

**FARKLI ORANLARDA SiO₂ KATKILI KÜBİK ZİRKONYADA
(8YSCZ) SİNERLENEBİLİRLİK VE STATİK TANE BÜYÜMESİNİN
İNCELENMESİ**

Onur Emre SAĞLAM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2005

ANKARA

**FARKLI ORANLARDA SiO₂ KATKILI KÜBİK ZİRKONYADA
(8YSCZ) SİNERLENEBİLİRLİK VE STATİK TANE BÜYÜMESİNİN
İNCELENMESİ**

Onur Emre SAĞLAM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2005
ANKARA**

Onur Emre SAĞLAM tarafından hazırlanan FARKLI ORANLARDA SiO_2
KATKILI KÜBİK ZİRKONYADA (8YSCZ) SİNERLENEBİLİRLİK VE
STATİK TANE BÜYÜMESİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek
Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.


Doç. Dr. Süleyman TEKELİ
Tez Yöneticisi


Doç. Dr. Metin GÜRÜ
Tez Yöneticisi

Bu çalışma jürimiz tarafından İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek
Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan

: Prof. Dr. A. Zamer Özdemir 

Üye

: Doç. Dr. Süleyman Tekeli 

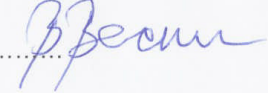
Üye

: Doç. Dr. Metin Gürü 

Üye

: Doç. Dr. Cemil Çetinkaya 

Üye

: Yrd. Doç. Dr. Bülent Baran 

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

**FARKLI ORANLARDA SiO_2 KATKILI KÜBİK ZİRKONYADA
(8YSCZ) SİNERLENEBİLİRLİK VE STATİK TANE BÜYÜMESİNİN
İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Onur Emre SAĞLAM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2005

ÖZET

SiO_2 katkısının 8YSCZ seramikteki yoğunlaşma ve tane büyümesi üzerine etkisini belirlemek için ağırlıkça % 0, 1, 5 ve 10 oranlarında SiO_2 katkılı % 8 mol yitria ile dengelenmiş yüksek saflıkta kübik zirkonya (8YSCZ) kullanıldı. SiO_2 'in 1400°C de sinterlenen 8YSCZ içerisindeki çözünürlüğü kafes parametresindeki değişim esas alınarak XRD'de belirlendi. 8YSCZ'nin kafes parametresi ağırlıkça % 0,3 SiO_2 ilavesi ile 5,139 Å° dan 5,134 Å°'a kadar azaldığı ve bu miktarın üzerindeki SiO_2 ilavelerinde kafes parametresinin değişmediği gözlemlendi. Bu doğrusal azalma 8YSCZ içerisinde SiO_2 'nin çözülme limitinin % 0,3 olduğunu gösterir. SiO_2 katkılı 8YSCZ'lerde düşük kafes parametresinin bulunması Zr^{+4} ve Y^{+3} 'den daha küçük iyon yarıçapına sahip SiO_2 'in bir kısmının kübik kafes içerisinde çözülmesi ve kübik kafes içerisinde Zr^{+4} ve Y^{+3} iyonlarının Si^{+4} iyonları ile yer değiştirmesinden kaynaklanır. SiO_2 katkılı 8YSCZ'lerin yoğunlaşmasını belirlemek için numuneler 1400 °C'de 1 saat süre ile sinterlendi. Deney sonuçlarına bakıldığında ağırlıkça %1 SiO_2 oranına kadar 8YSCZ'nin yoğunluğunun arttığı daha yüksek oranlardaki SiO_2 ilavesinin ise yoğunluk azalmasına neden olduğu görülmüştür. Yoğunluktaki artış sıvı faz sinterleme ve tanelerin sinterlemenin erken safhalarında yeniden düzenlenmesine bağlanabilir.

Yüksek SiO₂ katkılı 8YSCZ'lerdeki yoğunluk azalması düşük tane sınırı difüzyonundan kaynaklanmıştır. Statik tane büyümesinin belirlenmesi için, numuneler önce 1400 °C'de sinterlenip daha sonra 1400°C, 1500 °C ve 1600 °C'de 10, 50 ve 100 saat süre ile tavlandı. Deneysel sonuçlar SiO₂ katkılı numunelerde tane büyümesinin katkısız 8YSCZ'ye göre daha yavaş gerçekleştiğini gösterdi. Ayrıca tane büyümesi SiO₂ miktarındaki artışla azaldı. Katkısız 8YSCZ'nin tane büyümesi üssü (n) ve aktivasyon enerji değerleri sırası ile 2 ve 289 kJ/mol dür. Oysa bu değer ağırlıkça % 10 SiO₂ katkısı ile 3 ve 420 kJ/mol değerlerine ulaşmıştır. SiO₂ katkılı 8YSCZ'deki yavaş tane büyümesi katkısız 8YSCZ de olmayan tane sınırlarındaki katı çökmesi ve çekmesinden kaynaklanan düşük tane boyu hareketliliği ve enerjisinin bir sonucudur. Çekme etkisi boyut ve yük farklılığının sebep olduğu ve tane sınırlarına çökelen safsızlıkların çökmesinden kaynaklanır. SiO₂'nin tane sınırlarına çökmesi beklenir. Bu çökelen tabaka tane sınırları boyunca madde taşınmasını sınırlayarak tane büyümesini engellediği varsayılmaktadır.

Bilim Kodu	: 948. 1.122
Anahtar Kelimeler	: Zirkonya, Sinterlenebilirlik, Tane Büyümesi,
Sayfa Adedi	: 87
Tez Yöneticisi	: Doç. Dr. Süleyman TEKELİ Doç. Dr. Metin GÜRÜ

**AN INVESTIGATION ON SINTERABILITY AND STATIC GRAIN
GROWTH BEHAVIOUR OF VARIOUS AMOUNT OF SiO₂ DOPED
CUBIC ZIRCONIA (8YSCZ)**

(M. Sc. Thesis)

Onur Emre SAĞLAM

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
December 2005**

ABSTRACT

Effect of SiO₂ addition on densification and grain growth behaviour of 8YSCZ was investigated using high purity 8 mol% yttria-stabilized cubic zirconia powder (8YSCZ) doped with 0, 1, 5 and 10 wt% SiO₂. The solid solubility of SiO₂ in 8 mol% yttria-stabilized cubic zirconia (8YSCZ) specimens as sintered at 1400 °C was determined by XRD as a function of composition based on the lattice parameter change. It was seen that the average lattice parameter of 8YSCZ linearly decreased from 5,139 Å to 5.143 Å, as the SiO₂ content increased up to 0,3 wt% and the parameter did not vary with further increase in the SiO₂ content. This linearity shows that solid solubility limit of SiO₂ in 8YSCZ is about 0,3 wt%. The lower values of the lattice parameter found for the SiO₂ doped 8YSCZ could be due to the dissolution in the cubic lattice of some SiO₂ which has a smaller ionic radius than Zr⁺⁴ and Y⁺³ and thus replacing the smaller Si⁺⁴ ions with Zr⁺⁴ and Y⁺³ in the cubic lattice. For the determination of densification in the SiO₂ doped 8YSCZ, the specimens were sintered at a temperature 1400 °C for 1 h. It was seen that the sintered density increased with SiO₂ content up to 1 wt% and further increase in the SiO₂ content led to a decrease in density. The enhanced density with increasing SiO₂ content up to 1 wt% could be attributable

to liquid phase sintering and rearrangement of grains at the early stage of sintering. The decreased density in higher amount of SiO₂ doped specimens was due to the lower grain boundary diffusivity. For grain growth measurements, the specimens sintered at 1400°C were annealed at 1400, 1500 and 1600 °C for 10, 50 and 100 hours. The experimental results showed that the grain growth in the SiO₂ doped 8YSCZs occurred slowly and more sluggish than that in undoped 8YSCZ. Also, the grain growth rate decreased with increasing SiO₂ content. The grain growth exponent value and the activation energy for undoped 8YSCZ were found to be 2 and 289 kJ/mol, respectively. The addition of SiO₂ raised the grain growth exponent value to 3 and activation energy for the grain growth process was increased from 289 to 420 kJ/mol for the addition of SiO₂ from 0 to 10 wt%. The slow grain growth in the SiO₂ doped 8YSCZs is due to the lower grain boundary mobility and energy which result from the solute segregation in the grain boundary and its drag in the SiO₂ doped 8YSCZ but not in the undoped 8YSCZ. The drag effect arises from any preferred segregation of impurities either to or from grain boundary area because of size and charge differences. The SiO₂ is expected to segregate to grain boundaries. This segregation layer is believed to hinder grain growth by resulting in limiting matter transfer along the grain boundary.

Science code	: 948. 1.122
Key words	: Cubic Zirconia, Sinterebility, Grain Growth
Page Number	: 87
Adviser	: Assoc. Prof. Dr. Süleyman TEKELİ Assoc. Prof. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Bana araştırma imkanı sağlayan ve her türlü yardım ve bilgisini esirgemeyen, çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, danışman hocalarım, Doç. Dr. sayın Süleyman TEKELİ ve Doç. Dr. Metin GÜRÜ'ye en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma, 2001 K 120590 No'lu DPT Projesi kapsamında GİMBAM ve Teknik Eğitim Fakültesi Laboratuvarlarından yararlanılarak yürütülmüştür.

Çalışmalarıma yardım ve katkıları olan Öğretim Görevlisi Dr. Ahmet GÜRAL'a, Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlilerinden Çetin ÇAKANYILDIRIM'a, Emre ve Yüksel Beye, işyeri yöneticilerimden sayın Figen AYDIN EĞRİ'ye, mesai arkadaşlarıma, değerli vaktini benim için harcayan canım ablam Sevil SAĞLAM'a da ayrıca teşekkür ederim.

Tüm çalışmam boyunca ve her zaman yürekleriyle yanımda olan ve bana her türlü maddi, manevi desteği sağlayan anneme, babama ve tüm aile fertlerine ayrı ayrı teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. ZİRKONYA.....	4
2.1. Zirkonya İçeren Seramiklerin Kullanım Alanları	5
2.2. Zirkonya Tozlarının Üretimi	6
2.2.1. Zirkonya tozların yaş yöntemi ile hazırlanması	7
2.3. ZrO_2 'nin Kristal Yapısı.....	9
2.4. Zirkonyanın Faz Dönüşümleri	11
2.4.1. Monoklinik-Tetragonol dönüşümü	11
2.4.2. Tetragonol-Kübik dönüşüm	12
2.5. Zirkonyada Dönüşüm Toklaşması.....	12
2.5.1. Mikro çatlak oluşum yoluyla dönüşüm toklaşması.....	13
2.5.2. Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması	14
2.6. Zirkonya Seramiklerin İyonik İletkenliği	15
2.7. ZrO_2 'nin Kararlı Hale Getirilmesi	21
2.7.1. Tamamen kararlı zirkonya (TKZ).....	23

	Sayfa
2.7.2. Kısmen kararlı zirkonya (KKZ)	24
2.7.3. Tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP).....	26
2.8. İkili Denge Diyagramları	29
2.8.1. ZrO_2 - Y_2O_3 sistemi	29
2.8.2. ZrO_2 -MgO sistemi	30
2.8.3. ZrO_2 -CaO sistemi.....	31
3. SERAMİKLERDE TANE BÜYÜMESİ.....	33
3.1. Tanım.....	33
3.2. İtici Güç	33
3.3. Tek Fazlı Sistem	34
3.4. Saf Olmayan Tek Faz Sistemler	35
3.5. Anormal Tane Büyümesi.....	36
3.6. Tane Boyutu Kontrolü	42
4. MALZEME/METOD.....	51
4.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	51
4.2. Alaşım Tozların Hazırlanması	52
4.3. Sinterleme İşlemi ve Numune Yoğunluklarının Belirlenmesi	52
4.4. Kristal Yapı ve Kafes Parametrelerinin Belirlenmesi	54
4.5. Tane Büyütme İşlemleri ve Tane Boyutunun Belirlenmesi	55
4.6. Mikroyapı İncelemesi	56
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	58
5.1. SiO_2 Katkılı 8YSCZ Kompozitler de Kristal Yapı ve SiO_2 'nin Çözülebilirliği Limiti	58

	Sayfa
5.2. SiO ₂ Katkılı 8YSCZ Kompozitlerde Yoğunlaşma Mekanizması	61
5.3. Tavlama Öncesi Tane Yapısı ve Mikro Yapı	64
5.4. Tavlama Sonrası Tane Yapısı ve Mikro Yapı	67
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	80
6.1. Sonuçlar	80
6.2. Öneriler	81
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	87

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Monoklinik, Tetragonal ve Kübik Zirkonya'nın kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri.....	11
Çizelge 2.2. ZrO_2 'ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları	22
Çizelge 2.3. Üç farklı KKZ'ya ait mekanik özellikler	25
Çizelge 2.4. TZP'nin özellikleri	27
Çizelge 2.5. Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri	28
Çizelge 4.1. 8YSCZ tozlarının kimyasal kompozisyonu	52

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. a) Kübik-ZrO ₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi, b) Tetragonal-ZrO ₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi c) Monoklinik-ZrO ₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi.....	10
Şekil 2.2. Tetragonal–monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi.....	14
Şekil 2.3. Tetragonal–Monoklinik ZrO ₂ martensitik dönüşümünün şematize edilmiş durumu.....	14
Şekil 2.4. Dengeli zirkonya birim hücresi.....	17
Şekil 2.5. ZrO ₂ –dengeleyici oksit sistemlerinde bileşime bağlı olarak iletkenliğin değişimi.....	18
Şekil 2.6. Çeşitli ZrO ₂ –stabilleştirici oksit sistemleri için iyonik iletkenlik (Arrhenius) eğrileri.....	19
Şekil 2.7. Zirkonya elektrot kullanılan (yakıt hidrojen veya karbonmonoksit) 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. a) TSZ tipi ZrO ₂ alaşımına ait mikro yapının şematik gösterilişi b) KSZ tipi ZrO ₂ alaşımına ait mikro yapının şematik gösterilişi ve c) TZP tipi ZrO ₂ alaşımına ait mikro yapının şematik gösterilişi.....	28
Şekil 2.11. ZrO ₂ –Y ₂ O ₃ denge diyagramı.....	30
Şekil 2.12. ZrO ₂ –MgO faz diyagramı.....	31
Şekil 2.13. ZrO ₂ –CaO faz diyagramı.....	32

Sayfa

Şekil 3.1. Atomların yer değişimi sonucu oluşan enerjideki değişim	38
Şekil 3.2. Çok kristalli bir numunenin tane sınırlarının iki boyutlu olarak çizimi.....	39
Şekil 3.3. NaCl'de tane sınırı hızının (v) itici güç ile değişimi.....	40
Şekil 3.4. logd ve logt ye bağlı tane çapının sıcaklıkla değişim grafiği.....	41
Şekil 3.5. Kendi kendine çekme, impürite çekmesi, sıvı faz difüzyonu ve gözenek çekme mekanizmaları ile sınırlı harekete sahip, tane sınırı.....	42
Şekil 3.6. Bir inklüzyonu geçerken tane sınırında meydana gelen değişiklik.....	44
Şekil 3.7. Çözelti çekmesi ve kendi iç rejimlerinin her ikisinde de bulunan tane sınırı göçü için güç-hız bağıntısı.....	48
Şekil 4.1. 8 YSCZ tozlarının tane boyutu dağılımı.....	51
Şekil 5.1. Katkısız ve SiO ₂ katkılı 8YSCZ numunelerin XRD desenleri.....	58
Şekil 5.2. SiO ₂ 'nin 8YSCZ içerisindeki çözülebilirlik sınırı	60
Şekil 5.3. Nispi yoğunluğun SiO ₂ miktarı ile değişimi.....	61
Şekil 5.4. Tane boyutunun SiO ₂ miktarı ile değişimi.....	64
Şekil 5.5. Değişik sıcaklık ve bekleme sürelerinde katkısız ve katkılı 8YSCZ numunelerin n değerleri.....	73
Şekil 5.6. Katkısız ve değişik oranlarda SiO ₂ katkılı 8YSCZ'ler için tane büyüme kinetiği katsayısı (k).....	75
Şekil 5.7. Katkısız ve SiO ₂ katkılı 8YSCZ numunelerin aktivasyon enerjileri.....	77

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Alaşım tozlarının hazırlanmasında kullanılan mekanik alaşımlama /karıştırma cihazı.....	54
Resim 4.2. Sinterleme ve tane büyütme işlemlerinin yapıldığı çok amaçlı 1600 °C ısıtma kapasiteli fırın.....	57
Resim 5.1. Değişik oranlarda SiO ₂ katkılı 8YSCZ’lerde tavlama öncesi SEM görüntüleri.....	65
Resim 5.2. Katkısız ve değişik oranlarda SiO ₂ katkılı 8YSCZ numunelerin 1500 °C de 50 saat tavlama sonucu oluşan mikroyapıları	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
T_m	Ergime Sıcaklığı
XRD	X Işınları Kırınımı
ZrO_2	Zirkonya
PZT	Kurşun Zirkon Titanat
SiO_2	Silika
Y_2O_3	Yitria
k-ZrO_2	Kübik Zirkonya
t-ZrO_2	Tetragonal Zirkonya
m-ZrO_2	Monoklinik Zirkonya
GPa	Giga Paskal
MPa	Mega Paskal
Cal	Kalori
G_{gb}	Gibbs Enerjisi
ΔG	Serbes Enerji
Al_2O_3	Alümina
MgO	Magnezyum Oksit
CaO	Kalsiyum Oksit
BaTiO₂	Baryum Titanat
t	Süre
μm	Mikron metre
A°	Amstrong
kj	Kilo joul
H_{gb}	Entalpi

Kısaltmalar**Açıklamalar****8YSCZ**

% 8 mol Yitria ile Stabilize Edilmiş Kübik Zirkonya

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM

Geçirmeli Elektron Mikroskobu

EDS

Enerji Dağılım Spetroskopu

CIP

Soğuk İzostatik Presleme

HIP

Sıcak İzostatik Presleme

TZP

Tetragonal Zirkonya Polikristalleri

KKZ

Kısmen Kararlı Zirkonya

TKZ

Tamamen Kararlı Zirkonya

1. GİRİŞ

Seramik, inorganik, metal olmayan malzemelerden oluşan katı parçaların oluşturduğu, çeşitli yöntemlerle şekil verildikten sonra sertleşip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilimi ve teknolojisidir. Bu tarife 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.

Seramik kelimesi, Yunanca pişirilmiş eşya anlamına gelen "keramos" kelimesinden gelmektedir. Önceleri toprak eşya anlamında kullanılmakta iken bugün üretim yöntemlerinin ve hammaddelerinin geliştirilmesi sonucu yukarıdaki malzemeleri de kapsayan daha geniş bir anlam kazanmıştır (1).

Günümüzde seramik malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenleri aşağıda belirtilmiştir:

- Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması
- Kimyasal kararlılığının yüksek olması
- Çok sert olmaları
- Metallerden 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

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

Kilden şekillendirilip pişirilerek çanak-çömlek yapımı en eski uygarlıklardan beri (M.Ö. 1500) bilinmektedir. Şekillendirilmiş ilk camlar M.Ö. 7000-5000 yıllarına aittir.

Geleneksel seramikler içerisinde en geniş grup çeşitli silikat camlarıdır. İkinci büyük grubu çimento endüstrisi ürünler oluşturmaktadır. Diğer seramik grupları, çanak-çömlek, porselen, sıhhi tesisat seramikleri, metal üzerine kaplanan camsı malzemeler olan emayeler, yapı endüstrisinde kullanılan tuğla, kiremit ve refrakterlerdir. Geleneksel seramikler kapsamındaki refrakterlerin yaklaşık % 40'ı silikat refrakterler, bir diğer % 40'ını ise manyezit, kromit, dolomit gibi kil dışı refrakterler oluşturur.

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.

Yitria ile dengelenmiş kübik zirkonya (YSCZ) yüksek oksijen iyon iletkenliğe ve değişik sıcaklık ve oksijen kısmi basınçlarında yüksek kimyasal kararlılığa sahip bir faz olarak bilinir. Böylece bu malzeme oksijen sensörü, ısı bariyeri ve katı oksit yakıt hücresinde katı elektrolit (SOFC) olarak yaygınca kullanılır. Bu uygulamalarda yüksek iletkenlikle birlikte daha iyi mekaniksel, 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 mekaniksel dayanımı yüksek sıcaklıklarda uzun süreli bekleme ile de meydana gelir. Bu da malzemenin katı elektrolit olarak kullanılmasını sınırlar. Bu şartlarda çalışan kübik zirkonya ısı ile ortaya çıkan gerilmeler, çalışma sırasında oluşan mekaniksel gerilmeler ve aşırı tane büyümesinden dolayı kolayca kırılırlar (3). Bilindiği gibi kübik zirkonya büyük tane boyutuna ve yüksek tane büyüme hızına sahiptir (4). Bu sebeplerden dolayı, katı elektrolitlerdeki

mekaniksel özelliklerin iyileştirilmesi çözülmesi gereken önemli bir problemidir.

Kübik zirkonyada aşırı tane büyümesini engellemek ve mukavemeti artırmak için birçok yaklaşımda bulunulmuştur (5). Bunlardan ilki kompozit yaklaşım olup ikinci fazın matris içinde dağılması ile gerçekleşir. Böylece matris ve ikinci faz partikülleri arasındaki kafes parametresi ve ısı genleşme katsayısı farklılığı tane büyümesini engeller ve oda sıcaklığı mekanik özellikleri artırır. Bu çalışmada kompozit yaklaşım kullanılarak değişik oranlarda (ağırlıkça % 1,5 ve 10) SiO_2 katkısının 8YSCZ'nin sinterlenebilirliği ve tane büyümesi üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. ZİRKONYA

Zirkonya, yerkabuğunda Cu, Pb, Ni, Zn' den daha fazla oranda bulunur. Zirkonya mineralleri, daima % 0.5–2.0 arasında hafniyum (Hf) içerirler. Zirkonya en az 37 değişik mineral içerisinde bulunmasına rağmen ticari önemi olan mineralleri zirkon (ZrSiO_4), badeleyit (ZrO_2) ve “eudialyte” $((\text{Na Ca})_6 \text{ZrOH} (\text{Si}_3\text{O}_9)_2)$ ' dir.

Zirkonya ve zirkonya içerikli seramiklerin geleneksel uygulamaları döküm kumları, refrakterler, seramik ve boya pigmentleri ve aşındırıcılardır. Bu uygulamalar henüz istenilen miktarlarda değildir. Bununla birlikte zirkonya esaslı seramiklerin termomekanik ve elektriksel özellikleri ileri ve mühendislik seramik uygulamalarının geniş bir kısmında önde gelmiştir. Tok, aşınma direnci fazla, refrakter zirkonya, makinelerin aşınan kısımlarında ve piston kapakları, ekstrüzyon kalıpları gibi uygulamalar için geliştirilmektedir. ZrO_2 , oksijen sensörleri, yakıt hücreleri ve kazan elemanlarında katı elektrolit olarak kullanılabilir.

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 (2710 ± 35 °C), yüksek kırılma indisine, düşük termal iletkenliğe, yüksek elektriksel dirence 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 a kadar kararlıdır. 2370 °C a kadar tetragonal faz kararlıdır, bu sıcaklıkta kübik yapıya dönüşüm gözlenir ve ergime sıcaklığı olan 2680 °C a kadar kübik fazda kalır.

2.1. Zirkonya İçeren Seramiklerin Kullanım Alanlar

Zirkonya dayanım, tokluk ve kimyasal inertlik gibi özellikleri ile bir çok ileri teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır.

- Refrakter malzeme olarak,
- Isıtıcı eleman olarak,
- İzolasyon malzemesi olarak,
- Aşındırıcı 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 pistonunun zirkonya'dan yapılması %25 mertebesinde yakıt tasarrufu sağlar ve ayrıca soğutma düzenine yani radyatöre gerek kalmaz (6). Gaz türbinlerinde, türbin kanatları zirkonya ile kaplanarak metal yüzeyinin fazla ısınmasına engel olunmakta ve motorun veriminde % 6-12 gibi bir artış sağlanmaktadır.

Zirkonya'nın elektriksel özellikleri 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 işlem fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının

taininde zirkonya'dan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır (7).

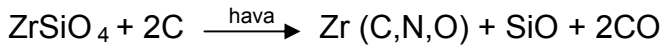
2.2. ZrO₂ Tozlarının Üretimi

Zirkon minerali kimyasal reaksiyonlara oldukça dayanıklıdır. Zr ile Hf'yi silisyumdan ayırmak için kullanılan en önemli prosesler şunlardır:

- a) Karbür prosesi ve klorlama,
- b) Alkali eritili ve asit liçi,
- c) Fluorosilikat eritili ve su liçi,

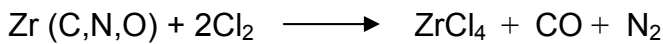
a) Karbür prosesi ve klorlama:

Zirkon ve kok kömürü bir elektrik ark fırınında ham zirkonyum siyanitrit üretmek üzere reaksiyona sokulur (ağırlıkca ~ %6 C, %2 N, %1 O)



Zirkon kumundan ZrCl₄ üretiminde, karbür yerine CNO (siyanonitrit) tercih edilir, çünkü bundan sonraki klorlama aşamasında daha düşük sıcaklıklarda klorla ekzotermik olarak reaksiyona girer.

Klorlama sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon:



b) Alkali eritili ve asit liçi:

Zirkon kumu çok ince öğütülerek eritilmiş NaOH ile 550 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda hızla reaksiyona sokulur:

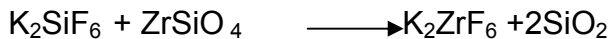


Buhar çıkışı ve karışımın viskoz hale gelmesinden sonra karışım kırılğan ve gözenekli eritiş adı verilen bir kütleye dönüşür. Frit üretiminde zirkon/NaOH oranı 1/8, fritleme sıcaklığı 400-1000 °C ve fritleme süresi 15 dakika ile 2 saat arasında değiştirilerek optimum eritiş şartları sağlanır. En uygun şartların zirkon/NaOH oranı 1/1,6, sıcaklığın 650 °C ve ısıtma süresinin 1/2 saat olduğunda elde edilmiştir.

Soğutmadan sonra frit öğütür ve sıcak su ile liç edilir. Filtrasyon sonucu suda çözünen sodyum silikat uzaklaştırılır suda çözünmeyen sodyum zirkonat ise Zr-Hf ayrılmasında uygulanacak yöntemle bağı olarak HNO₃ , H₂SO₄ veya HCl içinde çözülür.

c) Fluorosilikat eritişi ve su liçi:

Bu proseste, zirkon 200 mesh'in altında öğütüldükten sonra KCl ile iyice karıştırılır, karışım 700 °C'de sinterlemeye tabi tutulur. Eritiş sırasında oluşan reaksiyon:



Daha sonra %1' lik HCl ile 85-90 °C' de liç (muamele) yapılır. K₂ZrF₆ 50-60 °C' de saf su ile çözülür ve NH₃ ile Zr(OH)₄ çöktürülür. Bilahare 850 °C' de kalsine edilerek ZrO₂ elde edilir (8).

