ilk keşfi 1824 yılında Berzelius tarafından gerçekleştirilmiştir. Saf olarak silisyum eldesi, silisyum oksidin kok kömürü (grafit) ile elektrikli fırında indirgenmesi sonucunda gerçekleşir [44].



SiO₂ bileşiminde ve farklı kristal yapılarında olan çeşitli mineraller vardır. Bunlar kuvars, tridimit, kristobalit, koesit ve stishovit'tir. Kuvars, tridimit ve kristobalit'in düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıkta oluşan polimorfları vardır. Polimorflar arasındaki dönüşümler enantiomorfiktir [45]. Çizelge 2.8'de SiO₂'nin çeşitli polimorfları ve bunların birim hücre boyutları verilmiştir. Şekil 2.19'da da SiO₂'nin polimorflarının kararlılık alanları görülmektedir.

Yüksek sıcaklık şekillerinin düşük sıcaklık şekillerine dönüşmesi SiO_4 dörtyüzlülerinin yeniden düzenlenmesini gerektirmez. Sadece hafif yer değiştirmeler ve dönmeler meydana gelir ki bu da simetriyi değiştirir. Diğer polimorflarının birbirlerine dönüşmeleri ise yapının tamamen bozulup tekrar düzenlenmesi ile olur [46].

2.3.1. SiO_2 'nin polimorfları

Normal koşullardaki basınç ve sıcaklık altında kararlı olan SiO_2 polimorfu kuvars (α - kuvars)'dır. 573°C 'de kuvars (β - kuvars)'a dönüşür. Bu dönüşüm tersinirdir. β -kuvars bir atmosfer basınç altında $573\text{-}870^\circ\text{C}$ arasında kararlıdır. Dönüşüm sıcaklığı yapıya yabancı atomların girmesi ile değişir. Si yerine Al geçmesiyle meydana gelen yükün dengelenmesi için yapıdaki boşluklara alkaliler gelebilir. Bu da dönüşüm sıcaklığını düşürür.

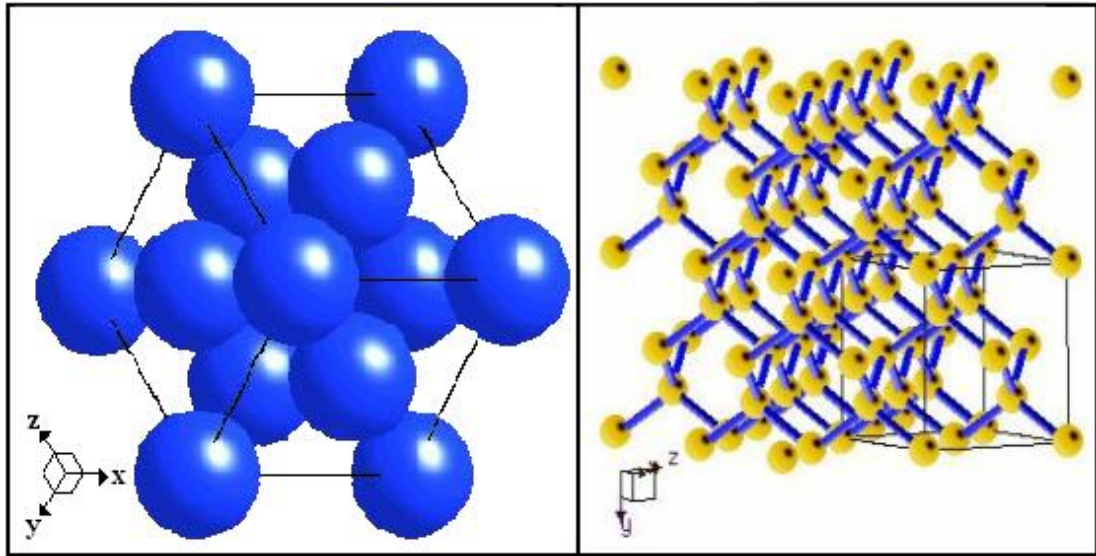
Si yerine Ge gelmesi ise yükseltir. β -kuvarsın yapısı daha açıktır. α -kuvarsa göre daha fazla yabancı atom içerir. $870\text{-}1470^\circ\text{C}$ arasında bir atmosfer basınç altındaki kararlı polimorf tridimit (yüksek tridimit)'dir. Yüksek kuvarstan tridimite dönüşüm 870°C 'de yapının tamamen değişmesi ile olur. Yüksek kuvars 870°C 'nin üzerine ısıtıldığı zaman şayet mineralleştiren reaktifler veya katkı maddesi (flux) yok ise metastabl (yarı kararlı) olarak kalabilir. Ancak erime noktası tam olarak bilinmemektedir. Yüksek kuvarsın erimesi ile oluşan sıvı 1723°C altında kristobalit halinde kristalleşir. Tridimit 870°C 'nin altında çabuk soğutulduğu zaman 163°C 'de orta - tridimit, 117°C 'de ise düşük-tridimit dönüşümlerinden geçerek normal sıcaklıklara kadar metastabl olarak dayanabilir. Aslında kararlı bir faz değildir.

Çizelge 2.8. SiO₂'nin polimorflarına ait değerler [46]

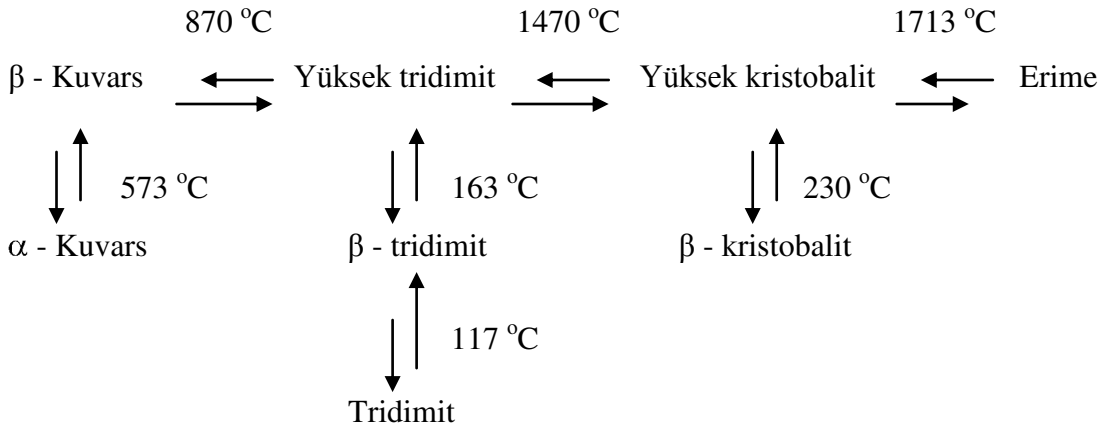
İsim	1 Atm. Basınç Altında Sıcaklık (°C)	Birim Hücre Boyutları (Å)		
		a	b	c
Kuvars (Düşük Sıcaklık)	573 °C'nin altı	4,913	5,405	---
Kuvars (Yüksek Sıcaklık)	573 - 870	4,999	---	5,457
Düşük Tridimit	117 °C'nin altı	9,90	17,1	16,3
Orta Tridimit	117 - 163	---	---	---
Yüksek Tridimit	163 - 1470 (870 - 1470'de kararlı)	5,04	---	8,24
Düşük Kristobalit	200 °C'nin altı	4,97	---	6,93
Yüksek Kristobalit	200 - 1720 (1470 - 1720'de kararlı)	7,13	---	---
Koesit	Normal koşullarda yarı kararlı	7,17	12,38	7,17
Stishovit	Normal koşullarda yarı kararlı	4,179	---	2,665

Kristobalit bir atmosfer basınç altında 1470 - 1723 °C sıcaklıklarında kararlıdır. Daha önce de söz edildiği gibi yüksek tridimit ile kristobalit arasındaki dönüşüm yapının tamamen değişmesini gerektirir. Tridimit 1470 °C'ın üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığı zaman yarı kararlı olarak dayanabilir. Erime noktası 1670 °C'dir. Bu sıvı 1723 °C'ın altında kristobalite dönüşür. Kristobalit'in tridimite dönüşüm noktası olan 1470 °C altında yarı kararlı bulunabilir. 267 °C'de veya 267-200 °C arasında düşük kristobalite, hem de tridimit sıra ile 1470-860 °C'nin altında yarı kararlı bulunabilirler.

SiO_2 sıvısı 1720°C 'nin altında soğutulduğu zaman büyük bir zorlukla metastabilleşir, hızla soğuyarak cama dönüşür. Bu cama kuvars camı, silis veya löşatöliyerit denir. Keatit, koesit ve stishovit ise SiO_2 'nin yüksek basınç polimorflarıdır [46].



Şekil 2.18. SiO_2 'nin kristal yapısı ve x-y-z yönünde atomların dizilişi [44]

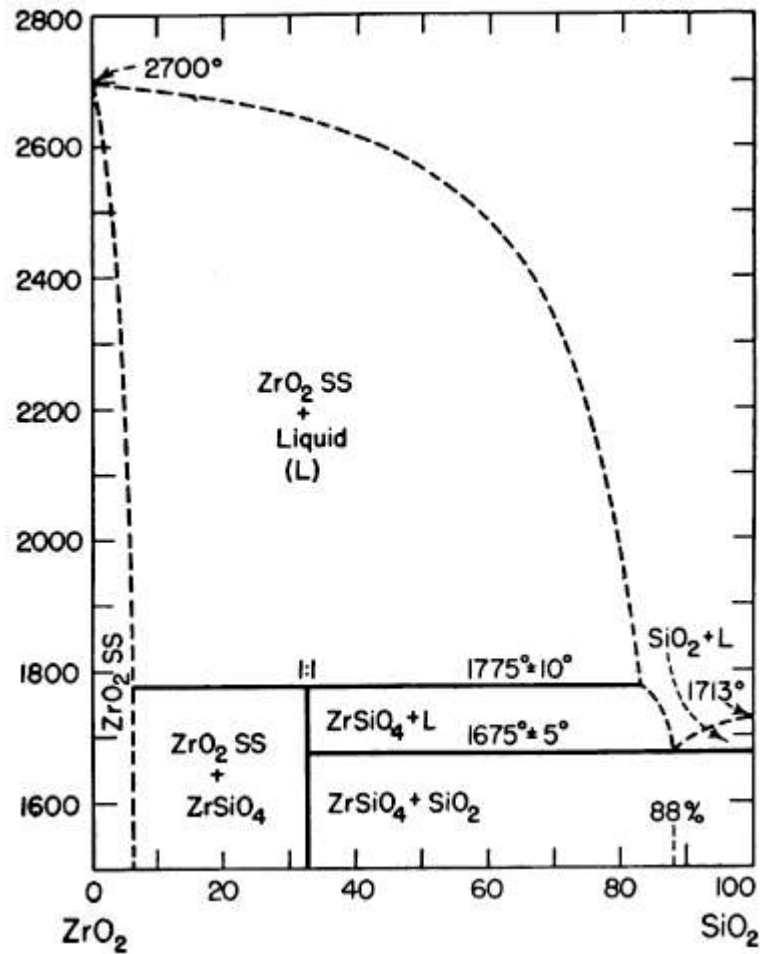


Şekil 2.19. SiO_2 polimorflarının kararlılık alanları [46]

2.3.2. Kullanım alanları

Silisyum ya da silikon, kullanım alanı en geniş olan elementlerden biridir. Kum ve kil formu, beton ve tuğla yapımında kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda çalışma

koşullarına çok dayanıklı bir elementtir. Silikat formuysa, mine, emaye ve çeşitli seramiklerin üretiminde kullanılır. Çeliğin bileşimine de katılır. Kusursuz mekanik, optik, termal ve elektriksel özellikler taşıyan en ucuz madde olan kum halindeki silika, camın da esas bileşenidir. Aşırı saf silisyum, bor, galyum, fosfor ya da arsenik ile güçlendirildiğinde; transistörler, güneş gözeleri ve doğrultucular gibi, elektronik endüstrisinde büyük önem taşıyan aygıtların yapımında kullanılan silikon karışımları elde edilir. Elektronik mikroçiplerin yapımında yarıiletken olarak kullanılır. Diatomlar ve radyolaryalar gibi omurgasızların dış iskeletlerinin yapısına katılması nedeniyle de, yaşamsal önem taşımaktadır. Silisyumun bu kadar çok kullanım alanı olmasıyla birlikte diğer bileşiklerle katkılanarak teknoloji malzemesi olarak da kullanımı oldukça yaygındır.



Şekil 2.20. ZrO₂ - SiO₂ faz diyagramı

2.4. Kırılma Tokluğu

Seramikler gevrek malzemelerdir ve mikroyapılarını değiştirmek suretiyle kırılma tokluklarını artırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Bu yöntemlerden biri, seramik matrisle takviye faz (seramik matrisli kompozitler) ya da bir matris faza çok kristalli seramiği (sermetlerde olduğu gibi seramik-metal kompozit) ilave etmektir. Diğer bir yöntem; iç gerilim alanları, kusur ya da içnemsiz çatlaklar oluşturabilen matris ile termal uyumsuzluğa sahip ikinci faz ilavesidir. Bu grup içine ikinci faz ilavesi olarak zirkonyanın kullanımı alınabilir. Zirkonyada t - m faz dönüşümü hacim artışına sebep olur ve bu da çatlak ilerlemesini durdurarak seramiğin toklaşmasını sağlar. Tetragonal zirkonya partikülleri tokluk artırmak amacı ile alumina, kordierit ve mulliti içeren birçok çokkristalli seramiklere ilave edilebilir. Tok seramik mikroyapıları elde etmede kullanılan bu teknik büyük oranda heterojen tanelerden oluşan bir yapı içerir [4,47].

Yüksek mukavemetli çok kristalli seramikleri elde etmenin yolu çatlaksız malzeme üretmektir. Bu, yüksek yoğunluklara sinterlenebilen saf tozların gelişimine yol açmıştır. Bunlar çok az oranda çatlak içeren ve daha yüksek mekanik mukavemete sahip pişmiş seramiklerin üretimine imkan sağlamıştır.

Kırılma, gerilme altında bir cismin iki ya da daha fazla parçaya ayrılmasıdır. Kırılma tüm kesit boyunca bir defada gerçekleşmez, belirli bir bölgeden başlar ve çoğalır; yani çatlak oluşumu ve çoğalmasını gerektirir. Çatlak ya malzemenin üretiminden kaynaklanır ya da uygulanan gerilme esnasında oluşur [48]. Çatlak, porozite, inklüzyon ya da anormal tane büyümesi sonucu oluşan iri taneler gibi kusurlar gerilme konsantrasyonu oluştururlar. Kusur parça içinde orijinal olarak uygulanan gerilmelerden daha yüksek etkili gerilmelere sebep olur. Bu yüzden kusur, gevrek olan seramik malzemelerin mukavemetini kısıtlayan mikroyapısal özelliktir. Seramiklerde kusurlar metaller gibi uygulanan gerilmeyi azaltan büyük plastik bölgeye sahip değildirler. Mukavemeti sınırlandıran kusurun boyut, şekil ve pozisyonu önemlidir. Bunun içindir ki yüksek mukavemetli yoğun seramiklerin üretiminde bu kritik kusurları ortadan kaldırmak amaçlanmaktadır [4].

Çatlak oluşumu için gereken enerji etkin kırılma enerjisi (γ_{ef}) olarak isimlendirilir ve Eş. 2.2 ile belirlenir.

$$\gamma_{ef} = 2\gamma_0 + \gamma_{pl} + \gamma_{pr} + \gamma_{kin} \quad (2.2)$$

γ_0 , yüzey enerjisidir, 0 °K'de $\sim 1 \text{ Jm}^{-2}$ 'dir, sıcaklığın artması ile yavaşça azalır. γ_{pl} , çatlak ucu önünde dislokasyonların hareketi esnasında absorbe edilen dislokasyon enerjisi, γ_{pr} , çatlak ucu önünde mikroçatlak oluşumu, ikizlenme ve gerilme kaynaklı faz dönüşümü gibi diğer prosesler sonucu absorbe edilen enerji, γ_{kin} , büyüyen çatlağın ucunda elastik dalgaların enerjisidir ve ihmal edilebilir bir değerdir.

Metallerin tokluğu, çatlak ucu önünde plastik deformasyon bölgesi oluşturan dislokasyonların hareket kabiliyeti ile $\gamma_{pl} \sim 10^4 - 10^5 \text{ Jm}^{-2}$ değerinde elde edilen güçlü enerji absorpsiyonunun sonucu kazanılır. Plastik deformasyon çatlak ucunun körelmesine ve gerilme konsantrasyonunun da azalmasına neden olur.

Seramiklerin gevrekliği ise dislokasyonların hareket kabiliyetinin çok düşük olması nedeni ile etkili bir plastik deformasyon bölgesinin oluşamamasından kaynaklanır. Dislokasyon hareketi ile kazanılan plastik enerji birkaç Jm^{-2} 'dir. Seramiklerde γ_{ef} 'ye ana katkı ana çatlağın ucu önünde yeni mikroçatlakların oluşumu ve yavaşça çoğalmasıyla γ_{pr} 'den gelir. En yaygın kullanılan seramikler için bu değer $\gamma_{pl} \sim 10 \text{ Jm}^{-2}$ ve en iyi tür olan ince taneli seramikler için 100 Jm^{-2} 'ye kadar ulaşır, ancak bu da metallerden 2-3 kez daha düşük bir değerdir. Bugünün seramikleri keskin çatlakların ilerlemesine karşı yeterli olarak korunamamaktadır ve belirli bir gerilme konsantrasyonuna ulaşıldığı zaman klivaj prosesle çatlak çok hızlı ilerler ve gevrek kırılma oluşur.

1920'de Griffith gevrek bir malzemenin çatlak bulunması halinde kırılmadan dayanabileceği maksimum gerilmeyi σ_{GR} belirlemiştir (Eş. 2.3) [49]. Griffith denkleminde göre c uzunluğundaki bir çatlak $\sigma < \sigma_{GR}$ gerilmesi durumunda kararlıdır,

$\sigma > \sigma_{GR}$ durumunda ise çatlak yayılır.

$$\sigma_{GR} = (2\gamma_0 E / \pi c)^{1/2} \quad (2.3)$$

Griffith yalnızca birim çatlak alanı oluşturmaya dayalı yüzey enerjisi terimini göz önüne almıştır, ancak çatlak ilerlemesini etkileyen diğer mekanizmalar da vardır [49]. Bu nedenle Griffith denklemindeki $2\gamma_0$ yerine etkili kırılma enerjisi γ_{ef} alınmaktadır ve bu durumda Eş. 2.4 ile verilmiştir.

$$\sigma_{GR} = \sqrt{\frac{2}{\pi(1-\nu^2)} \gamma_{ef} \frac{E}{c}} \approx \sqrt{\gamma_{ef} \frac{E}{c}} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4 çatlaklı malzemenin çekme mukavemetini vermektedir. Bu mukavemet, etkili kırılma enerjisinin artması ve çatlak boyutunun azalması ile artar, çatlak boyutunun küçük olması tehlikenin daha az olacağı anlamına gelmektedir.

Griffith kriterinin bir dezavantajı malzemenin şekli ve boyutu, çatlağın pozisyonu, şekli ve yükleme koşullarını içermiyor olmasıdır. Bu dezavantaj kırılma mekanığı olarak isimlendirilen disiplinlerarası alan tarafından elimine edilmiştir. Yük altında bir malzemede, çatlak ucu önünde σ_y çekme gerilmesi konsantrasyonu oluşur.

$$\sigma_y = K(c, L, P) / \sqrt{2\pi x} \quad (2.5)$$

Çatlak ucundan mesafe (x) ve gerilme şiddet faktörü (K), çatlak boyutu (c), malzemenin boyutları (L) ve dış yük (P)'nin bir fonksiyonu olarak elastisite teorisi metotları ile hesaplanabilir. Gerilme şiddet faktörü Eş. 2.6 ile hesaplanabilir.

$$K = \sigma_0 Y \sqrt{c} \quad (2.6)$$

σ_0 çatlağın olmadığı durumda nominal gerilme, Y geometrik faktör, K gerilme şiddet faktörü, yüke maruz kalan malzemede çatlak ucu önünde gerilme konsantrasyonunun büyüklüğüdür ve birimi $\text{MPa.m}^{1/2}$ 'dir. Kırılma mekaniği, gerilme şiddet faktörünün kritik bir değeri 'kırılma tokluğu' (K_{IC}), olarak isimlendirilen bir değeri aştığında çatlak kararlılığını kaybedeceğini göstermiştir. Çizelge 2.9'da bazı malzemelere ait kırılma tokluğu değerleri verilmektedir [4,50].

Çizelge 2.9. Seramik ve kompozitlerin oda sıcaklığında kırılma toklukları [50]

	K_{IC} , $\text{MPa.m}^{1/2}$
Silikat camlar	0,7-0,9
Cam seramikler	~ 2,5
Tek kristal NaCl	~ 0,3
Tek kristal Si	~ 0,6
Tek kristal MgO	~ 1
Tek kristal SiC	1,5
Sinterlenmiş, sıcak preslenmiş SiC	4-6
Tek kristal Al_2O_3	
(0001)	4,5
$(10\bar{1}0)$	3,1
$(10\bar{1}2)$	2,4
$(11\bar{2}0)$	2,4
Çok kristalli Al_2O_3	3-4
Al_2O_3 - Al kompozit	6-11
Reaksiyon sinterleme ile üretilmiş Si_3N_4	2,5- 3,5
Kübik stabilize ZrO_2	~ 2,8
MgO ile KSZ	9-12
TZP	6-12
Al_2O_3 - ZrO_2 kompozitleri	5-13
Tek kristal WC	~ 2

Çizelge 2.9. (Devam) Seramik ve kompozitlerin oda sıcaklığında kırılma toklukları

Metal (Ni, Co) ile bağlanmış WC	5-18
Aluminyum alaşımları	35-45
Dökme demir	37-45
Çelikler	40-60

Mekanik yüke maruz kalan seramikler birkaç sebepten ötürü en küçük tane boyutunda hazırlanmak istenir [49].

1. Malzemede mevcut çatlaklar tane sınırları boyunca uzanır ve ince taneli malzemelerde daha küçük ve daha az tehlikelidir. İnce taneli malzemelerde ilerleyen çatlak ucu etrafında daha büyük toplam tane sınırı alanı mevcuttur ve bu da K_{IC} 'da artış sağlar.

2. İnce taneli malzemelerde çatlaklar öncelikle tane sınırları boyunca ilerler (kaba taneli malzemelerde çatlak tane içinden geçebilir) yani çatlak daha kompleks bir yola sahiptir. Dallanma ve enerji emilimi artar.

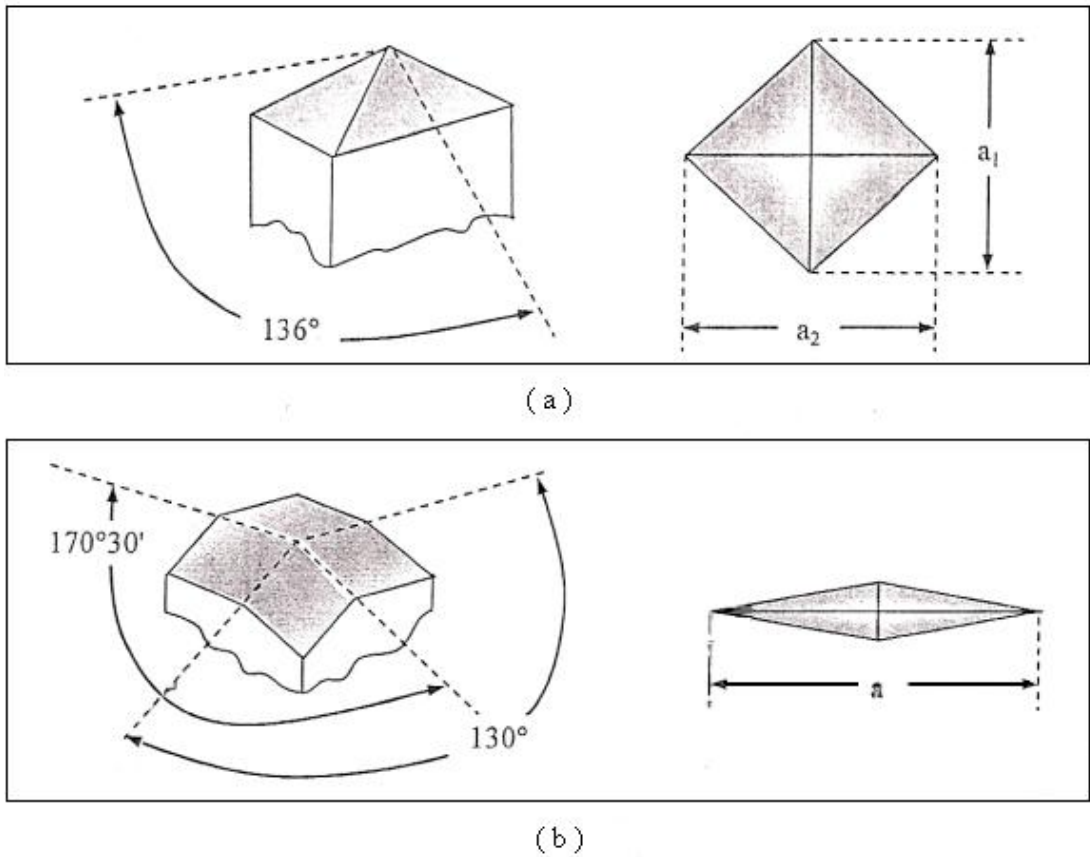
3. Son olarak, termal genişlemenin homojensizliği ve anizotropinin bir sonucu olarak sinterleme sıcaklığından soğuma ile oluşan mikroskobik kalıntı gerilmeleri önemli bir role sahiptir. Gerilmelerin büyüklüğü tane boyutuna bağlı değildir, ancak çatlak oluşumu tane boyutu ile ilgilidir.