2.2.1. Zirkonya tozlarının yaş yöntem ile hazırlanması

Homojenliği ve sinterlemeyi arttırmak için seramik tozlarının “yaş kimya” yöntemi ile üretilmesi uygundur. Sinterlemede, toz boyutundan ziyade, yapıda yer alan topaklar yoğunlaştırmayı olumsuz yönde etkilemektedir.

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

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

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 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 yapılabilmektedir. Yöntemin esas 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 mertebesinde.

Peroksit sentezinde $Y(NO_3)$ ve $ZrOCl_4$ çözeltisi hidrojen peroksit'e katılır. Daha sonra bu karışım amonyak çözeltisine ilave edilip pH 8,5-9,5 arasına getirilir. Çökelti filtre edilip $600^\circ C$ 'de kalsine edilir.

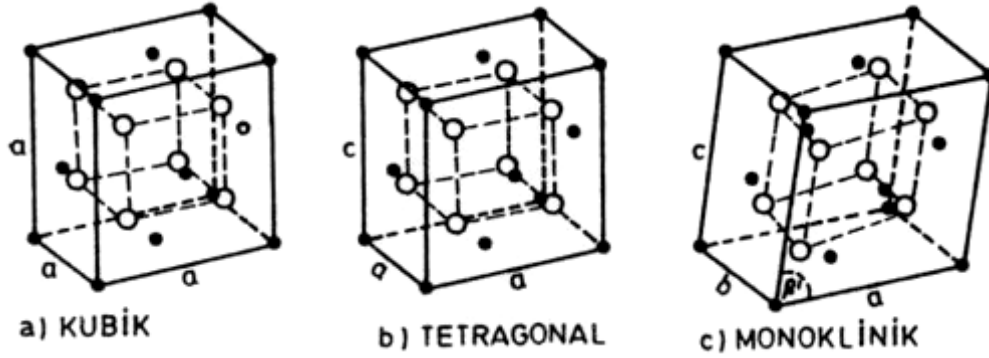
Aseton-toluen sentezinde HNO_3 içerisindeki metal çözeltisi NH_3 ile çöktürülür. Asetonla çalkalanır, tolue ile yıkanır. Elde edilen ürün kurutulup öğütülür ve $650^\circ C$ 'de kalsine edilir.

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 $1180^\circ C$ 'de sinterlenmesiyle % 95 ve $1220^\circ C$ 'de sinterlenmesiyle de % 98 yoğunluk elde edilir (9)

2.3. ZrO_2 'nin Kristal Yapısı

Zirkonya allotropik özellik gösteren bir seramiktir yani sıcaklık değişimi sonucu kristal kafes parametreleri değişime uğrar. Zirkonyanın üç farklı kristal yapısı vardır. Bunlar; Monoklinik, Tetragonal ve Kübik yapılardır. Monoklinik yapı $1170^\circ C$ 'nin altındaki tüm sıcaklıklarda karardır. Tetragonal yapı $1170 - 2370^\circ C$ sıcaklıkları arasında karardır. Tetragonal- ZrO_2 basit olarak, bozulmuş CaF_2 yapısı şeklinde tanımlanır. Kübik yapı, $2370^\circ C$ 'den ergime noktası $2680^\circ C$ 'ye kadar karardır 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)



Şekil 2.1. a) Kübik-ZrO₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi,
 b) Tetragonal-ZrO₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi ve
 c) Monoklinik-ZrO₂ fazının kristal yapısının şematik gösterilişi

Monoklinik yapıdan, tetragonal yapıya geçiş % 3-5 mertebesinde hacim değişikliği içerdiğinden teknolojik uygulamalarda sorun olmaktadır. Çizelge 2.1'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 Zirkonyanın, “katı elektrot” olarak kullanılabilmesidir (1).

Çizelge 2.1. Monoklinik, Tetragonal ve Kübik Zirkonya'nın kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri

Monoklinik	Tetragonal	Kübik
$a = 5,156 \text{ Å}^\circ$	$a = 5,094 \text{ Å}^\circ$	$a = 5,124 \text{ Å}^\circ$
$b = 5,119 \text{ Å}^\circ$	$b = 5,177 \text{ Å}^\circ$	-
$c = 5,304 \text{ Å}^\circ$	-	-
$\beta = 98,9 \text{ Å}^\circ$	-	-
$d = 5,830 \text{ gr/cm}^3$	$d = 6,100 \text{ gr/cm}^3$	$d = 6,090 \text{ gr/cm}^3$

2.4. Zirkonyanın Faz Dönüşümleri

Zirkonya, aşağıdaki faz dönüşümlerini göstermektedir.

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

2.4.1. Monoklinik $\longleftrightarrow$ Tetragonal dönüşümü

Bu dönüşüm ilk olarak, yüksek sıcaklık XRD'si kullanarak 1929 yılında Ruff ve Ebert tarafından keşfedilmiştir. Bu tarihten sonra ve özellikle son 35 yıl zarfında, bu önemli dönüşümün teorisini anlamak ve faz değişimiyle birlikte meydana gelen hacim değişikliğinin pratik önemi yüzünden bu konu üzerinde birçok 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. Bu da ilk olarak Wolten tarafından saptanmıştır. Bu dönüşüm difüzyonsuzdur. Atomik hareketler, atomlar arası mesafeden daha azdır ve bir kayma işlemiyle çok sayıdaki atomun beraber hareket etmesiyle meydana gelir. 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 (10).

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 (11).

2.4.2. Tetragonal $\longleftrightarrow$ Kübik dönüşümü

2370 °C civarlarında tetragonal-dan kübik forma dönüşüm, Smith ve Clin (12) tarafından belirlenmiştir. Bu dönüşüm düfizyonsuz veya martenzitik bir dönüşümdür. Bu formun kristal yapısı, CaF₂ ile eş yapısal olup, diğer birçok oksitlere (HfO₂, ThO₂...) benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik, katı çözünürlüğün olmayışı ve yüksek buhar basınçlarından dolayıdır (13).

2.5. Zirkonyada Dönüşüm Toklaşması

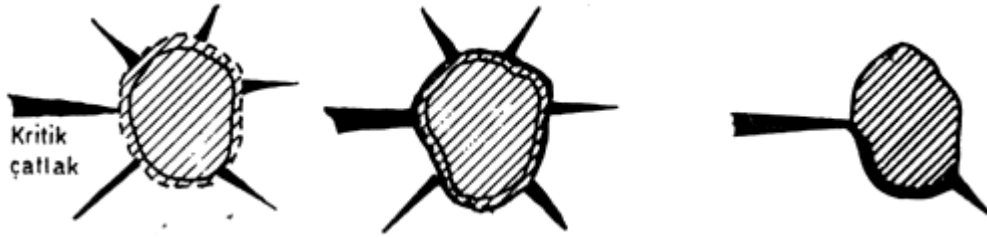
Zirkonya'nın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında görülen % 3–5'lik hacim artışının malzemenin dayanım ve tokluğunu artırdığı ilk kez Garvie ve arkadaşları tarafından "seramik çelik" adıyla yayınlandığında büyük yankı uyandırmıştır. Bundan sonra olayın teorisini ve mekanizmasını belirlemek için pek çok çalışma yapılmıştır. Dönüşüm toklaşması ile mekanik özelliklerin geliştirilmesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır. Bunlar;

- a) Mikro çatlak oluşumu ve
- b) Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması mekanizmalarıdır.

2.5.1. Mikro çatlak oluşumu yoluyla dönüşüm toklaşması

Malzeme içinde ilerleyen bir çatlağın ucunda bulunan mikro çatlaklar çatlağın enerjisini soğurarak ve yayarak malzemenin tokluğunu artırır. Seramik malzemelerin tokluğunu artırmak için mikro çatlaklar oluşturma bir yolu belli bir tane büyüklüğünün altındaki zirkonya'nın bu malzemelere katılmasıdır. Seramik bir ana faz içerisinde 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.

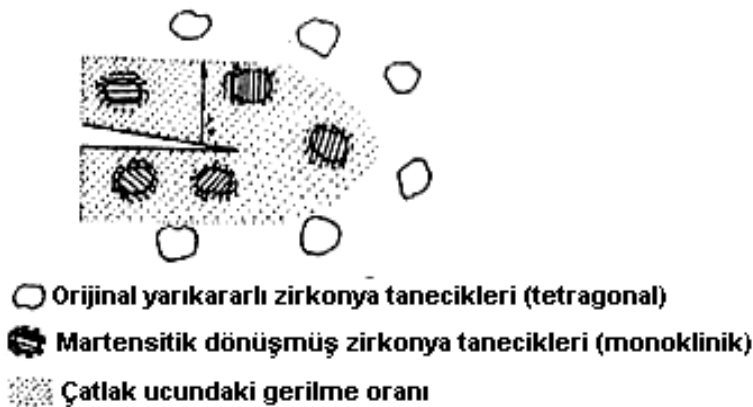
Bu olayın gerçekleşmesi için zirkonya'nın tane boyutunun belli bir değerde olması gerekmektedir. Bu değerin altında ise dönüşüm olmayacak, üstünde ise ani dönüşüme uğrayacaktır. Zirkonya'nın kritik tane büyüklüğü, ana fazın bileşimi, zirkonya'nın bileşimi (kübik fazı kararlı hale getiren oksitler) gibi parametreler ile yakından ilgilidir. Ayrıca, maksimum tokluk elde etmek için zirkonya'nın optimum bir miktarda olması da gerekmektedir.



Şekil.2.2. Tetragonal–monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi

2.5.2. Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması

Zirkonya sinterleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğurken 1170 °C civarında tetragonal - monoklinik faz dönüşümünün olması gerekmektedir. Eğer zirkonya taneleri çok küçükse ($< 0,5\mu\text{m}$) veya taneler üzerinde ana fazdan gelen sınırlayıcı bir baskı mevcut ise zirkonya taneleri dönüşüme uğramadan yarı kararlı tetragonal fazda kalırlar. Bu yarı kararlı zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümü gerilim güdümlü dönüşüm olarak kabul edilmektedir. Eğer gerilim altında bir çatlak oluşturulursa, çatlak etrafında ve özellikle ucunda bir gerilim alanı oluşur.



Şekil 2.3. Tetragonal–Monoklinik ZrO_2 martensitik dönüşümünün şematize edilmiş durumu

Bu gerilimler yarı kararlı tetragonal zirkonya taneleri üzerinde ana faz tarafından uygulanan sınırlayıcı etkiyi kaldırır ve yeterince büyük bir

değere ulaşırlarsa zirkonya tanesi üzerinde net bir çekme gerilimi oluşturarak monoklinik yapıya dönüşümü sağlarlar. Bu sırada görülen hacimce genleşme, ana basma gerilimi ile birlikte martensitik reaksiyona neden olur. Bu olay çatlak içerisinde meydana geldiğinden, çatlağın seramik malzeme içerisinde ilerlemesini sağlamak için ilave enerji gerekmektedir, buda 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 (14).

2.6. Zirkonya Seramiklerinin İyonik İletkenliği

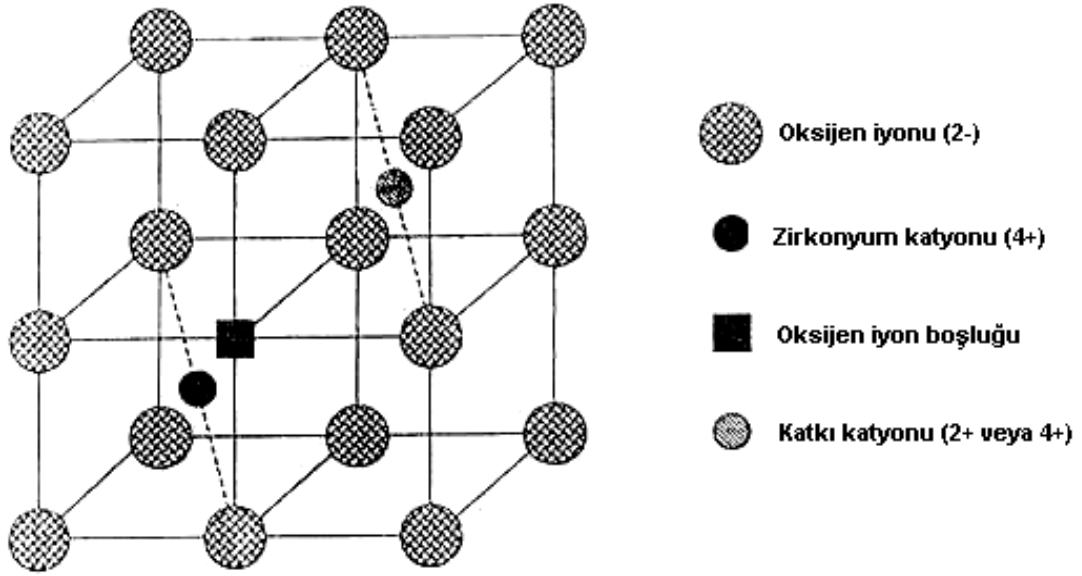
Katı elektrolitler, yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde, yanma kontrolünde ve oksijen sensörü olarak tıpta ve metalurji sanayinde kullanılmaktadır. Katı elektrolitler, kübik yapıda olan ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 ve CeO_2 katı eriyiklerdir. Bu katı eriyiklerden herhangi birinin kullanımında, sisteme toprak 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 (1).

En iyi bilinen ve en yaygın olarak kullanılan oksijen iyon iletkenleri, kararlı ZrO_2 esaslı oksit seramiklerdir. Saf zirkonya yalıtkan bir malzeme olup

yüksek sıcaklığa ısıtıldığında allotropik değişimler 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.

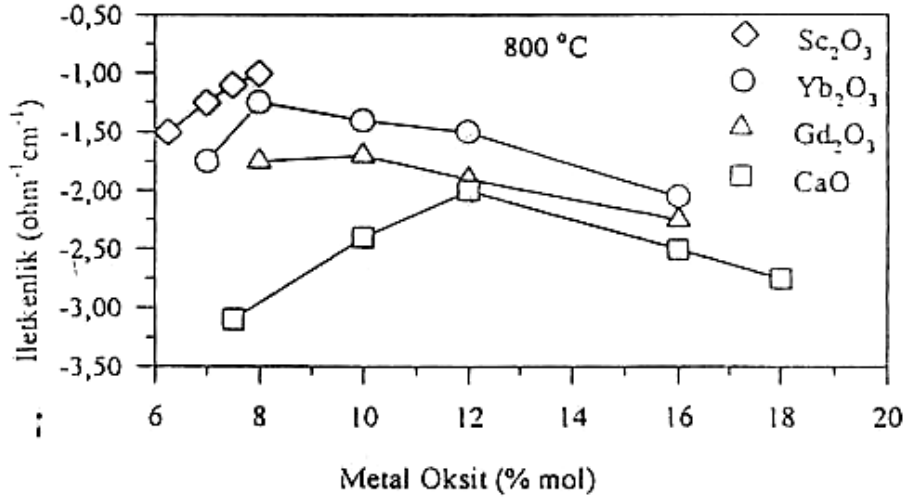
Zirkonya'nın katı elektrolit olarak kullanılabilmesi için Ca^{+2} , Mg^{+2} , Y^{+3} gibi daha düşük değerlikli oksitlerle katı eriyik oluşturması gerekmektedir ve bunlar Zr^{+4} iyonlarıyla yer alan atomları şeklinde değişimde bulunmalıdır. Bu durumda zirkonya kübik yapıda dengede olur ve malzeme allotropik değişim göstermez. Ayrıca, yapı içinde Ca^{+2} , Mg^{+2} , Y^{+3} gibi daha düşük değerlikte atomların yer alması sonucunda kristalin şarj nötralitesinin korunabilmesi için yapıda çok sayıda oksijen boşlukları (Voll) oluşturulmuş olur. Örneğin, mol'ce % 20 Y_2O_3 ilave edilmiş zirkonya'da; $\text{Zr}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{O}_{1,83}(\text{Voll})_{0,17}$ kafeste olması gereken oksijen atomlarının % 8,5'i kadar oksijen boşlukları, mol'ce % 15 CaO ilave edilmiş zirkonya'da ise; $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}(\text{Voll})_{0,15}$, oksijen atomlarının % 7,5'i kadar oksijen boşlukları oluşur (19,20). Bu hata yapısı malzemede oksijen iyon iletimine neden olur. Şekil 2.4'de oksijen iyon boşluğu ve dengeleyici katyonu gösteren kararlı zirkonya birim hücresi görülmektedir. ZrO_2 kafesdeki 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. Birçok ZrO_2 esaslı katı elektrolit sistemde maksimum iletkenliğin, ilave edilen oksit malzeme miktarının bir fonksiyonu olarak değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 2.4. Dengeli zirkonya birim hücresi (15)

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. İletkenlik–kararlaştırıcı oksit yoğunluğu eğrilerindeki maksimum nokta, malzeme sisteminde florit yapıdaki kübik fazı tamamen denge haline getirmek için gerekli minimum metal oksit miktarı belli bir değeri geçtikten sonra iletkenlik düşmeye başlar. 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.

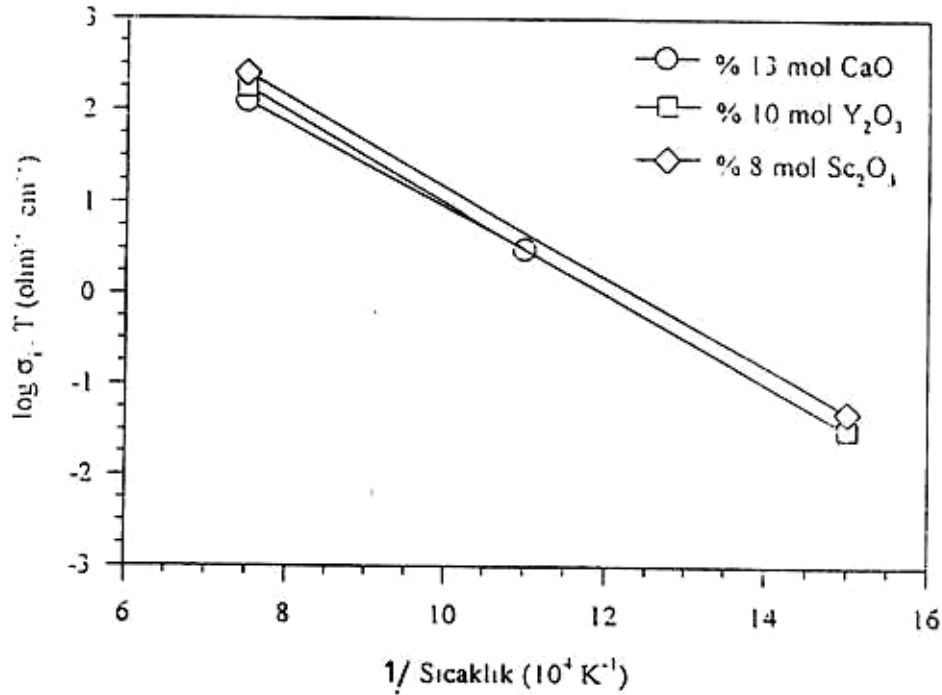


Şekil 2.5. ZrO₂-dengeleyici oksit sistemlerinde bileşime bağlı olarak iletkenliğin değişimi (16)

Şekil 2.5'de çeşitli ZrO₂-metal oksit sistemlerine ait iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. İyonik iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı, genellikle Arrhenius eşitliği şeklinde açıklanır;

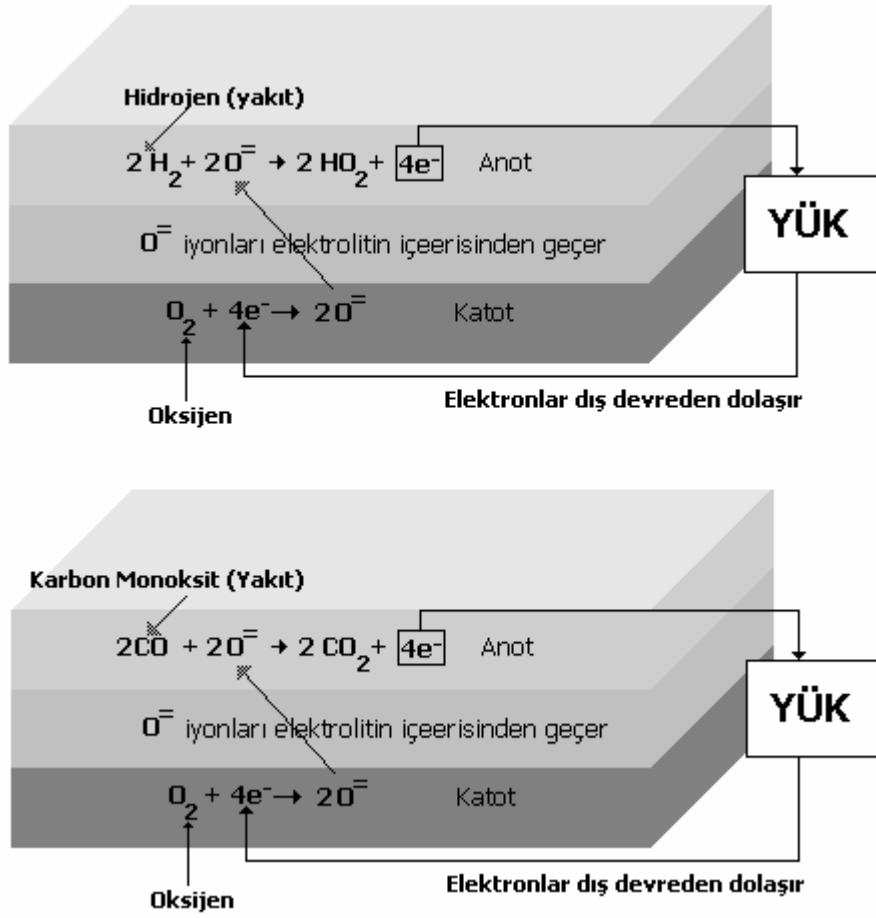
$$\sigma_i.T = A_i \cdot \exp[-E/(kT)] \quad [2.5]$$

Bu eşitlikte A_i sıcaklıktan bağımsız eksponansiyel değeri; E aktivasyon enerjisini; k Boltzman sabitini ve T katsayısı ise sıcaklığı göstermektedir. Şekil 2.6.'da verildiği gibi, $\log \sigma_i.T$ (iletkenlik) – $(10/T)$ eğrisinin çizilmesiyle elde edilen düz çizginin eğimi, iyon göçü için gerekli entalpiyi verir.



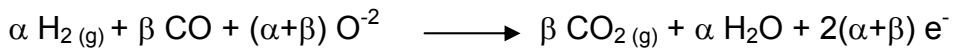
Şekil 2.6. Çeşitli ZrO₂–kararlılaştırıcı oksit sistemleri için iyonik iletkenlik (Arrhenius) eğrileri

Şekil 2.7'deki katı oksit yakıt pili (KOYP) membranının 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. Anottaki oksijen molekülü atomlarına ayrılıp her oksijen atomu iki elektron üzerine alır ve O²⁻ 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 ya da karbon dioksittir. İkisi de çevreye son derece duyarlı atıklardır. KOYP'nin önemli avantajı çok yüksek verimle çalışıyor olmasıdır.

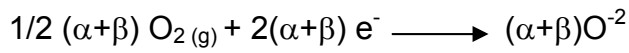


Şekil 2.7. Zirkonya elektrot kullanılan (yakıt hidrojen veya karbon monoksit) katı oksit yakıt hücresi

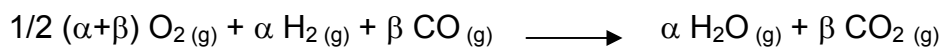
Anot reaksiyonu



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.

2.7. ZrO₂'nin Kararlı Hale Getirilmesi

Saf ZrO₂'da 1100 °C'de meydana gelen monoklinik–tetragonal dönüşüm seramikte hacim değişmesine sebep olmaktadır.

Soğuma sırasında tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüşüm sonucu meydana gelen %3-5 oranındaki hacim büyümesi, seramik içinde iç gerilmelere ve çatlamalara neden olmaktadır. Bu özellik ZrO₂'nin saf olarak fabrikasyonunu engellemektedir. Zirkonyum dioksitin ticari olarak üretilebilmesi için kararlı hale getirilmesi gerekmektedir. Stabilizasyonda, düşük sıcaklıklarda k-ZrO₂ fazı kararlı hale getirilir. Kararlaştırıcı olarak ilave edilen oksitler (MgO, CaO, Y₂O₃) t-ZrO₂ çökeltilerinin mevcut olduğu k-ZrO₂ yapısını kararlı yaparlar ve kararlaştırıcı oksitlerin ilavesiyle tetragonal–monoklinik faz dönüşümünün neden olduğu hacim artışı önemli oranda azaltılır (17).

ZrO₂'nin kararlı hale getirilmesinde sadece nadir toprak ve toprak alkali elementlerin oksitleri kullanılabilir. Çünkü ilave oksitlerin ZrO₂ ile katı çözelti oluşturması ve uygun bir atomik yarıçap değerine sahip olması gerekir ve bütün nadir toprak elementlerinin oksitleri ZrO₂ 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, ZrO₂'yi kararlı hale getirmektedir.