2.4.1. Seramik malzemelerde kırılma tokluğunun belirlenmesi

Seramik malzemelerin kırılma tokluğunun belirlenmesinde büyük çatlaklı; bir kenarı çatlaklı çubuk (single edge notched beam), bir kenarı V çentikli çubuk (single edge V -notched beam) ya da mikroçatlaklı; indentasyon mikroçatlak (indentation microcracking), indentasyon gerilmesi ile eğme (indentation strength bending) ve eğmede yüzey çatlaması (surface crack in flexure) gibi çeşitli teknikler kullanılabilir. Bu metotların içinde indentasyon metodun kullanımı diğer metotlarla

karşılaştırıldığında oldukça kolaydır. Ağır makinelerin kullanımı, kompleks numune geometrileri ve deneysel yöntem gerektirmeden sadece iyi parlatılmış bir yüzey üzerinde standart bir sertlik ölçer ile indentasyon izi ve çatlak oluşumunu içerir [51,52].

Seramik malzemelerin sertlikleri parlatılmış yüzey üzerinde Vickers ya da Knoop sertlik testi ile ölçülür (Şekil 2.21). Vickers sertlik testi tepe açısı 136° , Knoop ise iki farklı tepe açısına sahip 130° ve $172^\circ 30'$ elmas piramit ucu kullanır. Vickers ya da Knoop sertlik değeri batıcı ucun belirli bir yük altında, belirli bir süre uygulanması ile malzeme yüzeyinde meydana getirdiği izin büyüklüğü ile ilgili bir değerdir.



Şekil 2.21. Sertlik ölçümünde kullanılan uç ve izlerin şematik resmi, a) Vickers, b) Knoop [51]

Vickers sertlik değeri HV Eş. 2.7, Knoop sertlik değeri HK ise Eş. 2.8 ile kgf/mm^2 olarak hesaplanır [51].

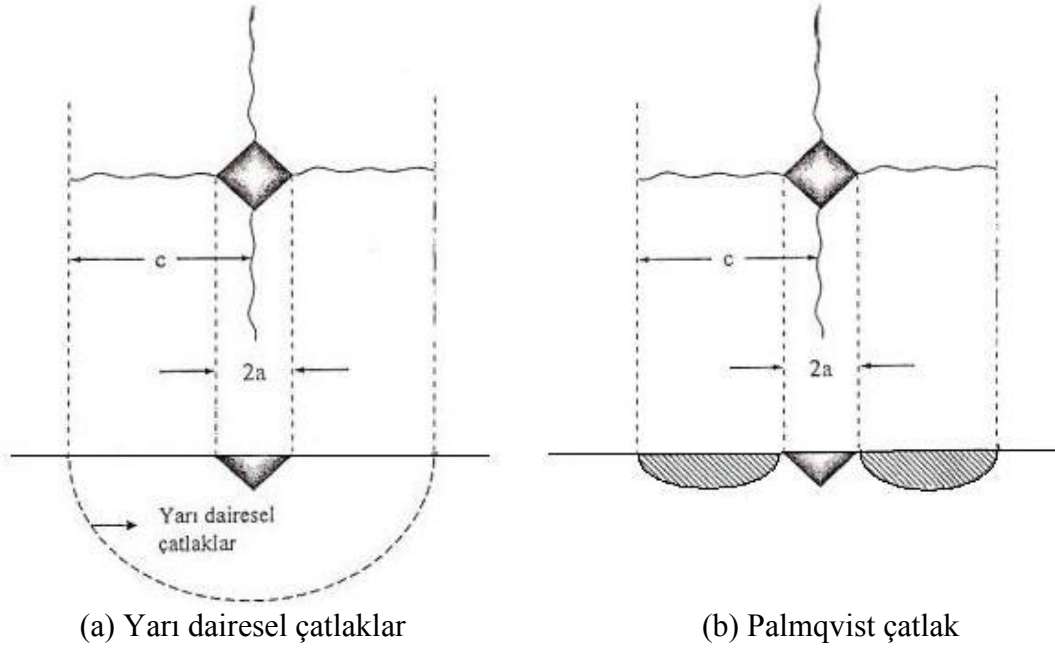
$$\text{HV} = \frac{1,854 P}{a^2}, \quad a = (a_1 + a_2) / 2 \quad (2.7)$$

$$\text{HK} = \frac{14,229 P}{a^2}, \quad a = \text{uzun köşegen} \quad (2.8)$$

Sertlik testinde uygulanan yüke bağlı olarak indentasyon izinin köşelerinden radyal çatlaklar üretilebilir. Yük uygulandığında elastik limit aşıldığında piramit ucun altında plastik deformasyon bölgesi oluşur. Piramit uç bir kama gibi etki eder ve malzeme yüzeyinde onu saran çekme gerilmeleri üretir. Yükleme fazı esnasında çekme gerilmeleri uygulanan yükün basma gerilmeleri ile çatışır. Maksimum yüke ulaşınca çatlaklar oluşmaya başlar ve yük, elmas piramitten kaldırılınca basma gerilmesi alanı (bu zamana kadar çatlakların ilerlemesini sınırlandırmıştır) kaybolur ve oluşan çatlaklar final boyuta ulaşır, malzemenin tokluğuyla dengede olan gerilme şiddetine kadar büyür.

Kırılma tokluğunun belirlenmesinde genellikle Vickers uç kullanılır ve malzemeye bağlı olarak iki tür çatlak oluşur (Şekil 2.22). Bunlardan birincisi sertlik izinin altında alt yüzey çekme gerilmeleri ile başlayan yarı dairesel çatlaklar (Şekil 2.22. a), diğeri ise daha düşük yüklerde ve daha tok olan malzemelerde (WC-Co sermetleri gibi) sertlik izinin köşe noktalarından başlayarak yüzeye yakın bir şekilde radyal olarak çoğalan Palmqvist çatlaklardır (Şekil 2.22.b).

Sertlik testi ile oluşturulan çatlakların uzunluğunu seramiğin kırılma tokluğu, indentasyon kalıntı gerilmeleri ve indentasyon yükü arasındaki ilişki belirler. Bu buluş kırılma tokluğunun belirlenmesinde indentasyon metodun kullanımına sebep olmuştur.



Şekil 2.22. Vickers sertlik testi ile oluşturulan sertlik izi ve çatlakların şematik resmi, a) Yarı dairesel, b) Palmqvist [51]

1976'da Evans ve Charles, 1980'de Lawn, 1981'de Anstis ve 1982'de Niihara kırılma tokluğunu indantasyon metodu ile oluşturulan çatlakların uzunluğu ve uygulanan yükü kullanarak belirlemişlerdir [51]. Yarı dairesel çatlaklar için kırılma tokluğunun belirlenmesinde kullanılan iki farklı formül Eş. 2.9 ve Eş. 2.10, Palmqvist çatlaklar için kullanılan formül ise Eş. 2.11 [51-53] ile verilmiştir.

$$K_{IC} = 0,016 \sqrt{\frac{E}{H}} P c^{-3/2} \quad (2.9)$$

E = Elastik Modül

H = Sertlik

P = Uygulanan yük

$$\left(\frac{K_{IC} \Phi}{H a^{0,5}} \right) \left(\frac{H}{E \Phi} \right)^{0,4} \alpha = \left(\frac{c}{a} \right)^{(c/18a) - 1,51} \quad (2.10)$$

$$\alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right]$$

$$\left(\frac{K_{IC} \Phi}{H a^{0,5}} \right) \left(\frac{H}{E \Phi} \right)^{0,4} = 0,0035 \left(\frac{c}{a} \right)^{-1/2} \quad (2.11)$$

Φ = Baskı faktörü $\cong 3$

α = Boyutsuz faktör

ν = Poisson oranı

2.4.2. Seramiklerde toklaştırma metotları

İleri yapısal seramikleri en azından bazılarını günlük hayatta kullanılabilir hale getirmek için bazı teknolojik engeller vardır. En önemli kısıtlamalar bu malzemelerin doğasından gelen çatlak hassasiyeti veya gevreklikleri ile mekanik özelliklerin (özellikle de kırılma tokluklarının) onları kullanılabilir hale getirecek düzeye getirilmeleri gerekir.

Literatürde, seramik malzemelerin kırılma tokluğunu artırmak için kullanılan 8-10 teknikten (çatlak köprüleşmesi, çatlak körelmesi, dönüşüm toklaşması, v.b.) söz edilmektedir. Birçok halde bunların bir kısmını birbiri ile ilişkilendirip teknik sayısı azaltılabilir. Daha çok sözü edilen tokluk artırma yolları şunlardır [54,55].

1. Takviye yolu ile toklaştırma

- Fiber takviyesi
- Partikül takviyesi (sert ve sünek partikül)

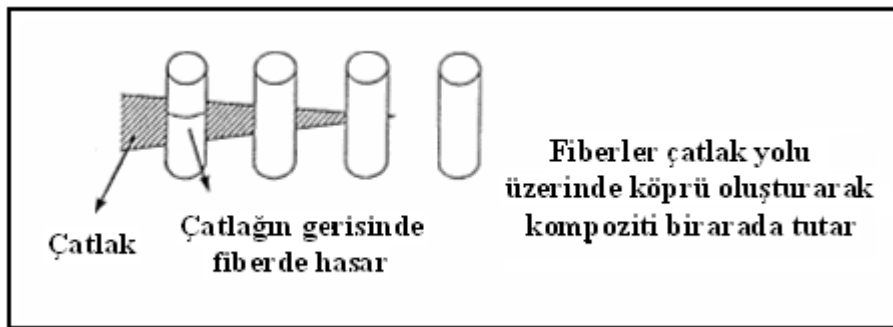
2. Mikroçatlak oluşumu

3. Dönüşüm toklaşması

Takviye yolu ile toklaştırma

Mekanik özellikleri (özellikle tokluk) geliştirilmiş seramik malzemeler elde etmek için uygulanan stratejilerden bazıları çatlak ilerleme prosesi sırasında ya çatlak ilerlemesine direnç gösteren veya çatlak ilerleme enerjisini absorbe eden mikroyapı mühendisliğini kapsarlar. Her iki amaç fiber veya partikül takviyeli mikroyapılarda eş zamanlı olarak elde edilebilmektedir. Bu tür mikroyapılara sahip seramiklerde, çatlaklar düz bir yoldan saptırılmaktadır; bu, çatlak boyunda önemli bir artışa yol açar, aynı zamanda ilerleyen bir çatlak ucunun arkasındaki partiküller çatlağa köprü kurarak matrisi bir arada tutar ve çatlağı kapatmaya meyleder [50,54,55].

Çatlak köprüleşmesinde matris çatlak ve çatlak ucunun gerisinde (wake olarak adlandırılan bölge) partikül ya da fiber takviye malzemesi kırılmadan kalır ve çatlak açılımını engeller. Şekil 2.23’de görüldüğü gibi [4,55]. Ayrıca seramik kompozitlerde matris tane içinde ve tane sınırında yer alan nano boyutlu ikinci faz partikülleri dislokasyonların oluşumuna neden olur. Seramik malzemelerde dislokasyonları hareket ettirmek güç olduğu için bu bölgeler nano boyutlu çatlakların oluşumuna temel oluştururlar ve dolayısıyla da gevrek seramik malzemelerde tokluk artışı sağlarlar.



Şekil 2.23. Fiber takviyeli seramik kompozitlerde çatlak köprüleşmesi [4]

Mikroçatlak oluşumu

Seramiklerde kırılma tokluğu artışına yol açabilen diğer bir mekanizma mikroçatlak

oluşumudur (mikroçatlama). Mikroçatlama, taneleri anizotropik olan (mekanik özellikleri yönle değişen) tek-fazlı çok kristalli seramiklerde veya bu amaç için bilinçli olarak üretilen iki-fazlı çok kristalli mikroyapılarda meydana gelir. Bu olay iki etkiye sahiptir [50,54].

Birincisi, tali çatlakların açılması için kullanılan enerji ana çatlağın yayılması için gerekli enerjiyi artırır.

İkincisi, ana çatlak ilerledikçe, ana çatlağa komşu fakat çatlak ucunun arkasında proses zonunda veya dönüşüm (etkilenmiş-wake) zonunda çatlak açılımı hacimde bir artış meydana getirir, bu da ana çatlağı kapatmaya meyleder. Bu şekilde çatlak ilerlemesine direnç artar. Farklı termal genleşme katsayılı bileşenlerden oluşan iki fazlı bir seramik malzeme göz önüne alındığında; üretim sıcaklığından soğuma ile, malzemenin içerisinde bir kalıntı gerilme dağılımı meydana gelecektir. Bu durum esasen dönüşüm toklaşmasıyla aynıdır, ancak dönüşüm şekil değişimi (ϵ_T) termal genleşme uyumsuzluğu şekil değişimi ($\Delta\alpha \Delta T$) ile yer değiştirmiştir ve kırılma tokluğu eşitliği Eş. 2.12'ye dönüşür [50].

$$K_{IC} = C \Delta\alpha \Delta T E \sqrt{V_p h} \quad (2.12)$$

C = Geometrik faktör $\cong 0,22$

α = Termal genleşme katsayısı

E = Elastisite modülü

h = Dönüşüm zon genişliği

V_p = Dönüşen yarı kararlı ZrO_2 partikül hacmi

Dönüşüm ile toklaştırma

Çok güçlü bir toklaştırma mekanizması olup bir tür martensitik dönüşüm gösteren birkaç seramik malzemede meydana gelebilir. Seramik malzemeler için en ümit verici toklaştırma mekanizması olup bir faz dönüşümü içerir. Alumina, dikalsiyum

silikat (Ca_2SiO_4) gibi başka malzemeler de dönüşüm yolu ile toklaşabilmekle beraber, bu prosesin prototip malzemesi zirkonyadır.

Basit olarak dönüşüm toklaşması ilerleyen çatlak ucunda oluşan bir faz dönüşümü ile kırılma tokluğunda meydana gelen artıştır. Başarılı dönüşüm toklaşması aşağıda belirtilen ihtiyaçları karşılamalıdır. Birincisi; malzeme içinde yarı kararlı bir fazın bulunması ve bu fazın çatlak ucu gerilme alanında kendisinin bir gerilme alanı oluşturmasıdır. İkincisi; dönüşüm kendiliğinden ve zamandan bağımsız olmalıdır. Üçüncüsü şekil ya da hacim değişimine neden olmalıdır. Bu son özellik gerilme oluşturur. Toklaşma kaynağını sağlar, dönüşüm ile meydana gelen şekil değişimi çatlak açılımına zıt yerel gerilmeler üretir. Son olarak, malzemenin tokluğunda net bir artış olur, bu dönüşen ürün ana fazdan önemli miktarda daha gevrek olmamalıdır.

Dönüşüm toklaşmasının esası Şekil 2.24’de gösterilmiştir. Bu enerji absorbe edici prosesler ilerleyen bir çatlağın varlığıyla ortaya çıkar. Çatlağın ilerlemesinin başlangıcında önce yalnız ön bölge (frontal zon) etkilenir. Bu durumda dönüşümden kaynaklanan net bir tokluk artışı kaydedilmez.

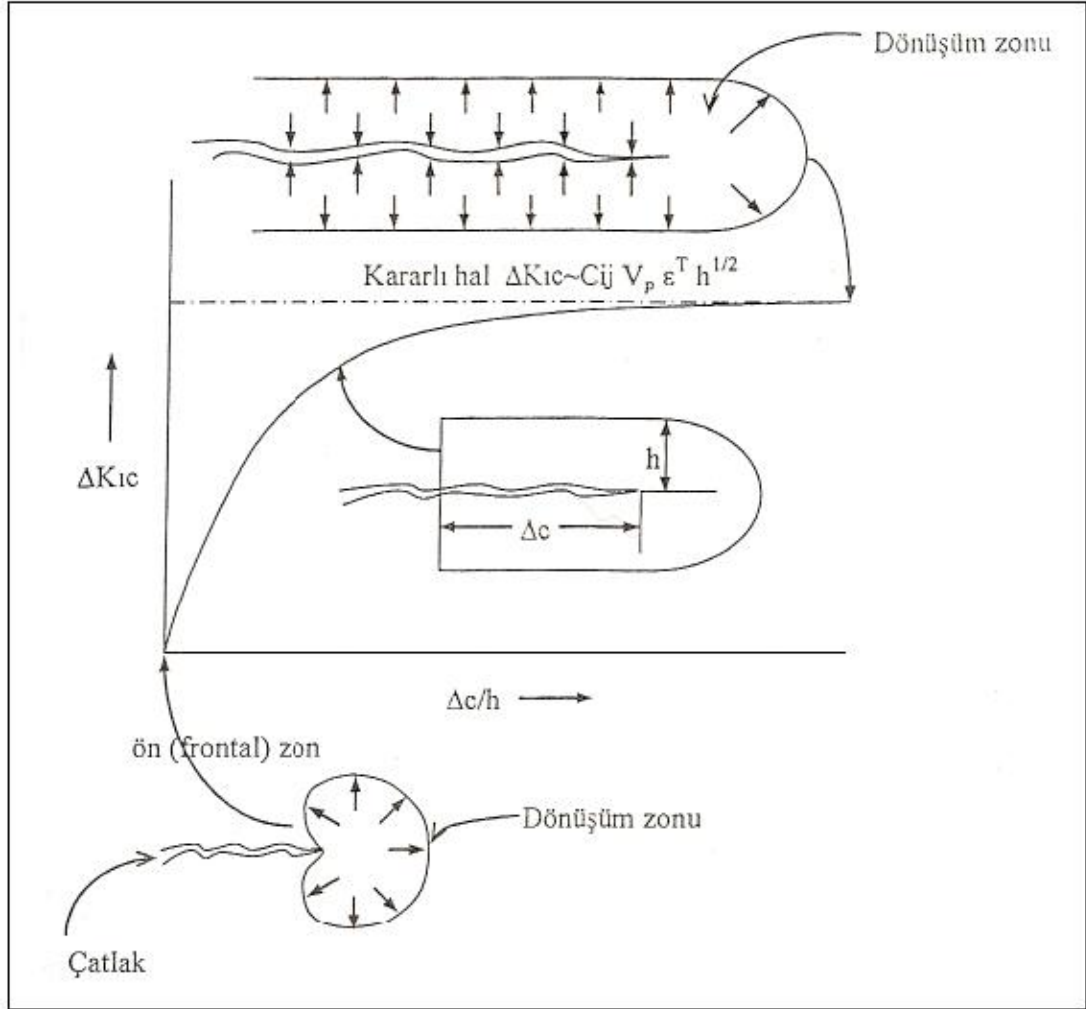
Proses devam ederse çatlak h genişliğinde t-ZrO₂ partiküllerinin dönüşmüş olduğu bölgede ilerleyecektir, bu durumda çatlak ilerlemesine daha büyük bir direnç oluşur, yani toklukta artış sağlanır. Yaklaşık 4h genişliğinde bir ilerlemeden sonra Eş. 2.13 ile orantılı kararlı hal çatlak direncine ulaşılır [56].

$$\Delta K_{IC} = 0,22 C_{ij} V_p \epsilon^T \sqrt{h} \quad (2.13)$$

V_p = Dönüşen yarı kararlı ZrO₂ partikül hacmi

ϵ^T = Dönüşüm şekil değişimi tensörü

C_{ij} = Elastik sabit tensörü



Şekil 2.24. Çatlak ilerlemesi ile kırılma tokluğunda meydana gelen değişim [56]

Dönüşüm toklaşması yüksek mukavemetli ve yüksek tokluklu seramik malzeme üretiminde çok önemli bir atılım olmuştur. Normal bir seramikteki bir çatlak, seramik boyunca hareket eder, buna çok küçük bir engelleme vardır, bunun sonucunda hızlı bir şekilde gevrek kırılma meydana gelir. Dönüşümle toklaştırılmış zirkonya normal zirkonyadan ve bir çok diğer seramikten 3-6 kat daha yüksek bir kırılma tokluğuna (çatlak yayılmasına direnç) sahiptir. Bu malzeme dökme demirden daha toktur ve tokluğu WC-Co sermetininki ile kıyaslanabilir. Dönüşüm toklaştırılmış zirkonya bir çekiç etkisine dayanacak kadar toktur [57].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada ana malzeme olarak % 8 mol yitria (Y_2O_3) ile dengelenmiş kübik zirkonya (c- ZrO_2) ve katkı elemanları olarak titanyum oksit (TiO_2) tozu ve kolloidal silika (SiO_2) kullanıldı. c- ZrO_2 tozları Tosoh (Japonya), TiO_2 tozları Rare Metalik (Japonya) ve kolloidal SiO_2 Nissan Chemical Industry Co. Ltd. (Japonya) firmalarından temin edildi. Ortalama toz boyutları c- ZrO_2 için 0,3 μm , TiO_2 için 0,2 μm ve kolloidal SiO_2 için 0,1-0,2 μm 'dir. Matris malzemesi olarak kullanılan c- ZrO_2 'nin kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1'de verilmiştir. Katkı elemanı olarak kullanılan TiO_2 ve kolloidal SiO_2 matris malzemesine ağırlıkça % 0 (katkısız), % 1, % 5 ve % 10 oranlarında katılmıştır.

Çizelge 3.1. c- ZrO_2 'nin kimyasal kompozisyonu

Malzemeler	Ağırlıkça % Bileşim							
	$ZrO_2(+HfO_2)$	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	CaO
c- ZrO_2	85,9	13,6	0,25	0,1	0,1	0,003	0,01	0,02

3.2. Alaşım Tozlarının Hazırlanması ve Şekillendirilmesi

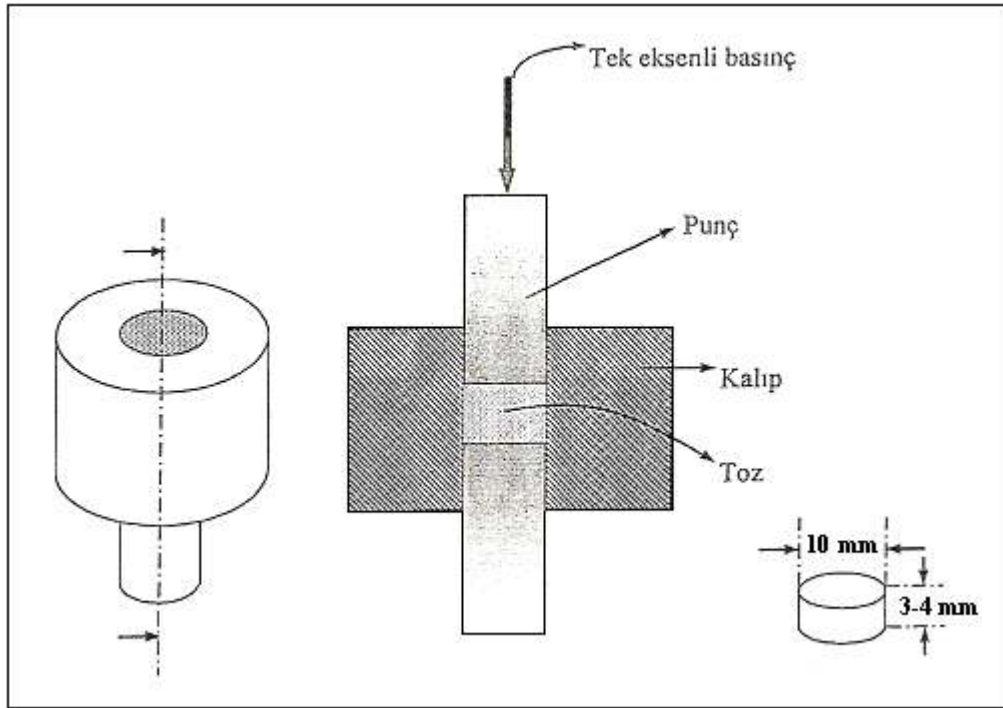
Alaşım tozları farklı ağırlık oranlarındaki (% 0 ile % 10 arası) kolloidal SiO_2 ve TiO_2 tozlarının ayrı ayrı c- ZrO_2 tozları ile karıştırılmasından elde edildi. Her bir alaşım hacimce %40 tozun etanol ile Resim 3.1'de görülen mekanik alaşımlama / karıştırma cihazının konteyneri içinde ZrO_2 bilyalar yardımı ile karıştırılarak elde edildi. Mekanik alaşımlama / karıştırma işlemi 200 devir /dak hızda 24 saat süre ile yapıldı. Hazırlanan bulamaçlar (slip) argon gaz ortamında kurutuldu. Kurutma işlemi sonunda oluşan orta sertlikteki topaklaşmış toz partikülleri bir seramik havan yardımıyla tekrar toz haline dönüştürülüp 60 μm 'lik bir elekten geçirildi.

Deneyleerde kullanılan pelletler bir elik kalıp içerisinde 40 MPa’lık presleme basıncında kuru preslenerek etildi (ekil 3.1.a).