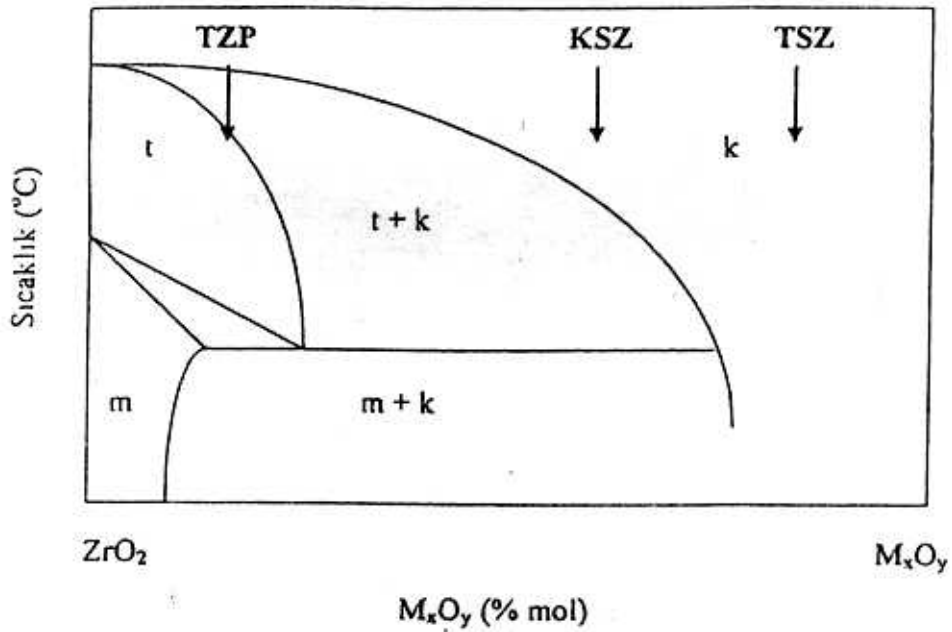
Çizelge 2.2'de ZrO_2 'ye yaygın olarak ilave edilen bazı maddelerin iyonik yarıçap değerleri verilmiştir. Tablodan, ZrO_2 'de mevcut HfO_2 'in niçin malzeme özelliklerini değiştirmedeği kolaylıkla görülebilir. Sr^{+2} gibi iyonik yarıçapı Zr^{+4} iyonunun yarıçap değerinden en az %40 fazla olan malzemeler, Zr^{+4} ile katı çözelti oluşturmazlar ve mikroyapıda tane sınırı fazı olarak bulunurlar. Nadir toprak elementlerinin oksitleri, kararlı hale getirmek için ZrO_2 'ye 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 olup, oksijen konsantrasyonları ölçülebilmektedir.

Çizelge 2.2. ZrO_2 'ya yapılan bazı ilavelerin katyon iyon yarıçapları

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

k-ZrO₂ fazını kararlı hale getirmek için kullanılan alaşım oksitleri, ZrO₂'daki faz dönüşüm sıcaklıklarında düşürücü etki yapar. Şekil 2.8'de örnek bir ZrO₂–kararlaştırıcı oksit faz diyagramı verilmiştir. Kararlaştırıcı oksit ilave edildikçe, t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ fazları için katı çözelti bölgeleri oluşur ve ötektoid sıcaklık düşer. Daha fazla kararlaştırıcı oksit ilave edildiğinde ise, k-ZrO₂ 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) ZrO₂ polikristali (TZP) başta olmak üzere, üç adet alaşımlı ZrO₂ seramiği mevcuttur.



Şekil 2.8. Üç farklı mikroyapıya sahip ZrO₂ alaşımının üretim şekillerini gösteren şematik bir ZrO₂ –metal oksit ikili faz denge diyagramı (14)

2.7.1. Tamamen kararlı zirkonya (TKZ)

Ön alaşımlı tozların veya toz karışımların homojen kübik bölgesinde sinterlenme süresince homojenleştirilip soğutulmasıyla üretilir. Ayrıca TKZ tipi

malzemeler, ZrO_2 'ya toprak alkali element oksitlerin ilavesiyle de üretilir ve mikroyapısı Şekil 2.1'de verildiği gibi iri k- ZrO_2 'den 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 yapıli ZrO_2 seramikler; ergimiş metallerin PO_2 ölçümünde ve katalitik konverterlerde oksijen iyon iletkeni olarak kullanılmaktadır. TKZ seramikler darbelere karşı çok hassastırlar. Dayanıklılığı ve ısıl değişim dayanımı zayıftır.

2.7.2. Kısmen kararlı zirkonya (KKZ)

KKZ mikroyapıları özel bir sinterlenme programı gerektirmektedir. Başlangıçta, seramik homojen kübik bölgesinde yüksek bir sıcaklıkta (>1700 °C) sinterlenir ve daha sonra hızlı bir şekilde soğutulur. Ötektoid üstü sıcaklıklarda kübik-tetragonal ikili faz bölgesinde kontrollü bir yaşlandırma ısıli işlemine tabi tutulur. KKZ'da kararlaştırıcı olarak MgO, CaO ve Y_2O_3 kullanılır. Kararlaştırıcı oksitler, monoklinik-tetragonal ve tetragonal-kübik geçiş sıcaklıklarının düşmesine neden olurlar. KKZ'nın 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 k- ZrO_2 'nin yaşlandırma ısıli işlemine tabi tutulmasını gerektirmektedir.

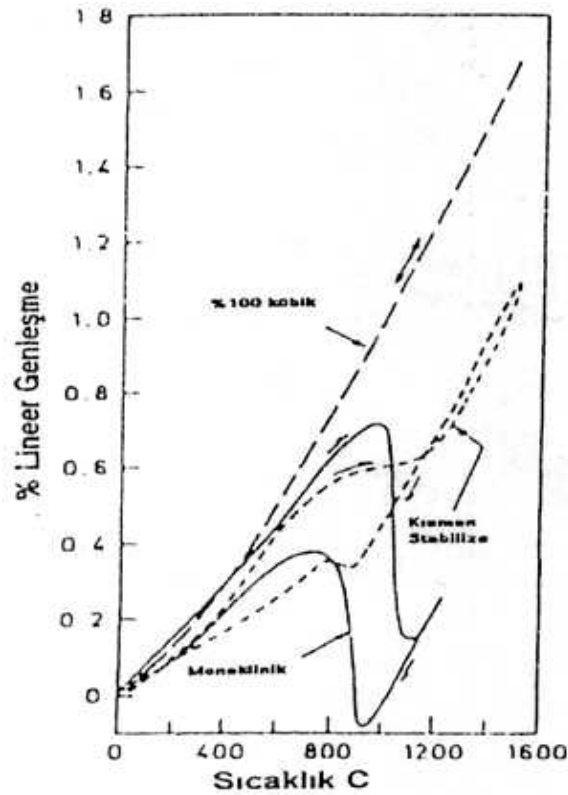
Kısmen kararlı hale getirilmiş ZrO_2 seramiğinde dayanıklılık, ısıli değişim, korozyon ve aşınma dirençleri yüksek, buna karşılık ısıli genişleme ve ısıli iletkenlik özelliği düşüktür. Elektrik iletkenliği ise zayıftır. Çizelge 2.3'de üç farklı KKZ'ye ait mekanik özellikler verilmiştir.

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

Çizelge 2.3. Üç farklı KKZ'ye ait mekanik özellikler

Özellik	Mg-KKZ	Ca-KKZ	Y-KKZ
Kararlaştırıcı oksit (Kütlece%)	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 (MPa.m ^{1/2})	6-20	6-12	6-8

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 (18)

Kısmen kararlı zirkonya'nın üretiminde başlıca saf ZrO_2 ve ince boyutlu kararlaştırıcı oksit kullanılır. KKZ üretiminin ilk kademesi, aşırı doymuş bir katı çözelti oluşturan sinterleme işlemidir. Sinterleme işlemi, $k-ZrO_2$ faz alanında veya $k-ZrO_2+t-ZrO_2$ faz sınırında gerçekleştirilir. Tane büyümesi $k-ZrO_2$ fazının oluşumuyla başlamaktadır. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra soğutma işlemi uygulanır. Soğutma işlemi; $k-ZrO_2$ taneler içinde $t-ZrO_2$ çökeltilerini homojen olarak dağıtmak, $k-ZrO_2$ tane sınırlarında $t-ZrO_2$ fazının çekirdeklenmesini ve büyümesini engellemek ve oluşan çökeltilerin çoğunu oda sıcaklığında $t-ZrO_2$ olarak muhafaza etmek için yapılır. Soğutma işlemi, hızlı soğutma ve kontrollü yavaş soğutma olarak iki farklı şekilde uygulanabilir. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / saatlik bir soğutma hızına hızlı soğutma denir. Hızlı soğutmada, çökeltiler lens şeklindedir ve kübik matriksin $\{100\}$ 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. KKZ üretiminde son kademe; soğutma sonrası $k-ZrO_2$ matris de oluşmuş küçük boyutlu $t-ZrO_2$ çökeltilerinin boyutlarını, kritik boyut değerlerine büyüten yaşlandırma ısı işlemidir. Bu işlem ötektoid üstü bir yaşlandırma sıcaklığında belli bir süre tutulmasıyla gerçekleştirilir (18).

2.7.3. Tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP)

Tetragonal- ZrO_2 tanelerinden meydana gelen mikroyapı, TKZ ve KKZ'ye göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Kompozisyon, difüzyon oranının yavaş olmasından dolayı değişmez ve tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlı bir şekilde kalır.

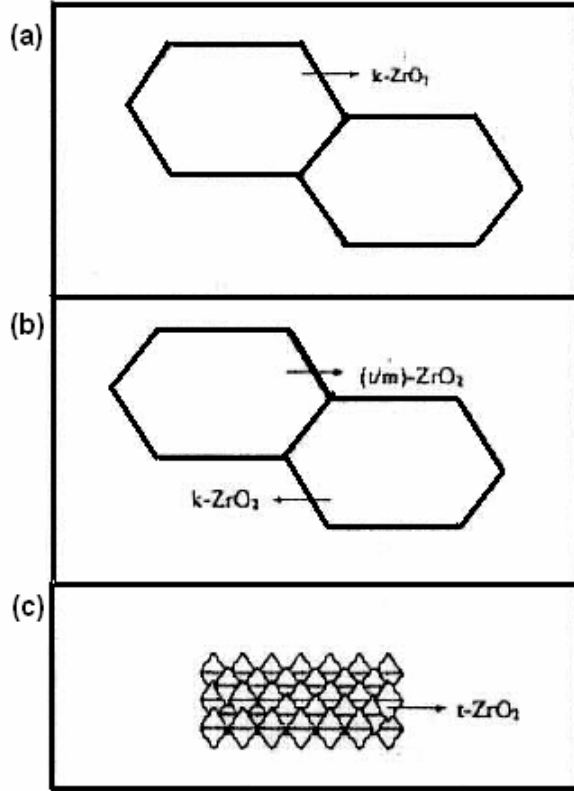
TZP esaslı malzemelerde mikroyapı, ince boyutlu tetragonal tanelerden meydana gelir. Tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlıdır. Bu da

TZP'ye yüksek tokluk verir ve metalografik işlemler boyunca kırılmalara karşı malzemeye dayanıklılık sağlar. Çizelge 2.4'de TZP'nin özellikleri verilmiştir. Bu tip malzemelerin üretiminde kararlaştırıcı olarak genellikle Y_2O_3 kullanılır.

Çizelge 2.4. TZP'nin özellikleri

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 8.3×10^{-6} / °C, 800 °C 10.5×10^{-6} / °C
Termal Şok Direnci	360 ΔT °C

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 2.10. a) TKZ tipi ZrO₂ alaşımına ait mikroyapının şematik gösterilişi,
 b) KKZ tipi ZrO₂ alaşımına ait mikroyapının şematik gösterilişi
 c) TZP tipi ZrO₂ alaşımına ait mikroyapının şematik gösterilişi

Çizelge 2.5. Mg-PSZ, Y-PSZ ve Y-TZP'nin fiziksel özellikleri

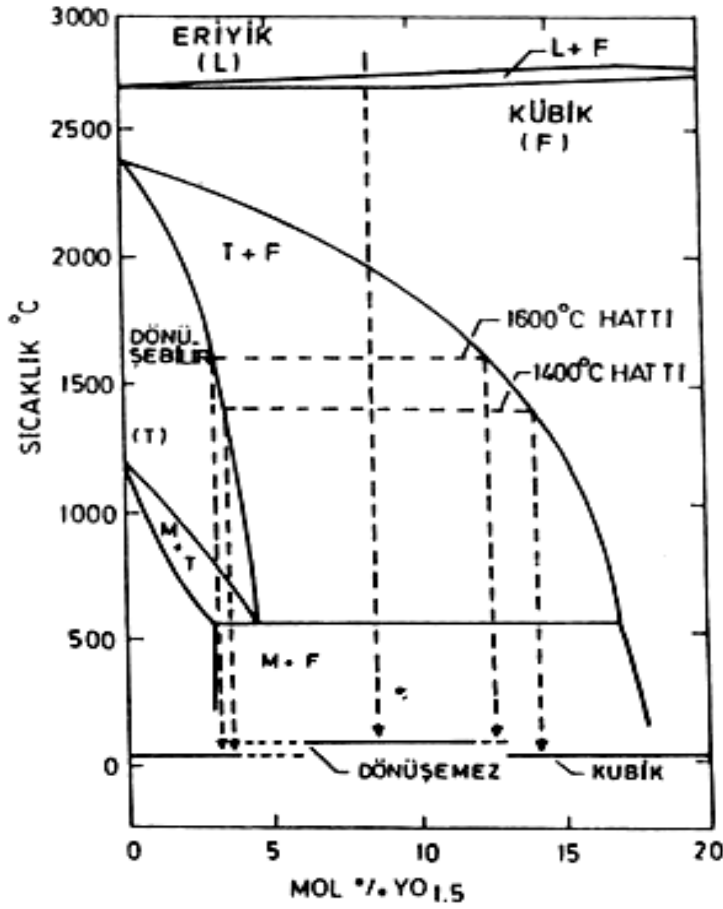
Özellikler	Mg-PKZ	Y-PKZ	Y-TZP
Kütle Yoğunluğu (g / cm ³)	5.9	6.05	6.1
Termal Genleşme Katsayısı (x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	6.8	10.23	10.6
Termal İletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	1-2	1-2	1-2
Termal Difüzyon (mm ² /s)	1.14	1.04	1.19

2.8. İkili Denge Diyagramları

2.8.1. ZrO_2 – Y_2O_3 sistemi

ZrO_2 – Y_2O_3 sistemi üzerinde çok çalışılmış ve çeşitli faz diyagramları çizilmiş ve bunlar arasında en güvenilir olarak Scott'un çizdiği faz diyagramı Şekil 2.11'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 toklaştırmış 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.

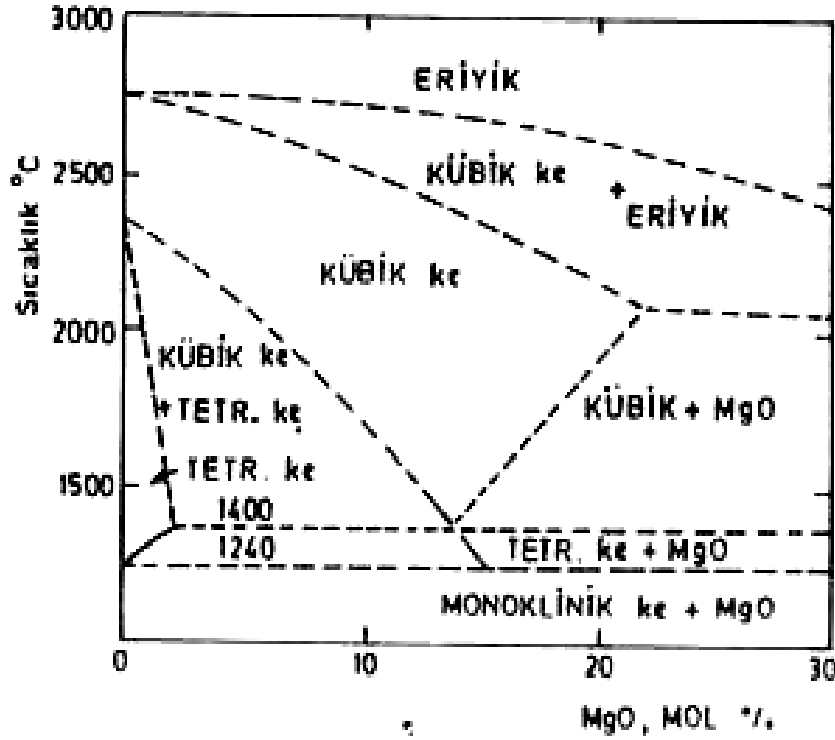
ZrO_2 – Y_2O_3 sisteminde; % 2-3 mol kadar Y_2O_3 , 1400-1500 °C sıcaklık aralıklarında katı çözeltiye alınabilir ve TZP tipi malzeme üretilebilir. Bu sistemle KSZ malzemeler ise % 3-6 mol aralığında Y_2O_3 içeren bileşimlerde 1700 °C gibi sıcaklıklarda üretilebilir. ZrO_2 – Y_2O_3 sistemi, düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi (1400-1500 °C) ve ötektoid dönüşüm sıcaklığının (Y_2O_3 -TZP; 500 °C) çok düşük olması nedeniyle diğer ikili sistemlere nazaran daha avantajlıdır.



Şekil 2.11. $ZrO_2 - Y_2O_3$ denge diyagramı (19)

2.8.2. ZrO_2 -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 2.12'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 kübik- ZrO_2 veya tetragonal- ZrO_2 +kübik- ZrO_2 faz alanlarında uygulanır (20).

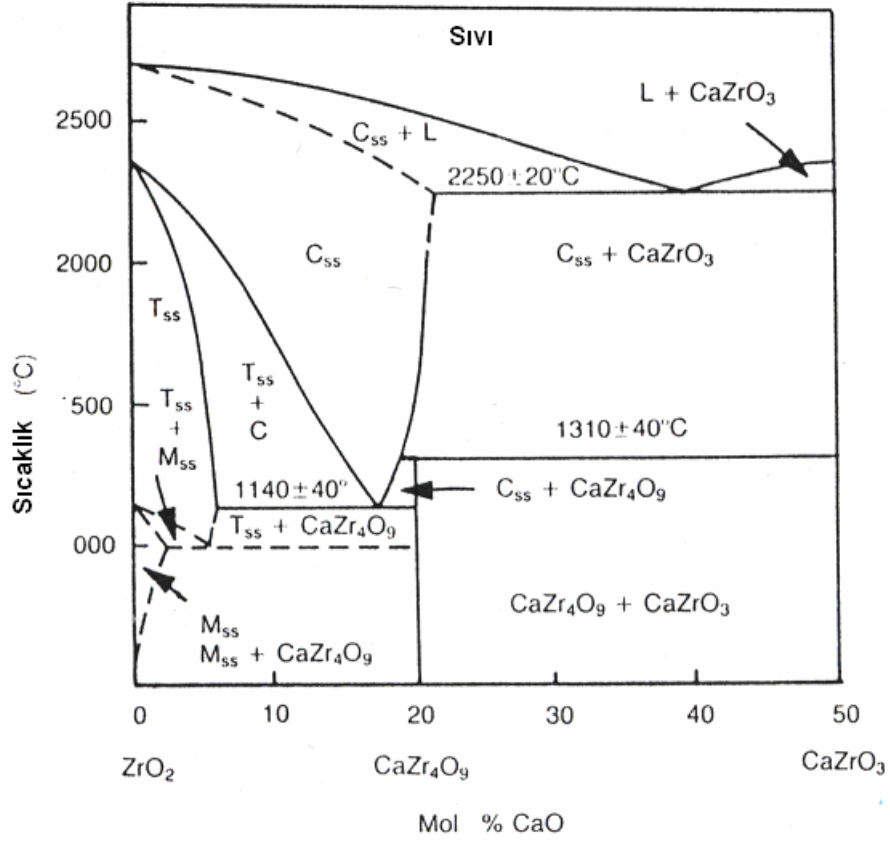


Şekil 2.12. ZrO₂-MgO faz diyagramı (2)

2.8.3. ZrO₂-CaO sistemi

Kalsiyum oksit de üzerinde çok çalışma yapılmış olan kübik fazı kararlı hale getiren oksitlerdendir. En son çizilmiş olan faz diyagramı Şekil 2.13.'de gösterilmiştir. 2000 °C'un 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 (21).



Şekil 2.13. ZrO_2 – CaO faz diyagramı

3. SERAMİKLERDE TANE BÜYÜMESİ

3.1. Tanım

Tane büyümesi, tane boyut dağılımında bir değişiklik olmaksızın ısı işlem boyunca sürekli artan ortalama tane boyutu ile alakalı bir işlemdir (22). Teorik olarak, verilen yüksek bir sıcaklık ve ikinci faz itici gücün yokluğunda çok kristalli katılar tek bir kristale yavaş yavaş dönüşür; bununla birlikte bu amaca asla ulaşamaz (23). Seramiklerde tane büyümesinin önemi iki kat daha fazladır. Malzemenin özellikleri tane boyutu ile değişir. Tane büyümesi kontrolü teorik yoğunluğa ulaşmak için gereklidir (24). Tane büyümesi üç aşamada gerçekleşir: Birinci kristalleşme, tane büyümesi ve ikinci yeniden kristalleşmedir. Birinci kristalleşme, tanelerin yeniden çekirdeklenip büyümesiyle meydana gelir. İkinci yeniden kristalleşme ve anormal tane büyümesi ise süreksiz tane büyümesi olarak adlandırılır. Tane büyümesi, çekirdeklenen ince tanelerin büyük tanelerce yenmesi ve büyümesi ile olan işlemdir (22).

3.2. İtici Güç

Tane büyümesi için iki farklı temel özellik mevcuttur. Birincisi, tane sınırının yüzey geriliminden dolayı farklı kimyasal potansiyel tepkiler meydana gelir. İkincisi, tane sınırı yüzeyi eğrisindeki basınç dağılımıdır (25). Bu iki özellik yani yüzey gerilimi ve basınç dağılımı eğrisinin çapı tane büyümesi oranını elde etmek için kullanılabilir. Tane büyümesi için gerekli olan itici güç tane sınırı ile ilişkili olan aşırı serbest enerjinin minimize edilmesi ile açığa çıkar. Tane sınırından dolayı serbest enerjinin büyüklüğü direk olarak tane sınırının yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Farz edelim ki tane sınırı kavisli bir alana sahip olsun, iki komşu tane arasındaki alan arttıkça tane sınırının eğimi artar. Buna benzer olarak, tane sınırı alanının azalması eğimin azalmasına sebep olur. Bu nedenle tane sınırının serbest enerjisinde bir azalma olur.

$$\Delta G = \gamma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad [3.2]$$

Eş. 3.2’de görüldüğü gibi serbest enerjideki değişim atomların geçişini engeller. Burada; ΔG = fazlar arası geçiş için gerekli olan serbest enerji değişimi, V = malzemenin molar hacmi, γ = sınır enerjisi, r_1 ve r_2 eğrinin yarıçapıdır. Eğrinin yarıçapının artmasıyla (örneğin daha geniş tane) serbest enerjinin azalacağı açıktır. Eğrinin yarıçapı sonsuz değere ulaştığı zaman (tek kristal) ΔG ’nin büyüklüğü minimum değere yaklaşır.

3.3. Tek Fazlı Sistem

Bu sistem tane büyümesi için gerekli olan madde transferinin (yani tane sınırı içine doğru bir komşu taneden diğerine doğru olan transfer) en basit uygulamasıdır (24). Bu işlem bir tanenin küçülmesi diğerinin büyümesine neden olur. Bir tane sınırı eğrisinin yarıçapı doğrudan tane çapı ile orantılıdır. Küçük yarıçaplı malzemeler daha büyük yarıçaplı malzemelere göre daha yüksek tane sınırı enerjisine sahiptir. Bundan dolayı küçük taneciklerin tane büyüme oranı büyük tanelerden hızlıdır. Sonuç olarak, bir tane boyutundaki değişikliğin oranı tane yarıçapı veya boyutu ile ters orantılıdır.

$$\frac{\delta(d)}{\delta t} \propto \frac{1}{d} \quad [3.3]$$

$$\frac{\delta(d)}{\delta t} \propto \frac{k}{d} \quad [3.4]$$

Burada; t zaman, k oran sabiti, (δ) kısmi türev tane boyutundan (d) ayırt etmek için kullanılır. İşlem aşağıdaki gibi devam eder.

$$d \delta d = k \delta t \quad [3.5]$$

$$\frac{1}{2} d^2 \int_{d_0}^d = kt \quad [3.6]$$

$$d^2 - d_0^2 = 2kt \quad [3.7]$$

d_0 , $t=0$ 'da tane çapı. Bu tek faz sistemlerde kontrol edilen difüzyonda görülen eşitliktir. Eş. 3.7'deki denklem, tane sınırında meydana gelen güçleri göz önünde alınır. Parabolik tane büyümesi kanunu sadece erime sıcaklığına yakın saf metallerde geçerlidir.

3.4. Saf Olmayan Tek Faz Sistemler

Bütün malzemeler katı çözültide bazı safsızlıkları kapsar. Bu safsızlıkların bulunması tane sınırı hareketini engelleyen sürüklenme etkisi yapar, bundan dolayı tane büyümesi sınırlanır (26). İtici güce bağlı olarak kafes parametresi uyumsuzluğu, valansdaki farklılık veya boşluk şarz etkisinin olabildiği safsızlıklar tane sınırına doğru veya tane sınırından uzaklaşabilir (27). Safsızlıkların varlığında Eş. 3.8 geçerlidir.

$$\frac{\delta(d)}{\delta t} \propto \frac{1}{d^2} \quad [3.8]$$

$$d^3 - d_0^3 = kt \quad [3.9]$$

Eğer katı sürünme mekanizması sınır hareketini kontrol ederse Eş. 3.9'daki kübik tane büyüme kanunu ortaya çıkar (28).

3.5. Anormal Tane Büyümesi

Anormal tane büyümesi önemlidir. Çünkü Eş. 3.1’de tarif edildiği gibi deformasyon oranı malzemenin tane boyutu ile ters orantılı olduğundan anormal tanelerin bulunması süperplastik deformasyonu engeller. Ayrıca iri taneler geniş sürünme boşlukları için etkili çekirdeklenme alanları oluştururlar (29).

Anormal tane büyümesi veya ikinci yeniden kristalleşme esnasında, daha küçük tanelerin yerine büyümeye devam eden bazı büyük tanecikler çekirdeklenir. Şekil 3.2.’de görüldüğü gibi küçük taneciklerin dışbükey sınırları fakat büyük tanelerin içbükey sınırları vardır. Tane sınırının serbest enerjisi kavis yarıçapı ile ters orantılı olduğundan büyük tanelerin sınırlarında minimize olmuş serbest enerji, tane sınırının eğiminin merkezine doğru hareket etmesini gerektirir. Bu olağanüstü büyük tanelerin içbükey tane sınırları küçük taneleri tamamen yiyip bitirmek için dışarı doğru hareket eder. Üniform dağılımlı yüksek yüzey enerjili ana malzemenin küçük tanecikleri kalmadığı zaman sistemin serbest enerjisi minimize olur. Bu olay anormal tanelerin büyüme oranının çok hızlı bir şekilde normal tanelere benzemesinden dolayıdır. Anormal taneler zamanla orantılı liner bir oranda büyürler.

$$d - d_0 = kt \quad [3.11]$$

ilerleyen evrelerde görülen bütün kinetik eşitliklerin genel şekli ;

$$d^n - d_0^n = kt \quad [3.12]$$

n =tane büyümesi üssü, k =büyüme oranı sabitidir.

$$k = k_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [3.13]$$

k_o =malzeme sabiti, Q =tane büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi
 R =gaz sabiti, T =mutlak sıcaklıktır.

$$d^n - d_o^n = k_o t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [3.14]$$

Eş. 3.14 tane büyümesi eşitliği olarak isimlendirilir ve bu eşitlik malzemelerin tane büyümesi kinetiğinin bulunması için kullanılır.