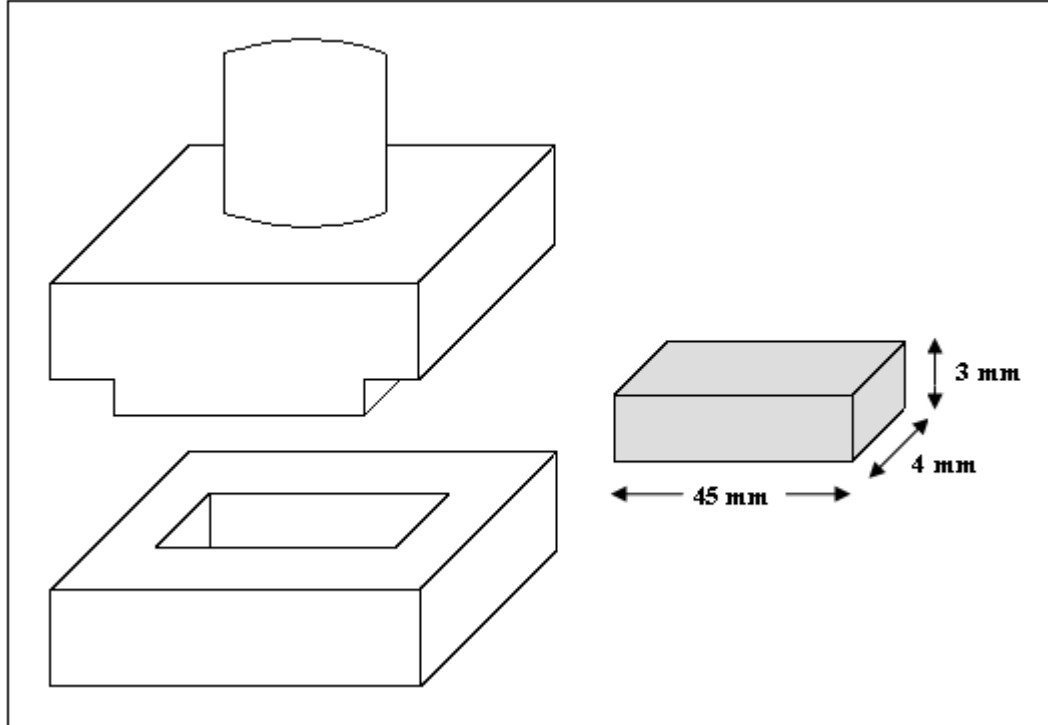


Resim 3.1. Mekanik alaşımlama / karıştırma cihazı

Eğilme test numuneleri ise ekil 3.1.b’deki kuru presleme kalıbı kullanılarak 40 MPa’lık presleme basıncında etildi. Her bir kuru presleme işleminden sonra elik kalıplar dikkatlice temizlendi ve kalıp yan duvarlarına stearik asit sürüldü. Preslenen numuneler daha sonra lastik kalıplar içerisine konup vakumlandı ve 100 MPa presleme basıncı altında soğuk izostatik presleme işlemine tabii tutuldu. İzostatik presleme işlemi sinterleme öncesi yapı içerisindeki kapalı gözenekleri kapatmak amacıyla yapılmıştır. İzostatik presleme işlemleri Tokyo Üniversitesi İleri Malzemeler Bölümünde gerçekleştirildi.



(a)



(b)

Şekil 3.1. Tozların preslenmesinde kullanılan kalıpların şematik resmi, a) Pellet şeklinde numuneler için, b) Eğilme test numuneleri için

3.3. Sinterleme İşlemi ve Numune Yoğunluklarının Belirlenmesi

Sinterleme işlemleri Resim 3.2’de görülen kutu tipi bir fırın içerisinde normal atmosfer şartları altında gerçekleştirildi. Preslenen numuneler ilk önce 1000 °C’de ön sinterleme işlemine tabi tutuldu. Ön sinterleme işlemi, yüksek sıcaklıklardaki sinterleme işlemi esnasında termal şok etkisi ile meydana gelebilecek kırılmaları önlemek ve yoğunluk ölçümleri için düzgün geometriye sahip numuneler hazırlamak için yapıldı.



Resim 3.2. Sinterleme işleminde kullanılan kutu tipi fırın

Preslenen numunelerde oluşan çapaklar ve kaba yüzeyler ön sinterleme işlemi ile oluşan uygun sertlikteki numunelerin zımparalanması ile giderilmiştir. Aksi takdirde doğrudan sinterleme yapılmış olsa bu gibi yoğunluk ölçüm değerlerini etkileyecek fazlar yüksek sertliklerinden dolayı giderilemeyebilirdi. Optimum sinterleme sıcaklığını belirlemek için numuneler ön sinterleme ve zımparalama işlemi sonrasında 1200 °C ile 1450 °C sıcaklık aralığında ve 5 °C/dak ısıtma ve soğutma hızlarında normal atmosfer şartlarında sinterlendi. Numuneler sinterleme

sıcaklıklarında homojen ısı dağılımı sağlamak amacıyla bir saat süreyle tutuldu. Tüm sinterleme işlemleri numunelerin birbirlerini kirletmesini önlemek için ayrı ayrı saf Al_2O_3 potalar içerisinde yapıldı.

Değişik sıcaklarında sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları kütle-hacim ilişkisi ile belirlendi. Değişik oranlarda TiO_2 ve SiO_2 katkısı ile oluşan kompozit yapıların teorik yoğunlukları karışım kuralı ile ayrı ayrı c-ZrO_2 5,95 g/cm³, TiO_2 'nin 4,23 g/cm³ ve SiO_2 'nin 2,63 g/cm³ teorik yoğunlukları kullanılarak belirlendi.

Nispi (relative) yoğunluklar sinterlenen numunelerin tamamen kübik fazda oldukları ve ağırlıkça %1, % 5 ve %10 TiO_2 katkılı numunelerin teorik yoğunluklarının sırası ile 5,93, 5,86 ve 5,77 g/cm³ ve %1, %5 ve %10 SiO_2 katkılı numunelerin teorik yoğunluklarının sırası ile 5,91, 5,78 ve 5,61 g/cm³ olduğu varsayılarak Eş. 3.1 ile hesaplandı.

$$\text{Nispi Yoğunluk} = \frac{\text{Sinterleme sonrası yoğunluk}}{\text{Malzemenin teorik yoğunluğu}} \quad (3.1)$$

3.4. Kristal Yapı ve Kafes Parametrelerinin Belirlenmesi

Değişik oranlarda TiO_2 ve SiO_2 katkılarının c-ZrO_2 'nin kristal kafes yapısında ve kafes parametresinde oluşturacağı muhtemel değişimleri belirlemek amacıyla TiO_2 katkılı numuneler için California Üniversitesi (Irvine) Kimya Mühendisliği ve Malzeme Bilimi Bölümündeki Siemens D-5000 marka (RW-2500V) XRD cihazı ve SiO_2 katkılı numuneler için Tokyo Üniversitesi İleri Malzemeler bölümündeki RINT 2500V, Rigoku Co. marka X-ışını kırınımı (XRD) cihazlarını kullanarak gerçekleştirildi. TiO_2 ve SiO_2 katkılarının c-ZrO_2 'nin kristal kafesi içerisindeki çözünürlüğünü belirlemek için ağırlıkça %0 ile %10 oranlarında katkılanmış numuneler TiO_2 için 20° - 70° tarama aralığında ve 0,01°/sn tarama hızında ve SiO_2 için 25° - 55° tarama aralığında 0,01°/sn tarama hızında X-ışını kırınım açıları

bulundu. Kırınım açıları kullanılarak her kompozisyon için kafes parametresi değerleri belirlendi.

3.5. Tane Boyutunun Belirlenmesi

Optimum sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin tane boyutları “Ortalama Doğrusal Kesme Metodu” (Mean Linear Intercept Method) Eş. 3.2 ile hesaplandı;

$$D = L_i / N_i \cdot M \quad (3.2)$$

D: Ortalama tane boyutu,

N_i : Bilinen toplam L_i boyundaki doğruyu kesen tane sınırlarının sayısı,

L_i : Bilinen toplam doğru uzunluğu,

M: Büyütme oranı.

3.6. Mikroyapı İncelemesi

Tane boyutu ve büyümesini belirlemek için mikroyapı incelemeleri yapıldı. Mikroyapı incelemelerinde Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi’ndeki JEOL 6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı.

Mikroyapı incelemeleri için numuneler soğuk gömme yöntemi ile kalıplandı. Numuneler sırası ile 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 grid’lik SiC zımparalarla yüzeydeki tüm çizikler yok edilinceye kadar zımparalandı ve numune yüzeyleri 6, 3 ve 1 μm ’lik elmas pastalar kullanılarak parlatıldı. Yüzeyleri parlatılmış numuneler, Resim 3.2’de görülen kutu fırında 5 $^{\circ}\text{C}$ /dakika’lık ısıtma ve soğutma hızlarında, numunelerin sinterleme sıcaklıklarının 50 $^{\circ}\text{C}$ altında 1 saat bekletmek suretiyle dağıldı. Daha sonra SEM çalışmalarında numuneler bakır altlık üzerindeki karbon filmin üzerine yapıştırılıp yüzeyi ince bir altın tabakası ile kaplanarak mikroyapı incelemesi için hazır hale getirildi. Ayrıca EDS analiz ünitesi ile tane sınırlarının mikro analizleri yapıldı.

3.7. Oda Sıcaklığı Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Oda sıcaklığı mekanik özelliklerinin belirlenmesi için sertlik, kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti deneyleri yapıldı. Sertlik ve kırılma tokluğu deneyleri 1450 °C’de sinterlenen 10 mm çapındaki pelletler üzerinde Vickers (Instron-Wolpert marka) sertlik ölçme cihazıyla 20 kg’lık yükün 15 saniye süre ile malzeme üzerine tatbik edilmesi ile yapıldı. Deneyler öncesi numuneler 1 µm’lik parlatma yüzeyleri elde edilinceye kadar zımparalama ve parlatma işlemlerine tabii tutuldu.

Sertlik ve kırılma tokluğu deneylerinde her bir numune üzerinde en az 10 adet iz oluşturuldu ve bu izlerin ortalama değerleri alındı. Sertlik değerleri Eş. 3.3 kullanılarak belirlendi.

$$HV = 1,854 P / d^2 \quad (3.3)$$

Burada; HV Vickers sertlik, P uygulanan yük (kg) ve d oluşan izin köşegen uzunluklarının (mm) ortalamasıdır. Kırılma tokluğu, sertlik deneylerinde kullanılan ve sertlik ölçümleri ile oluşturulan çatlakların boylarının ölçülmesi ile belirlendi. Kırılma tokluğu Half-penny Crack metodu ile Eş. 3.4 kullanılarak hesaplandı;

$$K_{IC} = 0,016(E/HV)^{1/2} P c^{-3/2} \quad (3.4)$$

Burada; K_{IC} kırılma tokluğu, E elastik modül, HV Vickers sertlik, P yük ve c çatlak boyutudur.

Eğilme mukavemeti testleri oda sıcaklığında 3 noktadan eğilme testi cihazında (Shimadzu Marka, Tokyo Üniversitesi) Eş. 3.5 kullanılarak belirlendi.

$$\sigma_f = PL / 2WT^2 \quad (3.5)$$

Burada; σ_f eğilme mukavemeti, P uygulanan yük, L mesnetler arası mesafe, W numunenin genişliği, T numunenin kalınlığıdır.

Eğilme testlerinde 3 x 4 x 45 mm boyutlarında (yükseklik x genişlik x uzunluk) numuneler kullanıldı. Eğilme testleri öncesi çelik kalıplar içerisine basılan numuneler 3 μ m'lik elmas parlaticılar ile parlatıldı. Mesnetler arası mesafe 30 mm ve çekme test cihazının çenelerinin hareket hızı 0,5 mm/dakika olarak seçildi. Eğilme öncesi numunelerin köşeleri 45°'lik açı ile pah kırıldı. En az 5 numunenin test edilmesi ile ortalama eğilme mukavemeti değerleri belirlendi.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

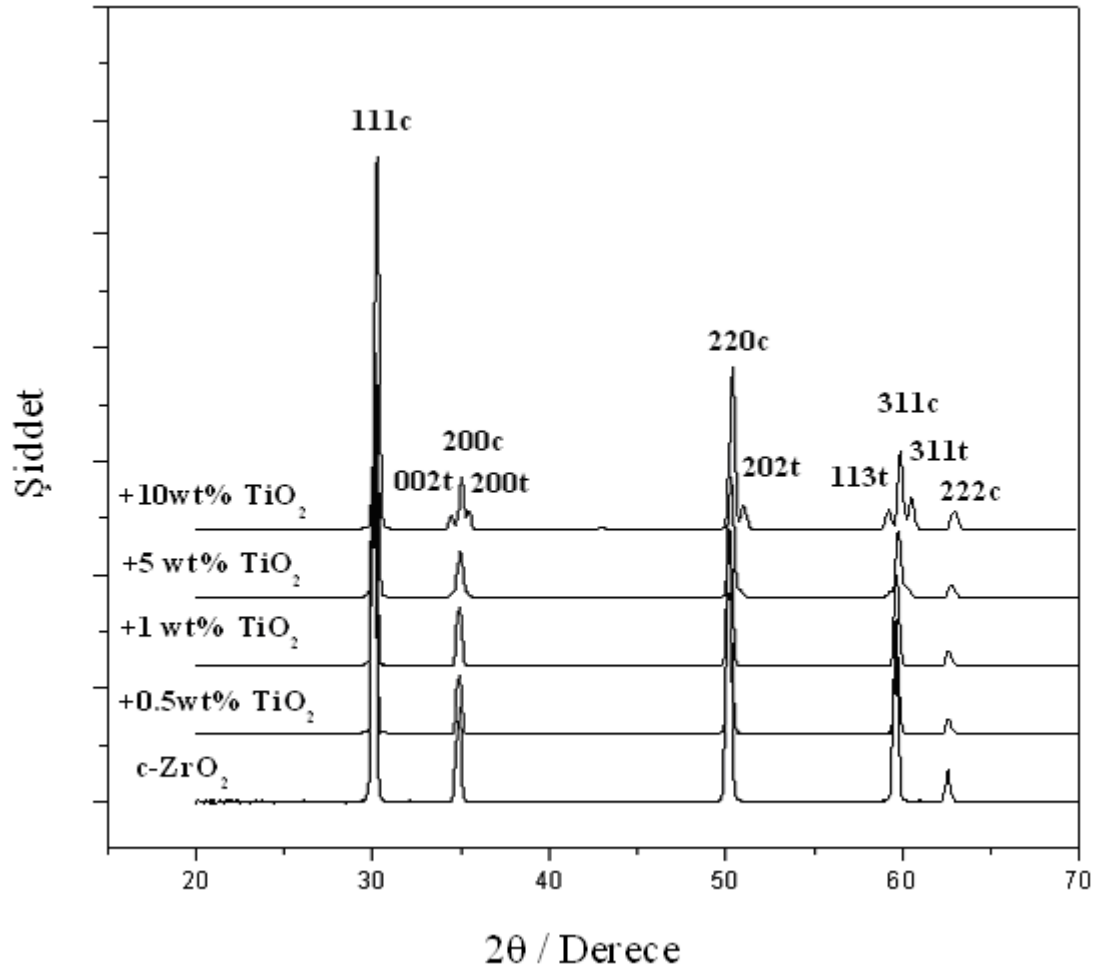
4.1. TiO_2 ve SiO_2 Katkılı c- ZrO_2 Seramiklerde Kristal Yapı ve Kafes Parametrelerinin Belirlenmesi

TiO_2 ve SiO_2 ilavesiyle c- ZrO_2 'de meydana gelebilecek kristal yapı değişikliği ve oluşabilecek ikincil fazların belirlenmesi için ağırlıkça % 10 oranına kadar TiO_2 ve SiO_2 içeren c- ZrO_2 numuneler TiO_2 için 1450 °C ve SiO_2 için ise 1400 °C'de sinterlendi. Elde edilen numuneler XRD cihazında TiO_2 için 20° ile 70° tarama aralığında ve 0,01 °/sn tarama hızında ve SiO_2 için 25° ile 55° tarama aralığında ve 0,01 °/sn tarama hızında test edildiler.

Şekil 4.1'de değişik oranlarda TiO_2 içeren ve 1450 °C'de sinterlenmiş kübik zirkonya numunelerin XRD desenleri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi % 5 TiO_2 katkı oranına kadar sadece kübik fulorid yapı yansımaları vardır. Fakat TiO_2 konsantrasyonu %5 ve üzerinde olduğu zaman XRD sonuçları kübik fazla birlikte tetragonal fazında oluştuğunu göstermiştir. %5 ve yukarısı TiO_2 katkılı numunelerdeki tetragonal fazın oluşumu yüksek yansıma açılarında c / a (tetragonal kristal yapının yükseklik ve genişlik oranları) oranındaki ayrılma ile de kanıtlanmıştır (Şekil 4.2).

XRD sonuçları aynı zamanda % 10 TiO_2 oranına kadar kristal yapıda TiO_2 ve TiZrO_4 fazlarının varlığını göstermemiştir. Bu da % 10 oranına kadar TiO_2 'nin kübik zirkonya matrisi içerisinde tamamen katı çözelti oluşturduğunu gösterir.

Genel olarak sonuçlar irdelendiğinde % 5 ve üzeri TiO_2 ilavesi kübik fazı dengesiz hale getirmiş ve tetragonal fazın oluşumuna sebep olmuştur. Şekil 4.2'den ve Eşitlik 4.1'deki formül kullanılarak elde edilen kübik ve tetragonal fazların % mol oranları hesap edilirse ağırlıkça % 5 TiO_2 katkılı numuneden % 89 kübik ve % 11 tetragonal fazın varlığı bulunabilir. Bu fazların oranları ağırlıkça % 10 TiO_2 katkılı numunede ise % 63 ve % 37 değerlerindedir.



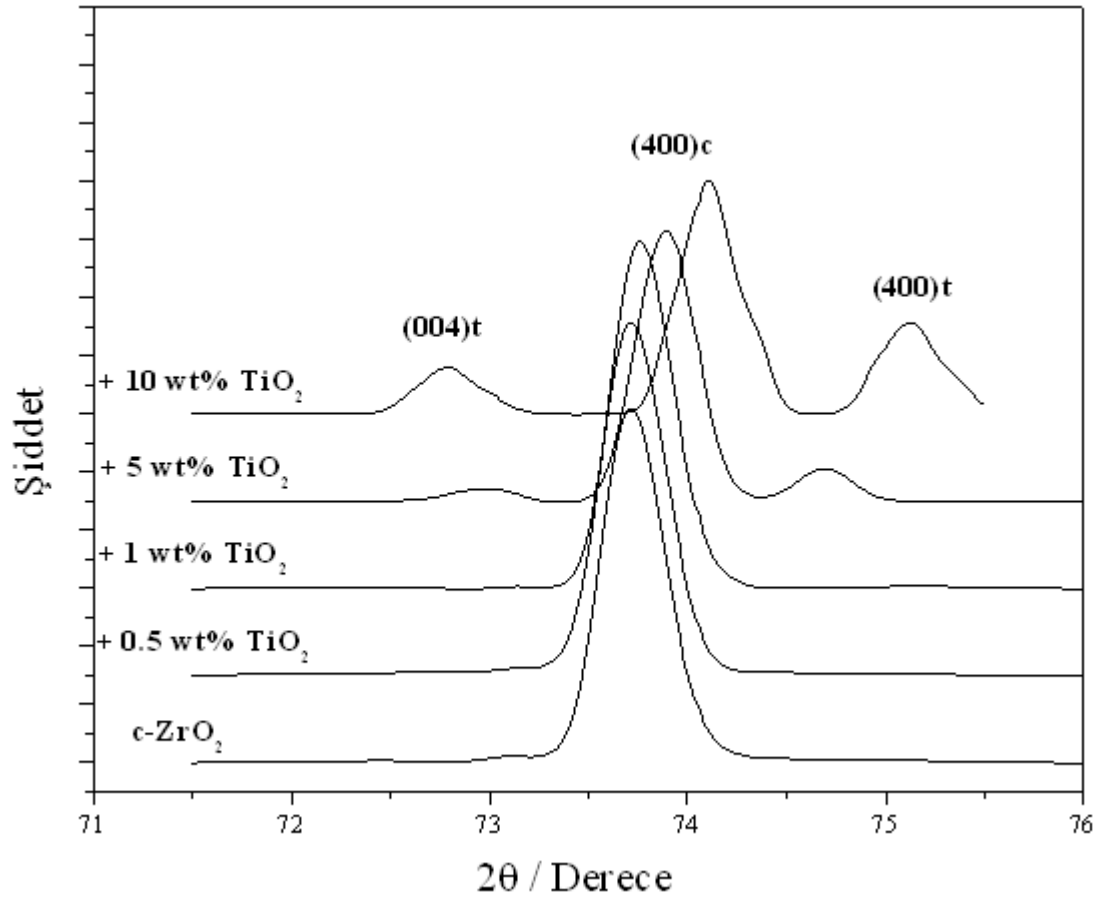
Şekil 4.1. 1450 °C’de sinterlenmiş değişik oranlarda TiO₂ katkılı c-ZrO₂ numunelerinden elde edilen XRD desenleri

$$\frac{M_c}{M_t} = 0,88 \frac{I_c(400)}{I_t(400) + I_t(004)} \quad (4.1)$$

Burada M_c ve M_t kübik ve tetragonal fazların mol oranı, $I_c(400)$ kübik fazın (400) pikiindeki şiddeti, $I_t(400)$ tetragonal fazın (400) pikiindeki şiddeti, $I_t(004)$ tetragonal fazın (004) pikiindeki şiddetidir.

TiO₂’nin c-ZrO₂ içerisinde çözünürlük sınırının belirlenmesi için ağırlıkça %10’a kadar TiO₂ katkılı c-ZrO₂ numuneler 1450 °C’de sinterlendi. Sinterlenen numuneler XRD cihazında 20° ile 70° tarama aralığında ve 0,01 °/sn tarama hızında tarama açıları (θ) tespit edildi. Daha sonra bu değerler kullanılarak her kompozisyon için

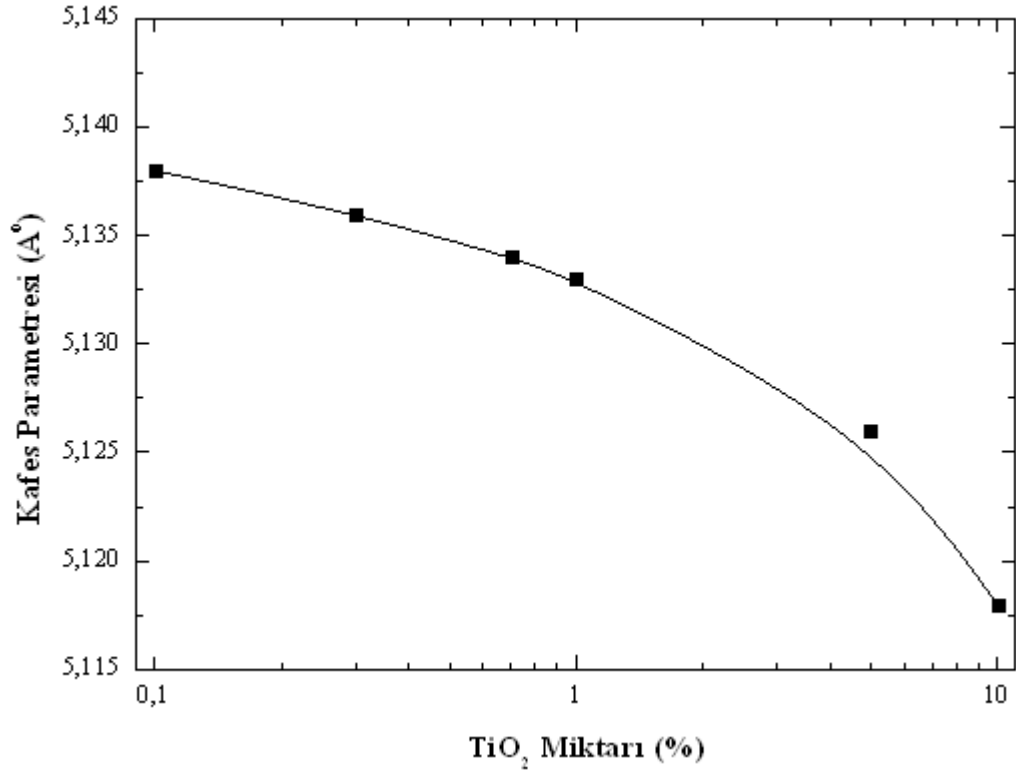
kafes parametreleri belirlendi. Şekil 4.3'de TiO_2 'nin c-ZrO₂ kafes parametresine etkisi görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi katkısız c-ZrO₂'nin kafes parametresi 5,142 Å iken bu değer TiO_2 'nin ilavesiyle azalmış ve %10 TiO_2 katkılı c-ZrO₂'de 5,110 Å değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.2. c / a oranındaki ayrılma

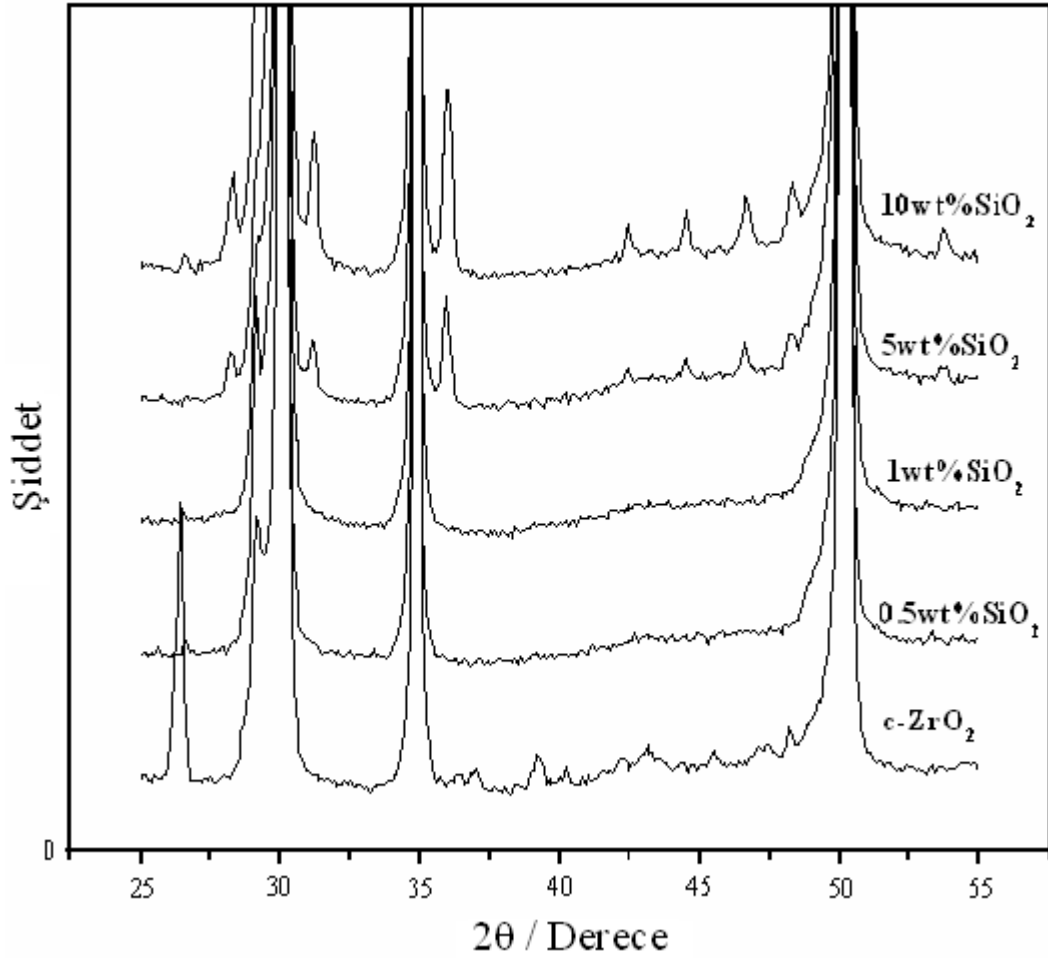
Kafes parametresindeki bu azalma Zr^{+4} iyonlarının daha küçük atomik yarıçaptaki Ti^{+4} iyonları tarafından yer değiştirmesi sonucu olduğu düşünülmektedir (Zr^{+4} 'ün iyonik yarıçapı 0,084 nm ve Ti^{+4} 'ün ise 0,068 nm'dir). Bu yarıçap uyumsuzluğu TiO_2 katkısının tamamen c-ZrO₂ kristal kafesi içerisinde çözünerek katı çözelti oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir [58]. Bu sonuçlar aynı şekilde Şekil 4.1'deki sonuçlar ile de uyumludur. Yani TiO_2 katkılı numunelerde TiO_2 ve TiZrO_4 gibi fazların görülmemesi TiO_2 'nin tamamen kübik kristal yapı içerisinde çözündüğünü gösterir. Aksi takdirde TiO_2 ve TiZrO_4 gibi farklı fazlar % 10 katkı oranına kadar

ikincil faz olarak oluşmuş olsalardı bunlar muhtemelen kristal kafes içerisinde değil tane sınırlarına çökelerek oluşmaları gerekiyordu.



Şekil 4.3. TiO₂ miktarındaki artış ile kübik zirkonyanın kafes parametresinde meydana gelen değişim

Şekil 4.4’de değişik oranlarda SiO₂ katkılı ve 1400 °C’de sinterlenmiş numunelerin XRD desenleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi tüm numuneler kübik kristal yapıya sahip olup, farklı oranlarda SiO₂ ilavesi kristal yapıda bir değişim meydana getirmemiştir. Ayrıca SiO₂ ile c-ZrO₂ arasında hiçbir reaksiyon fazı da gözlenmemiştir [59]. Fakat özellikle ağırlıkça % 1 SiO₂ ilavesi üzerinde kübik kristal yapının yanında bir seri SiO₂ pikleri elde edilmiştir. Elde edilen SiO₂ piklerinin şiddeti ve miktarı SiO₂ katkısı ile artmıştır. Ağırlıkça %1’in altında SiO₂ ilaveli numunelerde SiO₂’nin gözlenmemesi bir miktar SiO₂’nin kübik kristal yapı için de çözünmesi ve geri kalan miktarında XRD tarafından tespit edilememesinden kaynaklandığı sanılmaktadır (SiO₂’nin kübik zirkonya içerisindeki çözünürlük miktarı detaylı bir şekilde aşağıda verilecektir).

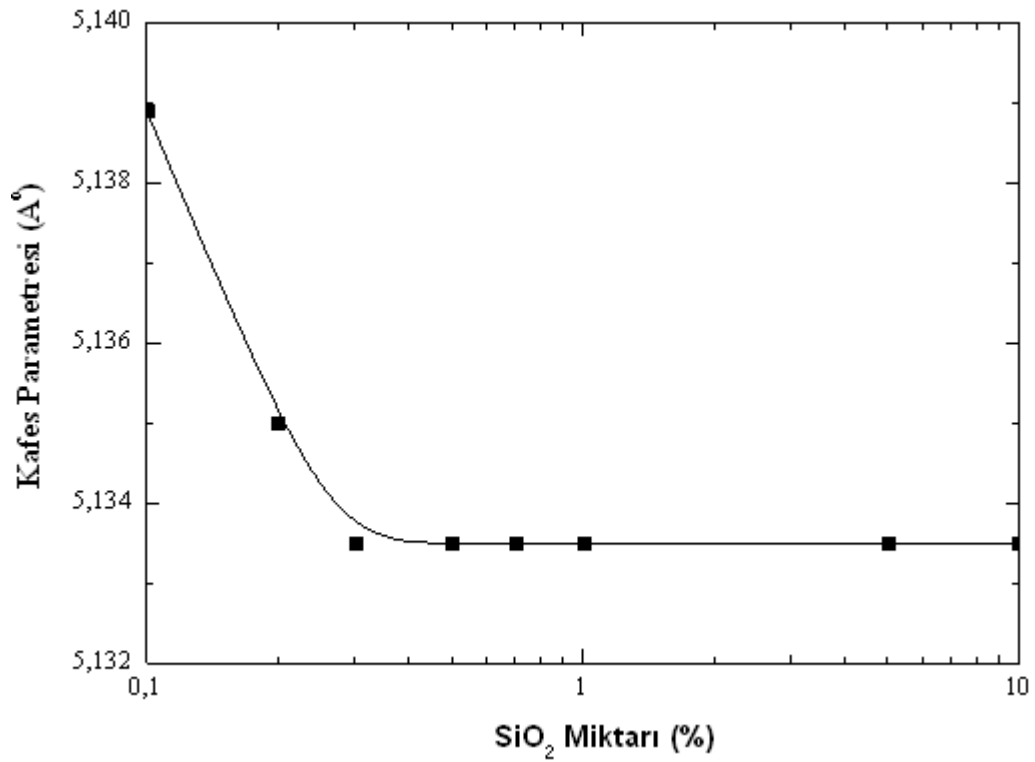


Şekil 4.4. Katkısız ve SiO₂ katkılı c-ZrO₂ numunelerin XRD desenleri

SiO₂'nin c-ZrO₂ içerisindeki çözünürlük sınırının belirlenebilmesi için ağırlıkça % 0,1 ile % 10 arasında SiO₂ katkılı c-ZrO₂ numuneler 1400 °C'de sinterlendi. Sinterlenen numuneler XRD cihazında 25° ile 55° tarama aralığında ve 0,01 (derece/saniye) tarama hızındaki kırınım açıları tespit edilmiştir. Daha sonra bu değerler kullanılarak her kompozisyon için kafes parametreleri belirlendi. Şekil 4.5'de SiO₂'nin c-ZrO₂ kafes parametresi üzerine etkisi görülmektedir.

Şekil 4.5'de görüldüğü gibi katkısız c-ZrO₂'nin kafes parametresi 5,139 Å iken bu değer ağırlıkça % 0,3 SiO₂ ilavesi ile doğrusal olarak azalmış ve bu değerden sonra sabit kalmıştır. Vegards'ın kuralına karşılık gelen bu doğrusallık, ağırlıkça % 0,3 SiO₂ ilavesine kadar kafes parametresindeki düşüşün Si⁺⁴ iyonlarının kübik kafes içerisindeki Zr⁺⁴ ve Y⁺³ iyonları ile yer değiştirmesine bağlanabilir. Bilindiği gibi

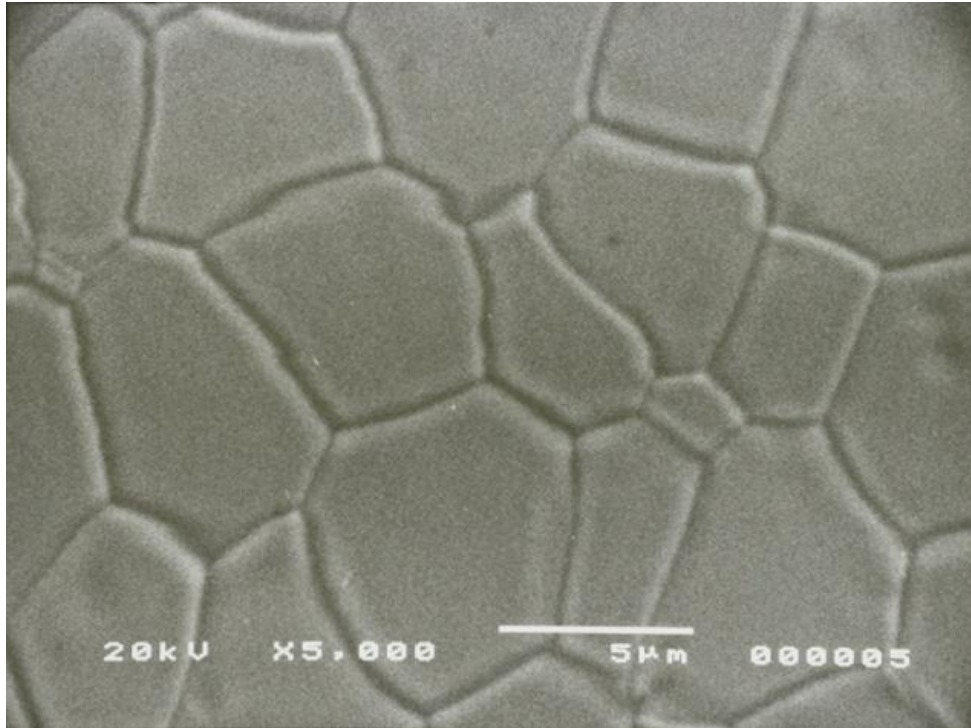
Si^{+4} , Y^{+3} ve Zr^{+4} 'ün iyonik yarıçapları sırası ile 0,4, 1,015 ve 0,84 Å'dur [60,61]. Zr^{+4} 'ün iyonik yarıçapından küçük olan Si^{+4} iyonları, ZrO_2 matrisi içinde çözünmesi yerine tane sınırlarını tercih edip çökelirler. Tane sınırlarına iyonların çökmesine iki faktör etkiye bulunur. Bunlardan birincisi, çözen (Zr^{+4}) ve çözünen (Si^{+4}) iyonlar arasındaki boyut uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilim enerjisindeki azalmadır (Strain Energy Relaxation). İkincisi ise elektrostatik kutup karşılama (Electrostatic charge compensation).



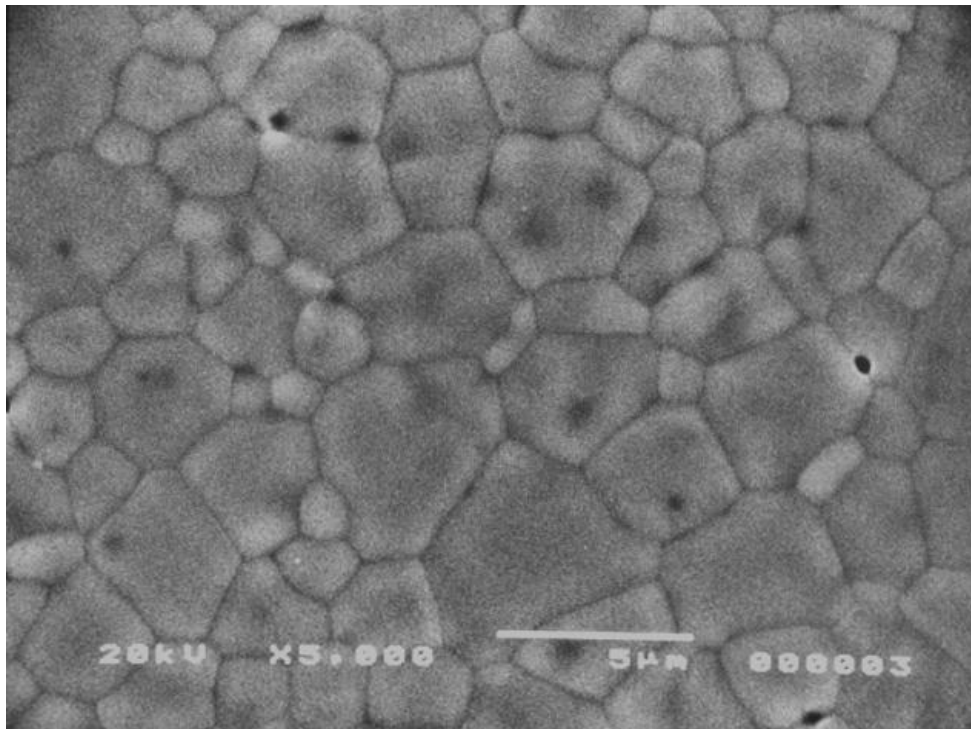
Şekil 4.5. SiO_2 'nin c- ZrO_2 içerisindeki çözünürlük sınırı

4.2. TiO_2 ve SiO_2 Katkılı c- ZrO_2 'deki Mikroyapı ve Tane Boyutundaki Değişim

Resim 4.1'de katkısız ve değişik oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerin SEM mikroyapıları görülmektedir. Katkısız c- ZrO_2 numunedeki taneler kaba, eş kesimli olup boşluk içermemektedir. Ağırlıkça %1 katkılı TiO_2 numune ise katkısız numuneye oranla kısmen daha büyük taneler ve az oranda küçük boşluklar içermektedir.

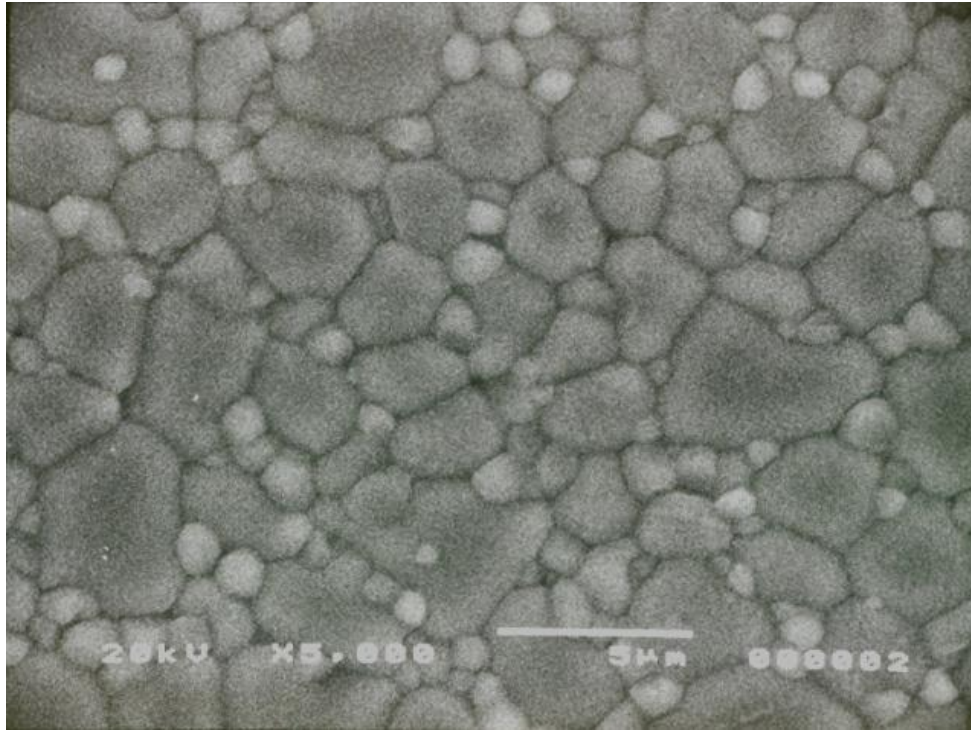


(a)

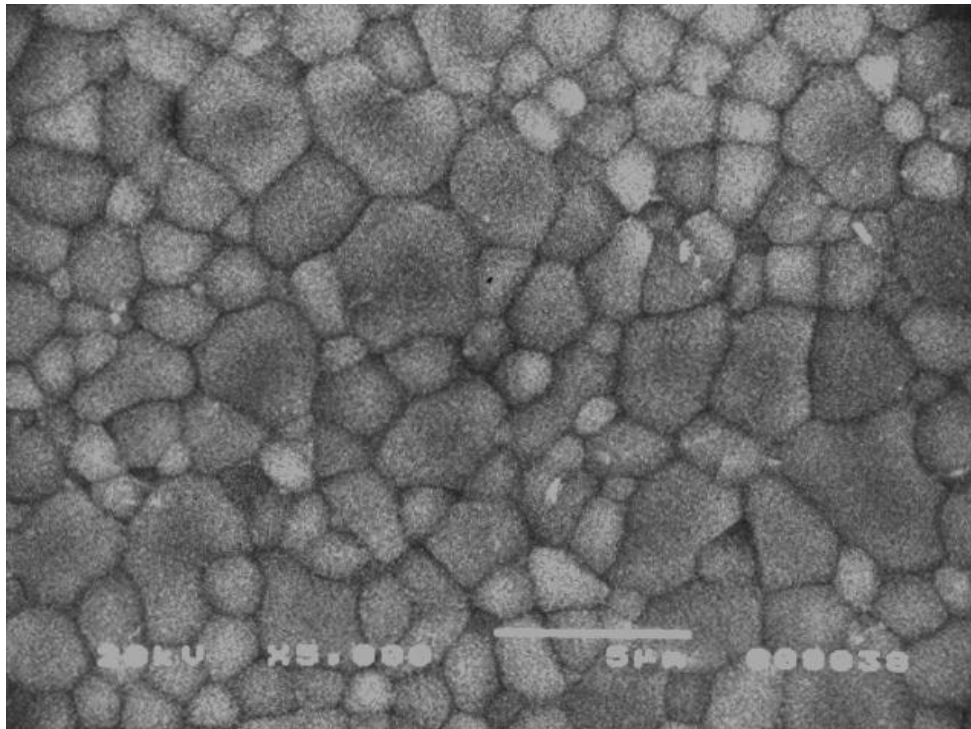


(b)

Resim 4.1. Değişik oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerin SEM görüntüleri
a) Katkısız c- ZrO_2 , b) %1 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 ,
d) % 10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2



(c)

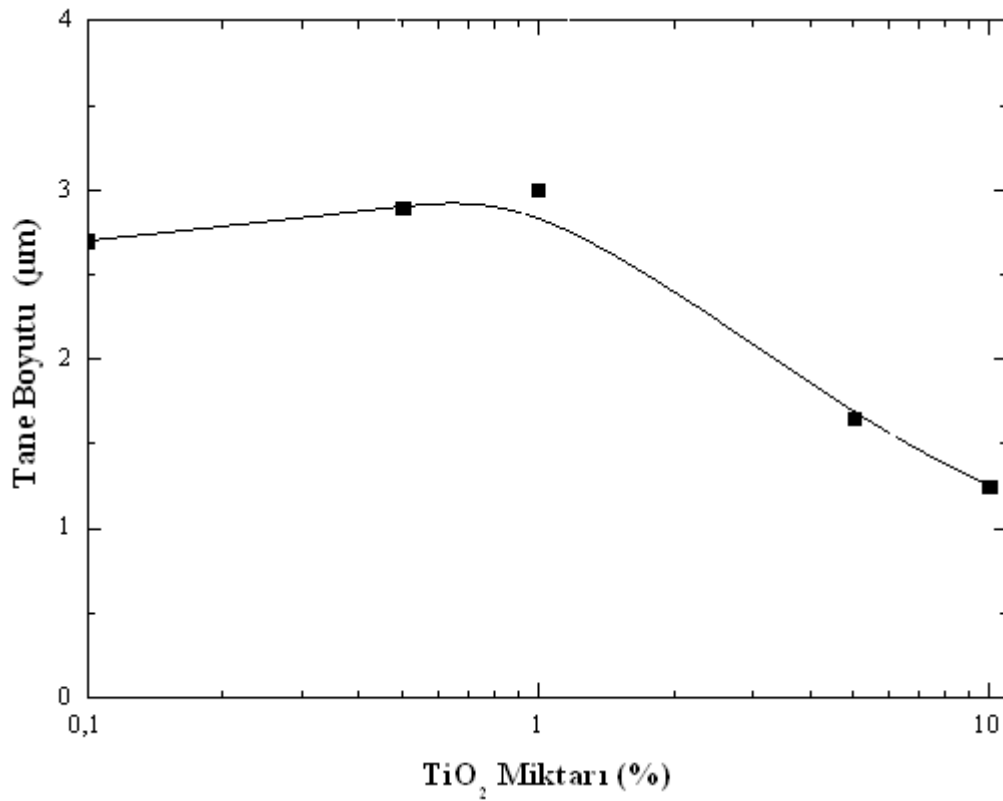


(d)

Resim 4.1. (Devam) Değişik oranlarda TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerin SEM görüntüleri a) Katkısız c- ZrO_2 , b) % 1 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d) % 10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2

Yoğunluk ölçümleri göstermiştir ki %1 TiO_2 katkılı numunelerde nispi yoğunluk değeri katkısız numunelere oranla düşüktür. Ağırlıkça %5 ve %10 katkılı numunelerde büyük tanelerin etrafında daha küçük tanelerin varlığı gözlenmiştir. Bu numunelerde ortalama tane boyutu diğer iki numuneye göre kısmen azalmıştır. EDS analizleri bu küçük tanelerin tetragonal zirkonya, büyüklerin ise kübik zirkonya olduğunu göstermiştir.

Tane boyutunun TiO_2 konsantrasyonundaki artış ile değişimi Şekil 4.6’da verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi tane boyutu %1 TiO_2 katkı oranına kadar artmakta, bu oranın üzerindeki ilavelerde ise tane boyutunun azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.6. Tane boyutunun TiO_2 miktarı ile değişimi

%1 TiO_2 katkılı numunelerdeki tane boyutundaki artış TiO_2 'nin c- ZrO_2 'nin kafesi içerisinde tamamen çözülmesine ve iyonların kolayca hareket etmesine bağlanabilir. Ayrıca tane sınırlarına çökelen ikinci bir fazın bulunmaması da bağlanma etkisinin

(pinnin effect) oluşmaması ve böylece tanelerin serbestçe büyümesine neden olarak açıklanabilir.

Ağırlıkça %5 ve üzeri TiO_2 katkılı numunelerdeki tane boyutundaki azalma bu numunelerde oluşan tetragonal fazın varlığı sonucudur. Daha küçük tane büyüme oranına sahip tetragonal zirkonya daha büyük tane büyüme oranına sahip olan kübik zirkonyadaki tanelerin büyümesini engellemiştir. Bilindiği gibi kübik zirkonyadaki tane büyümesi tetragonal zirkonyaya oranla 30 - 250 oranında daha fazladır.

Seramiklerde sinterleme ve yüksek sıcaklık ısıt işlemleri esnasında meydana gelen tane büyümesini engellemek ve yapıyı kararlı hale getirmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları;

- Sinterleme işlemini daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmek için, sinterlemeyi kolaylaştırıcı katkı elemanlarını yapıya katmak ve sıvı faz sinterlemeyi gerçekleştirmek
- Seramik mikroyapısını kompozit yaparak tanelerin büyümesini engellemek
- Sıcak ve soğuk izostatik presleme ile tane büyümesini engellemek

Bu yöntemlerden en yaygın ve iyi sonuç vereni yapıyı kompozit yaparak tane büyümesini engellemek olmuştur.

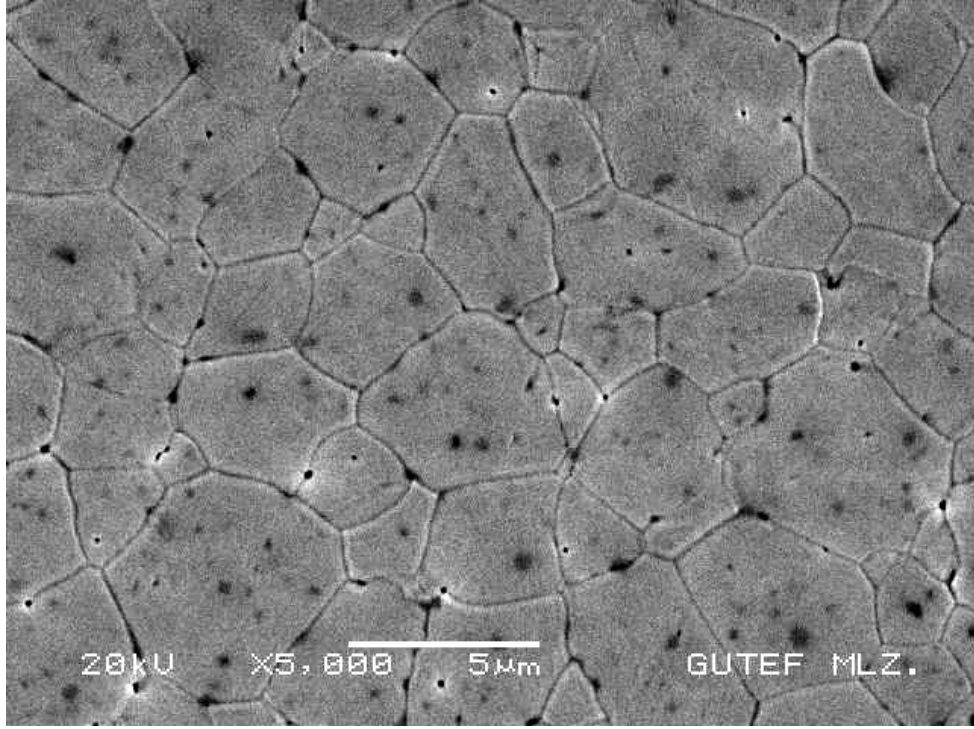
Bu çalışmada kullanılan SiO_2 katkısı c- ZrO_2 matris içerisinde çok sınırlı oranda çözünmüş ve tane sınırlarına çökelerek kompozit yapıyı oluşturmuştur. SiO_2 katkısı aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda sıvı faza dönüşerek tane büyümesini engelleyici bir unsur da olmuştur.

Literatür bölümünde de bahsedildiği gibi zirkonya farklı sıcaklıklarda üç farklı kristal yapıya sahiptir. Bunlar monoklinik, tetragonal ve kübik kristal yapılarıdır. Bu kristal yapılar içerisinde en fazla araştırma yüksek sıcaklıklarda dengeli olan ve düşük tane büyümesine sahip olan tetragonal zirkonya üzerine yapılmıştır.