Tane sınırının her iki tarafındaki malzemenin serbest enerjisindeki farklılık, sınırdan tane sınırı eğrisinin merkezine doğru hareketi sağlayan itici gücü oluşturuyor. Tane sınırı yapısını göz önüne alırsak, atomun fazlar arası atlamasındaki oran kontrol altına alınırsa tane büyümesi engellenmiş olur. Atomların yerdeğişimi sonucu oluşan enerjideki değişim Şekil 3.1'de gösterilmiştir ve atom atlamasındaki sıklık aşağıdaki formüle bağlıdır.

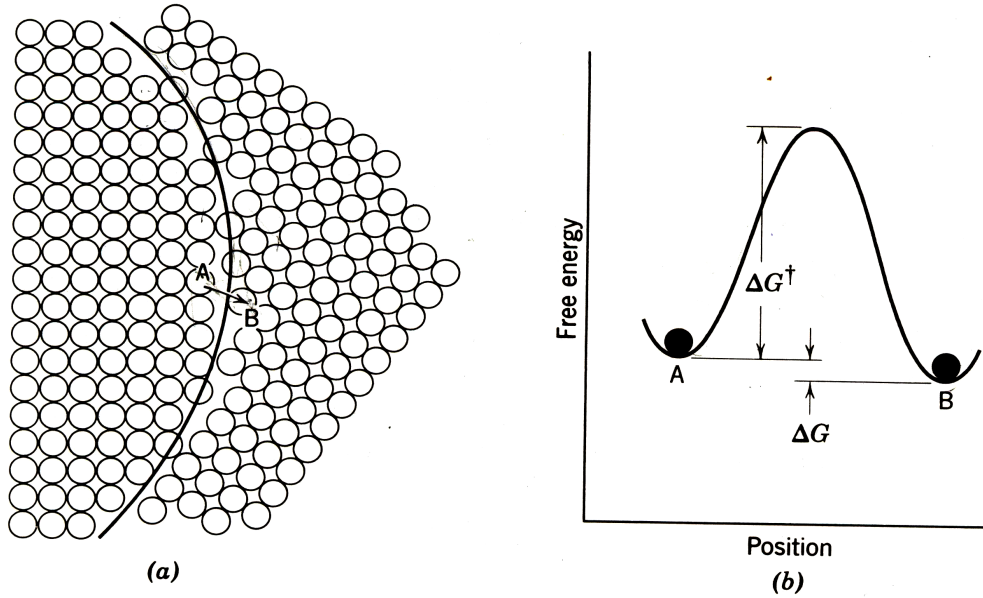
$$f_{AB} = \frac{RT}{Nh} \exp \quad [3.15]$$

Atomların tersine atlamasındaki sıklık ise;

$$f_{BA} = \frac{RT}{Nh} \exp \left(-\frac{\Delta G^+ + \Delta G}{RT} \right) \quad [3.16]$$

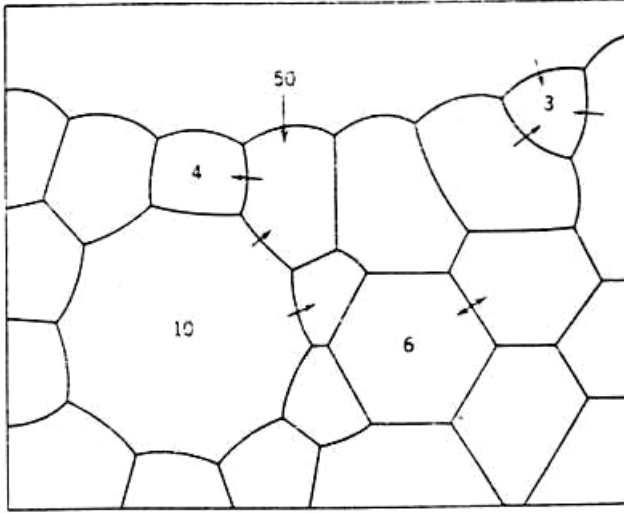
Bu yüzden net büyüme işlemi $U = \lambda f$, = atlama mesafesidir.

$$U = \lambda f = \lambda (f_{AB} - f_{BA}) = \frac{RT}{Nh} (\lambda) \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \left(1 - \exp\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad [3.17]$$



Şekil 3.1. Atomların yer değişimi sonucu oluşan enerjideki değişim
a) Tane sınırı yapısı b) Atom sıçramaları için enerji değişimi

Tane büyümesi esnasında ortalama tane boyutu artar ve tanelerin toplam sayısı da hacmi korumak için azalır. Bütün tane sınırları enerjide eşit ise 120° 'lik açı ile birleşmek ister çünkü tane sınırları için en düşük enerji konumu 120° dir. Tane büyümesi mekanizması aşağıda iki boyutlu şekilde açıklanmaktadır (Şekil 3.2). Bütün tane sınırları, 120° 'lik bir açı ile birleşmek isterse sadece eğri olmayan tane sınırları altı kenarlı olur. Düşük kenarlı (kenar sayısı altıdan az olan) tanenin merkezinden bakıldığında, dışbükey olan tane sınırlarına sahip olduğu görülür. Tane sınırları kavisin merkezine doğru göç ettiğinde kenarları altıdan az olan taneler daha küçük büyüme eğiliminde, kenarları altıdan fazla olan daha geniş büyüme eğilimindedir.



Şekil 3.2. Çok kristalli bir numunenin tane sınırlarının iki boyutlu olarak çizimi

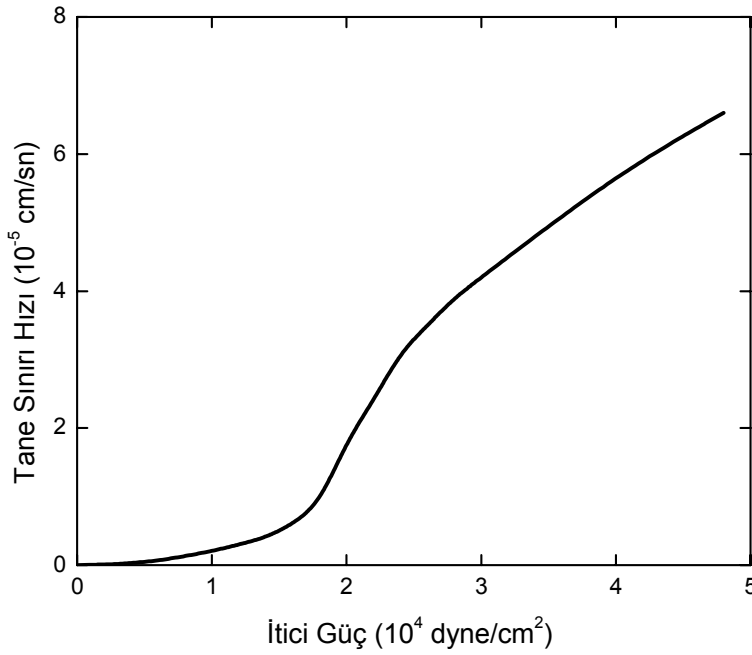
Herhangi bir tane için bir kenarının yarıçapı direk olarak tanenin çapı ile orantılıdır. Bu yüzden itici kuvvet ve tane büyümesinin oranı tanenin boyutu ile ters orantılıdır. Tane sınırı göçünün hızı sınır eğrisindeki itici gücün etkisine ve tane sınırı hareketliliğine (M_b) bağlıdır.

$$V = M_b \cdot F \quad [3.18]$$

Tane büyümesinin oranını belirlemek için ilk önce itici güç dikkate alınır. Her bir tane sınırı için iki tane tarafından paylaşılan ortalama tane çapı “ g ” olan polikristalin her birim hacimdeki arayüzey enerjisinden elde edilebilir itici güç aşağıdaki eşitlik ile bulunur.

$$F = \gamma \cdot S_v \sim \gamma (3/g) \quad [3.19]$$

Formülde S_v her birim hacimdeki tane sınırı alanıdır ve tanelerin küresel olduğu kabul edilerek hesaplanır. Tane büyümesi sadece fazla enerji ile itilmez, tane sınırı eğrisi ile de itilir. Şekil 3.3’de görüldüğü gibi itici güç tane sınırı ile aynı anda artmaktadır.



Şekil 3.3. NaCl’de tane sınırı hızının (v) itici güç ile değişimi (30)

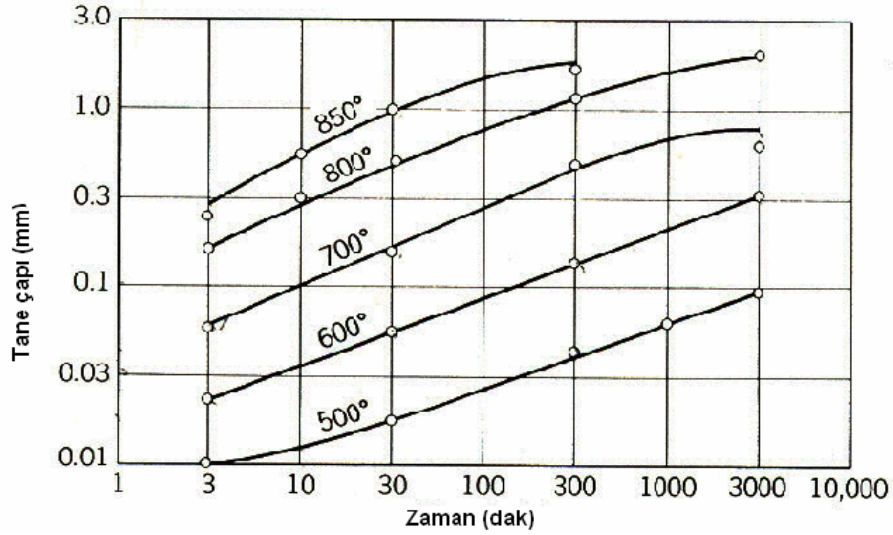
Ortalama ölçüdeki tanenin büyüme oranı aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$d_g / d_t = 2V = 2M_b \cdot F = M_b \cdot \gamma / g \quad [3.20]$$

$$d^2 - d_o^2 = 2M_b \cdot \gamma \quad [3.21]$$

Formülde “ d_o ” 0 anındaki tane boyutudur. Tane büyümesi parabolik büyüme olarak adlandırılan bu ilişkiye uyar ve bu şekilde isimlendirilen zamanın karekökündeki “ d ” ye bağıllığı için normal tane büyümesi bütün örneklerde olmayan parabolik-zaman kinetiklerini sergiler. Deneysel olarak $\log d$, $\log t'$ ye karşı çizildiğinde doğrusal bir hat boyunca olduğu görülür fakat genellikle eğim $1/2$ 'den küçük veya eğim $1/3$ civarında olur. Bu düşüklük birkaç sebepten dolayı meydana gelebilir. Birincisi, “ d_o ” sıklıkla “ d ” den miktar olarak daha küçük olmasıdır ya da tane sınırı hareketliliği tane boyutu ile sabit değildir. İkincisi kapanımlar ve katı segregasyonların tane büyümesini engellemesidir. Çözelti segregasyonundaki artış ya da tane sınırlarında bir sıvı film tabakasının kalınlığının artışı tane boyutunun azalmasına neden

olur. Deneysel olarak $\log d$ ve $\log t$ ye bağılı tane çapının grafiği çıkarıldığı zaman Şekil 3.4 elde edilir.

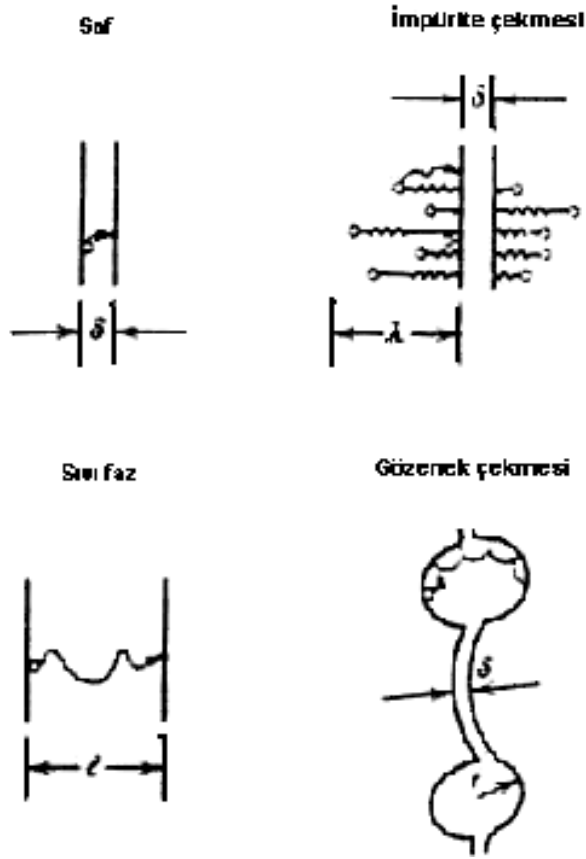


Şekil 3.4. $\log d$ ve $\log t$ ye bağılı tane çapının sıcaklıkla değişim grafiği

Tane sınırları, çapraz sınır düzlemi boyunca, bireysel atomların bir çoğunun hareketi sonucunda yer değiştirir (Şekil 3.1). Tane sınırı hareketliliği aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$M_b = \frac{D_b \cdot \Omega}{\delta \cdot K \cdot T} \quad [3.22]$$

Burada; Ω ; atom hacmi, δ ise tane sınırı kalınlığıdır (yaklaşık 0.5 nm). İyonik bir katı için katyon ve anyonlarda sınır difüzyonu D_b daha yavaştır. Bununla beraber seramiklerde, seyrek olarak yüksek hareketlilik sınırının olması Eş. 3.22'de gösterilmektedir. Sınırdaki segregasyon olmuş çözeltiler, gözenekler, kapanımlar ve ikinci faz filmleri aynı zamanda tane sınırında bir çekme gücü oluşturur. (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Kendi kendine çekme, safsızlık çekmesi, sıvı faz difüzyonu ve gözenek çekme mekanizmaları ile sınırlı harekete sahip tane sınırı

3.6. Tane Boyutu Kontrolü

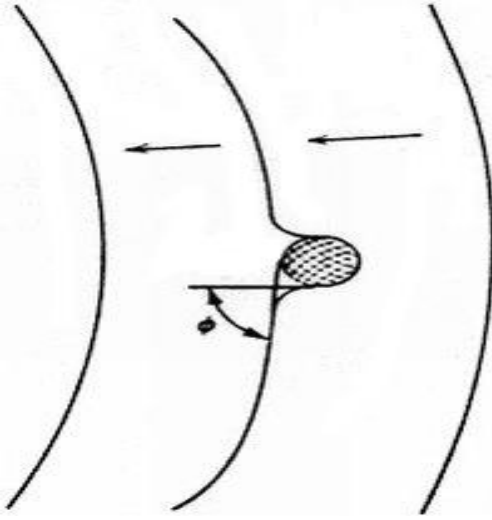
Bir seramik ürünün tane boyutunu çeşitli parametreler etkiler.

- a) sıcaklık oranı
- b) sinterleme sıcaklığı
- c) sinterleme zamanı
- d) boşluklar ve ikinci fazı mevcut olmasıdır.

Genelde tam yoğunluğu elde etmek için yüksek sinterleme sıcaklığı ve yüksek sinterleme zamanı seçilir, fakat bu parametrelerin hepsi büyük

tanelerin oluşmasına sebep olur. Tane büyümesini minimumda tutarak tam yoğunluk elde etmek için bu parametreleri optimize etmek gerekir. Boşluklar ve ikinci faz genellikle tane boyutunu etkilemede benzer bir rol oynar. Bu boşluk ve ikinci fazların her birinin kesir hacmini küçülterek ve diğer parametre sabitlerini koruyarak daha küçük tane ebatları elde edilir. Ama boşluk ve ikinci fazların varlığı malzemenin mekanik özelliklerinin azalmasına neden olabilir. Boşluk miktarını en aza indirmek ve ikinci fazın miktarını minimumda tutmak en çok istenen şeydir. Kafeste yer alan safsızlıkların etkisi tane sınırı hızını ve itici gücü keskin bir şekilde azaltır. Örneğin bu inhibitörler Al_2O_3 içerisinde MgO , KCl içerisinde CaCl_2 , Y_2O_3 içerisinde ThO_2 ve BaTiO_3 içerisinde Nb çözünürlük sınırlarının altındaki belirli miktarlarının katkısı ile tane büyümesini yavaşlatıcı etkiye sahiptirler.

Gözenekler ve ikinci faz kapanımları, kesişen tane sınırlarında aynı zamanda tane sınırı göçüne birer engel teşkil etmektedir. C. Zener ikinci faz kapanımlarının konumlarını ve hareketsiz olan ikinci faz kapanımlarını hesaba katmıştır. Şekil 3.6'daki eğrinin merkezine doğru, tane sınırının kesişim noktasındaki bir kapanımın göçü $F_d = \gamma/R$ gibi bir itici gücün etkisi altındadır. Burada R^{-1} net tane eğrisidir. Kapanım, tane sınırını engelleme gücü olarak kullanılır.



Şekil 3.6. Bir inklüzyonu geçerken tane sınırında meydana gelen değişiklik

$$F_r = 2 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot r \cdot \sin \Phi \cdot \cos \Phi \quad [3.24]$$

Burada “r” inklüzyonun yarıçapıdır, “ Φ ” Şekil 3.6’da gösterilen açıdır. $\sin \Phi \cdot \cos \Phi$; $\Phi = 45^\circ$ ’de maksimum bir değer olan $\frac{1}{2}$ ye eşit olur. Her kapanımın tane sınırı hareketini engelleme gücü $\pi \cdot \gamma \cdot r$ ’ dir. Birim alandaki inklüzyonlar “ n_s ” olan bir sınır için her birim alanın toplam engelleme gücü $F_T = n_s \cdot \pi \cdot \gamma \cdot r$ dir. Eğer itici güç, çekme gücünü aşarsa yani $F_d > F_T$ olursa kapanımlar tane sınırını aşarak arkaya geçerler. Bu olay tane büyümesinin ilk safhalarında meydana gelmektedir. Bununla birlikte tane büyümesinin ilerlemesi ile beraber ortalama R artar; böylece F_T , sabit aynı durumda kalırken F_d azalır. (Bu ideal gösterimde kapanımlar ne irileşir ne de hareket ederler). Bir R_1 tane boyutu sınırında, denge şartlarına ulaşılan tane sınırının çekme gücüne itici güç tarafından tamamen engel olunur ve tane büyümesi tamamen durdurulur. $F_d = F_T$ şartından $n_s \cdot \pi \cdot r \cdot R_1 = 1$ bulunur. Alan yoğunluğu ve çökeltilerin hacim yoğunluğu “ n_s ” yaklaşık $n_v \cdot r$ bağıntısıyla ilişkilidir. Burada “ n_v ” her birim hacimdeki kapanımların sayısıdır. Kapanımların hacmi

$V_f = n_v \cdot (4/3)\pi \cdot r^3$ bağıntısı ile verilir. R_1 tane boyutu sınırı için aşağıdaki Eş. 3.25 kullanılır.

$$\frac{R_1}{r} = \frac{4}{3 \cdot V_f} \quad [3.25]$$

Örneğin; kapanımların hacimce oranı %1 olursa taneler yaklaşık olarak inklüzyon boyutunun 100 katı kadar büyüyebilir; kapanımların hacimce oranı %10 olduğunda ise taneler kapanım boyutunun 10 katına büyüebilmektedir. Basit ve yaklaşık olarak Eşitlik 3.25 de partikül boyutu olarak artan tane büyümesi sınırında kapanımların etkinliliğinin azaltıldığı ve hacminin artırıldığı görülmektedir (31).

Sonuç olarak, kapanım bir tane sınırının üzerinde bulunduğu zaman, bazı limit büyüklüğe ulaştıktan sonra tane büyümesi devam ediyorsa sınırın normal kavisi yetersiz hale gelir. Eşitlik 3.26. kullanılarak bu büyüklük bulunur.

$$d_1 = d_i / f_{di} \quad [3.26]$$

d_1 = tane boyutu limiti, d_i = kapanımın partikül boyutu, f_{di} = kapanımın kesir hacmidir. Şekil 3.6'de ilişkilendirilen işlem için sınır ilerler, partiküller birleşir ve hemen ardından ikinci faz partikülleri sınırı delerek geçer. Diğer bir olasılık ise sınır hareket eder etmez kalıntı partiküllerle birleşir ve anlık sürüklenir .

Çözelti çekmesi, ayrılan olan safsızlıklar arasında güçlü bir etkileşim olduğunda olur. Çözünmüş maddeler, tane sınırının çekirdek düzensizliğine

doğru bir bitişik uzay yükü bulutunda ayrılabilir. Tane sınırına yakın bölgede, çözünmüş maddelerin difüzyonu genellikle tane sınırı düzleminde yerleşmiş olan atomların kendi iç difüzyonundan daha yavaştır ve difüzyon hızı da sınırlı olmaktadır. Çözünen maddeler bile tüketim bölgesinden tane sınırı boyunca taşınmış olan çekme uygulaması ile bir tane sınırında tüketilir; tüketimin eşdeğer miktarı için tane sınırı çekmesi ayrılma ile aynı olmaktadır. J. W. Chan'nin çözelti çekme teorisinde (32), tane sınırının, kendi iç çekme sınırında çözelti çekmesi ile karşılaştırılmaktadır. Sınır hareketliliği sınırdan bir x mesafesi ile verilir ve çözelti çekmesi Eşitlik 3.27 ile gösterilir.

$$Mb_{\text{(çözelti çekmesi)}} = \left[Cs.4.Nv.k.T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh^2\left(\frac{U_{(x)}}{2.k.T}\right)}{D_{(x)}}.dx \right]^{-1} \quad [3.27]$$

Burada;

Cs : Hacim konsantrasyonu,

Nv : Her birim hacimdeki atomların yoğunluğu,

$D_{(x)}$: Uzaysal-değişen çözelti difüzivitesidir,

$U_{(x)}$: Çözelti ve sınır düzlemi arasındaki ($x=0$) uzaysal olarak değişen, etkileşim enerjisidir.

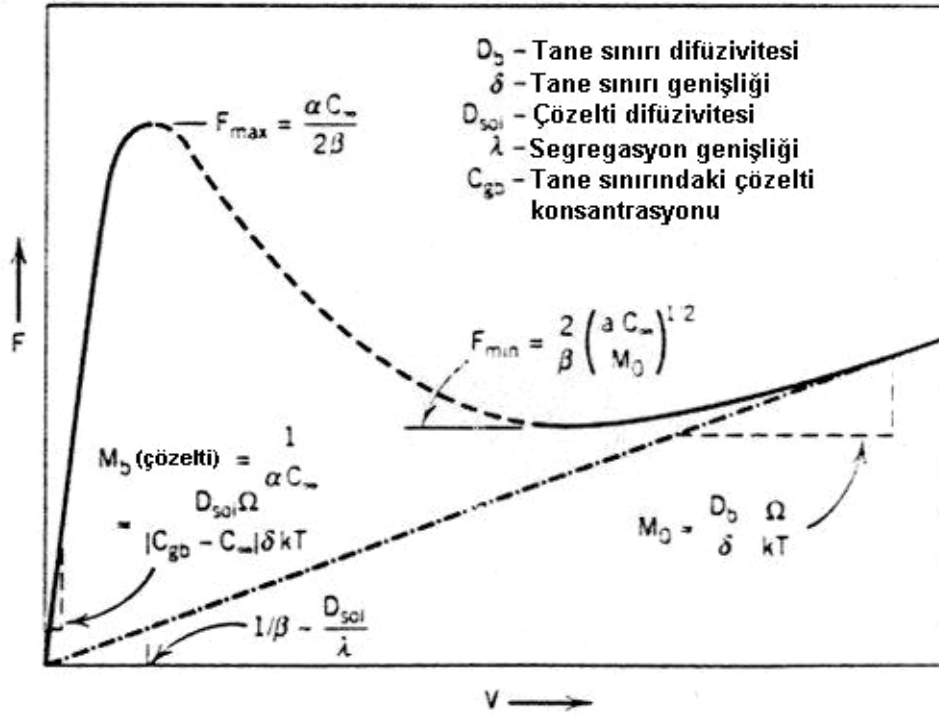
Segregasyon işleminde yapılan bir basitleştirme ile çözelti yayınma(difüzyon) katsayısı D_s olan 2δ genişliğinin üzerinde üniform olarak meydana gelir ve konsantrasyonu ise $Cs.exp(U/R.T)$ formülü ile verilir. Eş. 3.28.'de tane sınırı hareketliliği ile difüzyon sınırı oranının doğru orantılı olduğu ve tane sınırına segrege olmuş çözeltinin konsantrasyonu ile de ters orantılı olduğu görülmektedir.

$$Mb_{(\text{çözeltili çekmesi})} = \frac{Ds.\Omega}{2.\delta.k.T(Cs.e)^{U/RT}} \quad [3.28]$$

Hız ve itici güç arasındaki teorik bağıntı Şekil 3.7’de gösterilmektedir. Eğim, kendi kendine statik çekme ve çözeltili çekme bileşenlerinin her ikisine de sahip olan tane sınırı hareketliliğinin tersi olur ve aşağıdaki Eş.3.29 ile verilir.

$$Mb = \frac{V}{F} = \left[\frac{1}{Mb_{(saf)}} + \frac{1}{Mb_{(\text{çözeltili çekmesi})}} \right]^{-1} \quad [3.29]$$

Tane sınırı hareketliliği, düşük hız ve itici güçte çözeltili çekmesini sınırlandırır ve tane sınırı hareketliliği Eşitlik 3.28. veya 3.29. ile verilir. İtici güçteki hızın artması ile kendiliğinden hareketliliğe ani bir geçiş olur. Şekil 3.7.’deki iki kol arasındaki negatif eğimli nokta nokta çizgi kararsız olan orta büyüklükteki hareketliliğin üzerindeki itici gücün bir sırasını göstermektedir. Tane sınırında çözeltilinin hareketliliği aşağıya doğru yavaşlar veya kendi tane sınırına doğru da artar. Bu yapılan gözlemler üniform olmayan tane sınırı hareketliliğini (A.M. Glaeser, H.K. Bowen ve R.M. Cannon) gösterir (33).