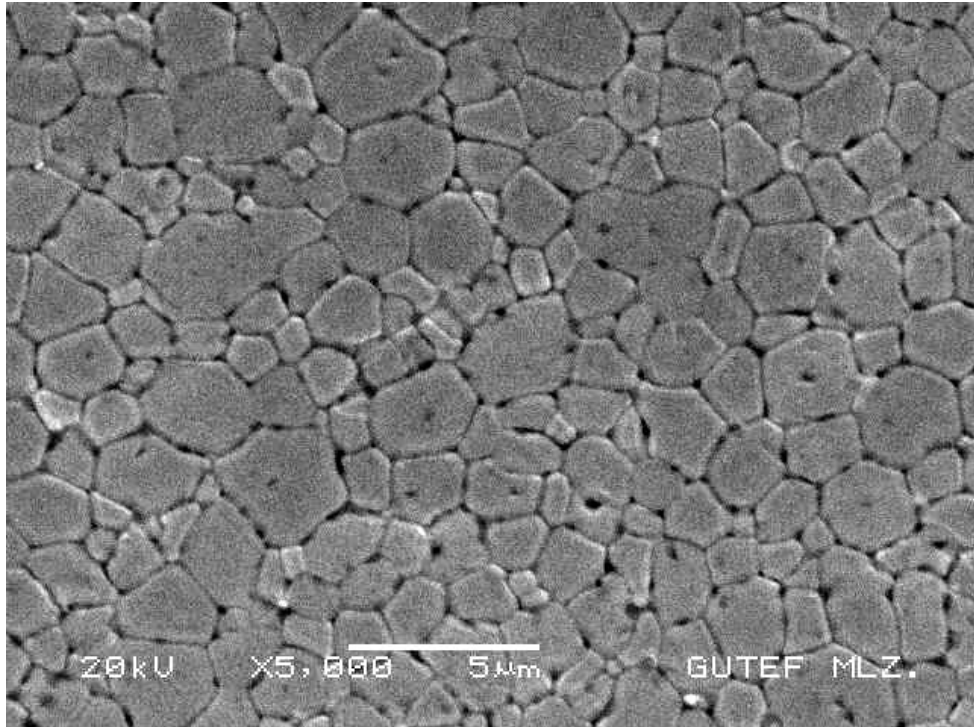
Tetragonal zirkonya da düşük tane büyümesi zirkonya tane sınırlarına çökelen katyon ve tane içlerindeki yitria'nın yavaş ayrılmasına bağlanabilir. Bunun aksine aynı orijinden gelen seramik olmasına rağmen c-ZrO₂ sinterleme ve yüksek sıcaklıklardaki tavlama işlemleri esnasında aşırı tane büyümesine maruz kalır.

Kübik zirkonya'daki bu aşırı tane büyümesi, tane sınırlarına çökelen yitria oranının düşük olması ve buna bağlantılı olarak düşük tane sınırları çekme mukavemeti ve tane sınırlarındaki yüksek enerjiden kaynaklanmaktadır. Bu sebepten aşırı tane büyümesini engellemek için c-ZrO₂'deki tane sınırı hareketliliği ve enerjisinin engellenmesi şarttır. Yitria ile stabilize edilmiş kübik zirkonya (c-ZrO₂) yüksek oksijen iyonik iletkenliği, değişik sıcaklık ve oksijen kısmi basınçlarında yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir. Böylece bu malzeme oksijen sensörü, ısı bariyeri ve katı oksit yakıt hücresinde (SOFC) katı elektrolit olarak yaygınca kullanılır. Bu uygulamalarda yüksek iletkenlikle birlikte daha iyi mekanik, kimyasal ve elektriksel kararlılık istenir. Fakat SOFC'ler için yüksek çalışma sıcaklığına (~1000 °C) gereksinimden dolayı yüksek çalışma sıcaklıklarında daha düşük çalışma verimliliği ortaya çıkar. Ayrıca kübik zirkonyanın düşük mekanik dayanımı yüksek sıcaklıklarda uzun süreli bekleme ile de meydana gelir. Bu da malzemenin katı elektrolit olarak kullanımını sınırlar. Bu şartlarda çalışan kübik zirkonya ısı ile ortaya çıkan gerilmeler, çalışma sırasında oluşan mekanik gerilmeler ve aşırı tane büyümesinden dolayı kolayca kırılır [7,62]. Bu sebeplerden dolayı, katı elektrolitlerdeki mekaniksel özelliklerin iyileştirilmesi, çözülmesi gereken önemli bir problemidir.

Resim 4.2'de katkısız ve değişik oranlarda SiO₂ katkılı c-ZrO₂ numunelerin SEM mikroyapıları görülmektedir. Katkısız c-ZrO₂ eş kesimli ve köşeli tane yapısına sahiptir. SiO₂ katkılı c-ZrO₂'ler ise eş kesimli, üniform dağılımlı, yuvarlak ve küçük taneli yapılardan oluşmuşlardır. Ayrıca SiO₂ miktarındaki artışta tane boyutu azalmıştır. SiO₂ katkılı numunelerde özellikle %1 değerinin üzerindeki SiO₂ değerlerinde camsı faz tane sınırlarına ve tanelerin kesişme noktalarına çökelmişlerdir. EDS analizleri tane sınırı ve tane kesişim noktalarındaki bu siyah fazı, Si içeren amorf camsı faz olarak tespit etmiştir.

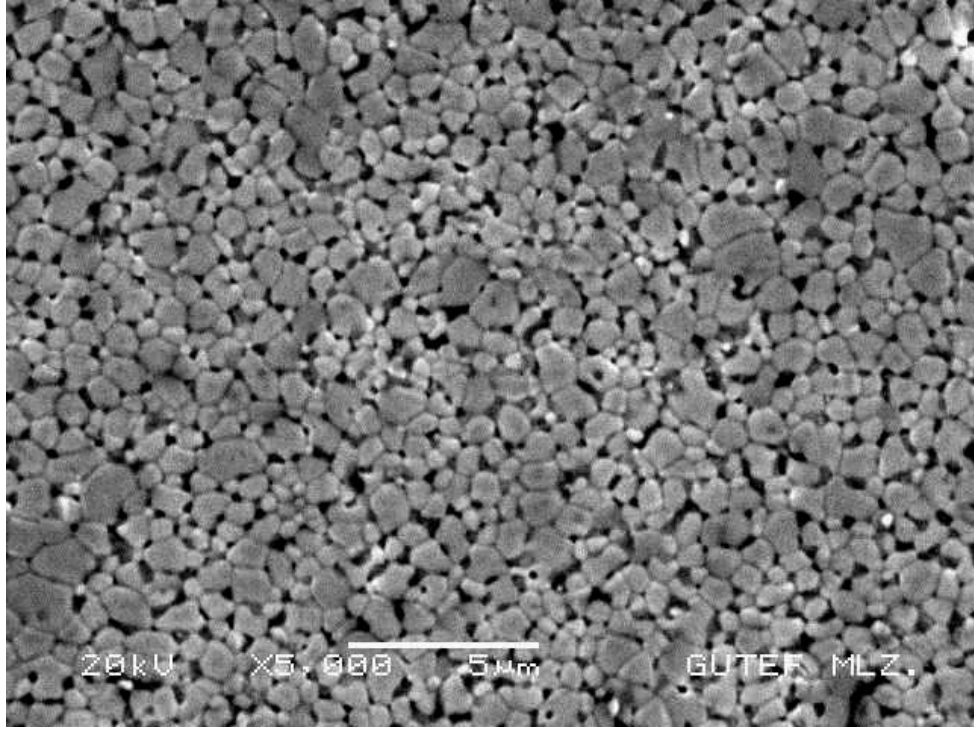


(a)

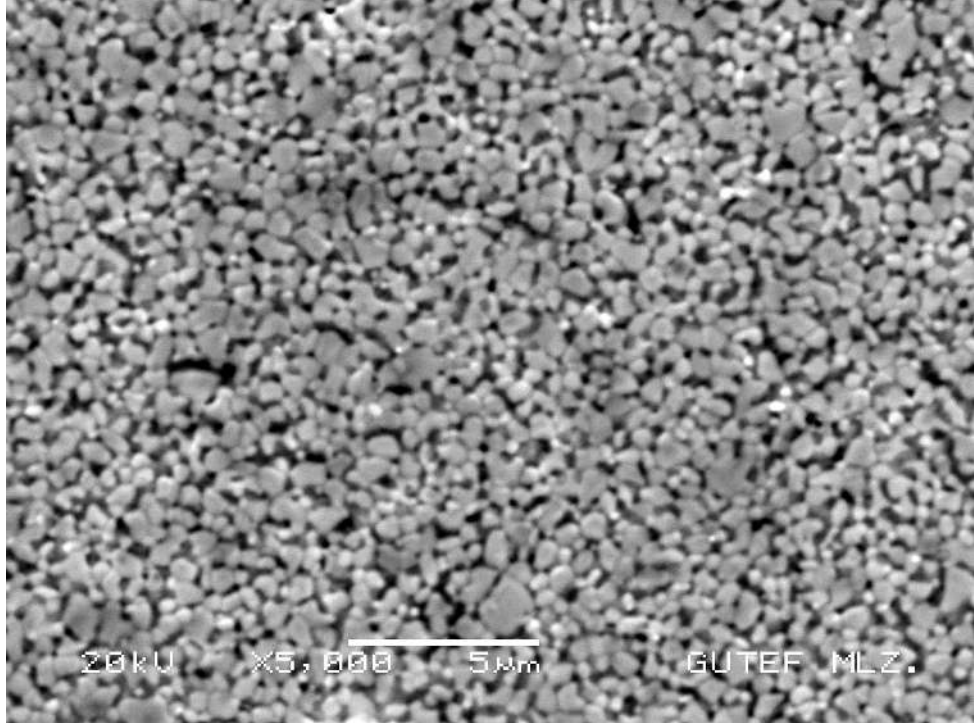


(b)

Resim 4.2. Değişik oranlarda SiO₂ katkılı c-ZrO₂ numunelerin SEM görüntüleri
a) Katkısız c-ZrO₂, b) % 1 SiO₂ katkılı c-ZrO₂, c) % 5 SiO₂ katkılı c-ZrO₂,
d) % 10 SiO₂ katkılı c-ZrO₂



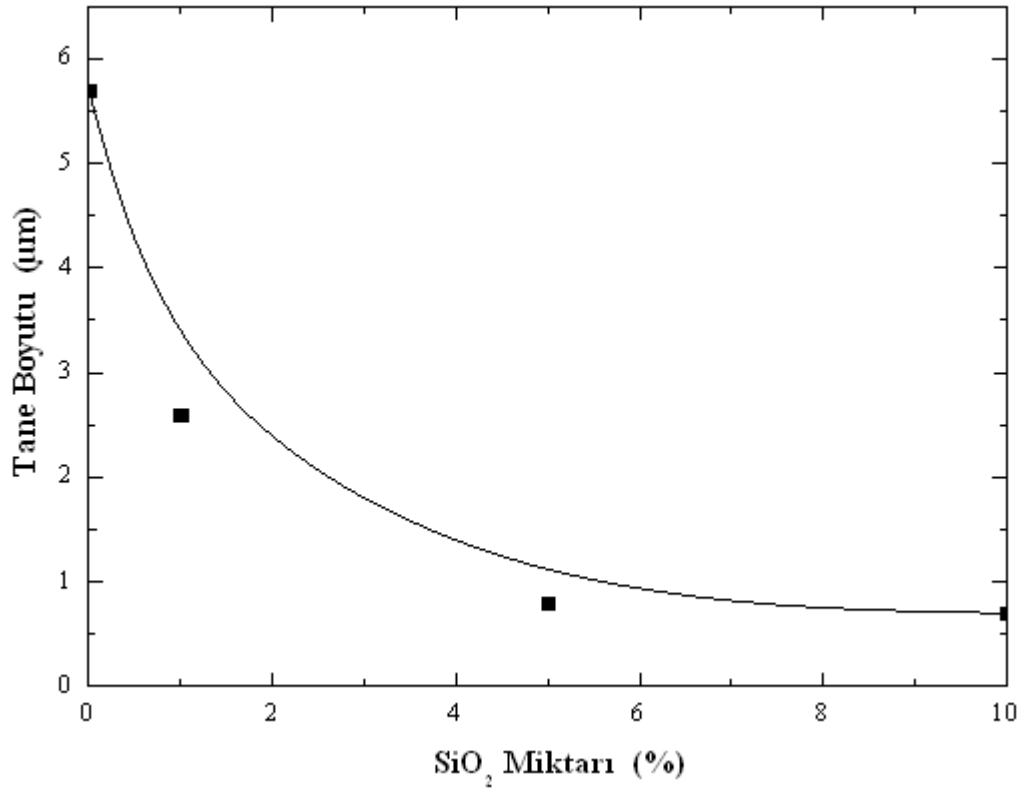
(c)



(d)

Resim 4.2. (Devam) Değişik oranlarda SiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerin SEM görüntüleri a) Katkısız c- ZrO_2 , b) % 1 SiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 SiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d) % 10 SiO_2 katkılı c- ZrO_2

Şekil 4.7’de tane boyutunun SiO_2 miktarı ile değişimi görülmektedir. Katkısız c-ZrO₂ de sinterleme sonrası tane boyutu $\sim 6 \mu\text{m}$ iken bu değer SiO_2 katkısı ile düşmüş ve %10 SiO_2 katkısında $\sim 0,9 \mu\text{m}$ ’ye ulaşmıştır.



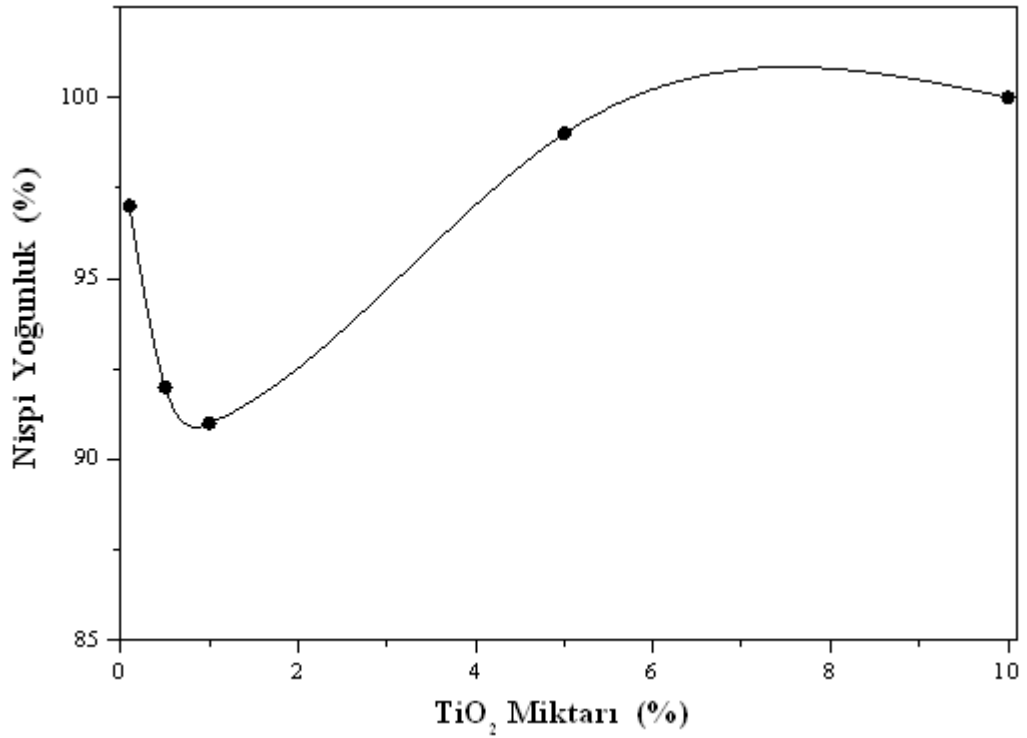
Şekil 4.7. Tane boyutunun SiO_2 miktarı ile değişimi

4.3. TiO_2 ve SiO_2 Katkılı c-ZrO₂ Numunelerin Yoğunluk Değişimleri

Şekil 4.8’de TiO_2 miktarına bağlı olarak nispi yoğunluk değişimi görülmektedir. 1450 °C’de sinterlenen katkısız c-ZrO₂ % 96 nispi yoğunluğa sahipken, bu değer ağırlıkça %1 TiO_2 katkılı c-ZrO₂’da % 91 olmuştur. Nispi yoğunluğun daha sonra TiO_2 oranındaki artışla arttığı görülmüştür ve %10 TiO_2 katkılı c-ZrO₂’da % 99,9 nispi yoğunluğa ulaşılmıştır.

% 1 TiO_2 oranına kadar nispi yoğunluktaki düşüşün sebebi %1 TiO_2 katkılı numunelerdeki tane büyümesi yüzünden olabilir. Bölüm 4.2’de de bahsedildiği gibi

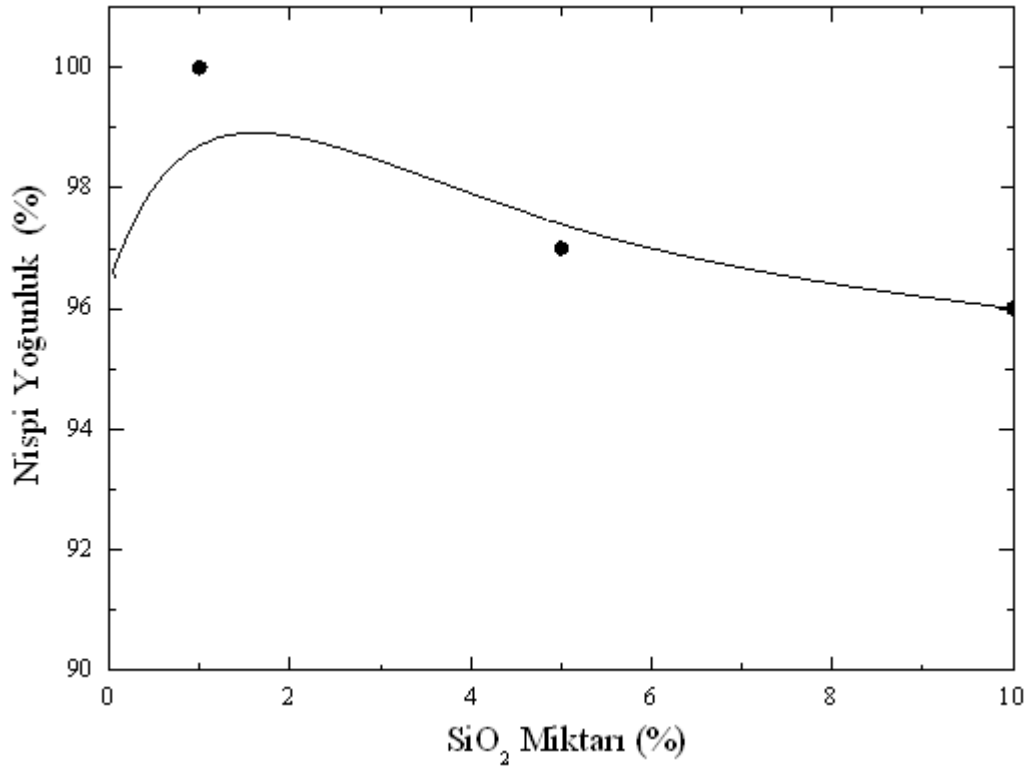
tane içlerinde ve tane sınırları boyunca oluşan küçük bir miktar gözeneklilikte yoğunluğu düşürmüştür [58].



Şekil 4.8. Nispi yoğunluğun TiO₂ miktarı ile değişimi

TiO₂ içeriğinin artmasıyla nispi yoğunlukta meydana gelen artışta değişik sebeplerden kaynaklanabilir. Bunlardan biri Bölüm 4.1' de de bahsedildiği gibi % 5 ve üzeri TiO₂ ilavelerinde tetragonal fazın oluşmasıyla birlikte c-ZrO₂'nin tane büyümesinin engellenmesidir. Bu da yoğunluğun artmasını sağlamıştır.

Şekil 4.9'da SiO₂ ilavesi ve oranının nispi yoğunluk değişimi üzerine etkisi görülmektedir. Bu şekildeki numuneler ön sinterlemenin ardından 1400 °C'de 1 saat süreyle sinterlenmiştir. 1400 °C'de sinterlenen katkısız c-ZrO₂ % 96 nispi yoğunluğa sahipken, bu değer ağırlıkça % 1 SiO₂ katkılı c-ZrO₂'de % 99,9'a ulaşmıştır. Nispi yoğunluğun daha sonra SiO₂ oranındaki artışla düştüğü görülmüştür. Bu durumda, düşük oranlarda SiO₂ katkılı numunelerle karşılaştırıldığında yüksek oranlarda SiO₂ katkılı numunelerde yüksek yoğunluğa ulaşmak için daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına ihtiyaç vardır.



Şekil 4.9. Nispi yoğunluğun SiO₂ miktarı ile değişimi

% 1 SiO₂ oranına kadar nispi yoğunluktaki artış değişik sebeplerden kaynaklanabilir. Bölüm 4.1’de bahsedildiği gibi SiO₂ c-ZrO₂ içerisinde sınırlı bir çözünürlüğü sahip olup SiO₂ c-ZrO₂ matrisi içerisinde çok düşük oranda katı çözelti oluşmakta (yalnızca ağırlıkça % 0,3 SiO₂ c-ZrO₂ matrisi içerisinde çözünür) ve geri kalan SiO₂ aşırı doymuş bir şekilde c-ZrO₂ içerisinde çözünme yerine tane sınırlarına çökmektedir. Ağırlıkça % 1 SiO₂ oranına kadar da bu durum böyle olmuş ve bir kısım SiO₂ c-ZrO₂ matrisi içerisinde katı çözelti oluşturmuş ve geri kalan kısmı ise tane sınırlarına çok ince bir film tabakası şeklinde çökmüştür. Tane sınırlarına çökelen bu faz muhtemelen ZrO₂-Y₂O₃-SiO₂ sistemi veya bir düşük sıcaklık reaksiyon sıcaklık fazı (katkı elemanları ile impuritelere arasında oluşan) oluşturarak sinterleme sıcaklığında sıvı duruma geçerek sıvı faz sinterlemesine sebep olabilir. Böylece bu sıvı faz ile sinterlenebilirlik daha kolay gerçekleşebilecektir. Sinterleme sıcaklığında tane sınırlarında oluşan sıvı fazın sinterlenebilirliği artırması şu şekilde gerçekleşebilir. Sinterlemenin başlangıç aşamasında sıvı faz seramik tozları bir arada tutan bir kapiler basınç uygular böylece sıvı faz seramik tozları ıslatır ve gözenekleri

kapatarak yüksek yoğunluk gerçekleşir. İkinci olarak sıvı faz tozları arasında hızlı bir difüzyon yolu oluşturarak yoğunluğu artırır [63].

SiO_2 'nin c- ZrO_2 matrisi içerisinde çözünübilirlik sınırında bulunması durumunda ve sinterlemenin erken aşamasında SiO_2 taneleri yeniden düzenlenir. Ayrıca SiO_2 'nin c- ZrO_2 matris içerisinde çözünmesi tane sınırlarında kolay difüzyonun oluşmasını sağlar ve böylece yoğunluk artar.

Bölüm 4.1'de belirtildiği gibi SiO_2 'nin c- ZrO_2 matrisi içerisinde çözünübilirliği Si^{+4} 'in iyon yarıçapının Zr^{+4} ve Y^{+3} 'den küçük olmasından dolayı sınırlıdır. Çözünübilirlik sınırları içerisinde Si^{+4} ile Zr^{+4} iyonları yer değiştirirler. Bu tür bir yer değişim oksijen iyon boşluklarının oluşmasına yol açar ve bu oksijen iyon boşlukları yoğunluğun artmasını sağlamış olabilir.

Şekil 4.9'da ağırlıkça % 1'den fazla SiO_2 katkılı numunelerde nispi yoğunluğun düştüğü görülmektedir. Yüksek oranlarda SiO_2 katkılı numunelerdeki yoğunluk düşüşü de bir çok nedenden kaynaklanabilir.

Mikroyapı çalışmaları, SiO_2 'nin % 1 olduğu orana kadar tam yoğunlukta ve tane içlerinde boşluksuz yapıların varlığını göstermiştir (Resim 4.2.a-b). Bu c- ZrO_2 tane sınırlarındaki ince SiO_2 tabakasının tanelerin yoğunluğunu artırmak için yeterli olduğunun bir göstergesidir. Fakat yüksek oranlarda SiO_2 katkılı numunelerde tane sınırları boyunca ve tane içlerinde bir çok gözenek gözlenmiştir. Bu gözenekler densifikasyonu engellemiştir (Resim 4.2.c-d).

c- ZrO_2 taneleri etrafında çökelen SiO_2 tabakası ilave edilen SiO_2 miktarındaki artışla birlikte kalınlaşmıştır (Resim 4.2.c-d). Kalınlaşan bu tabaka c- ZrO_2 tanelerinin birbirleri ile temasını engellemiş ve tane sınırı boyunca geçirgenlik (difüzivite) azalmıştır. Bilindiği gibi tane sınırı difüzyonu güçlü bir madde taşıma mekanizmasıdır. Tane sınırlarında yerleşen SiO_2 tabakası tane sınırı difüzyonu yolunun uzamasına sebep olur ve böylece c- ZrO_2 ve SiO_2 taneleri arasındaki tane sınırı boyunca atomların difüzyonu yavaşlar ve böylece yoğunluk azalır.

Kübik ZrO_2 ($5,95 \text{ g/cm}^3$) ve SiO_2 ($2,63 \text{ g/cm}^3$)'nin farklı yoğunlukta olması artan SiO_2 miktarı ile yoğunluğun azalmasına sebep olabilir.