Şekil 3.7. Çözelti çekmesi ve kendi iç rejimlerinin her ikisinde de bulunan tane sınırı göçü için güç-hız bağıntısı

Eğim, karşılıklı tane sınırı hareketliliğini temsil eder ve Mb^{-1} dir (32). Çok kristalli seramiklerdeki sinterleme esnasındaki yoğunlaşma yüzünden genellikle kapanımların çoğu gözeneklerdir ve genellikle kapanımlar hareketsiz ve sabit bir hacme sahip değildir. Seramik malzemelerde, gözenek boşluğu tane sınırlarında ilk olarak yerleşmiştir ve gözenekler birbirine bağlıdır ve genelde sınırlarda olur. Yoğunlaşmanın ilerlemesi ile gözenekler küçülür ve gözenek hacmi birkaç yüzde değerinde olduğu zaman parça yoğun olur. Eş. 3.25'deki Zener' in yapmış olduğu analizden görüldüğü gibi bu safhada, başlangıç tanelerin boyutunun birkaç kattan daha çok büyüemeyeceği görülmektedir. Yapılan analizlerde varsayıldığı gibi gözeneklerin hareketsiz olduğu düşünülerek bir basitleştirme yapılmıştır. Eğer yüzey difüzyonu ile gözenekte çapraz malzeme taşınımı, buhar taşınması ya da kafes difüzyonu varsa gözenekler önemli bir harekete sahip olabilmektedir. Katı veya sıvı kapanımlar ara yüzey boyunca atom

difüzyonuyla hareket edebilmektedir. Gözenek hareketliliği aşağıdaki Eşitlik 3.30 ile verilir.

$$M_p = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R.T}\right)}{r^n} \quad [3.30]$$

Burada; “A” bir sabitedir, Q; işlemin başlaması için gerekli aktivasyon enerjisidir ve üs katsayısı “n” hacim difüzyonu için 3, yüzey difüzyonu için 4 ve buhar taşınımı için 2 veya 3 dür. Verilen bir malzemedeki daha küçük gözenekler bu nedenle göç mekanizmasına bakmadan her zaman daha yüksek bir hareketliliğe sahiptir.

Tane sınırı hareketliliğinde gözeneklerin hareketinin etkisi R. J. Brook tarafından araştırıldı. Her bir tane sınırına bağlanmış olan kalıntı gözenekler F_p gibi bir çekme gücünü kullanır, $N.F_p$ ’nin her birim alanındaki gözenekler N ’den net bir çekme gücü sonucunda F_p gibi bir çekme gücünü kullanır. Bu itici güç, aşağıdaki bağıntıya uygun olarak tane sınırında net itici gücün azalmasıdır.

$$V_b = M_b.(F - N.F_p) \quad [3.31]$$

Burada; “ M_b ” gözeneklerin bulunmadığı tane sınır hareketliliğidir ve F yalnız tane sınırı eğrisi yüzünden meydana gelen itici güçtür. Tane sınırı boyunca gözenek hızları eşittir ($V_b = V_p = M_p.F_p$). Birleşmiş gözenekli tane sınırının net hareketliliği Eşitlik 3.32 ile verilir.

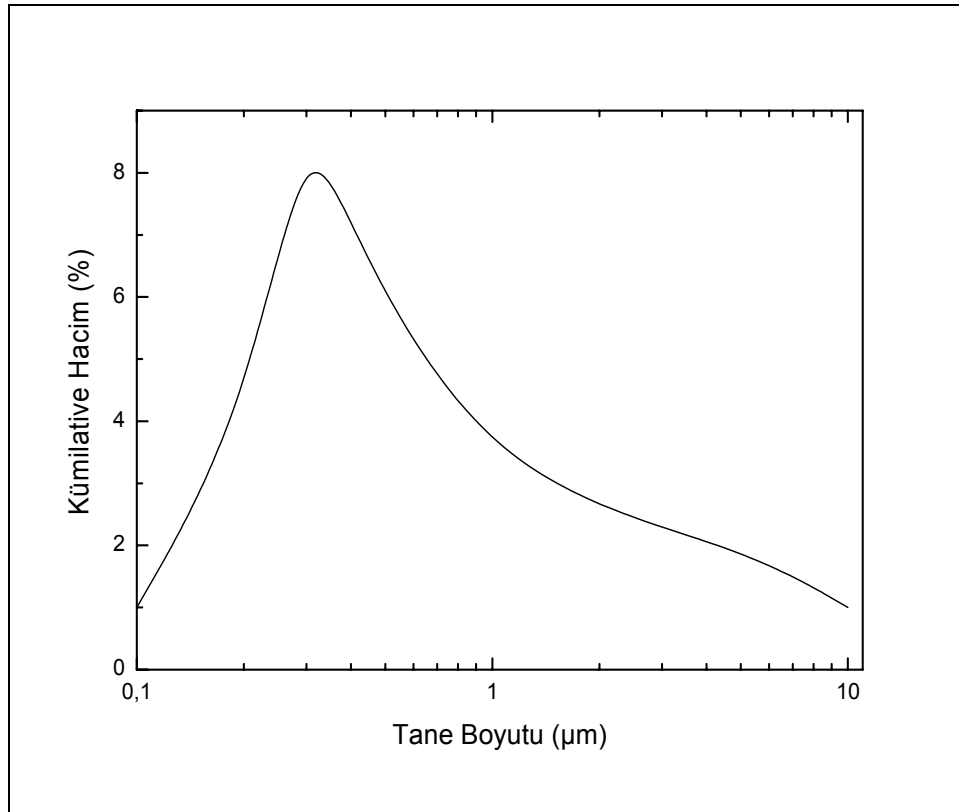
$$M_{net} = \frac{V_b}{F} = \frac{M_b.M_p}{(N.M_b + M_p)} \quad [3.32]$$

Tane sınırının hareket etmesinin gözenek hareketliliği ile ilişkisi vardır. Gözenek yoğunluğu düşük ise tane sınırı hareketi yüksek olur. $N.M_b \gg M_p$ ve $M_{net} = M_p/N$ olduğunda tane sınırı bir hareketliliğe sahip olur. Tane sınırı göçü, gözenekler ile sınırlanır ve gözeneklerin alansal yoğunluğu olarak N 'deki artışı ile tane sınırı hareketliliği azalır veya yüksek hareketliliğe sahip oldukları zaman $M_b \ll M_p$ olur. Burada tane sınırlarının göçü, gözeneklerin olmadığı $M_{net} = M_b$ olduğunda olur. Başka türlü bir ifadeyle, tane sınırı hareketliliği, Eşitlik 3.32'de verildiği sınırlar arasında bulunur.

4. MALZEME/METOD

4.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada matris malzemesi olarak % 8 mol Y_2O_3 ile dengelenmiş kübik zirkonya tozu (8YSCZ), ve katkı elemanı olarak koloidal SiO_2 kullanıldı. 8YSCZ tozları Tosoh (Japonya) ve koloidal SiO_2 Nissan Chemical Industry Co. Ltd. (Japonya) firmalarından temin edildi. Toz boyutları; 8YSCZ için 30 nm ve koloidal SiO_2 için 10-20 nm'dir. Şekil 4.1 de 8YSCZ tozlarının tane boyutu dağılımı görülmektedir. Matris malzemesi olarak kullanılan 8YSCZ'nin kimyasal kompozisyonu Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. 8YSCZ tozlarının tane boyutu dağılımı

Çizelge 4.1. 8YSCZ tozlarının kimyasal kompozisyonu

Malzeme	Ağırlıkça % Bileşim							
	Zr(+HfO ₂)	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	NaO	CaO
8YSCZ	85,9	13,6	0,25	0,1	0,1	0,003	0,01	0,02

Kolloidal SiO₂ matris malzemesine ağırlıkça % 0 (katkısız), % 1 (hacimce % 2,5), % 5 (hacimce % 12,5) ve % 10 (hacimce % 25) oranlarında katılmıştır.

4.2. Alaşım Tozlarının Hazırlanması

Alaşım tozları, ağırlıkça % 1, % 5 ve % 10 oranlarında kolloidal SiO₂' nin 8YSCZ tozları ile karıştırılmasıyla elde edildi. Her bir karışım hacimce % 40 toz'un etanol ile Şekil 4.1'de verilen mekanik alaşımlama/karıştırma cihazının konteyneri içinde ZrO₂ bilyalar yardımı ile karıştırılarak elde edildi. Mekanik alaşımlama/karıştırma işlemi 200 pm 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. Sinterleme ve tane büyütme işlemlerinde kullanılmak üzere pelletler bir çelik kalıp içerisinde 40 MPa'lık presleme basıncında üretildi. Her bir presleme işleminden sonra kalıp iç duvarları dikkatlice alkol ile temizlendi ve stearik asit tatbik edildi. Preslenen pelletler daha sonra lastik kalıplar içerisine konup vakumlandı ve 100 MPa presleme basıncı altında soğuk izostatik presleme işlemine tabii tutuldu. İzostatik presleme işlemleri Tokyo Üniversitesi İleri Malzemeler Bölümünde gerçekleştirildi.

4.3. Sinterleme İşlemi ve Numune Yoğunluklarının Belirlenmesi

Sinterleme işlemleri Şekil 4.2'de görülen kutu tipi bir fırın içerisinde gerçekleştirildi. Preslenen pelletler ilk önce 1000 °C de ön sinterleme

işlemine tabi tutuldu. Ön sinterleme işlemi yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi esnasında meydana gelebilecek kırılmaları önlemek ve yoğunluk ölçümleri için düzgün geometri de numuneler hazırlamak amacıyla gerçekleştirildi. 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 işlemleri sonrası 1250 ile 1400 °C sıcaklık aralığında ve 5 °C/min. Isıtma hızında normal atmosfer şartlarında sinterlendi. Sinterleme işlemi sırasında mikroyapıya girebilecek kirlenmeleri önlemek için numuneler alümina potalar içerisine yerleştirilip üstleri kapatılmıştır. Bu işlem aynı zamanda farklı oranlarda SiO₂ katkılı numunelerin birbirlerini de kirletmesini önlemiştir.

Değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları kütle–hacim ilişkisi ile belirlendi. Değişik oranlarda SiO₂ katkısı ile oluşan kompozit yapıların teorik yoğunlukları karışım kuralı ile ayrı ayrı 8YSCZ (5,95 g/cm³) ve SiO₂'nin 2,63g/cm³ teorik yoğunlukları kullanılarak belirlendi.

Nispi yoğunlukları sinterlenen numunelerin tamamen kübik fazda oldukları ve ağırlıkça % 1, % 5 ve % 10 katkılı numunelerin teorik yoğunluklarının sırası ile 5,87, 5,58 ve 5,24 g/cm³ olduğu varsayılarak aşağıdaki eşitliğin kullanılması ile hesaplandı.

$$\text{Nispi yoğunluk} = \frac{\text{Sinterleme sonrası yoğunluk}}{\text{Malzemenin teorik yoğunluğu}} \quad [4.1]$$



Resim 4.1. Alaşım tozlarının hazırlanmasında kullanılan mekanik alaşımlama /karıştırma cihazı

4.4. Kristal Yapı ve Kafes Parametrelerinin Belirlenmesi

Değişik oranlarda SiO_2 katkısının 8YSCZ'nin kristal yapısı oluşan fazlar ve kafes parametresinde (SiO_2 'nin 8YSCZ içerisinde çözünme oranı) oluşacak değişimleri belirlemek için Tokyo Üniversitesi İleri Malzemeler Bölümündeki RINT 2500V, Rigoku Co. Marka X-ışını kırınımı (XRD) cihazı kullanıldı. SiO_2 'nin 8YSCZ içerisindeki çözünürlüğünü belirlemek için ağırlıkça % 0,1 ile 10 oranında katkılanmış numuneler 25° ile 55° tarama aralığında 0,01 derece/saniye tarama hızında X-ışını kırınım açıları bulundu. Kırınım aç

değerleri kullanılarak her kompozisyon için kafes parametresi değerleri belirlendi.

4.5. Tane Büyütme İşlemleri ve Tane Boyutunun Belirlenmesi

Tane büyütme işlemleri, optimum sinterleme sıcaklığında sinterlenen numunelerin 1400, 1500 ve 1600 °C'de 10, 50 ve 100 saat süreyle tavlama ile gerçekleştirildi. Tane büyütme işlemleri Şekil 4.2'de verilen kutu tipi fırında normal atmosfer şartlarında gerçekleştirildi. Sinterleme işleminde olduğu gibi, tavlama işleminde de numunelerin kirlenmesini önlemek için her numune ayrı ayrı alümina potalara konuldu. Tane büyütme işlemlerinden sonra fırın belirtilen sıcaklıklardan oda sıcaklığına yavaşça soğutuldu. Özellikle 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda uzun süreli tavlamalarda numunelerin alümina potaya yapışmalarını engellemek için, numuneler pota içerisinde zirkonyum oksit tozun içerisine gömülerek konuldu. Değişik sıcaklık ve bekleme sürelerinde taneleri büyütülen numunelerin tane boyutları "Ortalama Doğrusal Kesme Metodu" (Mean Linear Intercept Method) ile aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı;

$$D = \frac{L_i}{N_i \cdot M} \quad [4.2]$$

Burada ;

D : Ortalama tane boyutu

N_i : Bilinen toplam L_i boyutundaki doğruyu kesen tane sınırlarının sayısı

L_i : Bilinen toplam doğru uzunluğu

M : Büyütme oranı

4.6. Mikroyapı İncelemesi

Tane boyutu ve büyümesini belirlemek için mikroyapı incelemeleri yapıldı. Mikroyapı incelemelerinde Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi'ndeki JEOL 6060 marka Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) kullanıldı.

Mikroyapı incelemeleri için numuneler soğuk gömme yöntemiyle kalıplandı. Numuneler sırası ile 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 gridlik SiC zımparalarla yüzeydeki tüm çizikler yok edilinceye kadar zımparalandı ve daha sonra numune yüzeyleri 6, 3 ve 1 μm 'lik elmas pastalar kullanılarak parlatıldı. Final parlatma ise alümina solüsyon kullanılarak yapıldı. Yüzeyleri parlatılan numuneler Şekil 4.2.'deki kutu fırında 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ 'lık bir ısıtma ve soğutma hızlarında numunelerin sinterleme sıcaklıklarının 50 $^{\circ}\text{C}$ altında 1 saat bekletmek suretiyle termal olarak dağlandı. Termal dağlamadan sonra ayrıca numuneler HF asit çözeltisinde 10 sn bekletildi ve yüzeyler su ile yıkanıp alkolle kurutuldu. Böylece HF asitin SiO_2 ile (HF asit cam ile çok iyi reaksiyona girdiği bilinmektedir) reaksiyonu sonucu tane sınırları belirgin olarak dağlanmış oldu. Daha sonra SEM çalışmalarında numuneler pirinç altlık üzerine yapışık olan karbon teypin üzerine yapıştırılıp yüzeyi ince bir altın tabakası ile kaplanıp iletken yapılarak mikroyapı incelemesi için hazır hale getirildi.

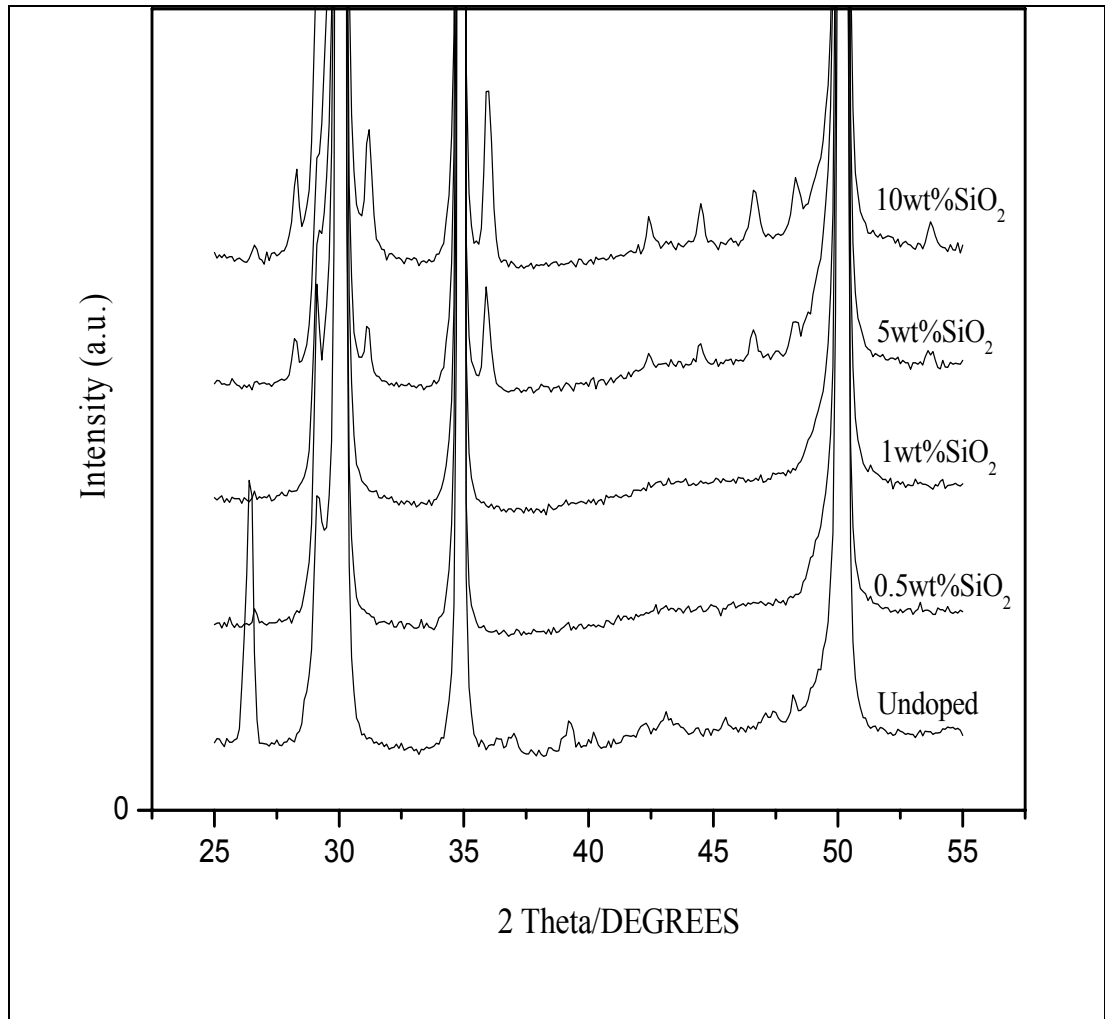


Resim 4.2. Sinterleme ve tane büyütmeye işlemlerinin yapıldığı çok amaçlı 1600 °C ısıtma kapasiteli fırın

5.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. SiO₂ Katkılı 8YSCZ Seramiklerde Kristal Yapı ve SiO₂'nin Çözülebilme Sınırı

SiO₂ ilavesi ile 8YSCZ'de meydana gelebilecek kristal yapı değişikliği ve oluşabilecek muhtemel reaksiyon fazlarının belirlenmesi için ağırlıkça % 10'a kadar SiO₂ içeren 8YSCZ numuneler 1400 °C'de sinterlendi. Elde edilen numuneler XRD cihazında 25 ° ile 55 ° tarama aralığında ve 0,1 tarama hızında test edildiler. Şekil 5.1 de değişik oranlarda SiO₂ katkılı sinterlenmiş numunelerin XRD desenleri görülmektedir.



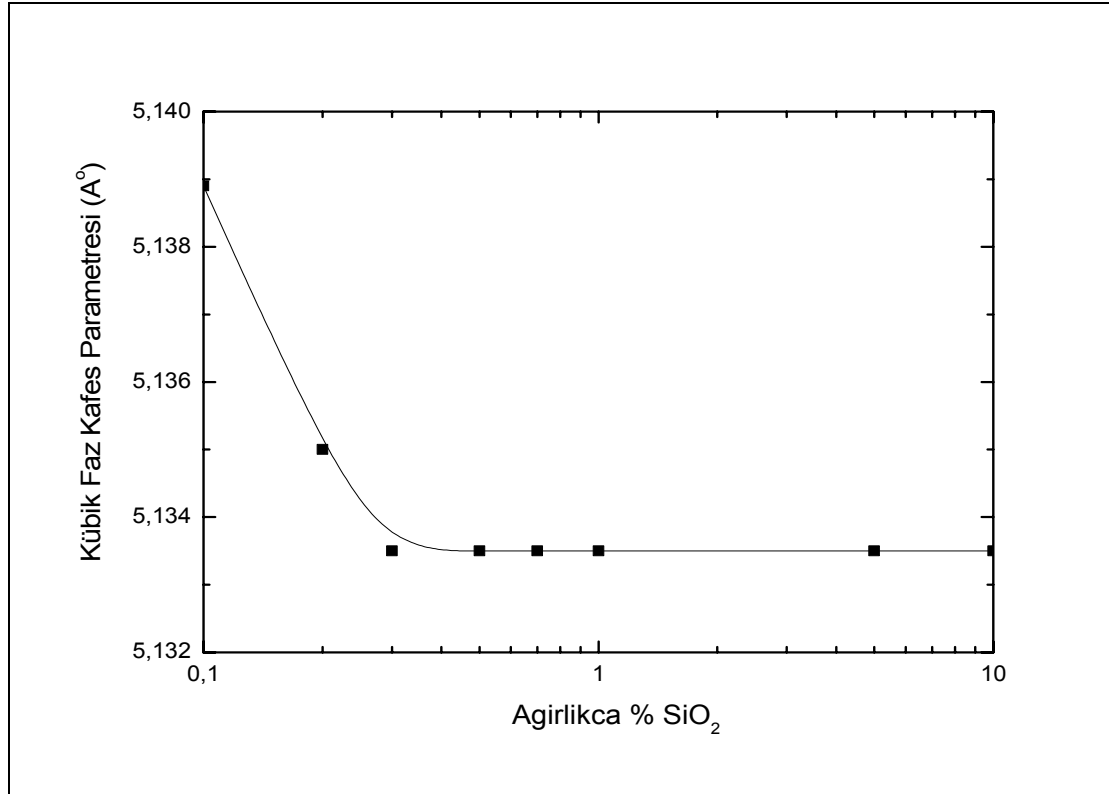
Şekil 5.1. Katkısız ve SiO₂ katkılı 8YSCZ numunelerin XRD desenleri

Şekil 5.1 de görüldüğü gibi tüm numuneler kübik kristal yapıya sahip olup, farklı oranlarda SiO_2 ilavesi kristal yapıda bir değişim meydana getirmemiştir. Ayrıca SiO_2 ile 8YSCZ arasında hiçbir reaksiyon fazı da gözlenmemiştir. Fakat özellikle ağırlıkça % 1 SiO_2 ilavesi üzerinde kübik kristal yapının yanında bir seri SiO_2 pikleri elde edilmiştir. Elde edilen SiO_2 piklerinin şiddeti ve miktarı SiO_2 katkısı ile artmıştır. Ağırlıkça %1'in altında SiO_2 ilaveli numunelerde SiO_2 'nin gözlenmemesi bir miktar SiO_2 'nin kübik kristal yapı için de çözünmesi ve geri kalan miktarında XRD tarafından tespit edilememesinden kaynaklandığı sanılmaktadır (SiO_2 'nin kübik zirkonya içerisindeki çözünürlük miktarı detaylı bir şekilde aşağıda verilecektir).

SiO_2 'nin 8YSCZ içerisindeki çözünürlük sınırının belirlenebilmesi için ağırlıkça % 0,1 ile % 10 arasında SiO_2 katkılı 8YSCZ numuneler 1400 °C'de sinterlenmiştir. Sinterlenen numuneler XRD cihazında 20° ile 60° tarama aralığında ve 0,01(derece/saniye) tarama hızındaki kırınım açıları tespit edilmiştir. Daha sonra bu değerler kullanılarak her kompozisyon için kafes parametreleri belirlenmiştir. Şekil 5.2'de SiO_2 'nin ve oranının kübik kafes parametresi üzerine etkisi görülmektedir.

Şekil 5.2 de görüldüğü gibi katkısız 8YSCZ'nin kafes parametresi 5,37 Å⁰ iken bu değer ağırlıkça % 0,3 SiO_2 ilavesi ile doğrusal olarak azalmış ve bu değerden sonra sabit kalmıştır. Vegards'ın kuralına karşılık gelen bu doğrusallık ve ağırlıkça % 0,3 SiO_2 ilavesi kadar kafes parametresindeki düşüş 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 Å⁰ dur (35,36). 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 karşılığıdır

(Electrostatic charge compensation). Boyut uyumsuzluğu aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir.



Şekil 5.2. SiO₂ 'in 8YSCZ içerisindeki çözülebilirlik sınırı

$$\Sigma = (r_1 - r_2) / r_1 \quad [5.1]$$

Örnek :

$$\Sigma = (0,84 - 0,4) / 0,84 = 0,52 \text{ Å}^0$$

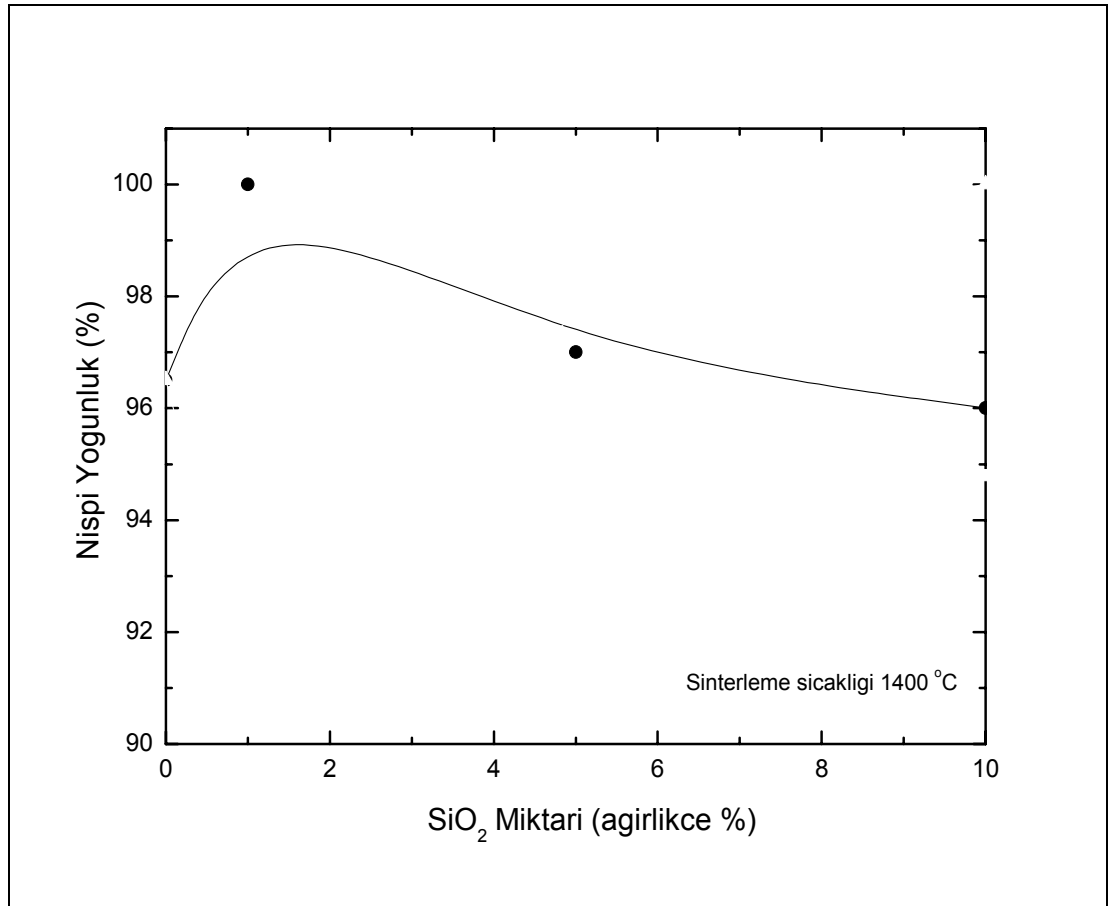
$$\text{Zr}^{+4} \text{ iyon yarıçapı} = 0,84 \text{ Å}^0$$

$$\text{Si}^{+4} \text{ iyon yarıçapı} = 0,4 \text{ Å}^0$$

Burada “ Σ ” boyut uyumsuzluk değeri ve r_1 ve r_2 ise çözen ve çözünen iyonların yarıçapıdır. Yukarıdaki eşitlik kullanıldığında Zr^{+4} ve Si^{+4} arasındaki boyut uyumsuzluk değeri 0,52 olarak bulunur. Elde edilen boyut uyumsuzluk değerlerinin yüksek olması SiO₂'nin matris de çözünmesi yerine, tane sınırlarına çökmesini sağlar.

5.2. SiO₂ Katkılı 8YSCZ Numunelerde Yoğunlaşma Mekanizması

Şekil 5.3 de SiO₂ ilavesi ve oranının 8YSCZ'nin sinterlenebilirliği üzerine etkisi görülmektedir. Bu şekildeki numuneler ön sinterlemenin ardından 1400 °C'de 1 saat süreyle sinterlenmiştir. 1400 °C'de sinterlenen katkısız 8YSCZ % 96 nispi yoğunluğa sahipken, bu değer ağırlıkça %1 SiO₂ katkılı 8YSCZ'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 5.3. Nispi yoğunluğun SiO₂ miktarı ile değişimi

% 1 SiO_2 oranına kadar nispi yoğunluktaki artış değişik sebeplerden kaynaklanabilir. Bunlar;

- a) Bölüm 5.1. de bahsedildiği gibi SiO_2 8YSCZ içerisinde sınırlı bir çözünürlüğü sahip olup SiO_2 8YSCZ matrisi içerisinde çok düşük oranda katı çözelti oluşmakta (yalnızca ağırlıkça % 0,3 SiO_2 8YSCZ matrisi içerisinde çözünür) ve geri kalan SiO_2 aşırı doymuş bir şekilde 8YSCZ içerisinde çözünme yerine tane sınırlarına çökelmektedir. Ağırlıkça % 1 SiO_2 oranına kadar da bu durum böyle olmuş ve bir kısım SiO_2 8YSCZ matrisi içerisinde katı çözelti oluşturmuş ve geri kalan kısmı ise tane sınırlarına çok ince bir film tabakası şeklinde çökelmiştir. Tane sınırlarına çökelen bu faz muhtemelen $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 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 (37).
- b) SiO_2 'nin 8YSCZ matrisi içerisinde çözünebilirlik sınırında bulunması durumunda ve sinterlemenin erken aşamasında SiO_2 taneleri yeniden düzenlenir. Ayrıca SiO_2 'nin 8YSCZ matrisi içerisinde çözünmesi tane sınırlarında kolay difüzyonun oluşmasını sağlar ve böylece yoğunluk artar.
- c) Bölüm 5.1. de belirtildiği gibi SiO_2 'nin 8YSCZ matrisi içerisinde çözünebilirliği Si^{+4} 'in iyon yarıçapının Zr^{+4} ve Y^{+3} 'den küçük olmasından dolayı sınırlıdır. Çözünebilirlik sınırları içerisinde Si^{+4} ile Zr^{+4} iyonları yer

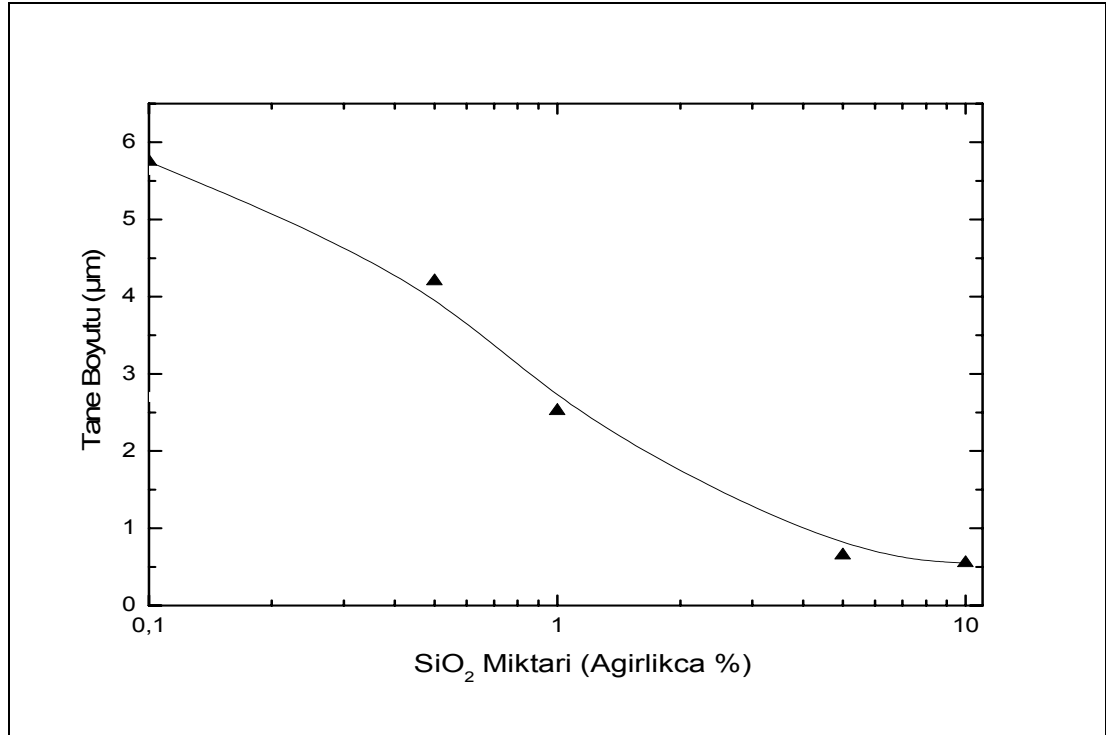
değiştirirler. Bu tür bir yer değişim oksijen iyon boşluklarının oluşmasına yol açar ve bu oksijen iyon boşlukları yoğunluğun artmasını sağlamış olabilir.

Ağırlıkça % 1'den fazla SiO_2 katkılı numunelerde nispi yoğunluğun düştüğü daha önceden bahsedilmişti. Yüksek oranlarda SiO_2 katkılı numunelerdeki yoğunluk düşüşü de bir çok nedenden kaynaklanabilir. Bunlar;

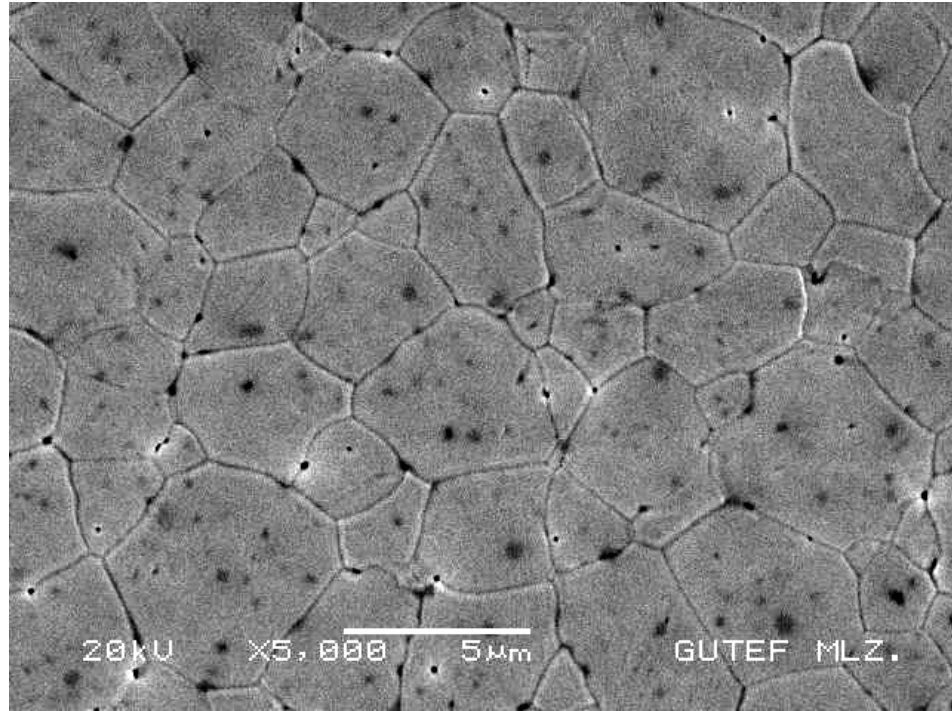
- 1) Mikroyapı çalışmaları, SiO_2 'nin % 1 olduğu orana kadar tam yoğunlukta ve tane içlerinde boşluksuz yapıların varlığını göstermiştir (Şekil 5.4. a-b). Bu 8YSCZ tane sınırlarındaki ince SiO_2 tabakasının tanelerin yoğunluğunu artırmak için yeterli olduğunun bir göstergesidir. Fakat yüksek oranlarda SiO_2 katkılı numunelerde tane sınırları boyunca ve tane içlerinde bir çok gözenek gözlenmiştir. Bu gözenekler densifikasyonu engellemiştir. (Şekil 5.4 c-d).
- 2) 8YSCZ taneleri etrafında çökelen SiO_2 tabakası ilave edilen SiO_2 miktarındaki artışla birlikte kalınlaşmıştır (Şekil 5.4 c-d). Kalınlaşan bu tabaka 8YSCZ tanelerinin birbirleri ile temasını engellemiş ve tane sınırı boyunca geçirgenlik (difüzyon) 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 8YSCZ ve SiO_2 taneleri arasındaki tane sınırı boyunca atomların difüzyonu yavaşlar.
- 3) Kübik ZrO_2 (5.86 g/cm^3) ve SiO_2 (2.63 g/cm^3)'nin farklı yoğunlukta olması artan SiO_2 miktarı ile yoğunluğun azalmasına sebep olabilir.
- 4) Tane sınırlarına çökelen SiO_2 ile ZrO_2 taneleri arasındaki elastik modül ve ısı genleşme katsayılarının farklılığı azalan yoğunluğa sebep olabilir.

5.3. Tavlama Öncesi Tane Yapısı ve Mikroyapı

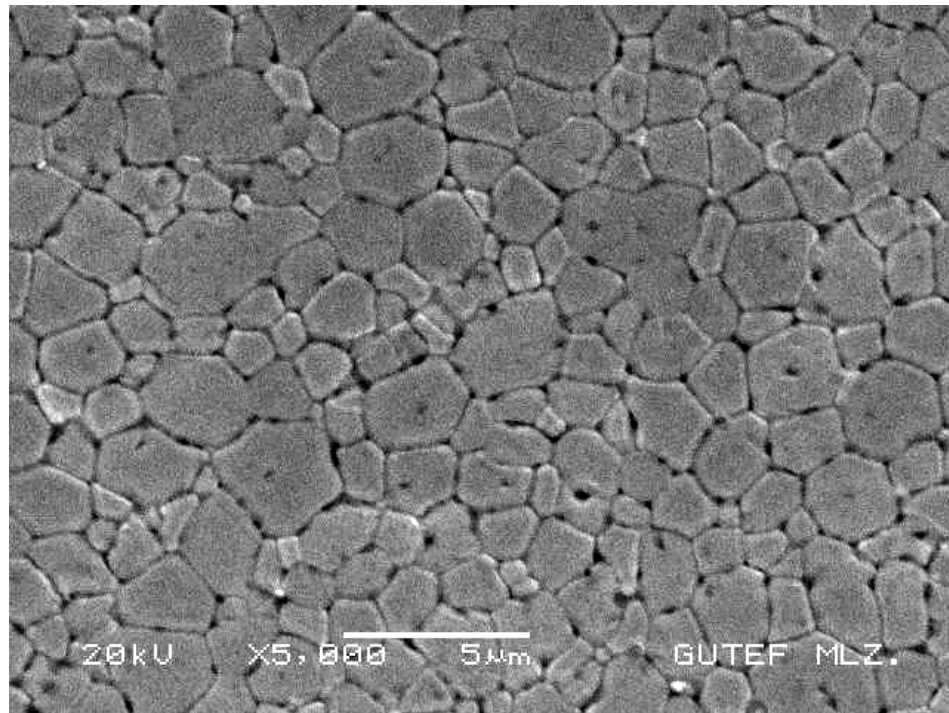
Resim 5.1 de katkısız ve değişik oranlarda SiO_2 katkılı 8YSCZ numunelerin 1400°C 'de 1 saat süre ile sinterleme sonrası ve tavlama öncesi mikroyapıları görülmektedir. Katkısız 8YSCZ eş kesimli ve köşeli tane yapısına sahiptir. SiO_2 katkılı 8YSCZ'ler ise eş kesimli, üniform dağılımlı, yuvarlak ve küçük taneli yapılardan oluşmuşlardır. Ayrıca SiO_2 miktarındaki artışta tane boyutu azalmıştır. SiO_2 katkılı numunelerde özellikle % 1 değerinin üzerindeki SiO_2 değerlerinde camsı faz tane sınırlarına ve tanelerin kesişme noktalarının çökelmişlerdir. EDS analizleri tane sınırı ve tane kesişim noktalarındaki bu siyah fazı, Si içeren amorf camsı faz olarak tespit etmiştir. Şekil 5.4 de tane boyutunun SiO_2 miktarı ile değişimi görülmektedir. Katkısız 8YSCZ 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. SiO_2 katkısı ile meydana gelen tane küçülmesi mekanizması bir sonraki bölümde daha detaylı verilmiştir.



Şekil 5.4 Tane boyutunun SiO_2 miktarı ile değişimi

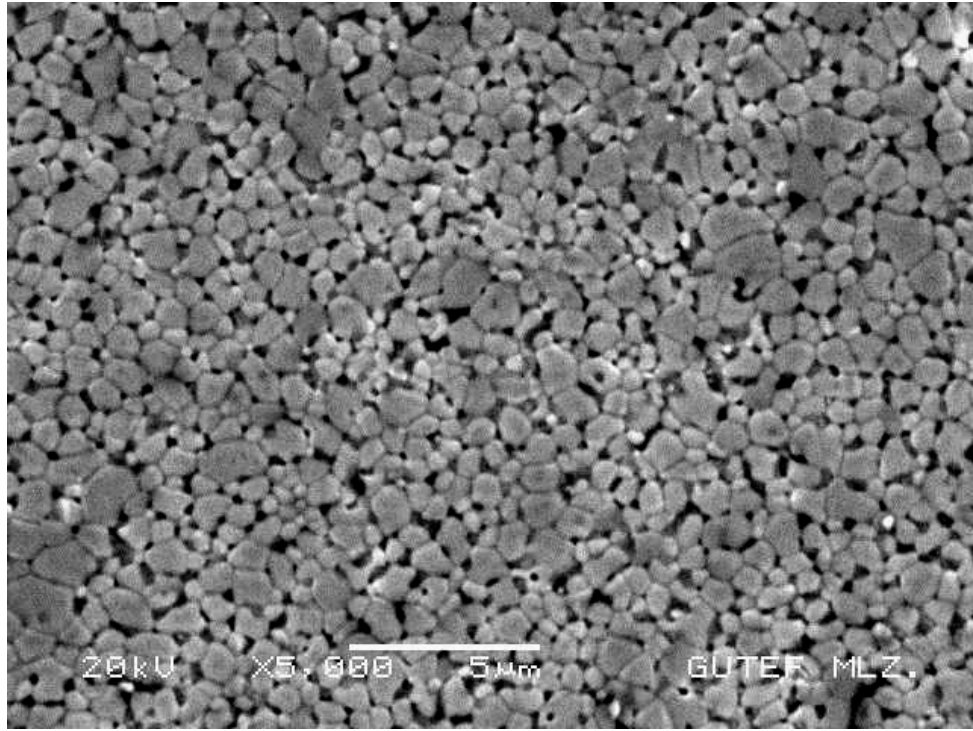


a)

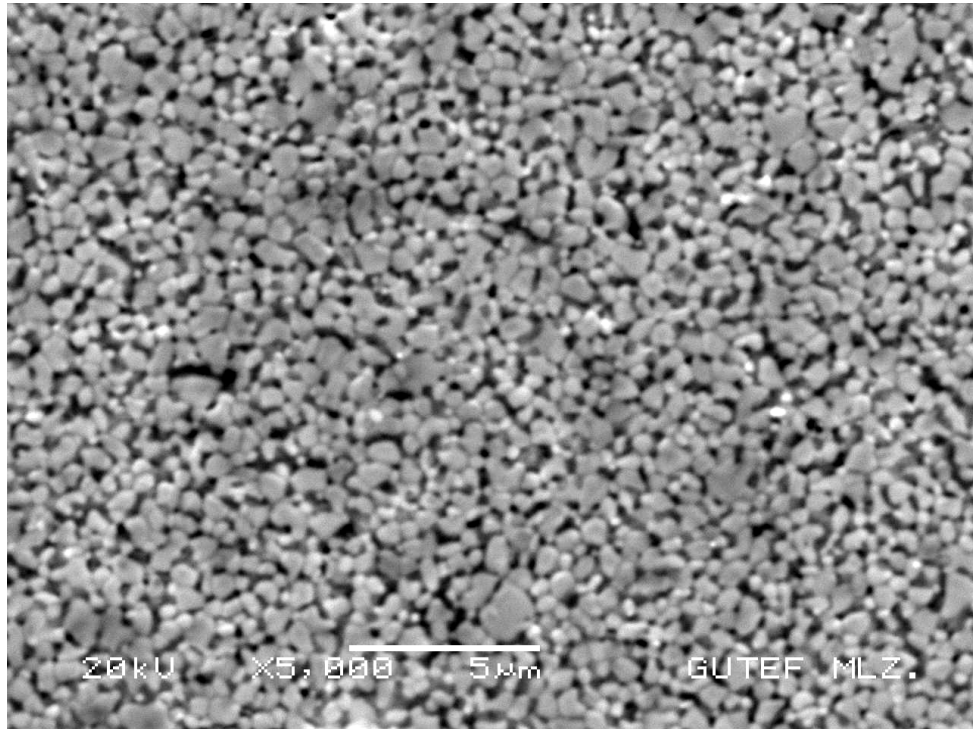


b)

Resim 5.1. Değişik oranlarda SiO_2 katkılı 8YSCZ'lerde tavlama öncesi SEM görüntüleri a)Katkısız b) Ağırlıkça % 1 SiO_2 katkılı c) % 5 SiO_2 katkılı d) % 10 SiO_2 katkılı



c)



d)

Resim 5.1. (Devam) Değişik oranlarda SiO₂ katkılı 8YSCZ'lerde tavlama öncesi SEM görüntüleri a)Katkısız b) Ağırlıkça % 1 SiO₂ katkılı c) % 5 SiO₂ katkılı d) % 10 SiO₂ katkılı

5.4. Tavlama Sonrası Tane Yapısı ve Mikroyapı

Seramiklerde sinterleme ve yüksek sıcaklık ısıtma işlemleri esnasında tane büyümesi meydana gelmektedir. Tane büyümesini engellemek ve yapıyı kararlı hale getirmek için birçok yöntem denenmiştir. Bunlardan bazıları;

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

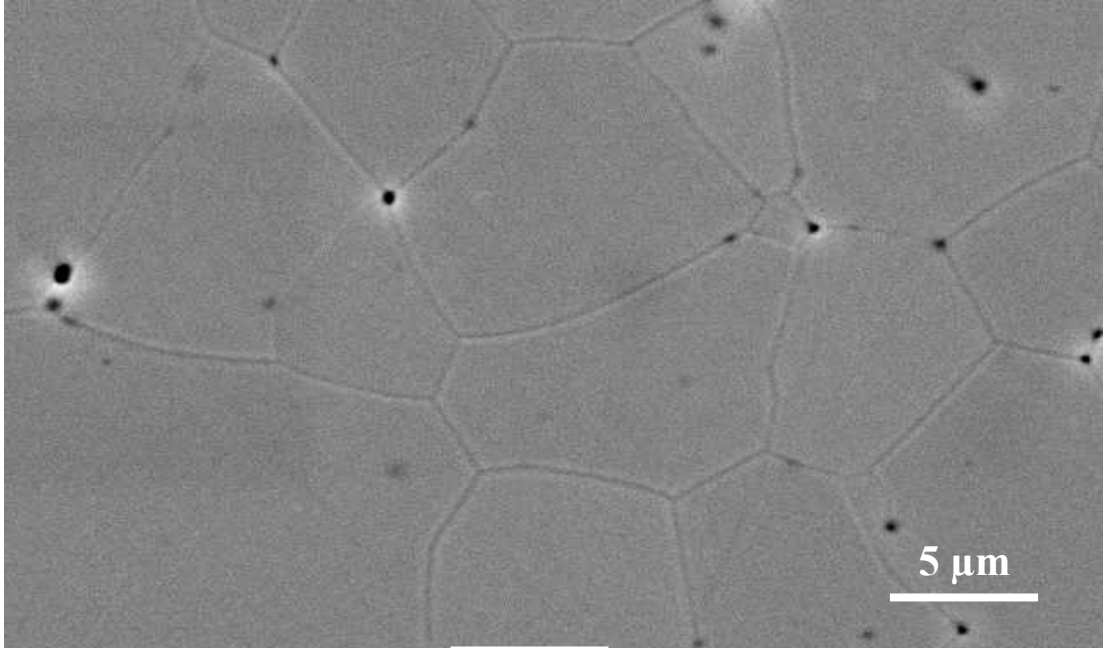
Bu yöntemlerden en yaygın ve iyi sonuç vereni yapıyı kompozit yaparak tane büyümesini engellemek olmuştur.

Bu çalışmada 8YSCZ matris içerisinde çok sınırlı oranda çözünen ve tane sınırlarına çökelerek kompozit yapıyı oluşturan SiO_2 katkısı kullanılmıştır. SiO_2 katkısı aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda sıvı faza dönüşerek tane büyümesini engelleyici başka bir unsur da olmuştur.

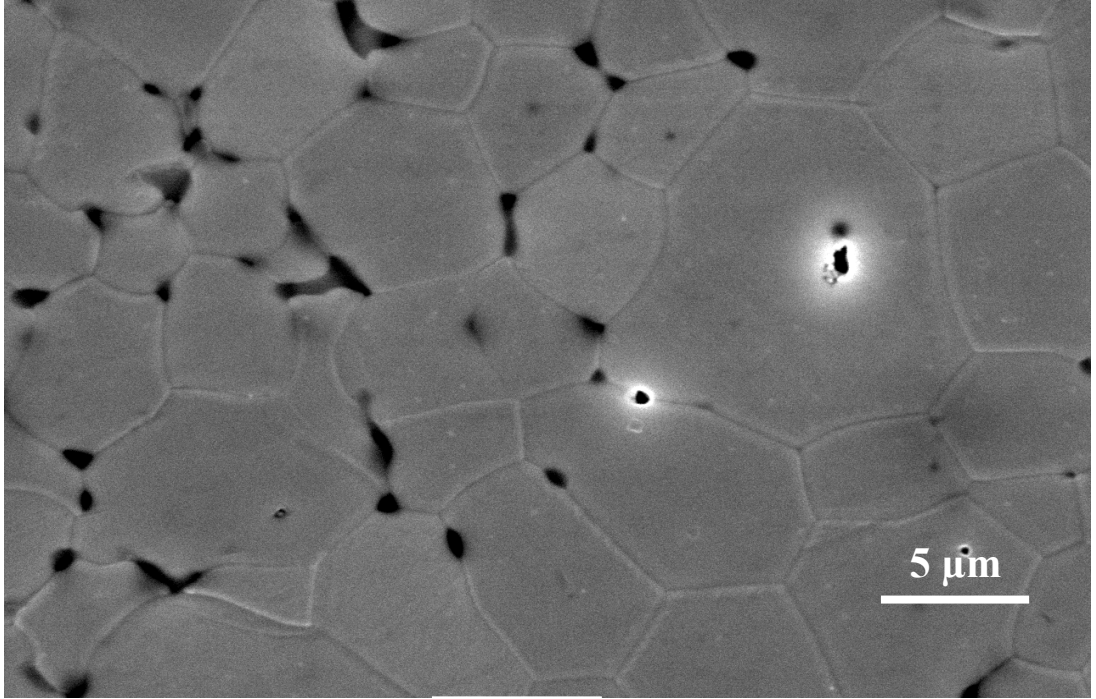
Ağırlıkça % 0 – 10 arasında SiO_2 katkısının 8YSCZ'deki tane büyümesi üzerine etkisini belirlemek için 1000 °C'de ön sinterlenip, 1400 °C'de sinterlenmiş numuneler 1400, 1500 ve 1600 °C'lerde 10, 50 ve 100 saat süre ile tavlansınarak taneleri bilerek büyütülmüştür. Seçilen tavlama sıcaklıkları çok yüksek seçilmiş olup 8YSCZ'nin normal kullanım sıcaklıklarının çok üzerindedir. Böylece çok yüksek sıcaklıklarda tane büyümesi engellendiği takdirde 8YSCZ'nin normal kullanım sıcaklıklarında kesinlikle tane büyümesinin meydana gelmeyeceği düşünülmektedir.