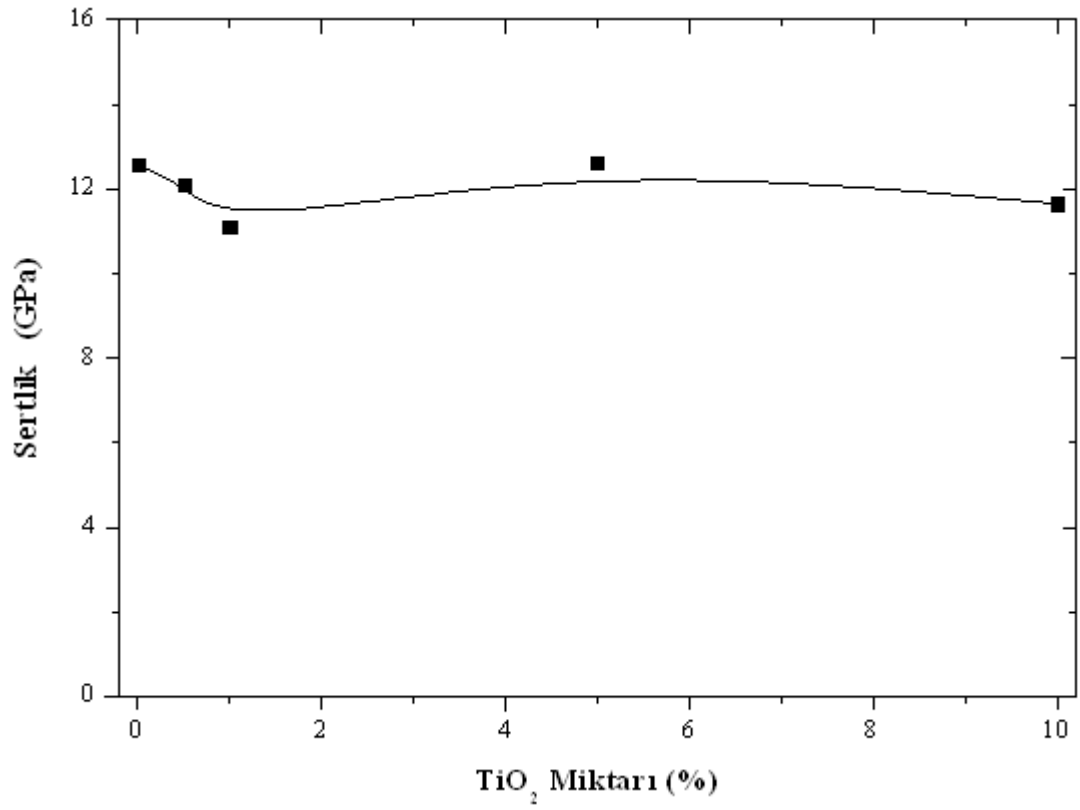
Tane sınırlarına çökelen SiO_2 ile ZrO_2 taneleri arasındaki elastik modül ve ısı genleşme katsayılarının farklılığı azalan yoğunluğa sebep olabilir.

4.4. TiO_2 ve SiO_2 Katkılı c- ZrO_2 Seramiklerin Oda Sıcaklığındaki Mekanik Özellikleri

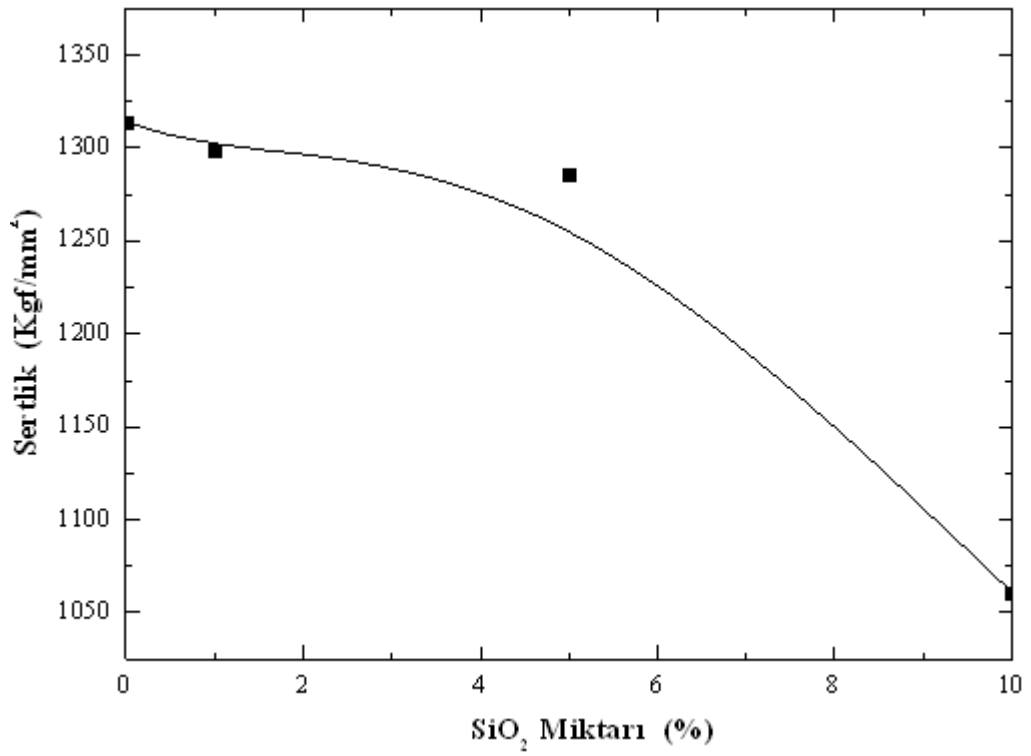
Bu çalışmada; katkısız ve değişik oranlarda TiO_2 ve SiO_2 katkı c- ZrO_2 'lerin oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinden sertlik, kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti değerleri belirlenmiştir. Sertlik ve kırılma tokluğu deneyleri Vickers sertlik ölçme cihazında 20 kg'lık yükün 15 saniye süre ile malzeme üzerine tatbik edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Eğilme mukavemeti testleri ise oda sıcaklığında 3 noktadan eğilme testi ile yapılmıştır.

Katkısız ve değişik oranlarda TiO_2 katkı c- ZrO_2 numunelerine ait vickers sertlik değerleri Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi TiO_2 katkısı sertliği önemli oranda değiştirmemiş ve 12 GPa civarında elde edilmiştir. Yani faz bileşenleri ve tane boyutundaki değişiklik TiO_2 katkı c- ZrO_2 numunelerinin sertliğini etkilememiştir.

Şekil 4.11'de katkısız ve değişik oranlarda SiO_2 katkı c- ZrO_2 numunelerine ait Vickers sertlik değerleri gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artan SiO_2 katkısı ile sertlik değerlerinde azalma görülmüştür. Sertlikteki bu azalma artan orandaki camsı fazın düşük sertliğine bağlanabilir (karışım kuralı). Camsı SiO_2 için sertlik değeri c- ZrO_2 'nin yaklaşık yarısı olduğu bilinmektedir. Seramiklerin sertliği genellikle, seramiğin içsel şekillendirilebilirliği ve çoklu faz, tane boyutu, porozite ve tane sınırında bulunan diğer fazlar gibi mikroyapısal özellikler tarafından etkilenir [4].

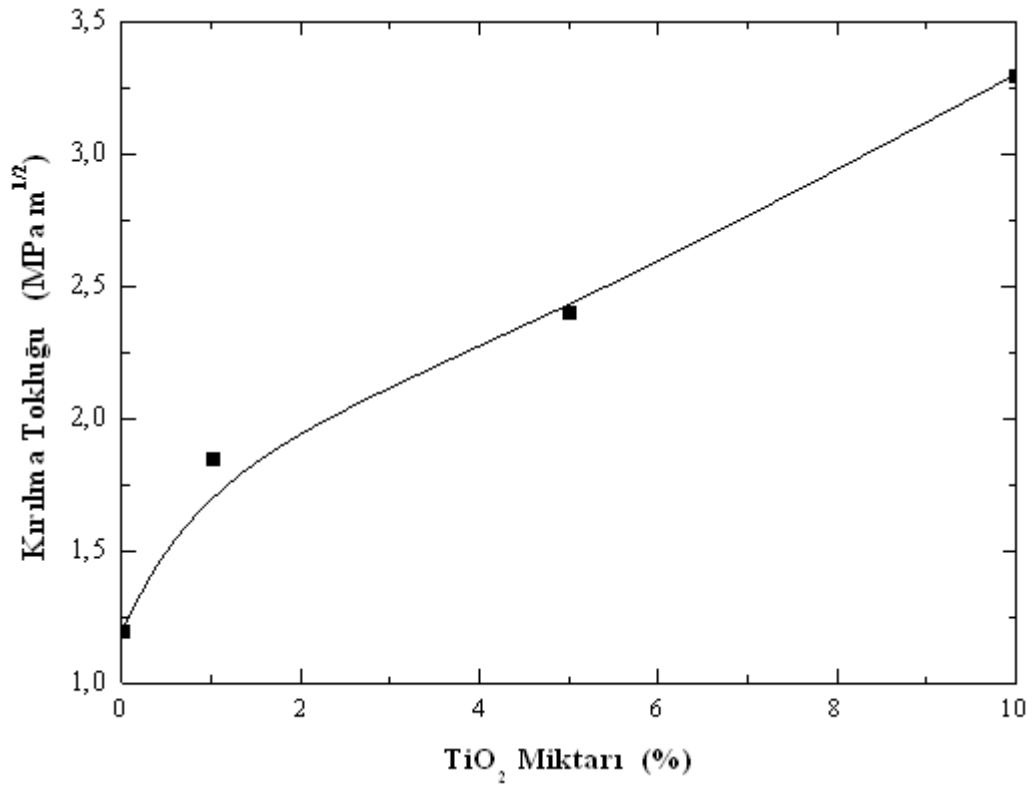


Şekil 4.10. TiO₂ katkısının c-ZrO₂ numunelerinin sertliğine etkisi



Şekil 4.11. SiO₂ katkısının c-ZrO₂ numunelerinin sertliğine etkisi

TiO₂ katkısı ve kırılma tokluğu arasındaki ilişki Şekil 4.12’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artan TiO₂ katkısıyla kırılma tokluğu değerleri artmıştır. Örneğin; ağırlıkça %10 TiO₂ katkılı ve katkısız c-ZrO₂ için kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 3,3 MPa.m^{1/2} ve 1,2 MPa.m^{1/2}, dir. TiO₂ ilavesiyle kırılma tokluğundaki artış, tetragonal fazın oluşumu ve kırılma modundaki değişim ile açıklanabilir (katkı maddesi ağırlıkça % 5’den fazla olduğu zaman).

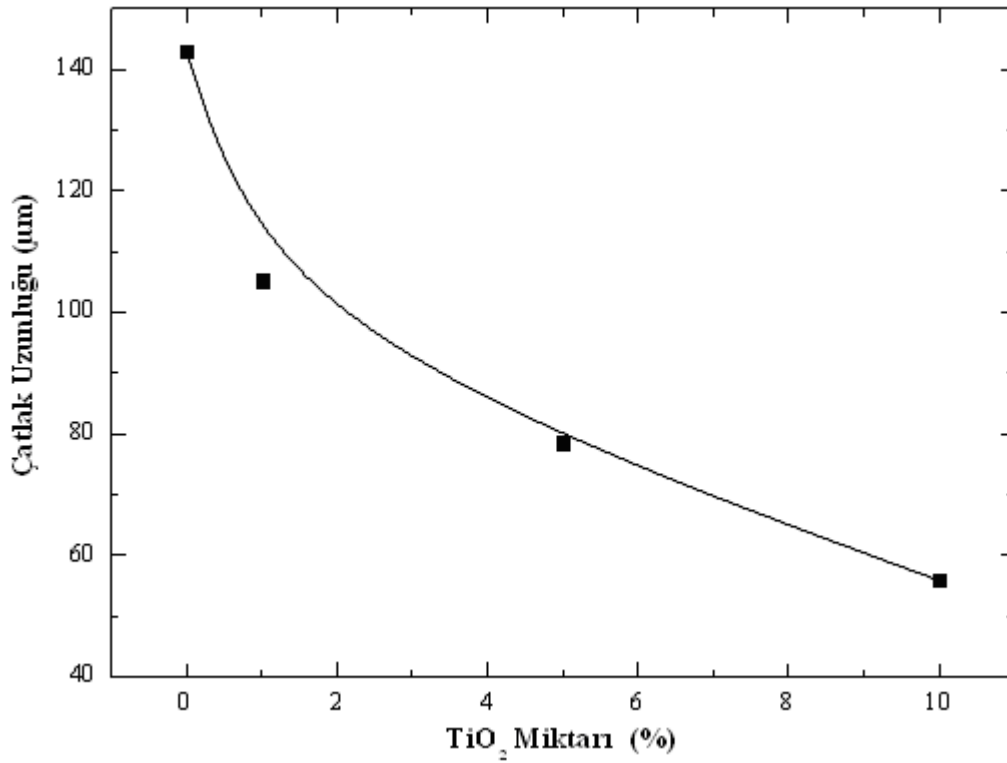


Şekil 4.12. TiO₂ katkısının c-ZrO₂'nin kırılma tokluğuna etkisi

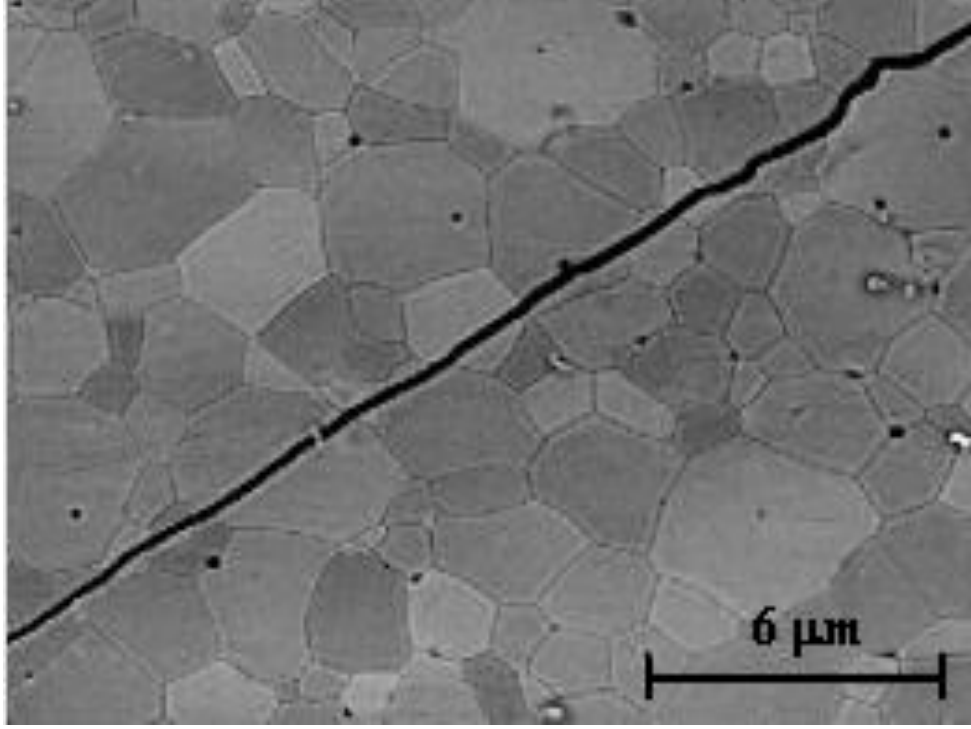
TiO₂ katkılı numunelerde TiO₂ miktarına bağlı olarak değişen çatlak uzunlukları Şekil 4.13’de verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi çatlak uzunlukları TiO₂ miktarındaki artışla azalmıştır.

TiO₂ katkılı c-ZrO₂ numune yüzeylerindeki indentasyon çatlaklarının ilerleme şekilleri Resim 4.3’de gösterilmiştir. SEM mikroyapıları ağırlıkça % 5 TiO₂ katkı oranına kadar çatlakların doğruca tanelerin içinden (yani transgranüler) yayılma şeklinde olduğunu göstermiştir (Resim 4.3.a-b).

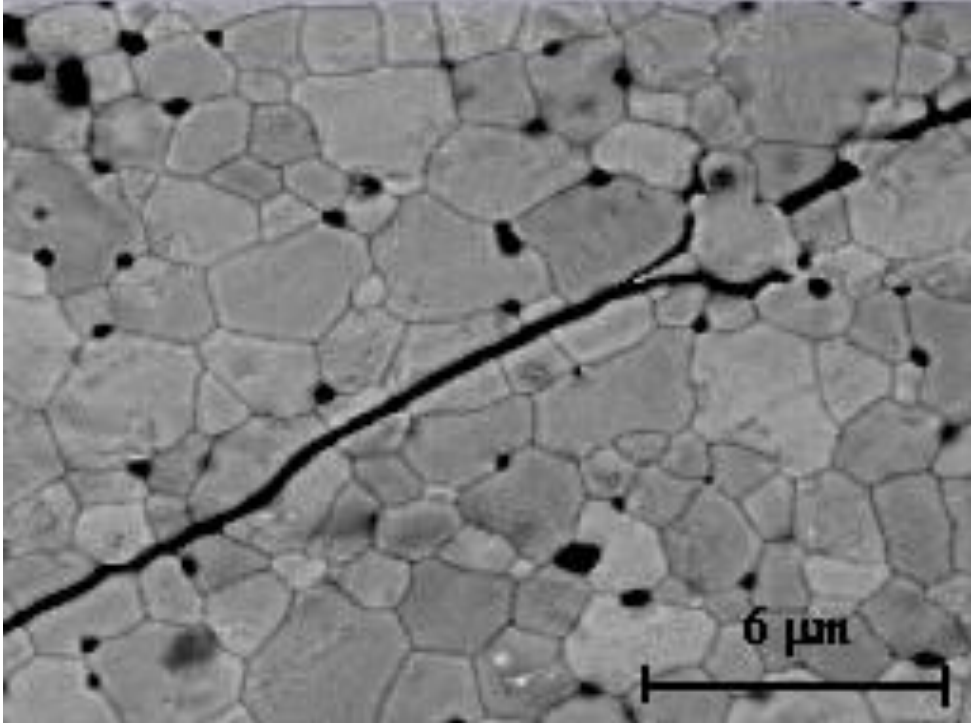
Buna karşın, % 5 ve % 10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerde küçük taneli tetragonal fazın varlığı ilerleyen çatlakla etkileşime girmiş ve çatlak yönünün değişmesine sebep olmuştur (Resim 4.3.c-d). Bu etkileşim çatlak şeklinin ve ilerleme yönünün transgranüler değil daha düzensiz ve zikzaklı olmasına sebep olmuştur. Bu sebepten dolayı TiO_2 katkılı numunelerdeki çatlak sapması kırılma tokluğunun artmasına sebep olmuştur. Ayrıca TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerde de tetragonal ile kübik zirkonya taneleri arasındaki farklı ısıl genleşme ve young modülünden kaynaklanan kalıcı gerilmeler taneler arası çatlak yayılmasına sebep olmuşlardır [9]. Aynı şekilde yayılan çatlak üzerinde tetragonalden monoklinik faza dönüşüm toklaşması kırılma tokluğunda ki artışın bir diğer nedeni olabilir.



Şekil 4.13. c- ZrO_2 numunelerde TiO_2 miktarına bağlı olarak değişen çatlak uzunlukları

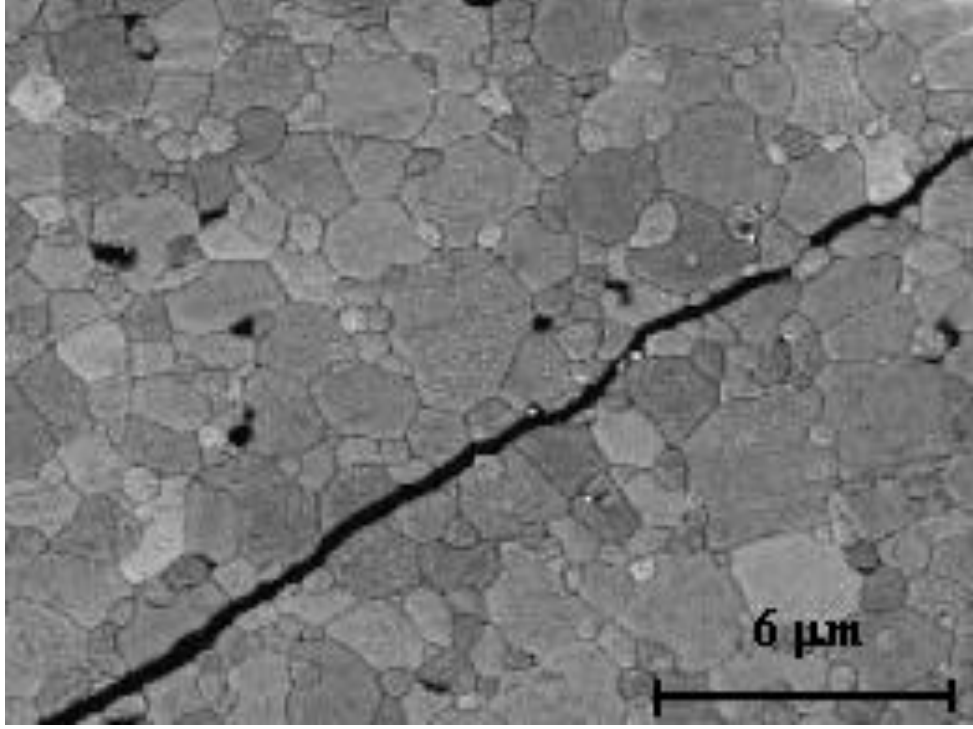


(a)

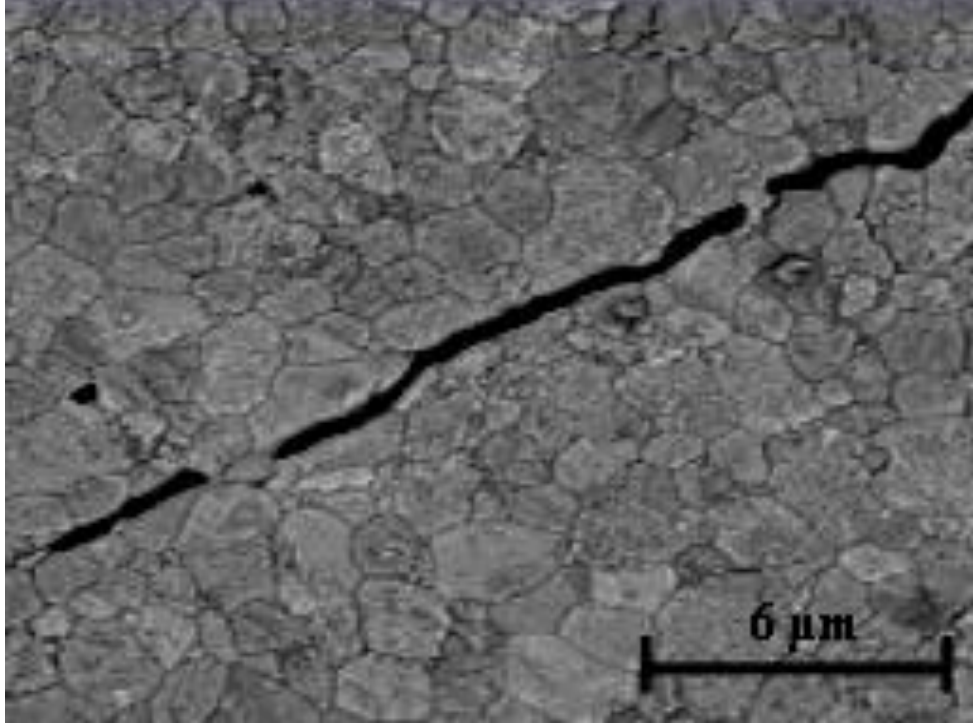


(b)

Resim 4.3. TiO_2 miktarına bağılı olarak c- ZrO_2 numunelerdeki çatlak ilerleme yolları, a) Katkısız c- ZrO_2 , b) % 1 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d) % 10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2



(c)



(d)

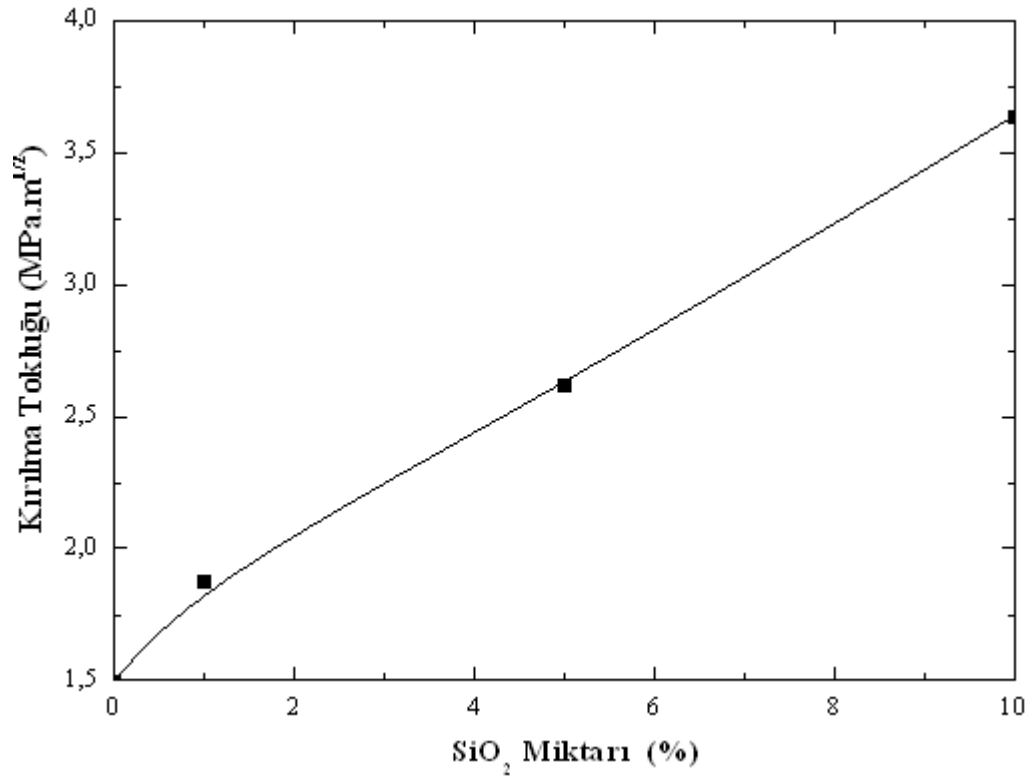
Resim 4.3. (Devam) TiO_2 miktarına bağılı olarak c- ZrO_2 numunelerdeki çatlak ilerleme yolları, a) Katkısız c- ZrO_2 , b) % 1 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 TiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d) % 10 TiO_2 katkılı c- ZrO_2

SiO₂ katkısı ve kırılma tokluğu arasındaki ilişki Şekil 4.14’de görülmektedir. Artan SiO₂ oranı ile kırılma tokluğu değerlerinde artış gözlenmiştir. Örneğin; katkısız c-ZrO₂’nin kırılma tokluğu 1,5 MPa.m^{1/2} iken %10 SiO₂ içeren c-ZrO₂ numunesinin kırılma tokluğu 3,64 MPa.m^{1/2} olmuştur.