Bölüm 2'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 kübik zirkonya (8YSCZ) sinterleme ve yüksek sıcaklıklardaki tavlama işlemleri esnasında aşırı tane büyümesine maruz kalır. Lee ve arkadaşlarının (4) yapmış olduğu çalışmada tetragonal zirkonya ile kübik zirkonya arasındaki tane büyüme oranı kübik zirkonya lehinde 30 – 250 defa daha büyük olduğu şeklindedir. 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 8YSCZ'deki tane sınırı hareketliliği ve enerjisinin engellenmesi şarttır. Bilindiği gibi kübik zirkonya yüksek oksijen iyon 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 (3,38). Bu sebeplerden dolayı, katı elektrolitlerdeki mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, çözülmesi gereken önemli bir problemidir. Resim 5.2 de katkılı ve katkısız 8YSCZ numunelerin 1500 °C tavlama sıcaklığında 50 saat tavlama sonucu oluşan tane mikroyapıları görülmektedir.

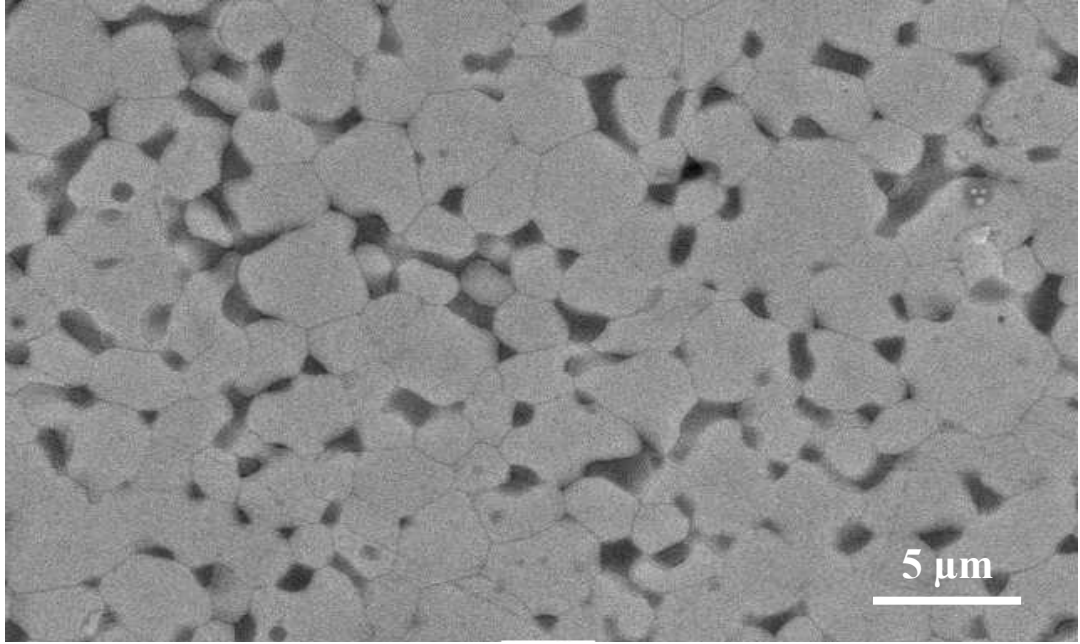


(a)

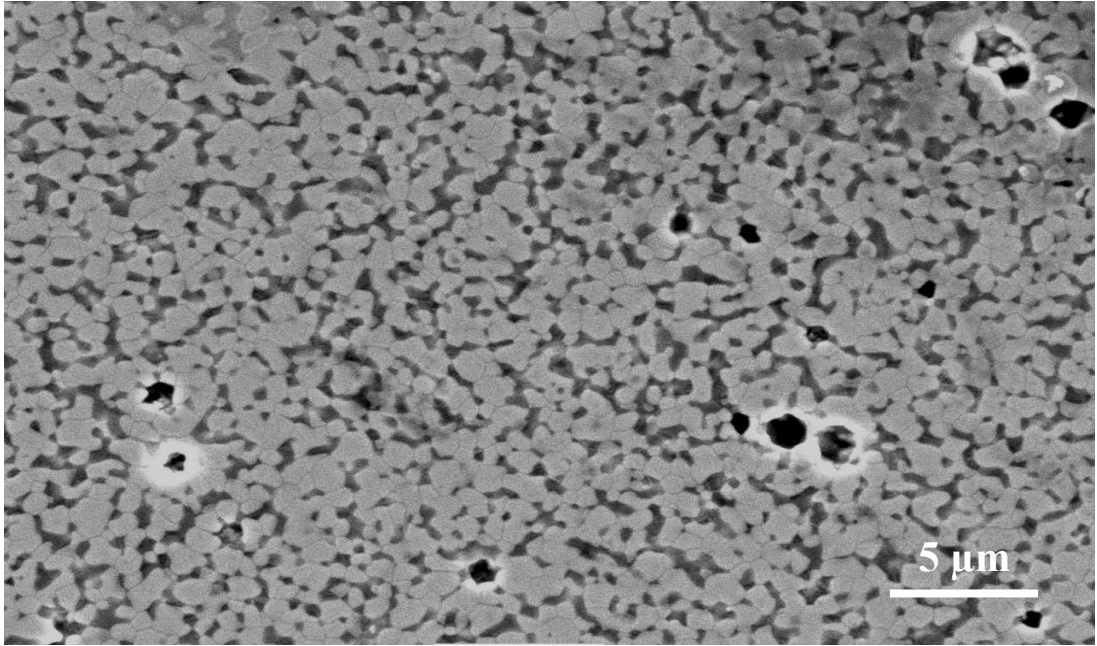


(b)

Resim 5.2. Katkısız ve değişik oranlarda SiO₂ katkılı 8YSCZ numunelerin 1500 °C de 50 saat tavlama sonucu oluşan mikroyapıları
a) katkısız, b) % 1 SiO₂, c) % 5 SiO₂ d) % 10 SiO₂ katkılı numuneler



(c)



(d)

Resim 5.2. (Devam) Katkısız ve değişik oranlarda SiO₂ katkılı 8YSCZ numunelerin 1500 °C de 50 saat tavlama sonucu oluşan mikroyapıları a) katkısız, b) ağırlıkça % 1 SiO₂, c) % 5 SiO₂ d) % 10 SiO₂ katkılı numuneler

Resim 5.2 incelendiğinde tane büyümesi, artan tavlama sıcaklığı ve bekleme süresi ile artmıştır. Ayrıca tane büyümesi artan SiO_2 miktarı ile de azalmıştır. Yani en yüksek tane irileşmesi katkısız 8YSCZ de meydana gelmesine rağmen en düşük tane büyümesi % 10 SiO_2 katkılı numunelerde oluşmuştur. Ağırlıkça % 5 SiO_2 katkısından sonra taneler daha yuvarlaklaşmış ve siyah renkli ve silisce zengin olan faz tanelerin etrafında çökelmiştir. Bu da düşük oranda SiO_2 'nin 8YSCZ matriste çözüldüğünü ve geri kalan miktarın tane sınırlarına çökelmişinin bir kanıtıdır.

Tane büyüme kinetiği aşağıdaki formüller kullanılarak belirlenebilir.

$$D^n - D_0^n = k (t - t_0) \quad [5.2]$$

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad [5.3]$$

Burada; D , t süresindeki tane boyutu, D_0 başlangıç tane boyutu, n tane büyüme üssü veya verilen tane büyüme mekanizması için bir sabit, K sıcaklığa bağlı bir sabit, K_0 sıcaklığa bağımlı olmayan bir sabit ve Q , R ve T ise sırası ile aktivasyon enerjisi, gaz sabiti ve mutlak sıcaklıktır.

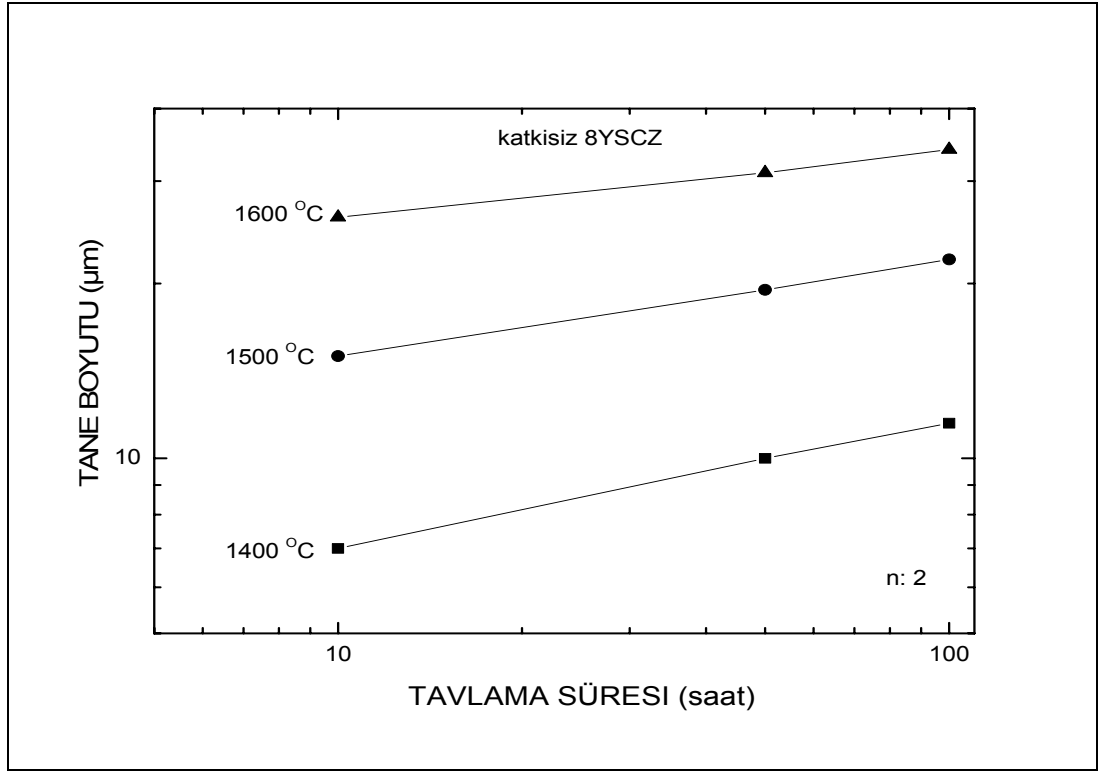
Tane büyüme üssü ' n ' $\log(D) - \log(t)$ grafiğinin çizilmesi ve ortaya çıkan eğrinin eğiminin alınması ile hesaplanır. Tane büyüme üssü Mikroyapıya bağlı olup 1 ile 4 sayıları arasında bir değer alır. Normal tane büyümesi ' n ' in iki olduğu parabolik bir ilişkiyi sergiler ve genellikle bu değer yüksek sıcaklıklarda tek fazlı sistemlerde görülür. ' n 'in üç olması tane büyümesinin katı çözelti çekmesi (solid solution drag) tarafından kontrol edildiğini gösterir. Katı çözelti çekmesi için gerekli şart katı çözelti bileşenlerinden bir tanesinin tane sınırlarına çökmesidir. ' n 'in dört olması durumunda tane büyüme hızı tane sınırı difüzyonu mekanizması tarafından kontrol edilir.

Tane büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi (Q)

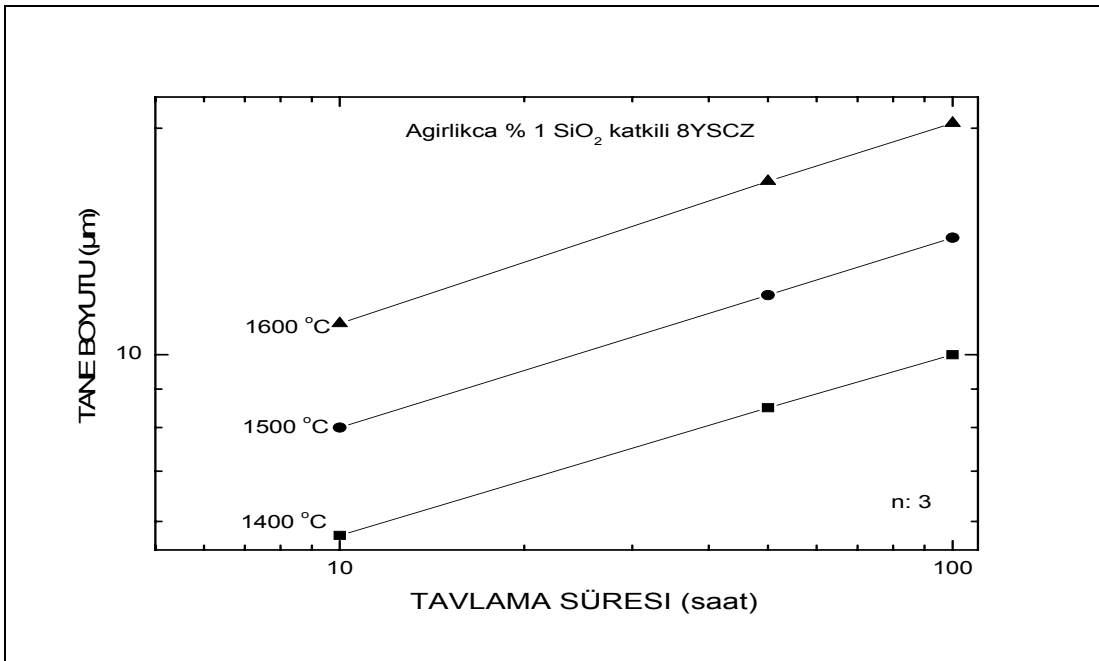
$\ln ((D^n - D_o^n)/t) - 1/T$ grafiğinin çizilmesi ve ortaya çıkan eğrinin eğiminden hesap edilir.

Şekil 5.5 de 1400, 1500 ve 1600 °C sıcaklıklarda ve değişik tavlama sürelerinde tavlanan katkısız ve SiO₂ katkılı 8YSCZ numunelere ait 'n' değeri verilmektedir. Bu şekillerden de görüleceği gibi 'n' sıcaklık artışı ile değişmemiş olup katkısız 8YSCZ için 2, SiO₂ katkılı 8YSCZ'er için ise 3 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada 'n'in katkısız 8YSCZ'de 2 olarak bulunması literatürle bir uyumluluk göstermiş olup, 8YSCZ'nin tek fazlı bir yapıda olduğu kanıtlamıştır. SiO₂ katkılı 8YSCZ'lerde 'n' değerinin 3 çıkması da yukarıda da açıklandığı gibi tane sınırlarına çökelen ikinci bir fazın sonucudur. Aynı zamanda 'n'in 3 olması tane büyümesinin katı çekme (solute drag) tarafından kontrol edildiğinin bir göstergesidir. Tane büyüme kinetiği 'k' değerleri 'n' değerlerini 5.2 nolu formülde yerine koyup elde edilen doğrunun eğiminden bulunmuştur.

Şekil 5.6 da görüldüğü gibi tüm veri noktaları bir doğru çizgi üzerindedir. Ayrıca 'k' değerleri katkısız 8YSCZ'de en yüksek değerde çıkmış olup, bu değer SiO₂ katkılı 8YSCZ'lere oranla daha yüksektir. 'k' değerleri ayrıca SiO₂ miktarındaki artışla da azalmıştır. Katkısız 8YSCZ'deki 'k' değerinin SiO₂ katkılılara oranla yüksek çıkması bu malzemedeki tane büyümesinin daha hızlı ve fazla gerçekleştiğini gösterir.

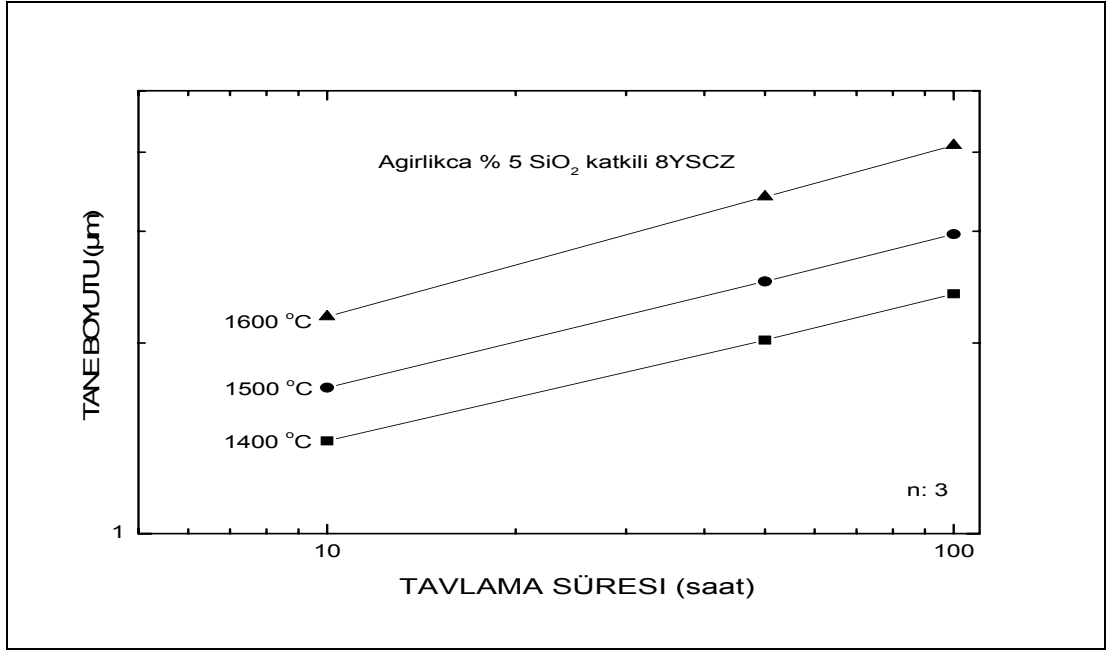


(a)

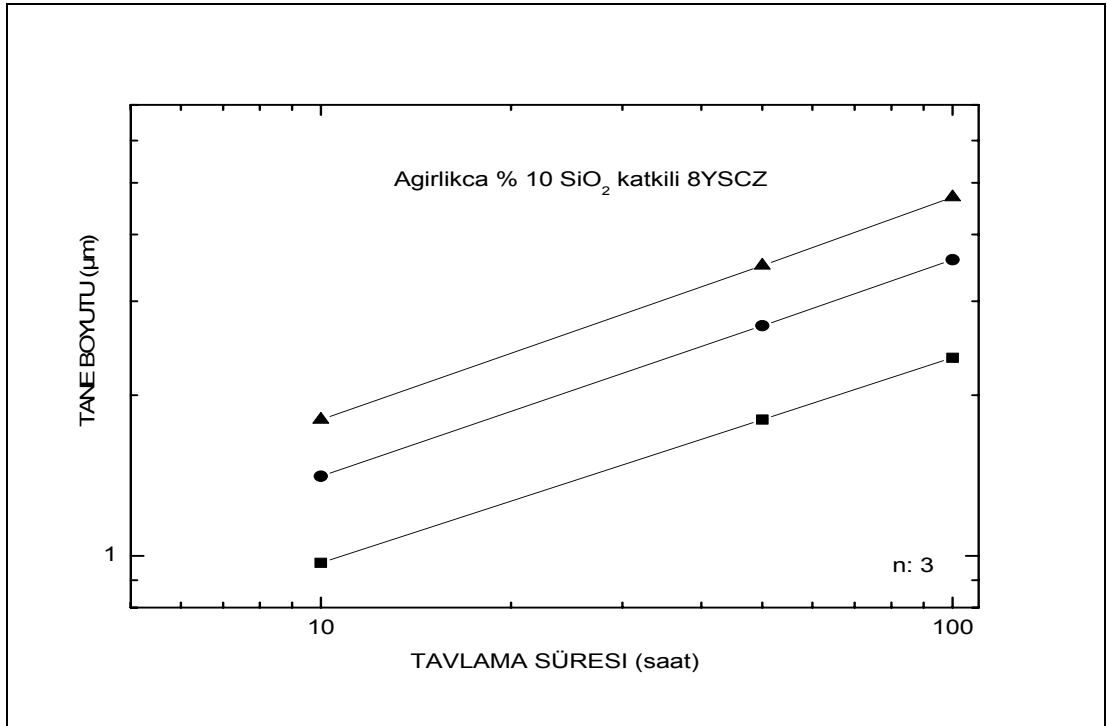


(b)

Şekil 5.5. Değişik sıcaklık ve bekleme sürelerinde katkısız ve katkılı 8YSCZ numunelerin n değerleri a) Katkısız b) %1 SiO_2 katkılı c) %5 SiO_2 katkılı ve d) %10 SiO_2 katkılı 8YSCZ

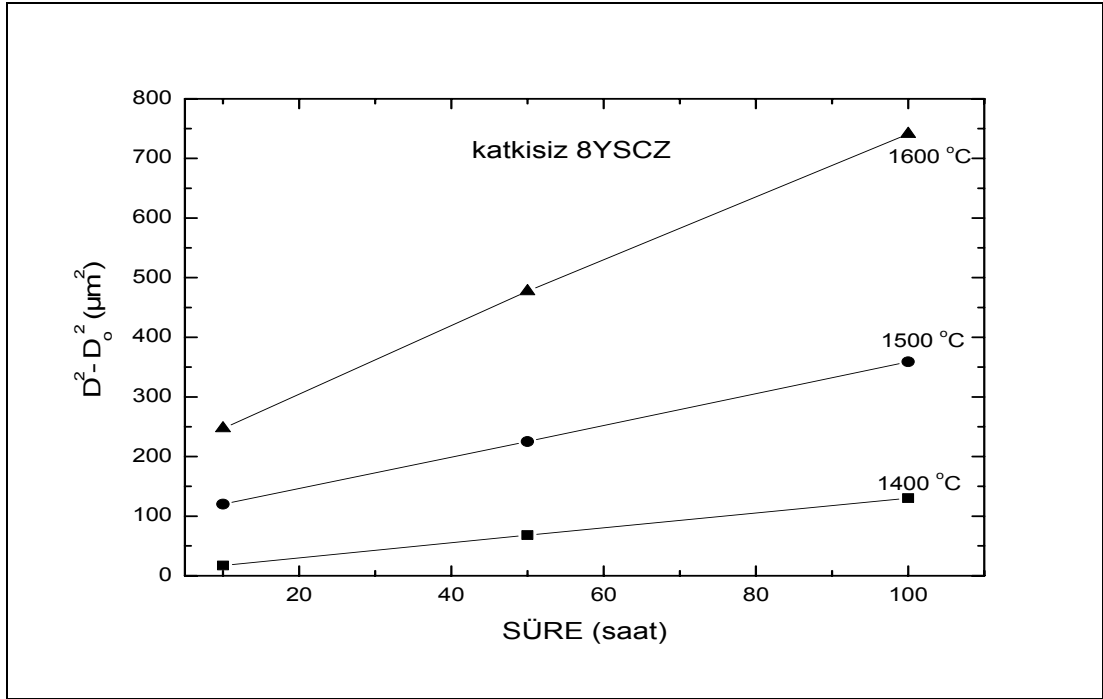


(c)

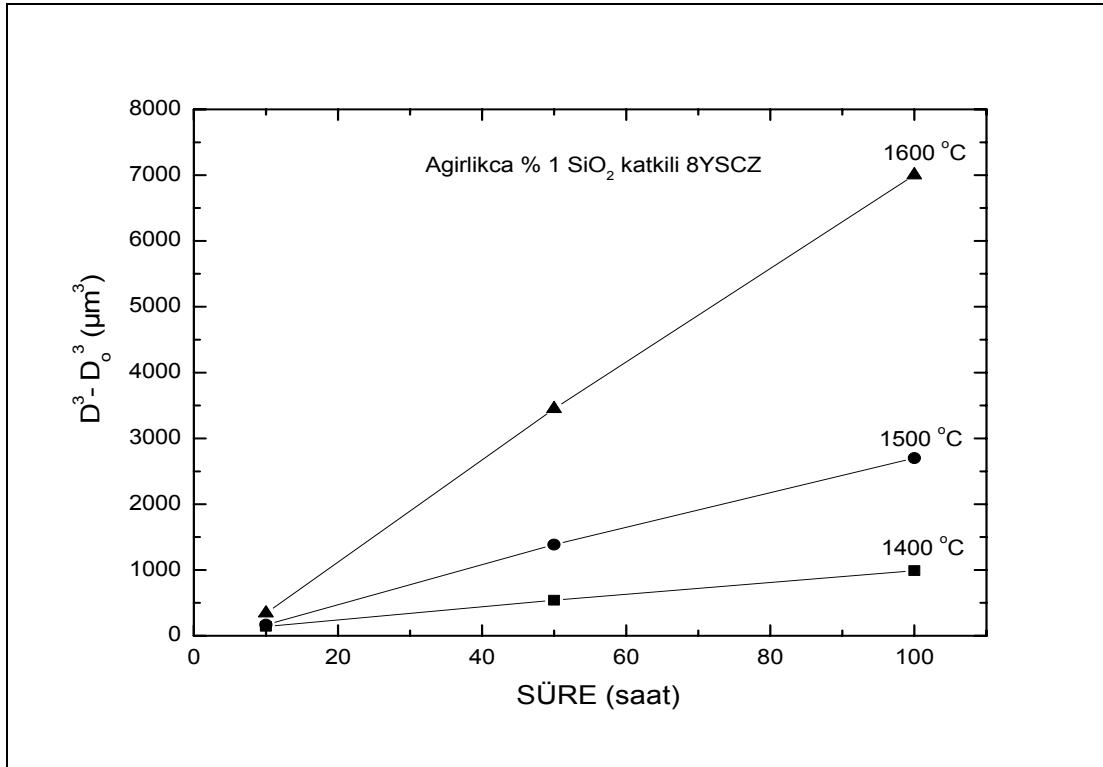


(d)

Şekil 5.5. (Devam) Değişik sıcaklık ve bekleme sürelerinde katkısız ve katkılı 8YSCZ numunelerin n değerleri a) Katkısız b) %1 SiO₂ katkılı c) %5 SiO₂ katkılı ve d) %10 SiO₂ katkılı 8YSCZ

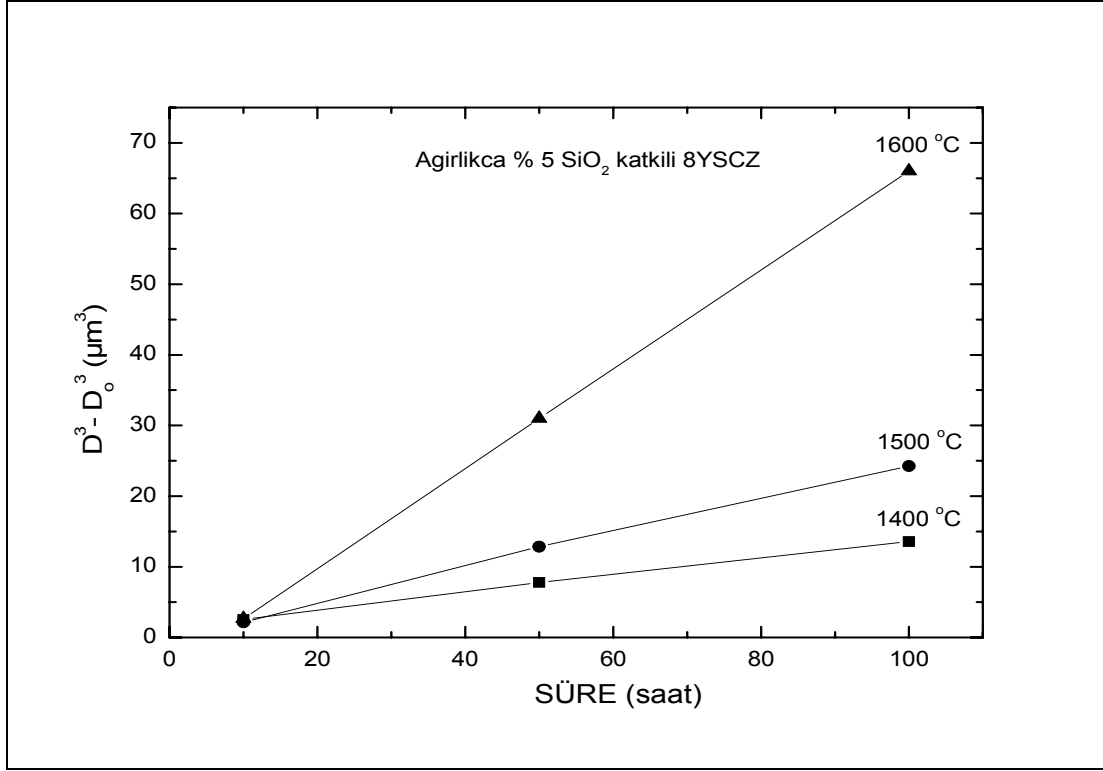


a)

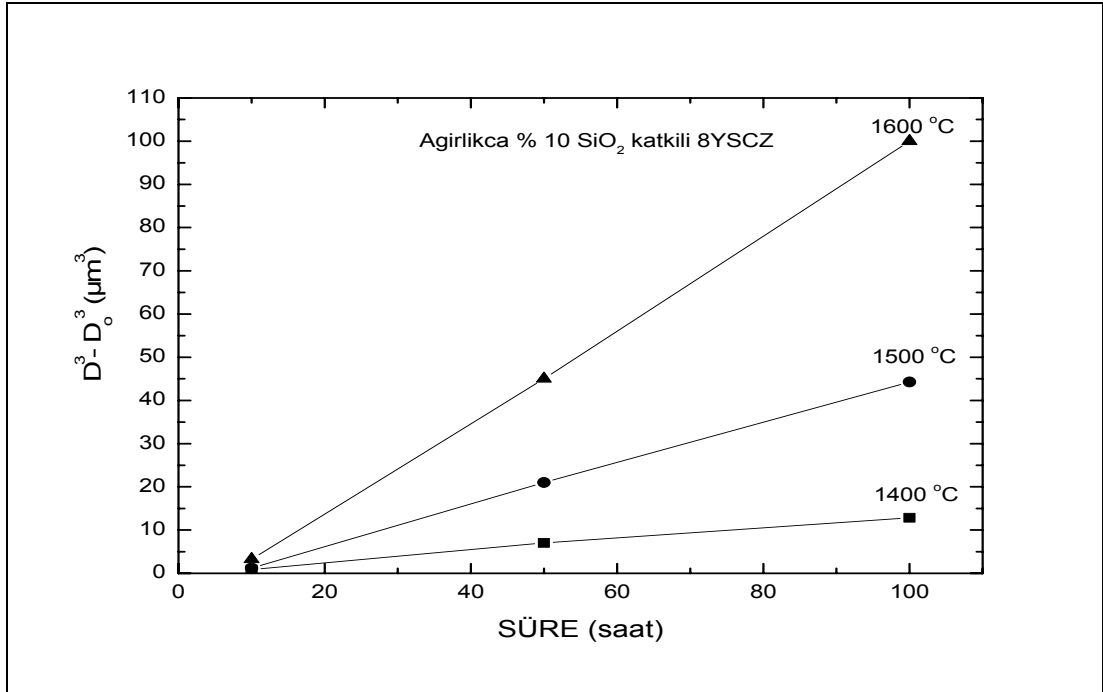


b)

Şekil 5.6. Katkısız ve değişik oranlarda SiO_2 katkılı 8YSCZ'ler için tane büyüme kinetiği katsayısı (k). a) Katkısız b) %1 SiO_2 katkılı c) %5 SiO_2 katkılı d) %10 SiO_2 katkılı 8YSCZ



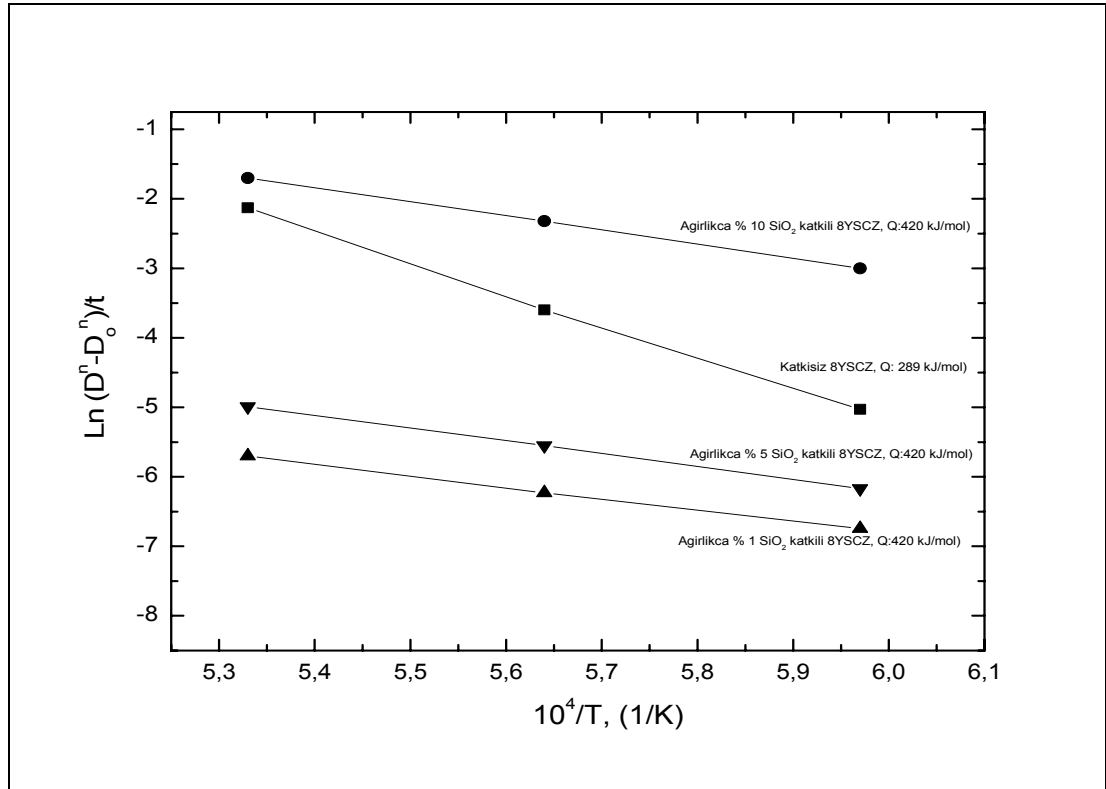
c)



d)

Şekil 5.6. (Devam)Katkısız ve değişik oranlarda SiO₂ katkıli 8YSCZ'ler için tane büyüme kinetiği katsayısı (k). a) Katkısız b) %1SiO₂ katkıli c) %5 SiO₂ katkıli d) %10 SiO₂ katkıli 8YSCZ

Tane büyümesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi 'Q' tane büyüme kinetiği 'k' ve mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) değerlerini kullanarak (K cinsinden) çizilen grafiklerdeki doğruların eğimlerinden bulunmuştur.



Şekil 5.7. Katkısız ve SiO₂ katkılı 8YSCZ numunelerin aktivasyon enerjileri

Şekil 5.7 da görüldüğü gibi değişik oranlarda SiO₂ katkılı 8YSCZ'lerde aktivasyon enerjisi, katkısız 8YSCZ'den daha yüksektir. Katkısız 8YSCZ için aktivasyon enerjisi 289 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %1,5 ve 10 SiO₂ katkılı 8YSCZ 'lerde ise aktivasyon enerjisi sırasıyla 382 kJ/mol, 398 kJ/mol, 420 kJ/mol olarak bulunmuştur. SiO₂ katkılı 8YSCZ'lerdeki yüksek aktivasyon enerjisi bu malzemelerdeki tane büyümesinin katkısız 8YSCZ'ye göre düşük olmasına bağlanabilir. Tane büyümesini engellemek yada azaltmak tane sınırı hareketliliği ve enerjisini, malzeme içerisindeki safsızlıklar, boşluklar, katkıları ve ikinci faz parçacıkları ile azaltılabilir. Malzeme içerisindeki sınırlı çözünürlüğe sahip ikinci faz parçacıklarının tane

sınırlarını bağlaması statik ve dinamik tane büyümesi üzerine etkili olduğu gözlenmiştir (39). Sturm ve arkadaşlarının ifade ettiği gibi tane sınırlarına efektif olarak bağlamak için ikinci fazın tanelerinin aşağıdaki şartları sağlaması gerekmektedir (40).

- a) Katı katyonların matris içerisine difüzyon katsayıları düşük olmalıdır
- b) Katı katyonların matris içerisinde ya çok az yada hiç çözünmemesi gerekir
- c) İki faz arasında düşük yüzeyler arası enerji bulunmalıdır
- d) İki fazın homojen olarak dağılması gerekir
- e) Çözünme ve kabalaşmaya karşı kararlı olmalıdır

Saf bir malzemedeki tane sınırı hareketliliği aşağıdaki eşitlikle verilir (41).

$$M = \frac{D_{gb}}{WRT} \quad [5.4]$$

Burada D_{gb} tane sınırı difüzyon katsayısı, W tane sınırı genişliği, R gaz sabiti ve T sıcaklık sabitidir. Bu eşitlikten görüldüğü gibi tane sınırı hareketliliği tane sınırı genişliğinin artışı ile birlikte azalır. Tane sınırı genişliğindeki artış sadece tane sınırı hareketliliğini azaltmaz ve tane kabalaşmasını engellemez aynı zamanda difüzyon mesafesini de artırır. Tane sınırı genişliğini artıran katkılar tane sınırı kabalaşmasını minimize etmede de etkili olabilir. Fakat tane sınır hareketliliği tane büyümesi üzerine etki eden yegane etki değildir. Tane kabalaşması aynı zamanda tane sınırı enerjisine de bağlıdır. Tane kabalaşması için hız eşitliği aşağıdaki eşitlikle verilebilir (41).

$$D^n - D_0^n = 2M\gamma V_t \quad [5.5]$$

Burada D t anındaki tane boyutu, D_0 $t = 0$ olduğu durumda tane boyutu, n tane büyüme üssü, M hareketlilik, γ tane sınırı enerjisi ve V atomsal hacimdir. Tane sınırı enerjisini azaltan katkı elemanları aynı zamanda tane

kabalaşmasını da minimize eder. Tane sınırı enerjisindeki azalma taneler arasındaki fazların tane sınırını ıslattığı zaman oluşur. SiO_2 'nin tane sınırlarını bağlama ve tane kabalaşmasını engellemedeki etkinliği Zener'in bağlanma mekanizması ile tahmin edilebilir (41).

Bu çalışmada; katkısız ve SiO_2 katkılı 8YSCZ'deki tane kabalaşmasındaki farklılık tane sınırlarına çökelen katı katyonlarının farklılığına bağlıdır. Bölüm 5.1'de çözünürlük kısmında belirtildiği gibi SiO_2 'nin 8YSCZ içinde çözünürlüğü çok sınırlı olup bu oran ağırlıkça yaklaşık olarak % 0.3 civarındadır. Deneylerde SiO_2 katkı oranı ağırlıkça % 10 oranında kullanılmıştır. Bu oran SiO_2 'nin 8YSCZ içerisindeki çözünürlük limitinin çok üzerinde olduğu için, katkı elamanın küçük bir oranı matris içinde çözülmüş, geri kalan kısım ise tercihli olarak tane sınırlarına ve tanelerin birleşme noktalarına çökelmiştir. Si^{+4} iyonlarının tane sınırlarına çökmesine çözen ve çözünen iyonların arasındaki boyut uyumsuzluğundan kaynaklı gerilim enerjisi azalması katkıda bulunmuştur. EDS analizleri SiO_2 katkılı 8YSCZ'nin tane sınırındaki SiO_2 konsantrasyonunun katkısız 8YSCZ'dekinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca SiO_2 miktarındaki artışla tane sınırındaki SiO_2 konsantrasyonu da artmıştır. Tane kabalaşması SiO_2 'nin 8YSCZ'ye ilavesi ile tane sınırlarına çökelen katı katyonlar ve yüksek sıcaklıklarda eriyen muhtemel $\text{SiO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ fazı ile ıslanan tane sınırları tarafından engellenmiştir. SiO_2 yüksek sıcaklıklarda yüksek viskoziteye ve düşük yayılma katsayısına sahiptir. Böylece 8YSCZ granülleri ve tane sınırlarına çöken SiO_2 madde transferini limitler ve böylece daha yavaş tane büyümesi meydana gelir. Ayrıca tane sınırı hareketliliği tane sınırı genişliği veya uzunluğunun artmasıyla azalır. Bu çalışmada da artan SiO_2 miktarı ile tane boyutu azalmış yani tane sınırı genişliği veya uzunluğu artmıştır. Böylece yüksek viskozite ve düşük çözünürlüğe sahip SiO_2 fazı 8YSCZ tane sınırında Y_2O_3 ve ZrO_2 'lerin taşınmasında düşük difüzyon ortamı oluşturmuştur.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada; değişik oranlarda, SiO_2 katkılı 8YSCZ'lerde çözünübilirlik, sinterlenme ve tavlama öncesi ve sonrası tane büyümesi incelenmiştir.

Sonuçlar ise;

- 1) X ışını kırınım sonuçlarından elde edilen kafes parametreleri incelendiğinde SiO_2 , 8YSCZ matris içinde ağırlıkça % 0,3 gibi düşük bir oranda çözünmüştür. SiO_2 'nin 8YSCZ 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.
- 2) Ağırlıkça % 1 SiO_2 katkı oranda nispi yoğunluğun arttığı, bu değer üzerindeki SiO_2 katkısı ile ise nispi yoğunluğun azaldığı gözlenmiştir.

Yoğunluktaki artış;

- a) Çok ince bir film tabakası şeklinde 8YSCZ taneleri üzerine çökelen SiO_2 muhtemelen $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ötektik veya düşük bir reaksiyon fazı oluşturmuştur. Bu düşük sıcaklık ergime fazı sinterleme sıcaklıklarında sıvı duruma geçerek sıvı faz sinterlemesi oluşturmuştur ve sinterlenebilirliği artırmıştır.
- b) Sinterlemenin erken aşamalarında SiO_2 taneleri yeniden düzenlenmiş ve SiO_2 'nin 8YSCZ matris içinde çözünmesi tane sınırlarında kolay difüzyonun oluşmasını sağlamıştır. Böylece sinterlenebilirlik artmıştır.
- c) Si^{+4} ve Zr^{+4} iyonlarını yer değiştirmesi oksijen iyon boşluklarını oluşmasına yol açmış ve bu oksijen boşlukları sinterlenebilirliği artırmıştır.

Yoğunluktaki azalış;

- a) Yüksek oranlarda SiO_2 katkılı 8YSCZ'lerin Mikroyapılarında gözenekli bir yapı oluşmuştur. Yapıdaki bu gözenekler sinterlenebilirliği engellemiştir.
- b) 8YSCZ taneleri etrafına çökelen ve artan SiO_2 miktarı ile kalınlaşan amorf yapıdaki faz tane sınırı difüzyon yolunun uzamasına sebep olmuş ve böylece SiO_2 ve 8YSCZ taneleri arasındaki atomların difüzyonu yavaşlamış, bu da sinterlenebilirliği düşürmüştür.

3) Yüksek sıcaklık tavlama öncesi Mikroyapılar incelendiğinde katkısız 8YSCZ'ler eşkesimli ve köşeli tane yapısındadırlar. Buna karşılık katkılı 8YSCZ'ler ise eş kesimli ve üniform dağılımlı yuvarlak ve küçük tanelerden oluşmuşlardır. Ayrıca SiO_2 arttıkça tane boyutu daha da azalmıştır.

4) Yüksek sıcaklık tavlama sonrası Mikroyapılar tavlama öncesi Mikroyapılarla benzerlik göstermiş yani SiO_2 katkı oranı arttıkça taneler küçülmüştür. Ayrıca tavlama sıcaklığı ve süresindeki artışla tane büyümesi artmıştır. Katkısız 8YSCZ'deki tane büyüme üssü ve aktivasyon enerjisi değerleri sırası ile 2 ve 289 kJ/mol'dür. Oysa bu değer SiO_2 katkısı ile 3 ve 420 kJ/mol değerine yükselmiştir. SiO_2 katkılı 8YSCZ'deki düşük tane büyümesi, tane sınırlarına çökelen katı iyonlar ve onların çekmesinin sonucu olarak ortaya çıkan düşük tane sınırı hareketliliği ve enerjisinden kaynaklanmaktadır.

6.2. Öneriler

- 1) Bu çalışmada değişik oranlardaki SiO_2 katkısının 8YSCZ'nin sinterlenebilirliği ve tane büyümesi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu özellikler farklı metal oksit ve camsı faz katkı elemanları içinde incelenebilir.

- 2) Değişik oranlarda SiO_2 katkısı 8YSCZ numunelerin oksijen iyon iletkenliğine etkisi incelenmelidir.
- 3) SiO_2 katkılı 8YSCZ numunelerin yüksek sıcaklıklarda şekillendirilebilirlikleri incelenmelidir.
- 4) SiO_2 katkılı 8YSCZ numunelerin farklı şekillendirme yöntemleri ile oda sıcaklığındaki şekillendirilebilirlikleri incelenmelidir.
- 5) SiO_2 8YSCZ numunelerin sertlik, kırılma tokluğu ve eğilme mukavemeti gibi oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri belirlenmelidir.
- 6) SiO_2 katkı elemanının tane sınırlarına çökelmeleri, oluşan tane sınırı fazlarının miktarı, kalınlığı ve tane sınırı enerjisi ve hareketlilik değerleri geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile belirlenmelidir.

KAYNAKLAR

1. Geçkinli, E. A., “İleri Teknoloji Malzemeleri”, **İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası**, İstanbul 1-10 (1991).
2. Grain, C. F., “Phase relations in the ZrO_2 -MgO system”, **Journal of American Ceram.Soc.**, 50:288-290 (1967).
3. Zhang, T., Zeng, Z., Huang, H., Hing, P. and 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).
4. Lee, I. G., Chen, I-W., “in Sintering 87”, eds., Somiya, S., Yoshimura, M., Watanabe, R., **Elsevier**, London, 340-345 (1988).
5. Kwon, N-H., Kim, G-H., Song, H. S. and Lee, H. L., “Synthesis and properties of cubic zirconia-alumina composite by mechanical alloying”, **Materials Science and Engineering A**, 299:185-194 (2001).
6. Marmach, M., Servent, D., Hannink, R. H. J., Murray, M. J., Swain, M. V., Toughened PSZ ceramics-their role as advanced engine compenents, **Metal Powder Report**, 15: 7-12 (1984)
7. Steele, B. C. H., Drennan, J., Slotwinski, R. K., Branas, N., Butler, E. P., 1981, Factors Influencing the Performance of Zirconia-based Oxygen Monitors, Advances in Ceramics Vol. 3: Science and Technology of Zirconia I, 286, Heuer A.H., Hobbs L. W. (Editors), **The American Ceramic Society**, 3: 286 (1981).
8. Öztürk, S., Erkol, A., “ Zirkonyum Kumundan Başlayarak Nükleer Safılıkta Zirkonyum Üretiminin incelenmesi”, **Çekmece Nükleer Araş. ve Egt. Merkezi Kimya Bölümü** , İstanbul, 47: 17-23 (1986).
9. Çevik, İ., “ Zirkonya esaslı seramik kaplamanın fiziksel ve kimyasal Özelliklerinin Değiştirilmesi”, Doktora Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 55-60 (1990).
10. Khachaturyan, A. G., “Theory of structural transformations in solids”, **John Wiley and Sons**, New York, 45-49 (1983).
11. Muddle, B. C., Hannink, R. H. J., “Crystallograpy of the tetragonal to monoclinic transformation in MgO-partially stabilized zirconia”, **Journal of American Ceram.Soc**, 69: 120-125 (1986).

12. Mccmeeking, R. M., Evans, A. G., 1980, Mechanics of transformation toughening in brittle materials, **Journal American Ceramic Socieity**, 63 (5): 242-246 (1981).
13. Tekeli, S., Davies, T. J., Effect of Y_2O_3 content on sinterebility and grain growth in zirconia-based ceramics, **Material Science And Engineering A**, 297(1-2): 168-175(2001).
14. Yılmaz, Ş., “YSZ esaslı mühendislik seramiklerinin enjeksiyon döküm yöntemiyle üretim süreçlerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 39 (2000).
15. Doughty, G. R., Hind, D., “The applications of ion conducting trans tech publications”, **Key Engineering Materials**, Switzerland, 122-124: 145-162 (1996).
16. Dell, R. M., Hooper, A., “Oxygen ion conductors, Solid Eelectrolytes General Principles, Characterization, Materials, Applications”, **Academic Press**, New York, 256-259 (1978).
17. Ekinici, Ş., Zirkonyum Dioksit ile Simule Edilen Uranyum Dioksit Tabletlerinin Tahribatsız Yöntemlerle Karakterizasyonu, Doktora Tezi, **İ.T.Ü. Fen Bil. Enst.**, İstanbul, 25-30 (1990).
18. Subbarao, E. C., Zirconia, Advanced in ceramics, Science and Technology of Zirconia I I, Heuer A. H., Hobbs L. W. (Editors), **The American Ceramic Socieity Inc.**, Columbus, Ohio, 12: 1-24 (1984).
19. Scott, M. G., Phase relations in the zirconia-yittria system, **Journal of Material Science**, 10: 1527-1535 (1975).
20. Kınıkoğlu, S., Mullit-Zirkonya Esaslı Seramik Kompozitlerinin Tepkime Sinterlemesi Yöntemi ile Alümina ve Zirkon Hammaddelerinden Üretilmesi, Doktora Tezi, **Yıl. Tek. Üniv. Fen Bil. Enst.**, İstanbul, 65 (1992).
21. Stevens, R., Zirconia and Zirconia Ceramics, **Magnesium Electron Ltd.**, Manchester, 113: 43-49 (1986).
22. Kingery, W. D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., “Introduction to Ceramics”, **Massachusetts Institute of Technology**, 452-456 (1975).
23. Atkinson.H.V, “Theories of Normal Grain Growth in Pure Single Phase Systems”, **Acta Materialia**, 36(3): 469-91 (1988).

24. Brook, R. J., "Controlled Grain Growth ", in Treatise on Materials Science and Technology, **Academic Press**, 331-65 (1976).
25. Burke, J. E., "Some factors affecting the rate of grain growth in metals" **Transactions of the American Institute of Mining**, 180:73-91 (1949).
26. Cahn, J. W., "The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion ", **Acta Metallurgica**, 10:789-98 (1962).
27. Kingery, W. D., " Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain Boundary Phenomena: II Solute Segregation, Grain Boundary Diffusion, and General Discussion", **J. Am. Soc.**, 57(2): 74-83 (1974).
28. Bennison, S. J., "Grain Growth ", in Ceramic and Glasses, T. J. Reinhart, Editor. **ASM International: Metals Park**, Ohio. 304(12)(1987).
29. Evans, A.G., "Structural Reliability: a Processing Dependent Phenomenon", **Ceramic. Soc.** 65(3): 127-37(1982).
30. Nieh, T. G., Wadsworth, J., " Dynamic grain growth during superplastic deformation of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals" , **Journal of American Ceramic. Soc.** 72(8): 1469-72(1989).
31. Chiang, Y. M., Dunbar, P. B., "Principles for Ceramic Science and Engineering", **Physical ceramics**, 3: 374-380 (1985).
32. Chan, J. W., "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", **Acta Metallurgy**, 10: 789(1962).
33. Glaesser, A. M., Bower, H. K., Cannon, R. M., "Effect of Attrition Milling and Post Sintering Heat Treatment on Fabrication, Microstructure and Properties of Transformation Toughened", **Journal of American Ceramic Society**, 69(2): 119-25(1986).
34. Greenwood, G.W, "Growth of Dispersed Precipitates in Solutions", **Acta Metall**, 4(4): 243-8(1956).
35. Wakai, F., Sohoguchi, S., Matsuna, Y., Deformation Enhanced Grain Growth in a Superplastic Sn-Bi Alloy, **Advanced Ceramic Materials**, 1: 259 – 261 (1986).
36. 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).

37. Sokuma, T., " **The Fourth International Conference on Recrystallization and Related Phenomena**", Japan, 89-98 (1999).
38. Demir, Ü., "Değişik Oranlarda Alümina Katkılı Kübik Zirkonyadaki Statik Tane Büyümesi ve Bu Malzemenin Oda Sıcaklığındaki Mekanik Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 63 (2004).
39. Chen, I. W., Xue, L. A., **Journal of American Ceramic Society**, 57: 124-129 (2002).
40. Sturm, A., Betz, U., Scipione, U., Hahn, H., **Nano Structure Materials**, 11: 651-661 (1999).
41. Sharif, A. A., Imamura, P. H., Mecartney, M. L., Superplastic Deformation of Cubic Zirconia Ceramics with Intergranular Phase, **Materials Science Forum**, 304-306: 443-450 (1999).

ÖZGEÇMİŞ

Onur Emre SAĞLAM, 1980 yılında Kırıkkale'nin Delice ilçesinde doğdu. İlk ve ortaokulu Delice, lise öğrenimini Çorum Anadolu Öğretmen Lisesinde tamamladıktan sonra 1999 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi, Uşak Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitime başladı. 2003 yılında bu bölümden Seramik Mühendisi ünvanıyla mezun oldu. 2003 yılında Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı. 2004 yılında Toprak Seramik Eskişehir Karo Fabrikasında Ar-Ge Mühendisi olarak göreve başladı ve halen bu görevine devam etmektedir.