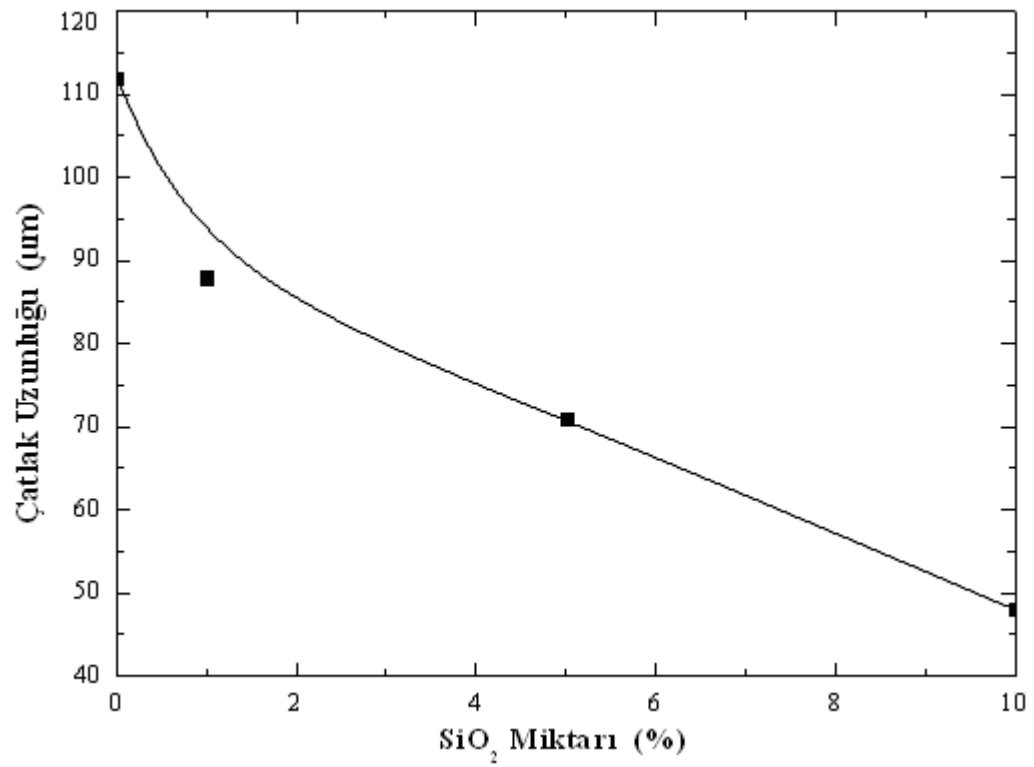
Artan SiO₂ miktarı ile orantılı olarak kırılma tokluğunda görülen artış ve numunelerde oluşan çatlak uzunluklarındaki azalma, mikroyapıdaki camsı fazın varlığı ve bunun sonucu oluşan küçük taneli yapının varlığından kaynaklanmıştır. Genel olarak küçük tane boyutuna sahip malzemeler yüksek kırılma tokluğu sergilerler. Çok kristalli bir yapı içerisinde yayılan çatlak hiçbir zaman düz ve pürüzsüz bir yol izlemez. Böylece çatlaklar ya tane sınırı boyunca ya da tanelerin içlerinden geçerek yayılırlar. Artan SiO₂ katkısı ile kırılma tokluğundaki artış çatlak ucundaki sapma ile de açıklanabilir. Sapma, camsı faz ($0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ve c-ZrO₂ taneleri ($10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) arasındaki farklı termal genleşme katsayısı ve young modülü sonucu ortaya çıkan gerilmelerden kaynaklanır [9].

Artan SiO₂ miktarı ile kırılma tokluğunda görülen artışın diğer sebepleri, zirkonyanın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü ile meydana gelen dönüşüm toklaşması etkisi, mikro çatlak oluşumu yanında çatlak yolu üzerindeki köprüleşme ile tane boyutundaki küçülmenin bir sonucu olarak da düşünülebilir.

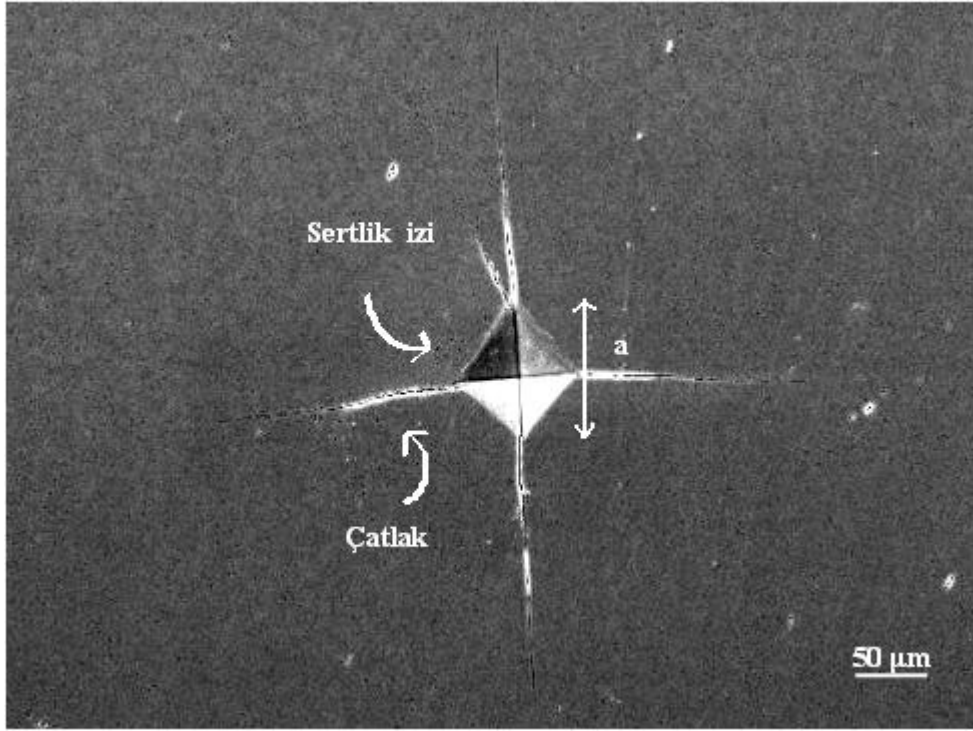
SiO₂ katkılı numunelerde SiO₂ miktarına bağlı olarak değişen çatlak uzunlukları Şekil 4.15 ve Resim 4.4’de verilmiştir. Bu verilerden görüldüğü gibi SiO₂ miktarındaki artışla çatlak uzunlukları azalmıştır.



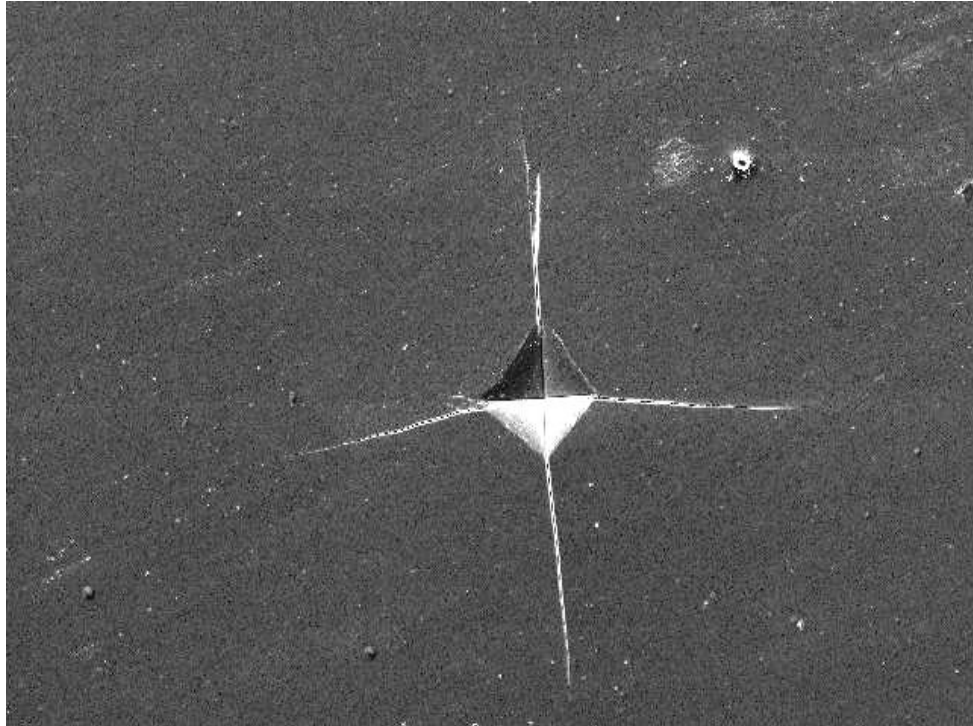
Şekil 4.14. SiO₂ katkısının c-ZrO₂'nin kırılma tokluğuna etkisi



Şekil 4.15. c-ZrO₂ numunelerde SiO₂ miktarına bağlı olarak değişen çatlak uzunlukları

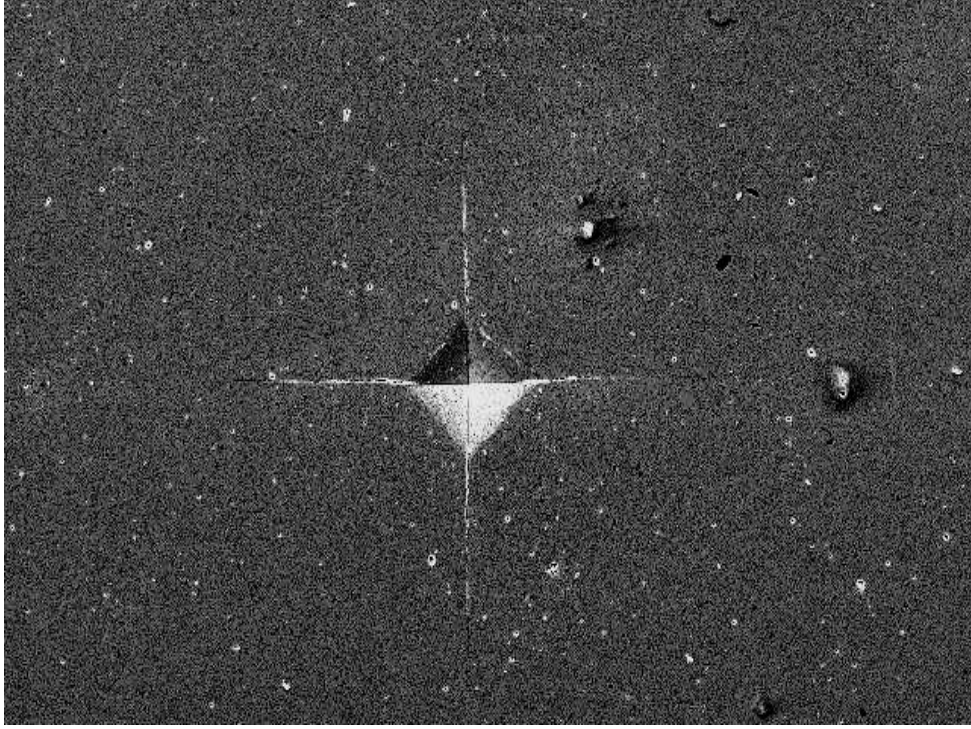


(a)

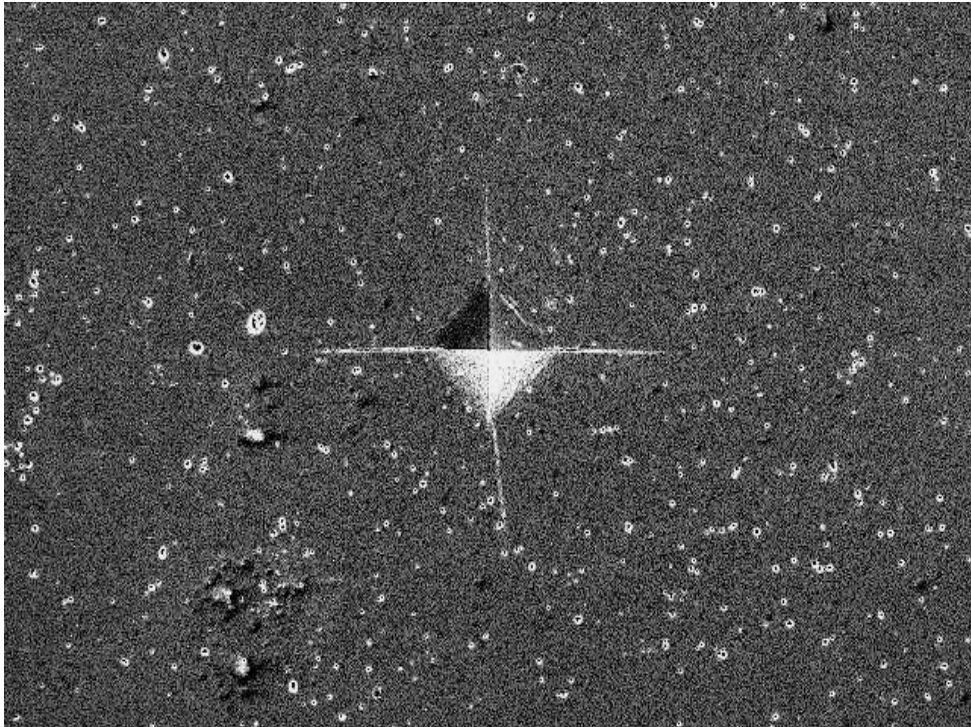


(b)

Resim 4.4. Değişik oranlarda SiO₂ katkılı c-ZrO₂ numunelerde oluşan çatlakların SEM görüntüleri, a) Katkısız c-ZrO₂, b) % 1 SiO₂ katkılı c-ZrO₂, c) % 5 SiO₂ katkılı c-ZrO₂, d) % 10 SiO₂ katkılı c-ZrO₂



(c)

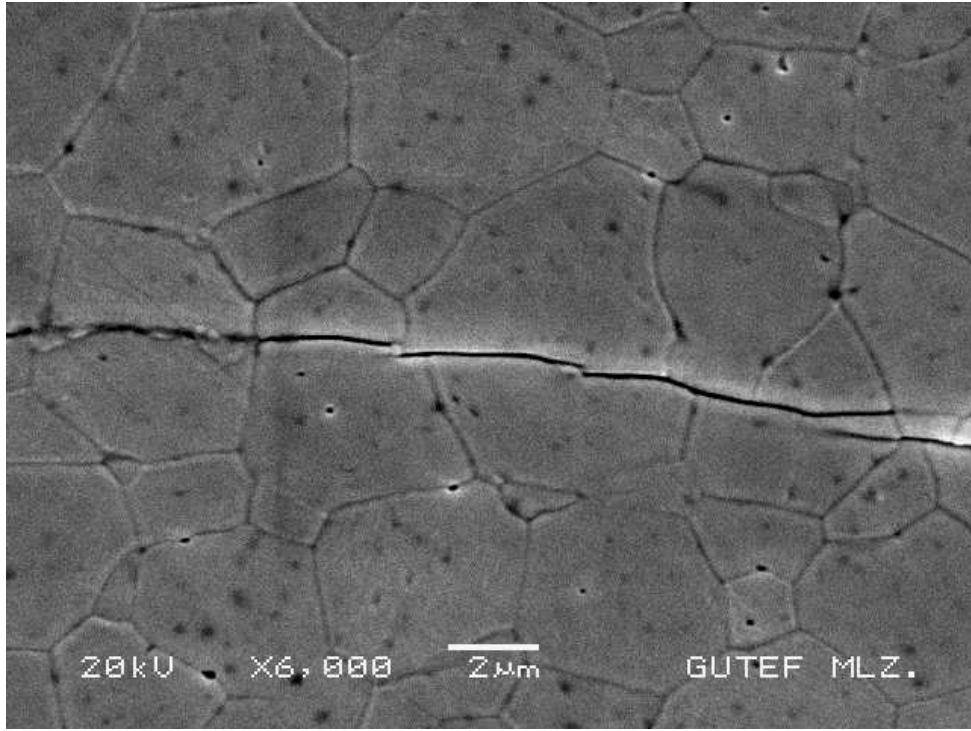


(d)

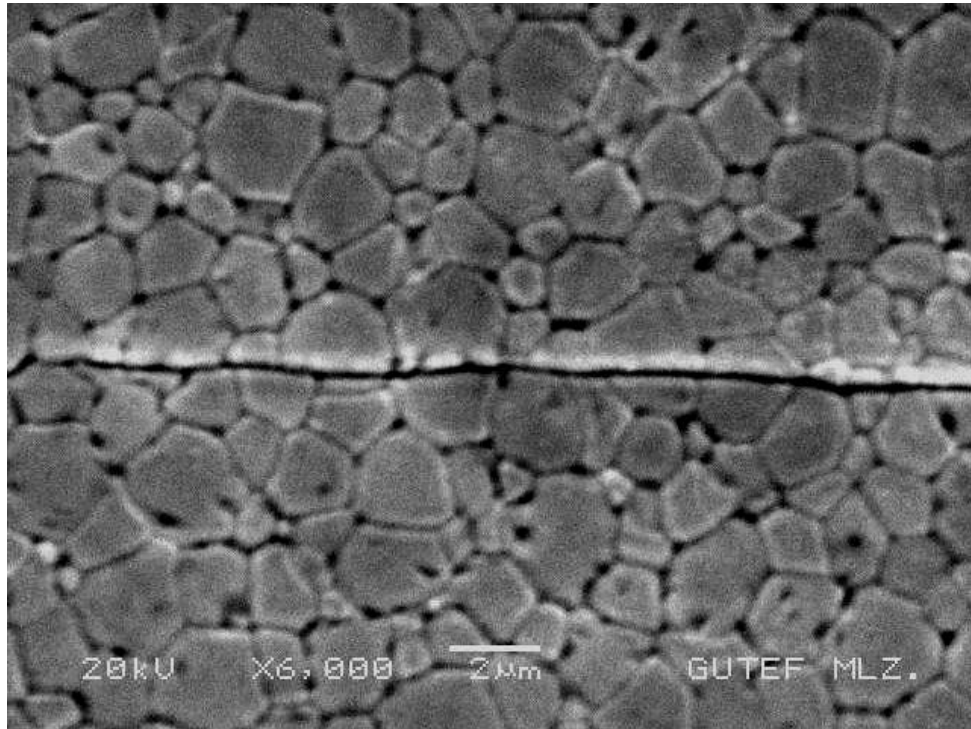
Resim 4.4. (Devam) Değişik oranlarda SiO₂ katkılı c-ZrO₂ numunelerde oluşan çatlakların SEM görüntüleri, a) Katkısız c-ZrO₂, b) % 1 SiO₂ katkılı c-ZrO₂, c) % 5 SiO₂ katkılı c-ZrO₂, d) % 10 SiO₂ katkılı c-ZrO₂

Resim 4.5’de görüldüğü gibi; çatlaklar SiO_2 miktarına bağlı olarak c-ZrO₂ taneleri içinden, c-ZrO₂ tane sınırlarından, camsı faz ve c-ZrO₂ taneleri arayüzeyinden ve camsı faz içinden ilerlediği gözlemlendi. Katkısız c-ZrO₂’da transgranüler çatlak yayılması baskınken (Resim 4.5.a), çatlaklar SiO_2 katkılı c-ZrO₂ numunelerde tane sınırları boyunca yayıldı (Resim 4.5.b-d).

Taneler arası çatlak yayılmasının nedeni, c-ZrO₂ tane sınırları ve c-ZrO₂/camsı faz arayüzeyleri çatlak yansıması için etkileşir böylece düzgün olmayan bir çatlak oluşur. Genelde camsı fazın malzemeler içinde zayıf ikincil faz ağlarını oluşturduğuna inanılır. Fakat bu çalışmada camsı fazın tane sınırlarını zayıflatmadığı aksine çatlağın ilerlemesinin tercihli yolu olarak davrandığı gözlemlendi. SiO_2 katkılı c-ZrO₂ numunelerde taneler arası çatlak yayılmasına sebep olan diğer bir faktör ise c-ZrO₂ taneleri ($10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ile camsı faz ($0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) arasındaki farklı termal genişleme ve Young modülünden kaynaklanan kalıcı gerilmelerdir [9].

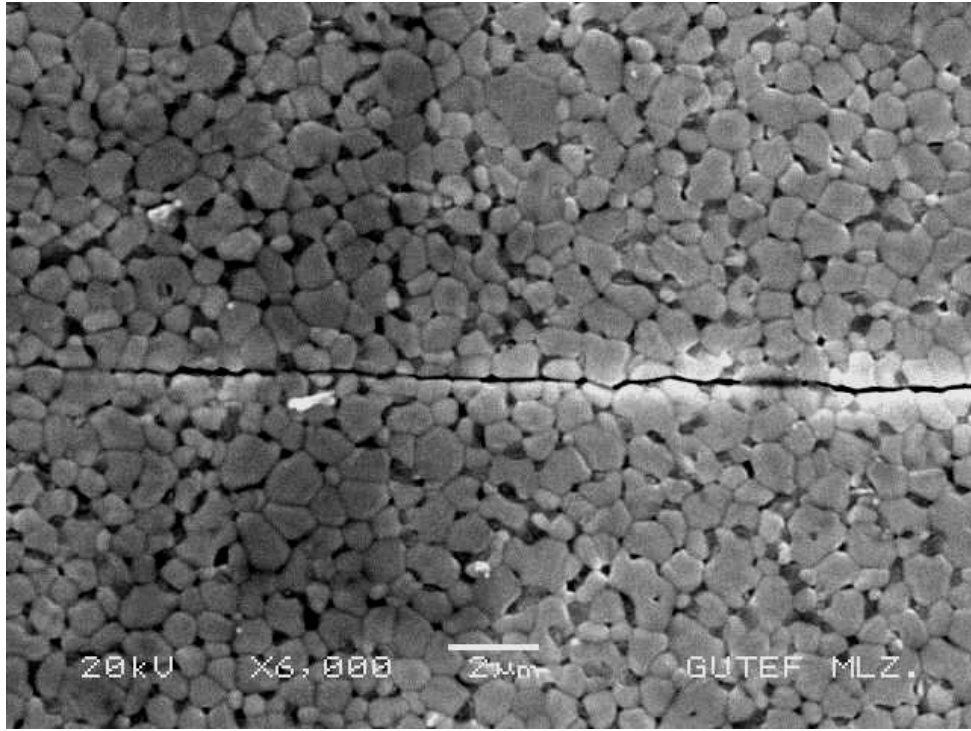


(a)

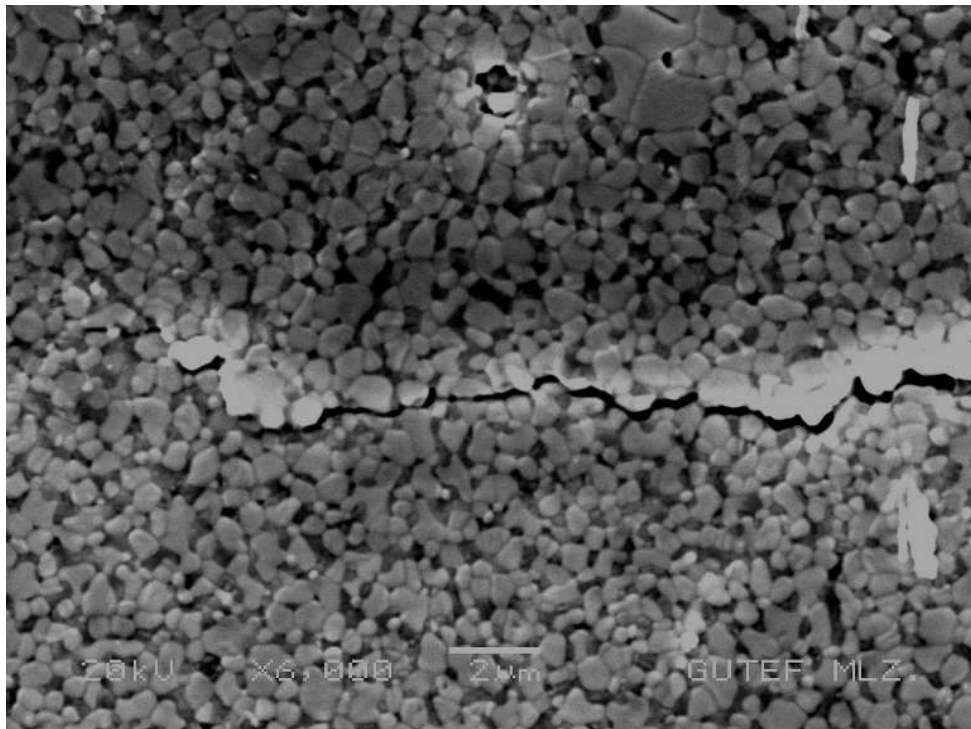


(b)

Resim 4.5. SiO_2 miktarına bağılı olarak c- ZrO_2 numunelerdeki çatlak ilerleme yolları
 a) Katkısız c- ZrO_2 , b) % 1 SiO_2 katkılı c- ZrO_2 , c) % 5 SiO_2 katkılı c- ZrO_2 , d) % 10 SiO_2 katkılı c- ZrO_2



(c)



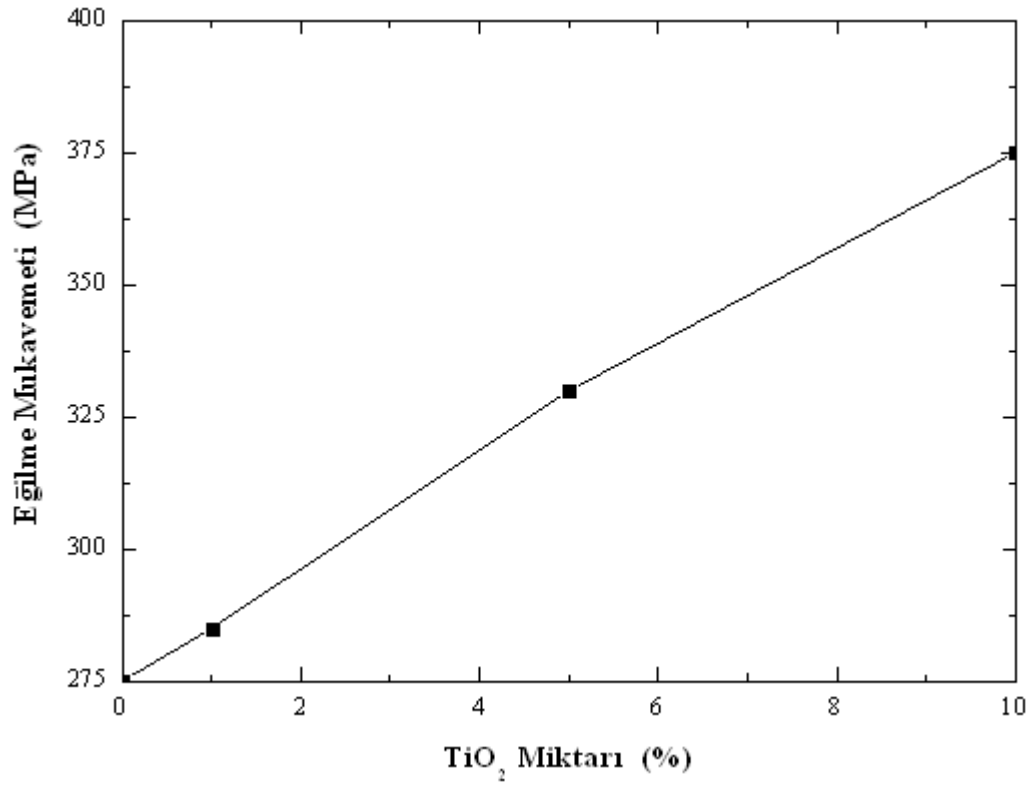
(d)

Resim 4.5. (Devam) SiO₂ miktarına bağlı olarak c-ZrO₂ numunelerdeki çatlak ilerleme yolları, a) Katkısız c-ZrO₂, b) % 1 SiO₂ katkılı c-ZrO₂, c) % 5 SiO₂ katkılı c-ZrO₂, d) % 10 SiO₂ katkılı c-ZrO₂

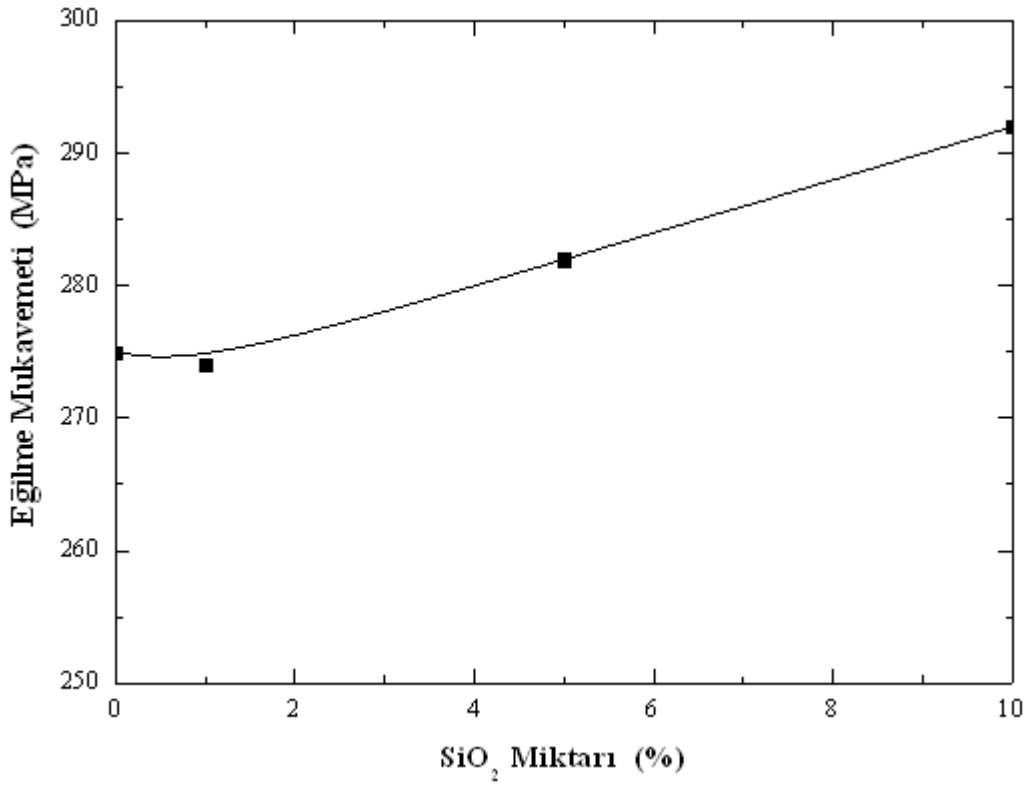
Bu çalışmada; katkısız ve değişik oranlarda TiO_2 ve SiO_2 katkılı c- ZrO_2 'lerin oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinden biri olan eğilme mukavemeti 3 noktadan eğilme testleri yapılarak belirlenmiştir.

Şekil 4.16'da TiO_2 katkısı ve eğilme mukavemeti arasındaki ilişki gösterilmektedir. TiO_2 katkısının c- ZrO_2 numunelerinin eğilme mukavemetini arttırdığı ve eğilme mukavemetinin TiO_2 katkısı oranındaki artışla 275 MPa'dan 375 MPa'a çıktığı gözlenmiştir. Eğilme mukavemetindeki bu artış TiO_2 katkısı ile matris tanelerinin küçülmesine bağlanabilir.

1400 °C'de sinterlenen SiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerde SiO_2 miktarının eğilme mukavemetine etkisi Şekil 4.17'de verilmiştir. Bu şekilden; SiO_2 ilavesi ile numunelerin eğilme mukavemetinin biraz arttığı görülmüştür. Eğilme mukavemetindeki artış aşağıdaki sebepler ile açıklanabilir. Birincisi SiO_2 ilavesi ile c- ZrO_2 tanelerinde ortaya çıkan tane boyutu küçülmesidir (Şekil 4.7). İkinci sebep ise c- ZrO_2 taneleri ile camsı faz arasındaki termal genleşme farklılığından ortaya çıkan kalıcı gerilmelerdir.



Şekil 4.16. TiO₂ katkısının c-ZrO₂ numunelerinin eğilme mukavemetine etkisi



Şekil 4.17. SiO₂ katkısının c-ZrO₂ numunelerinin eğilme mukavemetine etkisi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, değişik oranlarda SiO_2 ve TiO_2 katkılarının c- ZrO_2 kristal yapıdaki çözünebilirlikleri, tane büyümesi, sertlik, kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti üzerine etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1. X ışını kırınım sonuçlarından elde edilen kafes parametreleri incelendiğinde SiO_2 , c- ZrO_2 matris içerisinde ağırlıkça % 0,3 gibi düşük bir oranda çözündüğü görülmüştür. SiO_2 'nin c- ZrO_2 içindeki sınırlı çözünürlüğü Si^{+4} ile Zr^{+4} iyonlarının boyut uyumsuzluğundan kaynaklanan gerilim enerjisinin az olmasındandır. Matris içerisinde sınırlı çözünen SiO_2 'nin geri kalan kısmı tercihli olarak tane sınırı ve tanelerin birleşme noktalarına çökelmiştir.

XRD sonuçları % 5 TiO_2 katkı oranına kadar sadece kübik kristal yapının var olduğunu, fakat TiO_2 miktarının % 5 ve üzeri değerlerinde kübik fazla birlikte tetragonal fazın da varlığını göstermiştir. Ayrıca kübik matris içerisindeki tetragonal faz TiO_2 miktarındaki artışa bağlı olarak artmıştır. XRD sonuçları aynı zamanda %10 TiO_2 katkı oranına kadar kristal yapıda TiO_2 ve TiZrO_4 fazlarının varlığını göstermemiştir. %10 oranına kadar TiO_2 c- ZrO_2 matriste tamamen çözünür ve katı çözelti oluşturur. TiO_2 'nin c- ZrO_2 içerisinde tamamen çözülmesi, Zr^{+4} iyonlarının daha küçük atomik yarıçaptaki Ti^{+4} iyonları tarafından yer değiştirmesine bağlanabilir.

2. c- ZrO_2 'de yüksek sıcaklıklardaki aşırı tane büyümesi SiO_2 ilavesiyle engellenmiştir. Tane boyutu SiO_2 katkı oranı arttıkça daha da küçülmüştür. Özellikle %1 değerinin üzerindeki SiO_2 katkılarında camsı faz tane sınırlarına ve tanelerin kesişme noktalarına çökelmiştir. EDS analizleri tane sınırı ve tane kesişim noktalarındaki bu siyah fazı, Si içeren amorf camsı faz olarak tespit etmiştir. Katkısız c- ZrO_2 'da sinterleme sonrası tane boyutu $\sim 6 \mu\text{m}$ iken bu değer SiO_2 katkısı ile düşmüş ve %10 SiO_2 katkısında $\sim 0,9 \mu\text{m}$ olarak elde edilmiştir.

%1 TiO_2 katkı oranına kadar tane boyutu artmış, bu oranın üzerindeki TiO_2 ilavelerinde ise tane boyutunun azaldığı gözlenmiştir. %1 oranına kadar TiO_2 katkılı numunelerde tane boyutundaki artış TiO_2 'nin c- ZrO_2 'nin kafesi içerisinde tamamen çözünmesine ve iyonların kolayca hareket etmesine bağlanabilir. Ayrıca tane sınırlarına çökelen ikinci bir fazın bulunmaması da bağlanma etkisinin oluşmamasına ve tanelerin serbestçe büyümesine neden olduğu söylenebilir. Ağırlıkça %5 üzeri TiO_2 katkılı numunelerdeki tane boyutundaki azalma bu numunelerde oluşan tetragonal fazın varlığının sonucudur. Daha küçük tane büyüme oranına sahip olan tetragonal zirkonya daha büyük tane büyüme oranına sahip olan kübik zirkonyadaki tanelerin büyümesini engellemiştir.

3. SiO_2 katkısı c- ZrO_2 'daki sertlik değerini düşürmüştür. Camsı SiO_2 için sertlik değeri c- ZrO_2 'nin yaklaşık yarısıdır ve sertlikteki bu azalma da camsı fazdaki düşük sertliğe bağlanabilir. TiO_2 katkısı ise sertliği önemli oranda değiştirmemiş ve 12 GPa civarında tutmuştur. Faz bileşenleri ve tane boyutundaki değişiklik, TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerinin sertliğini etkilemediğini ortaya çıkarmıştır.

4. Artan SiO_2 ve TiO_2 katkılarıyla kırılma tokluğu değerleri önemli ölçüde artırmıştır. Katkısız c- ZrO_2 için ulaşılan kırılma tokluğu değeri $1,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ 'dir. Bu değerler ağırlıkça %10 SiO_2 ve TiO_2 katkılı numuneler için sırasıyla $3,64 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ve $3,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak elde edilmiştir. Artan SiO_2 ve TiO_2 miktarı ile orantılı olarak kırılma tokluğunda görülen artış, zirkonyanın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü ile meydana gelen dönüşüm toklaştırma etkisi ve mikro çatlak oluşumu yanında çatlak yolu üzerindeki köprüleşme ile tane boyutundaki küçülmenin bir sonucu olarak çatlak yolunun uzamasından kaynaklanmaktadır.

5. SiO_2 ilavesinin eğilme mukavemetini önemli oranda etkilemediği gözlemlendi. Bu da c- ZrO_2 ve SiO_2 'nin farklı genleşme katsayılarına bağlanabilir. Ancak TiO_2 ilavesinin eğilme mukavemetini arttırdığı ve TiO_2 katkısının artışıyla eğilme mukavemeti değerlerinin 275 MPa'dan 375 MPa'a çıktığı görüldü. TiO_2 ilavesi ile eğilme mukavemetindeki artış matris tanelerinin boyutundaki küçülme ile açıklanabilir.

5.2. Öneriler

1. Bu çalışmada, değişik oranlardaki SiO_2 ve TiO_2 katkılarının c- ZrO_2 'nin sinterlenme, tane büyümesi ve oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu özellikler farklı metal oksit ve camsı faz katkı elemanları içinde incelenebilir.
2. SiO_2 ve TiO_2 katkılı c- ZrO_2 numunelerin oda ve yüksek sıcaklıklardaki şekillendirilebilirlikleri incelenmelidir.
3. SiO_2 ve TiO_2 katkı elemanlarının tane sınırlarına çökmeleri, oluşan tane sınırı fazlarının miktarı, kalınlığı ve tane sınırı enerjisi ve hareketlilik değerleri geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile belirlenmelidir.
4. SiO_2 ve TiO_2 katkılı c- ZrO_2 'nin elektriksel özellikleri incelenmelidir.

KAYNAKLAR

1. Geçkinli, E. A., "İleri Teknoloji Malzemeleri", *İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası*, İstanbul, 1-10, 29, 48-59, 105-112 (1992).
2. Grain, C. F., "Phase relations in the ZrO_2 -MgO System", *Journal of American Ceramic Society*, 50:288-290 (1967).
3. Betz, U., Sturm, A., Löffler, J. F., Wagner, W., Wiedenmann, A., Hahn, H., "Microstructural Development During Final-Stage Sintering of Nanostructured Zirconia based Ceramics", *Materials Science and Engineering*, A281: 68-74 (2000).
4. Lee, W. E., Rainforth, W. M., "Ceramic Microstructures: Property Control by Processing", *Chapman and Hall*, London, 318-387 (1994).
5. Stevens, R., "Zirconia and Zirconia Ceramics", *Magnesium Electron Ltd.*, Manchester, 43-49 (1986).
6. Piconi, C., Maccauro, G., "Review Zirconia as a Ceramic Biomaterial", *Biomaterials*, 20: 1-25 (1999).
7. Zhang, T., Zeng, Z., Huang, H., Hing, P., Kinler, J., "Effect of Alumina Addition on the Electrical and Mechanical Properties of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ Ceramics", *Materials Letters*, 57:124-129 (2002).
8. Lee, I. G., Chen, I. W., "Sintering and Grain Growth in Tetragonal and Cubic Zirconia" *Proceedings of 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering*, Elsevier, London, 2: 340-345 (1988).
9. Kwon, N. H., Kim, G. H., Song, H. S., Lee, H. L., "Synthesis and Properties of Cubic Zirconia-Alumina Composite by Mechanical Alloying", *Materials Science and Engineering*, A 299:185-194 (2001).
10. Metal Madenler Alt Komisyonu, *İleri Teknoloji Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu*, Ankara, 31-33 (2001).
11. Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., "Nuclear Chemical Engineering", *Mc Graw - Hill Book Company*, USA, 318-351 (1981).
12. Othmer, K., "Zirconium and Zirconium Compounds", *Encyclopedia of Chemical Technology*, 24, *John Wiley and Sons Inc.*, USA, 867-902 (1987).

13. Marmach, M., Servent, D., Hannink, R. H. J., Murray, M. J., Swain, M. V., "Toughened PSZ Ceramics-Their Role as Advanced Engine Components", *Metal Powder Report*, 15: 7-12 (1984).
14. Özkan, O. T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M. S., "Sr-La Katkılı Pb(ZrTi)O₃ ve Ca-Pb Katkılı BaTiO₃ Seramiklerin Üretim Teknikleri ve Özellikleri", *1. Seramik Kongresi*, Ankara (1981).
15. Özkan, O. T., Kınıkoğlu, S., Taşar, M. S., "Mn-Cr ve Sr-Ni Katkılı Kurşun Zirkonat Titanat Piezoelektrik Seramik Yapımı ve Özellikleri", *2. Seramik Kongresi*, Ankara (1985).
16. Gulati, S. T., Helfinstine, J. D., Davis, A. D., "Determination of some useful Properties of Partially Stabilized Zirconia and Application to Extrusion Dies", *Journal American Ceramic Socieity*, 59 (2): 211-219 (1980).
17. Steele, B. C. H., Drennan, J., Slotwinski, R. K., Branas, N., Butler, E. P., "Factors Influencing the Performance of Zirconia-based Oxygen Monitors", *Advances in Ceramics 3: Science and Technology of Zirconia I*, 286, Heuer A.H., Hobbs L. W. (Editors), *The American Ceramic Socieity*, 286 (1981).
18. Öztürk, S., Erkol, A., "Zirkonyum Kumundan Başlayarak Nükleer Saflıkta Zirkonyum Üretiminin İncelenmesi", *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, İstanbul, 47:17-23 (1986).
19. Çevik, İ., "Zirkonya Esaslı Seramik Kaplamanın Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Değiştirilmesi", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 55-60 (1990).
20. Subbarao, E. C., "Zirconia, Advanced in Ceramics, Science and Technology of Zirconia", 2nd ed., *The American Ceramic Society Inc.*, Columbus, Ohio, 12: 28-32 (1984).
21. Khachaturyan, A. G., "Theory of Structrel Transformations in Solids", *John Wiley and Sons*, New York, 45-49 (1983).
22. Garvie, R. C., Goss, M. F., "Intrinsic size Dependence of the Phase Transformation Temperature in Zirconia Microcrystals," *Journal of Materials Science*, 21-4: 1253-1257 (1986).
23. Garvie, R. C., Hannink, R. H. J., Pascoe, R. T., "Ceramic Steel", *Nature*, 258: 703-704 (1975).
24. Muddle, B. C., Hannink, R. H. J., "Crystallograpy of the Tetragonal to Monoclinic Transformation in MgO-Partially Stabilized Zirconia", *Journal of American Ceramic Society*, 69:120-125 (1986).

25. Mccmeeking, R. M., Evans, A. G., "Mechanics of Trasformation Toughening in Brittle Materials", *Journal of American Ceramic Socceity*, 63 (5): 242-246 (1980).
26. Tekeli, S., Davies, T. J., "Effect of Y_2O_3 Content on Sinterebility and Grain Growth in Zirconia-based Ceramics", *Materials Science And Engineering A*, 297(1-2): 168-175 (2001).
27. Yılmaz, Ş., "YSZ Esaslı Mühendislik Seramiklerinin Enjeksiyon Döküm Yöntemiyle Üretim Süreçlerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 69-73 (2000).
28. Aktaş, B., "%8 Mol Yitria ile Stabilize Edilmiş Kübik Zirkonyanın Sinterlenebilirliğine ve Tane Büyümesine Çeşitli Metal Oksitlerin Etkisinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 12-23 (2002).
29. Moulson, A. J., Herbert, J. M., "Infulence of CeO_2 Content on The Electrical Properties of Y_2O_3 - TZP", *Electroceramics Materials, Properties, Applications, Chapman and Hall*, London, 154-155 (1990).
30. Buchanan, R. J., "Ceramic Materials for Electronics", *Marcel Dekker Inc.*, New York, 455-456 (1990).
31. Doughty, G. R, Hind, D., "The Applications of Ion Conducting Trans Tech Publications", *Key Engineering Materials*, Switzerland, 122-124: 145-162 (1996).
32. Dell, R. M., Hooper, A., "Oxygen Ion Conductors, Solid Electrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications", *Academic Press*, New York, 256-259 (1978).
33. Badwal, S. P. S., "Ceramic Superionic Conductors", *Materials Science and Technology*, 11: 568-627 (1994).
34. Ekinci, Ş., "Zirkonyum Dioksit ile Simule Edilen Uranyum Dioksit Tabletlerinin Tahribatsız Yöntemlerle Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 25-30 (1990).
35. Deville, S., Chevalier, J., Fantozzi, G., Bartolome, J. F., Requena, J., Moya J. S., Torrecillas R., Diaz, L. A., "Low Temperature Ageing of Zirconia - Toughened Alumina Ceramics and its Implication in Biomedical Implants", *Journal of the Euoropean Ceramic Society*, 23: 2975-2982 (2003).
36. Ross, I. M., Rainforth, W. M., McComb, D. W., "The Role of Trace Additions of Alumina to Yitria-Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP)", *Scripta Materialia*, 45: 653-660 (2001).

37. Krell, A., Pippel, E., Woltersdorf, J., Burger, W., "Subcritical Crack Growth in Al_2O_3 with Submicron Grain Size", *Journal of the European Ceramic Society*, 23: 81-89 (2003).
38. Scott, M. G., "Phase Relations in the Zirconia-Yttria System", *Journal of Materials Science*, 10: 1527-1535 (1975).
39. Kınikoğlu, S., "Mullit-Zirkonya Esaslı Seramik Kompozitlerinin Tepkime Sinterlemesi Yöntemi ile Alümina ve Zirkon Hammaddelerinden Üretilmesi", Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 65 (1992).
40. Stubican, V. S., Hellman, J. R., "Phase Equilibria in Some Zirconia Systems", *Advances in Ceramics*, 3: Science and Technology of Zirconia, ed. Hever A. H., Hobbs L.W., *The American Ceramic Society Inc.*, USA, 25-29 (1981).
41. İnternet: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik629.pdf>, (2001).
42. Weissbach, W. "Malzeme Bilgisi ve Muayenesi", Çev: Anık, S., Anık, E. S., Vural, M., *Birsen*, İstanbul, 348 (1998).
43. Hummel, R. C., "Titanium", *Ohio, University of Akron* (2000).
44. İnternet: Silicon Crystal Structure, <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Si/comp.html>
45. Worrall, W. E., "Clays and Ceramic Raw Materials", *Applied Science*, London, 179-181 (1975).
46. Uz, B., "Mineraller, Kristallografi- Mineraloji", *Birsen*, İstanbul, 3: 385-388 (2000).
47. Ohji, T., Jeong, Y., Choa, Y., Niihara, K., "Strengthening and Toughening Mechanisms of Ceramic Nanocomposites", *Journal of American Ceramic Society*, 81: 1453-1460 (1998).
48. Smuk, B., Szutkowska, M., Walter, J., "Alumina Ceramics with Partially Stabilized Zirconia for Cutting Tools", *Journal Materials Processing Technology*, 133: 195-198 (2003).
49. İpek, M., "İki Farklı Yolla Üretilmiş Alumina-Zirkonya Kompozitlerin Sinterlenme ve Kırılma Davranışlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 37-42 (2005).

50. Wachtman, J. B., "Mechanical Properties of Ceramics", **John Wiley**, New York, 23-31, 76 (1996).
51. Elssner, G., Hoven, H., Kiessler, G., Wellner, P., "Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation", **Elsevier**, New York (1999).
52. Smith, S. M., Scattergood, O. R., "Crack Shape Effects for Indentation Fracture Toughness Measurements", **Journal of American Ceramic Society**, 75: 305-315 (1992).
53. Leon, A. B., Morikawa, Y., Kawahara, M., Mayo, M. J., "Fracture Toughness of Nanocrystalline Tetragonal Zirconia with Low Ytria Content", **Acta Materialia**, 50: 4555-4562 (2002).
54. Reimanis, I. E., "A Review of Issues in the Fracture of Interfacial Ceramics and Ceramic Composites", **Materials Science and Engineering A**, 237:159-167 (1997).
55. Barsoum, M. W., "Fundamentals of Ceramics", **McGraw-Hill**, New York, 291-330, 415-416 (1997).
56. Kelly, P. M., Rose, L. R. F., "The Martensitic Transformation in Ceramics- its Role in Transformation Toughening", **Progress in Materials Science**, 47: 463-557 (2002).
57. Hannink, R. H. J., Kelly, P. M., Muddle, B. C., "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics", **Journal of American Ceramic Society**, 83: 461- 487 (2000).
58. Tekeli, S., Güral, A., "Sintering, Phase Stability and Room Temperature Mechanical Properties of c-ZrO₂ Ceramics with TiO₂ Addition", **Materials and Design**, 28 (5): 1707-1710 (2007).
59. Tekeli, S., Gürü, M., "Indentation Fracture Toughness and Hardness of Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte Material", **J. Key Engineering Materials**, 336-338: 2418-2421 (2007).
60. Wakai, F., Sohoguchi, S., Matsuna, Y., "Deformation Enhanced Grain Growth in a Superplastic Sn-Bi Alloy", **Advanced Ceramic Materials**, 1: 259-261 (1986).
61. Yoon, C. K., Chen, W. J., "Effect of Dopants on Sintering Behaviour and Stability of Tetragonal Zirconia Ceramics", **Journal of American Ceramic Society**, 73: 155-163 (1990).

62. Demir, Ü., “Değişik Oranlarda Alümina Katkılı Kübik Zirkonyadaki (8YSCZ) Statik Tane Büyümesi ve Bu Malzemenin Oda Sıcaklığı Mekanik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 63 (2004).
63. Sakuma, T., “Aspects on Grain Growth in Ceramics”, **The Fourth International Conference on Recrystallization and Related Phenomena**, Japan, 89-98 (1999).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BOYACIOĞLU, Tuğba
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 22.12.1978 Eskişehir
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (535) 4116903
 e-mail : tboyacioglu@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Dumlupınar Üni./ Seramik Müh.Böl.	2003
Önlisans	Dumlupınar Üni./ Seramik Böl.	1999
Lise	Süleyman Çakır Lisesi	1996

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Tekeli, S., Gürü, M., Boyacıoğlu, T., “Microstructure-Property Relationship of c-ZrO₂/SiO₂ Composites with Various Amounts of SiO₂ Additions”, International Conference on Recent Advances in Composite Materials, Yeni Delhi-Hindistan, 534-540 (2007).
2. Tekeli, S., Boyacıoğlu, T., Gural, A., “The Effect of Silica Doping on the Microstructure and Mechanical Properties of c-ZrO₂/SiO₂ Composites”, Ceramics International, (baskıda).

Hobiler

Fotoğrafçılık, Gitar çalmak, Okçuluk sporu